



DESENVOLVIMENTO DE BIOEMBALAGENS DE AMIDO DE MANDIOCA VISANDO A SUBSTITUIÇÃO DE POLÍMEROS TRADICIONAIS ATRAVÉS DO PREPARO DE NANOCOMPÓSITOS

Gaike, D.L.; Simon, D.A.; Bischoff, E.

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul –
IFRS - Campus Farroupilha

Av. São Vicente, 785 | Bairro Cinquentenário | CEP: 95174-274 |
Farroupilha/RS

Autor correspondente: eveline.bischoff@farroupilha.ifrs.edu.br

RESUMO

O acúmulo de resíduos plásticos associado a falta de políticas efetivas de reciclagem tem gerado enorme impacto ambiental. Este problema tem impulsionado a pesquisa por materiais alternativos, como o amido de mandioca para a produção de embalagens biodegradáveis. Contudo, estas apresentam limitações nas propriedades mecânicas e de barreira quando comparadas as embalagens tradicionais. Para contornar tais limitações, três diferentes argilominerais: Caulinita (Cau), Halosita (HNT) e Hidrotalcita (HDL), foram incorporados ao amido, para obtenção de nanocompósitos via *casting*. As propriedades mecânicas e opacidade dos filmes foram testadas através de ensaios de tração e análise colorimétrica, respectivamente. A adição de 3% das nanopartículas tornou a matriz de amido mandioca mais rígida com maior aumento no módulo elástico e resistência a tração pelo uso da Cau, com perda na elongação na ruptura. Em razão da pequena quantidade de carga adicionada, não houve alteração significativa na opacidade dos filmes preparados com Cau e HNT.

Palavras-chave Bioembalagens, nanocompósitos, amido de mandioca, nanopartículas, propriedades mecânicas.

INTRODUÇÃO

Os polímeros são amplamente utilizados na proteção e preservação de alimentos, cosméticos, medicamentos e produtos químicos (1). No entanto, os polímeros têm baixa biodegradabilidade uma vez que não podem ser degradados por processos físicos, químicos ou enzimáticos comuns que ocorrem na natureza (2). Como consequência, a maior parte dos resíduos gerados são descartados em aterros sanitários ou incinerados causando

poluição do solo, água e ar que ameaçam a saúde humana e o meio ambiente (3). Uma das maiores preocupações atualmente reside em torno da alta quantidade de microplásticos, a qual estima-se que 8 trilhões sejam liberados em águas residuais todos os dias, sendo encontrados nos corpos de animais marinhos e passando pela cadeia alimentar (4). Sendo assim, com o aumento da produção global de plásticos, que em 2019 atingiu cerca de 460 milhões de toneladas, este problema exige soluções imediatas (5).

Uma das estratégias mais eficazes para reduzir o problema da poluição por plásticos é desenvolver materiais biodegradáveis que possam substituí-lo (6). Atualmente, a pesquisa em materiais biodegradáveis se concentra principalmente em polímeros sintéticos como o ácido polilático (PLA) (7), álcool polivinílico (PVA) (8), policaprolactona (PCL) (9), ácido butílico succínico-butílico adipato (PBSA) e poli(adipato butileno tereftalato) (PBAT) (10). No entanto, diversos polímeros naturais também tem se destacado como matérias-primas para a construção de materiais biodegradáveis, como proteínas (11) (proteína do soro do leite, proteína de soja, de seda), polissacarídeos (quitosana, celulose, amido) e lipídios (cera de abelha, ácido láurico) (12).

Entre os materiais biodegradáveis naturais, aqueles à base de amido mostram-se promissores por serem abundantes, sendo a principal reserva energética de plantas superiores, sendo encontrado em caules, grãos e frutos de todas as plantas que possuem folhas verdes (13). Trata-se do principal carboidrato da alimentação humana, já que está presente no arroz, milho, mandioca, cevada, entre outros (14). Além disso, possuem baixo custo, são atóxicos, renováveis e biocompatíveis (15).

O amido é um polímero que consiste em longas cadeias de moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas cuja fórmula química é $(C_6H_{10}O_5)_n$. No nível molecular, o amido é composto por dois constituintes poliméricos principais (amilo e amilopectina), cujas propriedades e proporções variam dependendo da fonte, assim como a forma em que os grânulos podem ser encontrados sendo esféricos, ovais ou irregulares com diâmetro variando de cerca de 0,1 a 200 μm (16).

Para que o amido apresente características viscoelásticas e possa ser transformado em um biofilme, torna-se necessário realizar o processo de gelatinização, no qual ele é aquecido em um meio aquoso, o que garante que

algumas das ligações de hidrogênio, que formam o grânulo, sejam rompidas, levando a água para o interior da molécula. Esse processo de gelatinização ocorre em presença de um plastificante, normalmente o glicerol (17), o qual atua na redução da temperatura de fusão (T_m), sendo esta superior a temperatura de degradação quando o amido encontra-se em sua forma pura.

Apesar da capacidade de biodegradação dos filmes a base de amido, sua aplicação comercial tem sido limitada em virtude de suas propriedades mecânicas e de barreira inadequadas, quando comparadas aos polímeros tradicionais como polietileno (18). Sendo assim, uma das alternativas para contornar estas desvantagens é a obtenção de nanocompósitos a partir do emprego de baixos teores de nanopartículas (19), como a montmorilonita, grafeno, caulinita (Cau), Haloisita (HNT) e hidróxidos duplos lamelares (HDL).

A caulinita é um mineral classificado como um aluminosilicato 1:1, com a fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Apresenta estrutura lamelar, composta por camadas alternadas de tetraedros de sílica e octaedros de alumínio, além de grupos hidroxilas presentes na superfície que contribuem para sua capacidade de formar ligações de hidrogênio e influenciam suas propriedades de adsorção e interação com outras substâncias (20).

A HNT também é um tipo de aluminosilicato 1:1 do grupo do caulim, com uma composição de $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, mas apresenta morfologia em formato de nanotubos cujo comprimento encontra-se na faixa de 1 a 15 μm , diâmetro interno variando de 10 a 30 nm e diâmetro externo de 50 a 70 nm (21). Sua estrutura química é composta por grupos aluminol localizados no interior dos nanotubos, enquanto que na superfície externa encontram-se os grupos siloxano com alguns grupos silanol/aluminol localizados nas arestas (22).

Já a HDL, é uma argila natural, também conhecida como hidrotalcita, contém cátions de magnésio e alumínio com ânions carbonato intercalados entre suas lamelas com fórmula química $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. A hidrotalcita tem sua estrutura derivada da brucita, um mineral de fórmula mínima $Mg(OH)_2$, no qual os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem ânions hidroxila em seus vértices. Esses octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, que são unidas por ligações de hidrogênio (23).

Em razão das características químicas das três argilas, espera-se que um bom nível de dispersão seja alcançado, e consequentemente uma interação efetiva com as cadeias poliméricas do amido. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades mecânicas e opacidade dos biofilmes de amido reforçados com as argilas de forma a se obter um material com desempenho satisfatório para ser empregado na indústria de embalagens.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação das amostras foram:

- Amido de mandioca em pó, comercialmente disponível.
- Glicerol e ácido cítrico produzidos pela Nuclear.
- Caulinita e Halosita, comercializadas pela Sigma Aldrich.
- Hidróxidos duplos lamelares, comercializado pela Kisuma Chemicals.

Preparo dos nanocompósitos

Os filmes à base de amido de mandioca foram preparados usando o método via *casting*. Inicialmente a solução de amido e água, foi aquecida até 70°C, sendo adicionado o glicerol e ácido cítrico e as nanopartículas. Manteve-se em agitação magnética até a temperatura de 90°C. Após, as soluções foram vertidas em placas de Teflon e secas em estufa a 40°C por 24 horas e então armazenadas em sacos de polietileno de baixa densidade em temperatura ambiente. Os códigos e concentrações das amostras são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Código e concentração das amostras

Amostras	Amido (%)	Glicerol (%)	Ácido cítrico (%)	Cau (%)	HNT (%)	LDH (%)
A	74	25	1	-	-	-
ACau	71	25	1	3	-	-
AHNT	71	25	1	-	3	-
AHDL	71	25	1	-	-	3

Caracterização dos nanocompósitos

Propriedades mecânicas

Ensaio de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D-882-91 (1996), utilizando-se uma máquina de ensaio Universal (Instrol), com algumas alterações. Foram testados dez corpos de prova por amostra, com as dimensões de 50 x 20mm, após condicionadas em URE 53% por 48 horas. Durante a análise, as amostras foram ajustadas às garras pneumáticas do equipamento, sendo a distância estabelecida entre elas de 30mm e velocidade de tração de 0,8 mm/s, utilizando-se célula de carga de 5N. As propriedades de tração determinadas foram tensão máxima na ruptura (σ_b), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo de Young (E).

Análise colorimétrica

A análise de cor foi realizada utilizando-se um colorímetro Delta Color (modelo Colorium 1). Neste ensaio obteve-se as coordenadas $L^*a^*b^*$, onde: L^* é a luminosidade; a^* é a coordenada vermelho/verde e b^* é a coordenada amarelo/azul. O cálculo da diferença total da cor de cada amostra em relação ao padrão (amostra A) é realizado conforme abaixo.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

Onde:

ΔL = diferença em mais claro e escuro (+ = mais claro, - = mais escuro);

Δa = diferença em vermelho e verde (+ = mais vermelho, - = mais verde);

Δb = diferença em amarelo e azul (+ = mais amarelo, - = mais azul);

ΔE = diferença total de cor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades Mecânicas

Tabela 2: Resultados das propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

Amostras	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ (%)
A	2,8±1	1,2±0,4	244±53
ACal	77±13	2,6±0,5	100±38
AHNT	7±1	2,5±0,6	273±25
AHDL	60±2	2,4±0,5	83±11

Os nanocompósitos, independente da nanopartícula utilizada apresentaram aumentos no módulo elástico e resistência a tração (Tabela 2). Este comportamento das propriedades mecânicas é corroborado por vários autores que trabalharam com incorporação de nanopartículas em filmes de amido (24, 25). O aumento na rigidez da matriz de amido foi superior pelo uso da Cau e HDL quando comparadas a HNT. No entanto, o uso da HNT promoveu um melhor balanço entre rigidez e flexibilidade, uma vez que houve aumentos simultâneo do módulo elástico e alongamento na ruptura. Este resultado indica que um bom nível de compatibilidade foi alcançado entre a HNT e as cadeias do amido, dada a similaridade entre suas estruturas químicas.

Outro fator que pode ser considerado é a presença do glicerol ao comparar com os resultados observados por Silva e colaboradores (26). Neste trabalho, foi utilizada uma concentração menor (20%) e 2% de HNT. Os resultados obtidos não mostraram aumentos no módulo elástico dos filmes produzidos, além de redução da elongação na ruptura.

Análise Colorimétrica

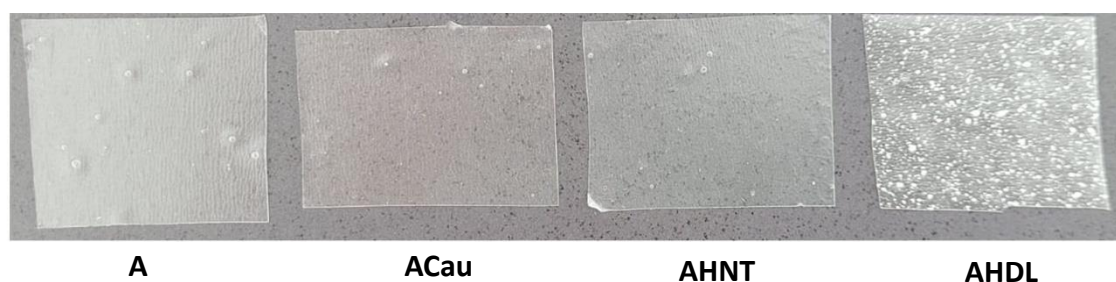
Os resultados da análise de cor comparativa entre o padrão (A) e as amostras contendo as nanopartículas são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Resultados da análise comparativa de cor.

Amostra	ΔL	Δa	Δb	ΔE
ACal	-0,5 ± 0,02	-0,6 ± 0,11	2,1 ± 0,05	1,4 ± 0,01
AHNT	-0,3 ± 0,01	0,09 ± 0,02	1,9 ± 0,02	1,2 ± 0,03
AHDL	-4,28 ± 0,08	-0,5 ± 0,04	2,4 ± 0,01	3,5 ± 0,20

Os valores de ΔL diminuem com a adição das nanopartículas, evidenciando que há um escurecimento em relação a amostra padrão. Contudo, essa redução é maior para a amostra contendo HDL, sendo possível visualizar a olho nu a mudança na aparência do filme obtido (Fig.1). Da mesma forma, ΔE também aumenta pela adição das nanopartículas, evidenciando que a diferença total de cor aumenta em relação a amostra padrão.

Figura 1: Amostras de amido analisadas no ensaio colorimétrico



CONCLUSÕES

A incorporação de nanopartículas é uma alternativa interessante para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos.

Sendo assim, os resultados obtidos indicam o potencial da incorporação das argilas Cau e HNT a matriz de amido de mandioca para melhorar suas propriedades mecânicas sem interferência visual. Pesquisas adicionais e otimização da composição do filme precisam ainda ser realizadas de forma a tornar estes materiais alternativas viáveis aqueles de embalagem tradicionais à base de polímeros não-renováveis.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS).

REFERÊNCIAS

1. Makvandi, P.; Iftekhar S.; Pizzetti F.; Zarepour A.; Zare E. N.; Ashrafizadeh M.; Agarwal T.; Padil V. V.; Mohammadinejad R.; Sillanpaa M. Functionalization of polymers and nanomaterials for water treatment, food packaging, textile and biomedical applications: A review. ENVIRONMENTAL CHEMISTRY LETTERS, 19, 583-611, 2021.
2. Dey, A.; Dhumal C. V.; Sengupta P.; Kumar A.; Pramanik N. K.; Alam T. Challenges and possible solutions to mitigate the problems of single-use plastics used for packaging food items: A review. JOURNAL OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY, 58, 3251-69, 2021.
3. Millican, J. M.; Agarwal S. Plastic pollution: a material problem? MACROMOLECULES, 54, 4455-69, 2021.

4. Kuttralam-Muniasamy, G.; Shruti V.; Pérez-Guevara F.; Roy P. D. Microplastic diagnostics in humans: "The 3Ps" Progress, problems, and prospects. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*, 159164, 2022.
5. Geyer, R. Production, use, and fate of synthetic polymers. *Plastic waste and recycling*: Elsevier; 2020. p. 13-32.
6. Jariyasakoolroj, P.; Leelaphiwat P.; Harnkarnsujarit N. Advances in research and development of bioplastic for food packaging. *JOURNAL OF THE SCIENCE OF FOOD AND AGRICULTURE*, 100, 5032-45, 2020.
7. Velásquez, E.; Patino Vidal C.; Rojas A.; Guarda A.; Galotto M. J.; Lopez de Dicastillo C. Natural antimicrobials and antioxidants added to polylactic acid packaging films. Part I: Polymer processing techniques. *COMPREHENSIVE REVIEWS IN FOOD SCIENCE AND FOOD SAFETY*, 20, 3388-403, 2021.
8. Suganthi, S.; Vignesh S.; Kalyana Sundar J.; Raj V. Fabrication of PVA polymer films with improved antibacterial activity by fine-tuning via organic acids for food packaging applications. *APPLIED WATER SCIENCE*, 10, 1-11, 2020.
9. Thakur, M.; Majid I.; Hussain S.; Nanda V. Poly (ϵ -caprolactone): A potential polymer for biodegradable food packaging applications. *PACKAGING TECHNOLOGY AND SCIENCE*, 34, 449-61, 2021.
10. Leelaphiwat, P.; Pechprankan C.; Siripho P.; Bumbudsanpharoke N.; Harnkarnsujarit N. Effects of nisin and EDTA on morphology and properties of thermoplastic starch and PBAT biodegradable films for meat packaging. *FOOD CHEMISTRY*, 369, 130956, 2022.
11. Calva-Estrada, S. J.; Jiménez-Fernández M.; Lugo-Cervantes E. Protein-based films: Advances in the development of biomaterials applicable to food packaging. *FOOD ENGINEERING REVIEWS*, 11, 78-92, 2019.
12. Gunawardene, O. H.; Gunathilake C.; Amaraweera S. M.; Fernando N. M.; Wanninayaka D. B.; Manamperi A.; Kulatunga A. K.; Rajapaksha S. M.; Dassanayake R. S.; Fernando C. A. Compatibilization of starch/synthetic biodegradable polymer blends for packaging applications: A review. *JOURNAL OF COMPOSITES SCIENCE*, 5, 300, 2021.
13. Bangar, S. P.; Whiteside W. S.; Ashogbon A. O.; Kumar M. Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review. *FOOD PACKAGING AND SHELF LIFE*, 30, 100743, 2021.

14. Zhong, Y.; Godwin P.; Jin Y.; Xiao H. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *ADVANCED INDUSTRIAL AND ENGINEERING POLYMER RESEARCH*, 3, 27-35, 2020.
15. Mittal, A.; Garg S.; Bajpai S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS*, 21, 1577-82, 2020.
16. Matheus, J. R. V.; Dalsasso R. R.; Rebelatto E. A.; Andrade K. S.; Andrade L. M. d.; Andrade C. J. d.; Monteiro A. R.; Fai A. E. C. Biopolymers as green-based food packaging materials: A focus on modified and unmodified starch-based films. *COMPREHENSIVE REVIEWS IN FOOD SCIENCE AND FOOD SAFETY*, 2023.
17. Chemiru, G.; Gonfa G. Preparation and characterization of glycerol plasticized yam starch-based films reinforced with titanium dioxide nanofiller. *CARBOHYDRATE POLYMER TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS*, 100300, 2023.
18. Weligama Thuppahige, V. T.; Moghaddam L.; Welsh Z. G.; Karim A. Investigation of Morphological, Chemical, and Thermal Properties of Biodegradable Food Packaging Films Synthesised by Direct Utilisation of Cassava (*Monihot esculanta*) Bagasse. *POLYMERS*, 15, 767, 2023.
19. Luzi, F.; Torre L.; Kenny J. M.; Puglia D. Bio-and fossil-based polymeric blends and nanocomposites for packaging: Structure–property relationship. *MATERIALS*, 12, 471, 2019.
20. de Macedo Neto, J. C.; do Nascimento N. R.; Bello R. H.; de Verçosa L. A.; Neto J. E.; da Costa J. C. M.; Rol F. Kaolinite review: intercalation and production of polymer nanocomposites. *ENGINEERED SCIENCE*, 17, 28-44, 2021.
21. Bischoff, E.; Gonçalves G.; Simon D.; Schrekker H.; Lavorgna M.; Ambrosio L.; Liberman S.; Mauler R. Unrevealing the effect of different dispersion agents on the properties of ethylene–propylene copolymer/halloysite nanocomposites. *MATERIALS & DESIGN*, 131, 232-41, 2017.
22. Bischoff, E.; Daitx T.; Simon D. A.; Schrekker H. S.; Liberman S. A.; Mauler R. S. Organosilane-functionalized halloysite for high performance halloysite/heterophasic ethylene–propylene copolymer nanocomposites. *APPLIED CLAY SCIENCE*, 112, 68-74, 2015.
23. Hajibeygi, M.; Javadi-gharyesafa A. Simultaneous modification of hydrotalcite–silicate nanolayers as reinforcement of a new polyamide: thermal properties and flammability study. *POLYMER INTERNATIONAL*, 72, 71-86, 2023.

24. Fekete, E.; Angyal L.; Csiszár E. The effect of surface characteristics of clays on the properties of starch nanocomposites. *MATERIALS*, 15, 7627, 2022.
25. Kwaśniewska, A.; Chocyk D.; Gładyszewski G.; Borc J.; Świetlicki M.; Gładyszewska B. The influence of kaolin clay on the mechanical properties and structure of thermoplastic starch films. *POLYMERS*, 12, 73, 2020.
26. da Silva, G. L. P.; Morais L. C. d. A.; Olivato J. B.; Marini J.; Ferrari P. C. Antimicrobial dressing of silver sulfadiazine-loaded halloysite/cassava starch-based (bio) nanocomposites. *JOURNAL OF BIOMATERIALS APPLICATIONS*, 35, 1096-108, 2021.

DEVELOPMENT OF CASSAVA STARCH BIOPACKAGING AIMING TO REPLACE TRADITIONAL POLYMERS THROUGH THE PREPARATION OF NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

The accumulation of plastic waste, coupled with a lack of effective recycling policies, has caused a significant environmental impact. This issue has driven research into alternative materials, such as cassava starch, for the production of biodegradable packaging. However, these materials have limitations in mechanical and barrier properties compared to traditional packaging. To overcome these limitations, three different clay minerals—Kaolinite (Cau), Halloysite (HNT), and Hydrotalcite (HDL)—were incorporated into the starch to create nanocomposites using the casting method. The mechanical properties and colorimetric analysis of the films were tested. The addition of 3% nanoparticles made the cassava starch matrix more rigid, with the greatest increase in elastic modulus and tensile strength observed with the use of Cau, although there was a loss in elongation at break. Due to the small amount of filler added, there was no significant change in the color of the films prepared with Cau and HNT.

Keywords: Biopackaging, nanocomposites, cassava starch, nanoparticles, mechanical properties.