OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MISTURAS DE AMIDOS NO DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Milfont, C. H. R.[1]; Mattos, A. L. A².; Reinaldo, J. S.³; Cardoso, M. S.[4]; Souza Filho, M. M.²; Ito, E.N.[5]

[1] *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil*

[2] *Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, Brasil*

[3] *Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, AM, Brasil*

[4] *Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil*

[5] *Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil*

henrique.milfont.060@ufrn.edu.br*

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo otimizar misturas de amidos de milho, mandioca e batata para produzir filmes biodegradáveis. A concentração de amilose e a amilopectina dos amidos foram quantificadas pelo método colorimétrico. Os amidos foram utilizados para produção das soluções filmogênicas a 7% (m/v) que foram caracterizadas em reômetro de placas paralelas. O amido de batata mostrou maior teor de amilose, enquanto o de mandioca apresentou mais amilopectina. O amido de milho apresentou maior viscosidade e temperatura de plastificação. Os filmes foram obtidos pelo método de casting e suas propriedades físicas e mecânicas foram avaliadas. A difração de raios X revelou maior cristalinidade em filmes com mais amido de batata. Ensaios mecânicos mostraram que misturas com mais amido de mandioca e batata tiveram maior alongamento na ruptura e resistência máxima, respectivamente. A combinação de amidos diferentes demonstrou ser uma alternativa interessante para desenvolver filmes biodegradáveis com propriedades ajustadas.

Palavra-chave: Amido, planejamento experimental, filmes biodegradáveis, *casting*, otimização.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido à crescente poluição ambiental causada pelo uso de materiais sintéticos oriundos do petróleo, houve um aumento significativo nos estudos e no desenvolvimento de materiais biodegradáveis[1,2]. Nesse contexto, os polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis têm sido vistos como uma alternativa promissora uma vez que se decompõem mais rapidamente e de forma menos prejudicial ao meio ambiente [3,4].

Dentre os polímeros derivados de fontes renováveis, o amido destaca-se como o mais promissor devido à sua biodegradabilidade, ampla disponibilidade, renovabilidade anual e boa capacidade de formação de filmes. Por ser um material de baixo custo e que pode ser processado por meio de equipamentos convencionais de processamento de polímeros, o amido oferece uma base atraente para o desenvolvimento de novos polímeros biodegradáveis [5,6]

O amido é um polissacarídeo que pode ser obtido a partir de diversas fontes (milho, mandioca, batata, trigo etc.) e que é composto principalmente por duas macromoléculas: a amilose, uma macromolécula essencialmente linear formada por unidades de glicose ligadas em α-1,4, e amilopectina, uma macromolécula ramificada composta de unidade de glicose ligadas em α-1,4 que também apresenta ligações α-1,6[7].

A proporção de amilose e amilopectina, cristalinidade, morfologia dos grânulos, massa molar, entre outras características do amido, variam de acordo com sua origem botânica[8]. Essa gama de possibilidades de obtenção do amido com características próprias permite o desenvolvimento de filmes biodegradáveis com propriedades funcionais diferentes.

Nesse contexto, misturas de amidos de diferentes fontes botânicas possibilita a obtenção de filmes biodegradáveis com propriedades ajustáveis, o que permite a expansão das possibilidades de aplicação desse material [9,10]. Portanto, o objetivo deste trabalho foi utilizar o planejamento experimental para realizar a otimização de misturas de amidos de diferentes origens botânicas (milho, mandioca e batata) e avaliar a influência de cada amido nas propriedades finais dos filmes biodegradáveis.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Foram utilizados, amido de milho comercial (Maizena®), amido de mandioca comercial (Yoki Alimentos S/A), amido de batata inglesa, o glicerol p.a. (Dinâmica Contemporânea Ltda.) com grau de pureza de 99,5% e água destilada.

2.2 Métodos

Planejamento experimental

Foi utilizado um planejamento de mistura simplex-centróide {3,2} com três componentes sendo eles o amido de milho (Mi), amido de mandioca (Ma) e o amido de Batata inglesa (Ba). As análises foram realizadas em réplicas e os modelos matemáticos e as superfícies de resposta foram obtidos utilizando o software Statistica 12. A Tabela 1 mostra a matriz experimental utilizada.

Tabela 1: matriz experimental utilizadas para produção das misturas de amidos.

Experimento	Formulação (Mi/Ma/Ba)	Componentes		
		Milho (%)	Mandioca (%)	Batata (%)
1	100/0/0	100	0	0
2	0/100/0	0	100	0
3	0/0/100	0	0	100
4	50/50/0	50	50	0
5	50/0/50	50	0	50
6	0/50/50	0	50	50
7	33/33/33	33,3	33,3	33,3
8	66/17/17	66,66	16,66	16,66
9	17/66/17	16,66	66,66	16,66
10	17/17/66	16,66	16,66	66,66

Determinação do teor de amilose

Inicialmente, em tubos de ensaio foram adicionados 100mg de amido, 1,0 mL de etanol absoluto e 10 mL de solução de hidróxido de sódio (1 M). Os tubos foram aquecidos em banho-maria a 70 °C por 15 minutos, sob agitação, e em seguida resfriados à temperatura ambiente. Em um béquer de 50 mL, foram misturados 0,5 mL do amido solubilizado, 2,0 mL de solução de iodo (I_2 + KI; 0,01 M), 1,0 mL de solução de ácido acético (1 M) e 46 mL de água destilada. Esta solução foi mantida à temperatura ambiente por 10 minutos e em seguida a absorbância foi medida em um espectrofotômetro Shimadzu (IRTracer-100) a 620 nm, utilizando uma cubeta acrílica contendo 0,7 mL da solução de amido com iodo e ácido acético e 0,7 mL de água destilada. A leitura de branco foi feita com água destilada e os resultados obtidos foram comparados com uma curva padrão obtida a partir de solução de amilose.

Caracterização reológica

O estudo reológico foi realizado na zona viscoelástica linear em reômetro Thermo Scientific HAAKE MARS III com geometria de placas paralelas (placa C60/1-TiL e gap 0,05mm). A temperatura de plastificação foi obtida sob regime oscilatório a partir de soluções contendo 3% de amido gelatinizado e 7% de amido granular em suspensão submetidas a um aquecimento de 50 a 120 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e deformação igual a 10%. A viscosidade aparente dos amidos foi obtida sob regime rotacional a partir de soluções de amido gelatinizado (7% m/m) sob uma taxa de cisalhamento de 1 a 10 s^{-1} e temperatura de 50°C.

Produção dos filmes biodegradáveis

Os filmes biodegradáveis foram produzidos pelo método de *casting*. Para isso, 7g de amido (ou misturas de amidos) e 25% (em relação a massa do amido) de glicerol foram adicionados em 100mL de água destilada e aquecidos a 90 °C por 30 minutos sob agitação. Em seguida, foi realizada a desgaseificação da solução utilizando bomba a vácuo e os filmes foram vertidos em substratos (Mylar®) nivelados sobre placas de vidros. Os filmes foram secos (por 48 horas) e acondicionados sob ambiente controlado (23 ± 2 °C, 50 ± 5% UR).

Difração de raios X

Os padrões de difração de raios X dos filmes foram obtidos em um difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-7000, utilizando radiação de CuKα (λ = 1,5418 Å) a 40 kV e 30 mA, sob velocidade de 1º (2θ)/min com um passo de 0,05 no intervalo de ângulos (2θ) de 5 a 40º.

Ensaios mecânicos sob tração

As propriedades mecânicas sob tração foram obtidas a partir de filmes de 40 mm e 12 mm (doze réplicas) utilizando uma Máquina Universal de Testes Emic DL-3000 com célula de carga de 500 N sob velocidade de 50 mm/min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados referente ao cálculo da determinação do teor de amilose dos amidos de milho, mandioca e batata. Observa-se que o amido de batata foi que apresentou maior concentração de amilose (29,52%± 0,38) enquanto o amido de mandioca foi o que apresentou a menor concentração (18,19 ± 0,68). Os resultados obtidos estão de acordo a literatura [11] e confirmam a influência da origem botânica na proporção de amilose e amilopectina presente no amido.

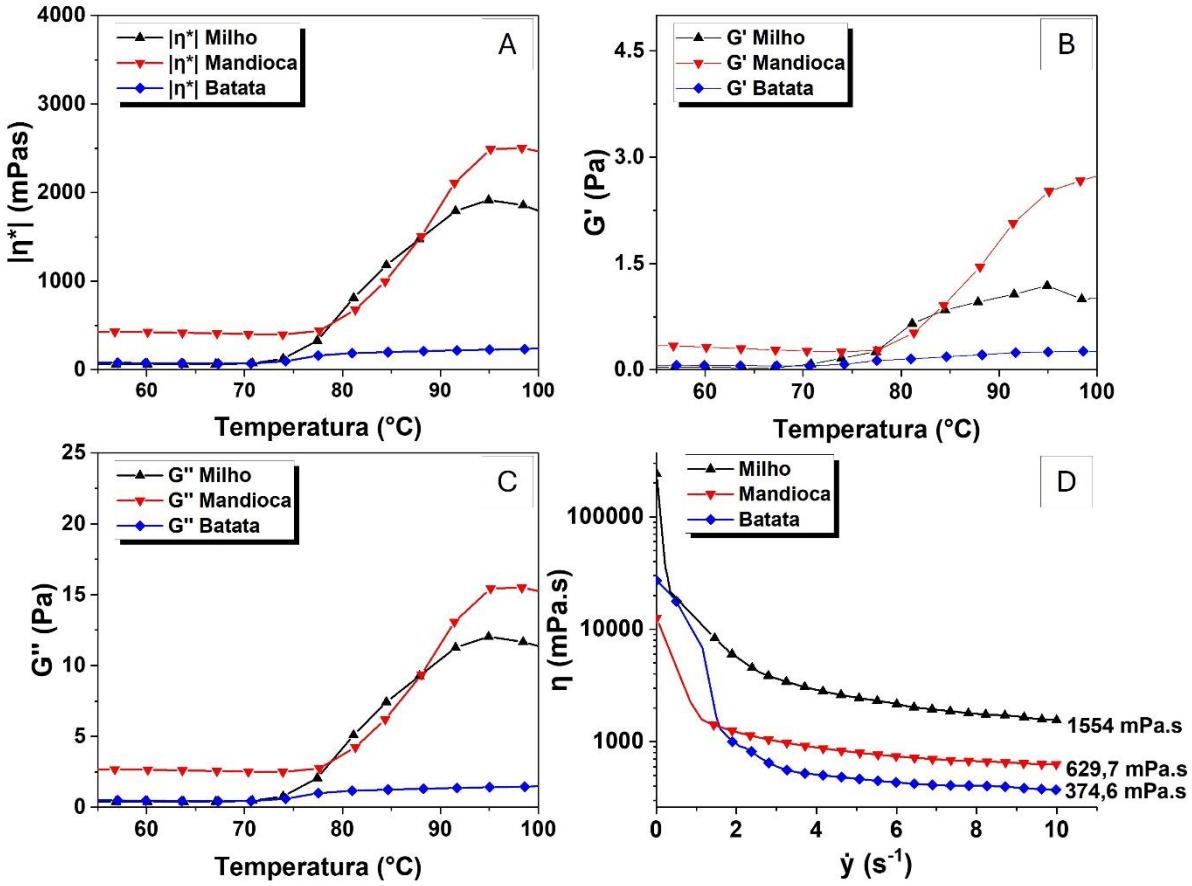
Tabela 2: teor de amilose dos amidos utilizados.

	Teor de amilose (%)
Amido de milho	29,52 ± 0,38
Amido de mandioca	18,19 ± 0,68
Amido de Batata	34,77 ± 0,29

A Figura 1A, 1B, e 1C apresentam os resultados obtidos da caracterização reológica em reômetro de placas paralelas em regime oscilatório. Na Figura 1A, a temperatura de início de plastificação pode ser observada pelo aumento da viscosidade complexa, desta forma, temos que o amido de mandioca foi o que apresentou a maior temperatura de início de plastificação, próxima a 80°C, enquanto o amido de milho e de batata apresentaram temperaturas de plastificação inferiores a 75°C. De acordo com a literatura [12], existem vários fatores que afetam a temperatura de plastificação do amido, dentre eles, a

concentração de amilose e amilopectina, cristalinidade e a morfologia dos grânulos.

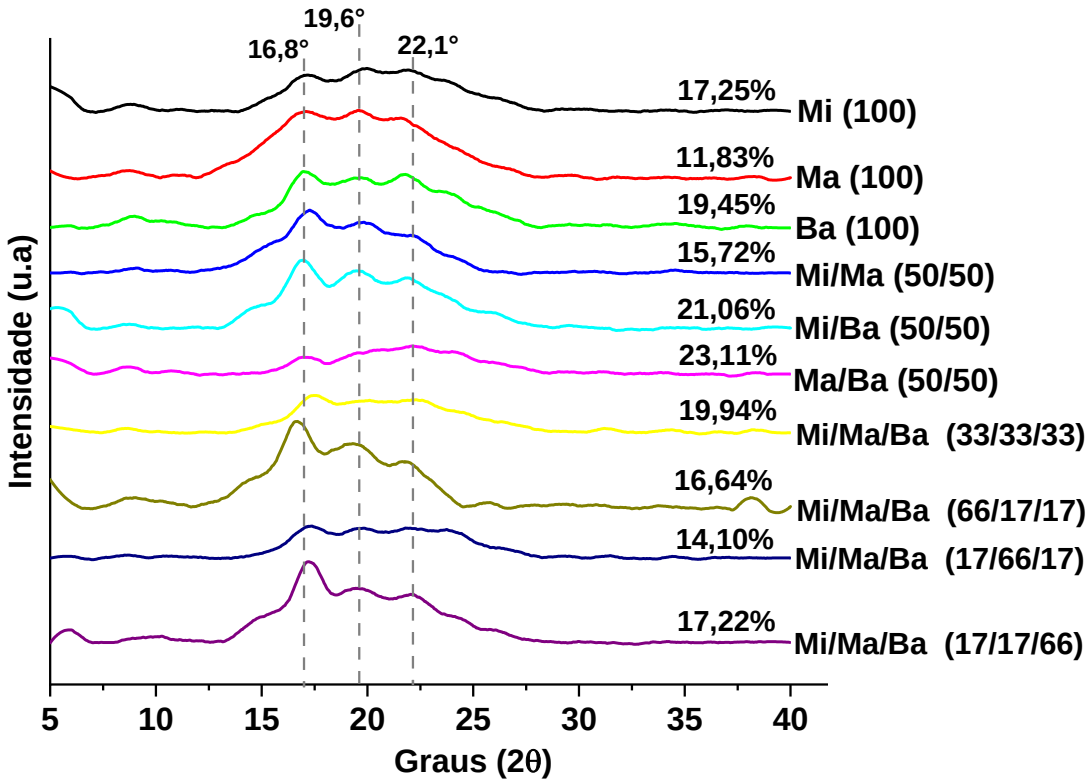
Figura 1: caracterização reológica em placas paralelas. Em (A) Viscosidade complexa de suspensão de amido em função da temperatura, (B) módulo de armazenamento, G', e (C) modulo de perda, G'', em função da temperatura em regime oscilatório e (D) viscosidade aparente dos amidos obtida em regime rotacional.



A Figura 1A e 1C apresentam a variação dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G''), respectivamente, durante o aquecimento das suspensões de amidos. Observa-se que com o início da plastificação, G' e G'' aumentaram, o que indica uma maior mobilidade das cadeias poliméricas devido ao processo de inchamento dos grânulos, lixiviação da amilose e desestruturação das regiões cristalinas do amido. Os baixos valores de viscosidade complexa, G' e G'' observados para o amido de batata pode estar associado a maior concentração de amilose e a morfologia dos seus grânulos. A Figura 1D mostra que o amido de milho foi que apresentou a maior viscosidade aparente em

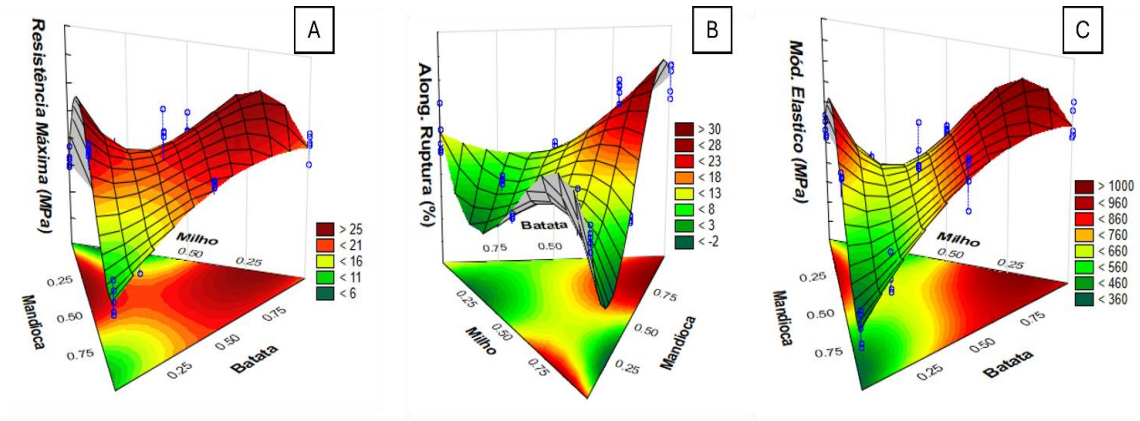
regime rotacional, (1554mPa.s) o que pode ser devido a maior capacidade de formação de gel deste tipo de amido.

Figura 2: difratogramas de raios X dos filmes biodegradáveis obtidos.



A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X dos filmes biodegradáveis. Em todos os filmes é possível observar a presença de picos característicos em 16,8, 19,6 e 22,1°(2θ) o que atribuído ao processo de recristalização das cadeias de amilose após o processo de plastificação do amido[11]. As misturas Ma (100) e Mi/Ma/Ba (17/66/17) foram as que apresentaram menor intensidade de picos, o que pode ser atribuído a maior concentração de amilopectina no amido de mandioca, que por ser uma estrutura ramificada e de maior massa molar, dificulta a reaproximação das cadeias e, consequentemente, a recristalização. Misturas com maior concentração de amido de milho e de batata apresentam picos mais definidos, indicando maior cristalinidade devido ao fácil empacotamento das cadeias de amilose que forma complexos após a plastificação.

Figura 3: superfícies de resposta obtidas para as propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis. Em (A) resistência máxima, (B) alongamento na ruptura e (C) módulo elástico.



A Figura 3 mostra as superfícies de resposta obtidas para as propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis. A Figura 3A mostra que os maiores valores de resistência máxima (regiões vermelhas da superfície) estão principalmente associados a uma maior concentração de amido de batata e de milho nas misturas, o que pode ser explicado pelo fato destes amidos apresentarem uma maior concentração de amilose, que aumenta a cristalinidade dos filmes e consequentemente a resistência máxima a tração.

A Figura 3B mostra que o aumento da concentração de amido de mandioca nas misturas permite um maior alongamento até a ruptura dos filmes devido a maior concentração de cadeias ramificadas de amilopectina. Misturas com maior concentração de amido de milho e de batata apresentaram menores valores de alongamento na ruptura, principalmente devido ao maior grau de cristalinidade presente nessas misturas. A Figura 3C mostra que a mistura de amido de milho e de batata apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade. A Tabela 3 apresenta os modelos matemáticos obtidos para a resistência máxima a tração, alongamento na ruptura e módulo elástico.

Tabela 3: modelos matemáticos obtidos para as propriedades mecânicas.

Variável	Modelo	R^2
Resistência Máxima (Mpa)	10,53*Mi + 10,74*Ma + 19,23*Ba + 52,05*Mi*Ma + 23,33*Ma*Ba + 83,06*Mi*Ma*(Mi-Ma) – 93,38*Mi*Ba*(Mi-Ba)	0,70
Along. Ruptura (%)	19,37*Mi + 24,79*Ma + 13,96*Ba - 50,43*Mi*Ma - 23,99*Mi*Ba – 38,19*Ma*Ba + 167,04*Mi*Ma*Ba - 149,48*Mi*Ma*(Mi-Ma) + 123,92Mi*Ba*(Mi-Ba)	0,77
Mód. Elástico (Mpa)	660,3*Mi + 388,12*Ma + 884,06*Ba + 870*Mi*Ma + 882,88*Ma*Ba - 3230,46*Mi*Ma*Ba - + 2028,44*Mi*Ma*(Mi-Ma) - 2638,49*Mi*Ba*(Mi-Ba)	0,76

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que a combinação de diferentes amidos, como milho, mandioca e batata, pode ser uma alternativa interessante para a produção de filmes biodegradáveis com propriedades ajustáveis. A presença do amido de batata contribuiu para maior cristalinidade, enquanto o amido de mandioca aumentou a flexibilidade dos filmes. Além disso, a otimização das misturas de amidos permite o desenvolvimento de materiais sustentáveis com características físicas e mecânicas específicas para diferentes aplicações.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Processo n° 141649/2021-6, e à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio fornecido.

REFERÊNCIAS

[1] Żołek-Tryznowska, Z.; Holica, J.: Starch films as an environmentally friendly packaging material: Printing performance. Journal of Cleaner Production, **276**, 124265 (2020). http://doi:10.1016/j.jclepro.2020.124265.

[2] Rigolin, T. R.; Takahashi, M. C.; Kondo, D. L.; Bettini, S. H. P.: Compatibilizer Acidity in Coir-Reinforced PLA Composites: Matrix Degradation and Composite Properties. Journal of Polymers and the Environment, **27**, 1096–1104 (2019). http://doi:10.1007/s10924-019-01411-4.

[3] Teklehaimanot, W. H.; Ray, S. S.; Emmambux, M. N.: Characterization of pre-gelatinized maize starch-zein blend films produced at alkaline pH. Journal of Cereal Science, **95**, 103083 (2020). http://doi:10.1016/j.jcs.2020.103083.

[4] Arif, A.; Azeem, F.; Rasul, I.; Siddique, M. H.; Zubair, M.; Muneer, F.; Zaheer, W.; Nadeem, H.: Bioplastics from waste biomass of marine and poultry industries. Journal of Biosciences, **48**, 11 (2023). http://doi:10.1007/s12038-023-00332-8.

[5] Jiang, T.; Duan, Q.; Zhu, J.; Liu, H.; Yu, L.: Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, **3**, 8–18 (2020). http://doi:10.1016/j.aiepr.2019.11.003.

[6] Jiménez, A.; Fabra, M. J.; Talens, P.; Chiralt, A.: Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. Food and Bioprocess Technology, **5**, 2058–2076 (2012). http://doi:10.1007/s11947-012-0835-4.

[7] Żołek-Tryznowska, Z.; Kałuża, A.: The Influence of Starch Origin on the Properties of Starch Films: Packaging Performance. Materials, **14**, 1146 (2021). http://doi:10.3390/ma14051146.

[8] Fuentes, C.; Perez-Rea, D.; Bergenståhl, B.; Carballo, S.; Sjöö, M.; Nilsson, L.: Physicochemical and structural properties of starch from five Andean crops grown in Bolivia. International Journal of Biological Macromolecules, **125**, 829–838 (2019). http://doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.12.120.

[9] Torres, F. G.; Troncoso, O. P.; Torres, C.; Díaz, D. A.; Amaya, E.: Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. International Journal of Biological Macromolecules, **48**, 603–606 (2011). http://doi:10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026.

[10] Jha, P.; Dharmalingam, K.; Nishizu, T.; Katsuno, N.; Anandalakshmi, R.: Effect of Amylose–Amylopectin Ratios on Physical, Mechanical, and

Thermal Properties of Starch-Based Bionanocomposite Films Incorporated with CMC and Nanoclay. Starch - Stärke, **72** (2020). http://doi:10.1002/star.201900121.

[11] Yang, N.; Gao, W.; Zou, F.; Tao, H.; Guo, L.; Cui, B.; Lu, L.; Fang, Y.; Liu, P.; Wu, Z.: The relationship between molecular structure and film-forming properties of thermoplastic starches from different botanical sources. International Journal of Biological Macromolecules, **230**, 123114 (2023). http://doi:10.1016/j.ijbiomac.2022.123114.

[12] Chakraborty, I.; N, P.; Mal, S. S.; Paul, U. C.; Rahman, Md. H.; Mazumder, N.: An Insight into the Gelatinization Properties Influencing the Modified Starches Used in Food Industry: A review. Food and Bioprocess Technology, **15**, 1195–1223 (2022). http://doi:10.1007/s11947-022-02761-z.

OPTIMIZATION AND APPLICATION OF STARCH BLENDS IN THE DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE FILMS

Milfont, C. H. R.[1]; Mattos, A. L. A[2].; Reinaldo, J. S.[3]; Cardoso, M. S.[4]; Souza Filho, M. M.[2]; Ito, E.N.[5]

[1] *Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brazil*

[2] *Embrapa Tropical Agroindustry, Fortaleza, CE, Brazil*

[3] *Higher School of Technology, State University of Amazonas, Manaus, AM, Brazil*

[4] *Undergraduate Course in Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brazil*

[5] *Materials Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brazil.*

henrique.milfont.060@ufrn.edu.br*

ABSTRACT

This work aimed to optimize mixtures of corn, cassava, and potato starches to produce biodegradable films. The amylose and amylopectin concentrations of the starches were quantified using the colorimetric method. The starches were used to produce 7% (w/v) film solutions, which were characterized in a parallel plate rheometer. Potato starch had a higher amylose content, while cassava starch had more amylopectin. Corn starch showed higher viscosity and plasticization temperature. The films were obtained using the casting method, and their physical and mechanical properties were assessed. X-ray diffraction revealed greater crystallinity in films with more potato starch. Mechanical tests showed that mixtures with more cassava and potato starch had higher elongation at break and maximum strength, respectively. Combining different starches proved to be an interesting alternative for developing biodegradable films with adjustable properties.

Keywords: starch, experimental design, biodegradable films, casting, optimization.