

JULIANA MAZÁS MARTINEZ

**Avaliação da adição de polióis em biofilmes de amido de
diferentes origens botânicas**

São Paulo

2020

Juliana Mazás Martinez

**Avaliação da adição de polióis em biofilmes de amido de
diferentes origens botânicas**

Trabalho apresentado a Faculdade de
Tecnologia de São Paulo, no curso de
Tecnologia de Materiais para a
obtenção do título de Tecnóloga em
Materiais

Orientador: Profº Dr. Davinson Mariano
da Silva.

São Paulo

2020

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo apoio, carinho e cuidado que sempre tiveram comigo por todos esses anos.

Aos professores do curso de Materiais da Fatec São Paulo, em especial ao Profº Dr. Davinson Mariano da Silva, que apesar de todas as circunstâncias desfavoráveis, mantiveram-se dispostos a ajudar para a continuidade do curso e a realização do presente trabalho.

À Sônia Maria Broglio, pelo conhecimento compartilhado, pela parceria do dia a dia e pela ajuda prestada fornecendo os materiais utilizados nesse trabalho.

Por fim, e não menos importante, minha imensa gratidão aos amigos que fiz durante essa caminhada, Jânio, Jaqueline, Murilo, Marianne, Julia, Wellington, e a todos que de alguma forma me ajudaram a alcançar mais essa conquista. Obrigada pelas muitas risadas, compartilhamento de conhecimento, um pouquinho de desesperos e pelas comemorações de finais de semestres.

RESUMO

As embalagens que utilizam como material os polímeros derivados de petróleo são largamente utilizados devido as suas vantagens em relação a outros materiais. Entretanto, há um grande impacto ambiental na utilização dos derivados do petróleo, devido ao grande volume de resíduos sólidos que são gerados pelo descarte inadequado desse tipo de embalagem. Inúmeros estudos têm sido publicados sobre caracterização das propriedades funcionais de filmes a base de amido, principalmente porque o amido é uma matéria-prima abundante e disponível em todo o mundo. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência dos polióis xilitol, maltitol e eritritol, em biofilmes de amido de milho, batata e mandioca. Inicialmente foram testados três tipos de amido com os três tipos de polióis. De modo geral notou-se que o amido de milho apresentou biofilmes muito quebradiços quando comparado com os biofilmes de batata e mandioca. Os mesmos resultados foram observados nos biofilmes com adição de maltitol. As análises de viscosidade para o biofilme de amido de mandioca com adição de diferentes teores de eritritol, demonstraram que a aplicação desse poliól influenciou na diminuição da viscosidade da solução, o que é característico de um agente plastificante. Entretanto, as análises de DSC evidenciaram que houve um aumento da T_g no biofilme pronto, o que indica a ocorrência de reticulação do material. Além disso também constatada a formação de um pico endotérmico em torno de 120 °C. Por meio da análise de DRX foi possível constatar que o pico observado no DSC está associado à precipitação de cristais de eritritol no biofilme. A utilização de amido para a produção de biofilmes mostrou-se viável. Entretanto há necessidade de estudos mais aprofundados para o entendimento da ação dos polióis na matriz polimérica, com o intuito de melhorar as características do biofilme, de forma que melhorar o desempenho e aplicabilidade destes materiais no segmento de produção de embalagens.

Palavras-chave: Amido. Polióis. Biofilmes. Biomaterial.

Índice de Figuras

Figura 1: Representação dos polímeros de glicose, amilose (cadeia linear) e amilopectina (cadeia ramifica).....	10
Figura 2: Variação do torque em função do tempo de mistura, em um misturador de câmara interna, para TPS .	13
Figura 3: Representação esquemática das fases de transição do amido durante o processamento térmico	14
Figura 4: Estrutura molecular dos polióis eritritol, xilitol, manitol e maltitol	15
Figura 5: Reação mostrando a hidrogenação da glicose para manufatura do sorbitol	16
Figura 6: Equipamentos utilizados para determinação da viscosidade.	20
Figura 7: Biofilmes de (a) amido de milho, (b) amido de milho com xilitol, (c) amido de milho com maltitol e (d) e amido de milho com eritritol.	22
Figura 8: Biofilmes de (a) amido de batata, (b) amido de batata com xilitol, (c) amido de batata com maltitol e (d) amido de batata com eritritol.	23
Figura 9: Biofilmes de (a) amido de mandioca, (b) amido de mandioca com xilitol, (c) amido de mandioca com maltitol e (d) amido de mandioca com eritritol....	25
Figura 10: Gráfico de viscosidade das soluções de amido de mandioca sem adição de eritritol (0%), com adição de 15%, 30% e 45% de eritritol..	28
Figura 11: Gráfico de DSC dos biofilmes de amido de mandioca sem adição de eritritol (0%), com adição de 15%, 30% e 45% de eritritol.....	29
Figura 12: Gráfico de DRX do biofilme de amido de mandioca com adição de 30% de eritritol.	30
Figura 13: Biofilmes de amido de mandioca (a) sem adição de eritritol, (b) com adição de 15% de eritritol, (c) com adição de 30% de eritritol e (d) com adição de 45% eritritol.	31

Sumário

RESUMO	3
1. Introdução	6
2. Revisão Bibliográfica	9
2.1 Estrutura do amido	9
2.2 Amido termoplástico	11
2.3 Polióis	15
2.4 Plastificação do amido	16
3. Metodologia	18
4.1 Avaliação de biofilmes	18
3.1 Avaliação da viscosidade e temperatura de transição vítrea (T_g)	19
4. Resultados e Discussões	21
4.1 Comparação qualitativa dos biofilmes e da influência da adição de polióis	21
4.2 Análise da viscosidade, DSC e DRX	27
5. Conclusão	32
6. Referências Bibliográficas	34

1. Introdução

Em função de um ambiente de mercado cada vez mais competitivo, a embalagem tornou-se estratégica para a competitividade dos negócios no que diz respeito à eficiência de envase, distribuição e venda. Uma embalagem adequada gera ganhos em toda a cadeia de produção, distribuição, venda e consumo do produto, trazendo vantagens para os diversos setores: no campo, na indústria, no varejo e para o consumidor. Nos últimos anos, verificou-se o surgimento de novos materiais e tecnologias para embalagens, derivados das pesquisas no campo da biotecnologia, nanotecnologia e das ciências dos materiais, que procuram atender as novas exigências dos consumidores por mais conveniência, praticidade, segurança e eficiência [1].

As embalagens que utilizam como material os polímeros derivados de petróleo são largamente utilizados devido às suas vantagens em relação a outros materiais. Entretanto, há um grande impacto ambiental devido ao volume de resíduos sólidos que são gerados pelo descarte inadequado desse tipo de embalagem. Diante desse cenário, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis tornou-se uma promissora solução para a substituição dos polímeros petroquímicos que apresentam longos períodos para se decompor. Outra vantagem dos materiais biodegradáveis é o fato de serem produzidos a partir de fontes renováveis, o que também minimiza os impactos gerados pela extração e refino do petróleo.

Em meados dos anos 70, as pesquisas se voltaram para a introdução do amido em matrizes poliméricas sintéticas, na proporção de 5 a 20% em peso, levando à obtenção de plásticos considerados biofragmentáveis, mas não totalmente biodegradáveis [2]. Nos últimos anos, cresceu o interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente por polímeros biodegradáveis, tais como os amidos e as proteínas [3].

Inúmeros estudos têm sido publicados sobre caracterização das propriedades funcionais de filmes a base de amido [4 - 7], principalmente porque o amido é uma matéria-prima abundante e disponível em todo o mundo,

apresenta muitas possibilidades de modificação química, física ou genética e origina filmes e revestimentos resistentes [8].

O amido é constituído de duas macromoléculas principais: a amilopectina, que é uma molécula ramificada, e a amilose, que é uma molécula essencialmente linear [3]. Os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, o que indica um certo grau de organização molecular. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. São elas que dão origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina [9, 10].

Como os filmes confeccionados exclusivamente por amido são pouco flexíveis e quebradiços e apresentam baixa maquinabilidade, ou seja, não se adequam com facilidade aos processamentos convencionais para a produção de embalagens, a introdução de aditivos às matrizes poliméricas é necessária. A questão da rigidez pode ser resolvida, por exemplo, por meio da adição de plastificantes, que melhoram as propriedades mecânicas dos filmes [11].

Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero. Os mais estudados em combinação com os filmes de amido são os polióis, materiais que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes. Outro efeito é o aumento da hidrofiliçidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados, já que a maioria dos plastificantes empregados em filmes de amido tem caráter hidrofílico [7].

Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência dos polióis xilitol, maltitol e eritritol, em biofilmes de amido de milho, batata e mandioca. Para isso será realizada a avaliação da viscosidade das soluções de biofilmes com diferentes teores de polioli e, a análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e de Difração de Raio X (DRX), para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e identificação do composto presente na região cristalina do biofilme, respectivamente.

Esta monografia está organizada da seguinte forma: a seção 2 apresenta a revisão bibliográfica, onde serão expostos conceitos e definições. A metodologia empregada para a obtenção dos biofilmes e realização das análises está descrito na seção 3. A seção 4 apresenta os resultados obtidos e a discussão realizada acerca do que foi observado durante os experimentos. Por fim, a conclusão desta monografia será apresentada na seção 5.

2. Revisão Bibliográfica

A presente seção apresenta os conceitos e definições básicos para o entendimento da elaboração de biofilmes a base de amido. Além disso, também expõe sobre o conceito de plastificação e como esse agente atua nos materiais poliméricos.

2.1 Estrutura do amido

O amido é o polissacarídeo de reserva de energia dos vegetais e está presente dos plastídios de vegetais superiores. Está disponível em abundância na natureza e pode ser obtido de diversas fontes vegetais, como cereais, raízes e tubérculos, assim como frutas e legumes. No entanto, a extração em nível comercial de amido se restringe aos cereais, como milho, trigo e arroz, e de tubérculos como mandioca e batata [12].

O amido distingue-se entre os carboidratos por ocorrer, na natureza, em partículas características denominadas grânulos. Os grânulos de amido são insolúveis; eles se hidratam muito pouco em água fria. A capacidade de aumento de viscosidade (espessante) do amido é obtida apenas quando a suspensão de grânulos é aquecida. Aquecendo-se uma suspensão de 5% em peso dos principais grânulos de amidos nativos a 80°C, sob agitação, obtém-se uma dispersão de alta viscosidade que pode ser chamada de goma. Uma segunda particularidade é que a maioria dos grânulos de amido é composta de uma mistura de dois polímeros (Figura 1): um polissacarídeo linear, chamado amilose, e um polissacarídeo ramificado, chamado amilopectina [13].

Amido = amilose + amilopectina

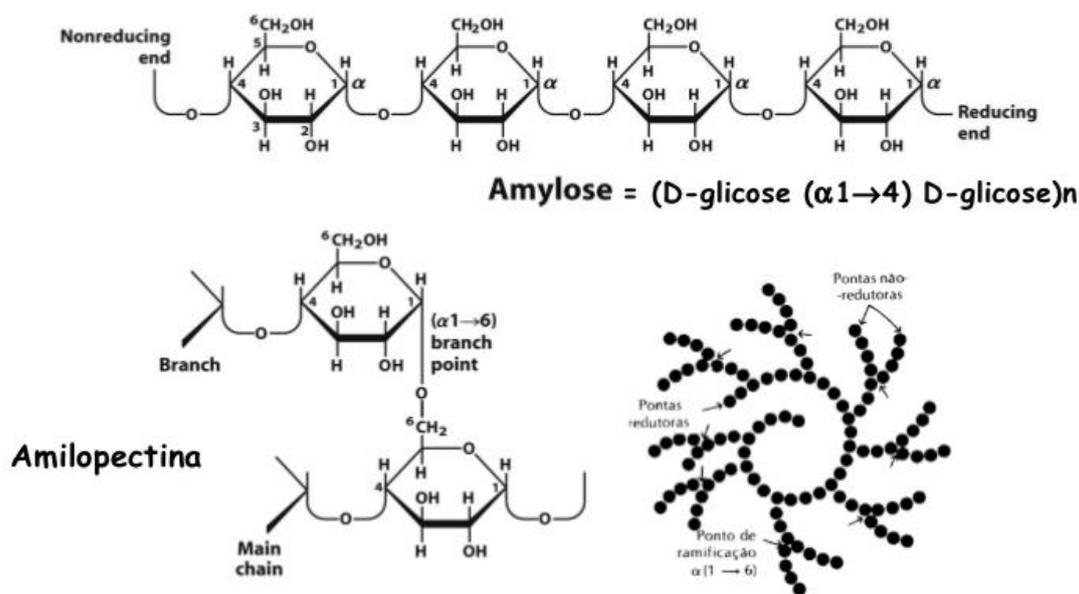


Figura 1: Representação dos polímeros de glicose, amilose (cadeia linear) e amilopectina (cadeia ramifica) [14].

Embora a amilose seja essencialmente uma cadeia linear de unidades de α -D-glicopiranosil unidas por ligações (1 \rightarrow 4), muitas moléculas de amilose contêm um pequeno número de ramos conectados por ligações α -D-(1 \rightarrow 6), nos pontos de ramificação. Os ramos, nas moléculas de amilose ramificadas, são muito longos ou muito curtos, sendo que a maioria dos pontos de ramificação é separada por longas distâncias, de modo que as propriedades da amilose são aquelas da molécula linear. A maioria dos amidos contém cerca de 25 % em peso de amilose (Tabela 1) [13].

A amilopectina é uma macromolécula altamente ramificada. As ramificações das moléculas de amilopectina são agrupadas e apresentam-se como hélices duplas. A massa molecular de 10^7 (correspondente a um grau de polimerização (GP) de aproximadamente 60.000) até, possivelmente, 5×10^8 (DP \sim 3.000.000). A elevada massa molecular da amilopectina faz dela uma das maiores, se não a maior, das moléculas encontradas na natureza. A amilopectina está presente em todos os amidos. Ela constitui mais ou menos 75 % peso da maioria dos amidos comuns (Tabela 1). Alguns amidos são constituídos inteiramente de

amilopectina, sendo denominados como cerosos ou amidos de amilopectina [13].

Tabela 1: Propriedades gerais de alguns grânulos de amido e suas pastas.

	Amido de milho comum	Amido de milho ceroso	Amido de milho com alta amilose	Amido de batata	Amido de mandioca
Tamanho dos grânulos (eixo principal, µm)	2-30	2-30	2-24	5-100	4-35
Percentual de amilose	28	<2	50-70	21	17
Temperatura de gelatinização/pasta (°C) ^a	62-80	63-72	66-170 ^b	58 - 65	52-65
Viscosidade relativa	Média	Média - Alta	Muito baixa ^b	Muito alta	Alta

^aDa temperatura inicial de gelatinização até a formação completa de goma.

^bEm condições normais de cozimento, nas quais a suspensão é aquecida até 95-100°C, amido de milho rico em amilose não produz viscosidade. A formação de goma não ocorre até que a temperatura atinja 160-170°C.

Fonte: [13]

2.2 Amido termoplástico

O processamento do amido nativo puro e seco na forma de um termoplástico não é possível, uma vez que devido as fortes interações intermoleculares (baseadas numa grande densidade de ligações de hidrogênio), o amido sofre decomposição antes de fundir [15]. Por esse motivo, o processamento do amido no estado fundido é realizado ou com excesso de água, sofrendo gelatinização, ou na presença de agentes plastificantes. Como o processamento engloba elevadas temperaturas, a aditivação de plastificantes não voláteis como o glicerol ou outros polióis visa à substituição da água no processo de inchamento e desestruturação do amido [16].

O termo gelatinização se refere a destruição da fase cristalina dos grãos de amilose, sendo um processo irreversível, que inclui inchaço granular, fusão cristalina nativa (perda de birrefringência) e solubilização molecular [17].

Quando o amido entra em contato com a água, os grânulos incham ligeiramente (10 a 20%), devido à difusão e absorção de água nas regiões amorfas, sendo este um processo reversível. Porém, quando os grânulos são aquecidos em água, eles incham irreversivelmente, ocorrendo o fenômeno denominado gelatinização, no qual há perda da organização estrutural, com a fusão dos cristais [17].

À medida que os grânulos continuam se expandindo, ocorre lixiviação da amilose da fase intergranular para a fase aquosa, resultando num aumento da viscosidade do sistema. Com a gelatinização há aumento da viscosidade do meio, podendo atingir seu valor máximo na T_{gel} (temperatura de gelatinização), na qual os grânulos são totalmente quebrados e as regiões cristalinas desaparecem [17].

A Figura 2 mostra a curva do torque em função do tempo em um misturador de câmara interna para o TPS, e a Figura 3 mostra as fases de transição do amido durante o processo de plastificação em um misturador de câmara interna. A estrutura cristalina dos grânulos de amido é destruída durante o aquecimento da água (a e b). Durante a gelatinização, a amilose e a amilopectina são parcialmente separadas, mas com um menor teor de água no amido; essa separação pode ser impedida [17].

No entanto, a tensão de cisalhamento pode aumentar o processo de separação e a amilose pode ser parcialmente lixiviada para fora da amilopectina. Em um sistema de amido com 10% de umidade, a maior parte da amilose continua na amilopectina [17].

A amilopectina gelatinizada inicialmente se encontra no estado amorfo, pois a estrutura cristalina helicoidal de dupla, formada pelas cadeias curtas e ramificadas de amilopectina, se dilaceraram durante a gelatinização. Entretanto, as cadeias permanecem em padrão regular. As cadeias ramificadas curtas da amilopectina se entrelaçam formando pequenos corpos esféricos, “bolas de géis”, que são menores do que as cadeias lineares [17].

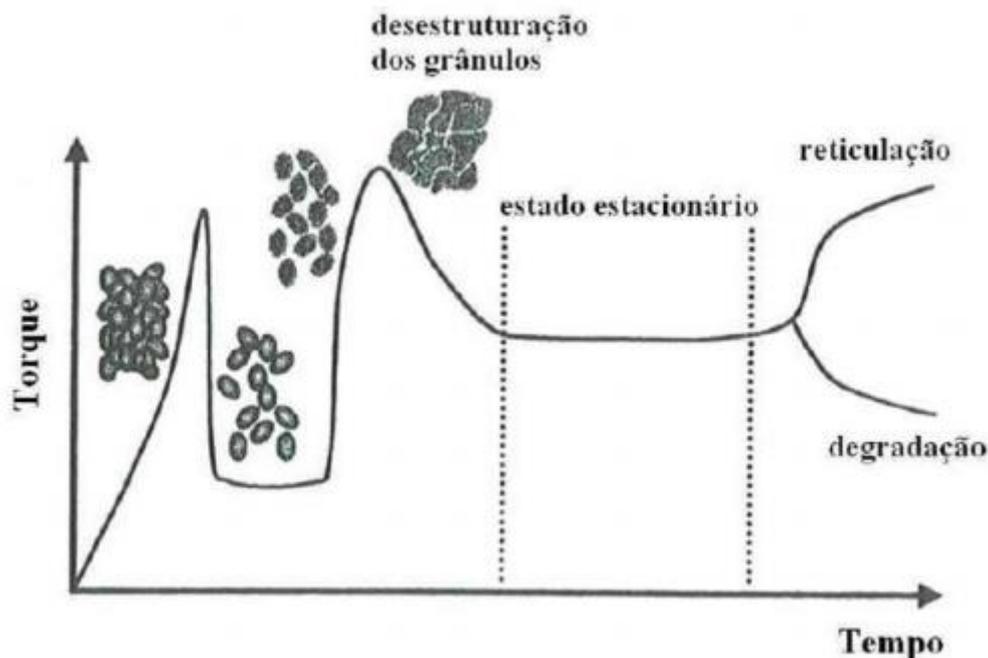


Figura 2: Variação do torque em função do tempo de mistura, em um misturador de câmara interna, para TPS [19].

Apesar da amilopectina, imediatamente após a extrusão ser amorfa, já foram encontrados cristais de hélice simples. Esta cristalinidade inicial resulta em maior módulo de elasticidade para materiais ricos em amilose [18, 19].

Quando não há cisalhamento, o processo de gelatinização depende principalmente do teor de água e da temperatura. Durante a fase inicial do processamento térmico, quando a temperatura aumenta de 20°C para 60°C, a água penetra nas moléculas de amido. Neste momento, o amido granular ainda permanece com sua estrutura estável, e, as moléculas constituintes se mantêm em forma de esferulitos, devido às forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio. Desta forma, os grânulos ainda exibem uma birrefringência, quando observado sob luz polarizada, porque grande parte dos seus componentes cristalinos permanecem intactos. A temperatura neste estágio é dita “temperatura inicial de gelatinização” [18,19].

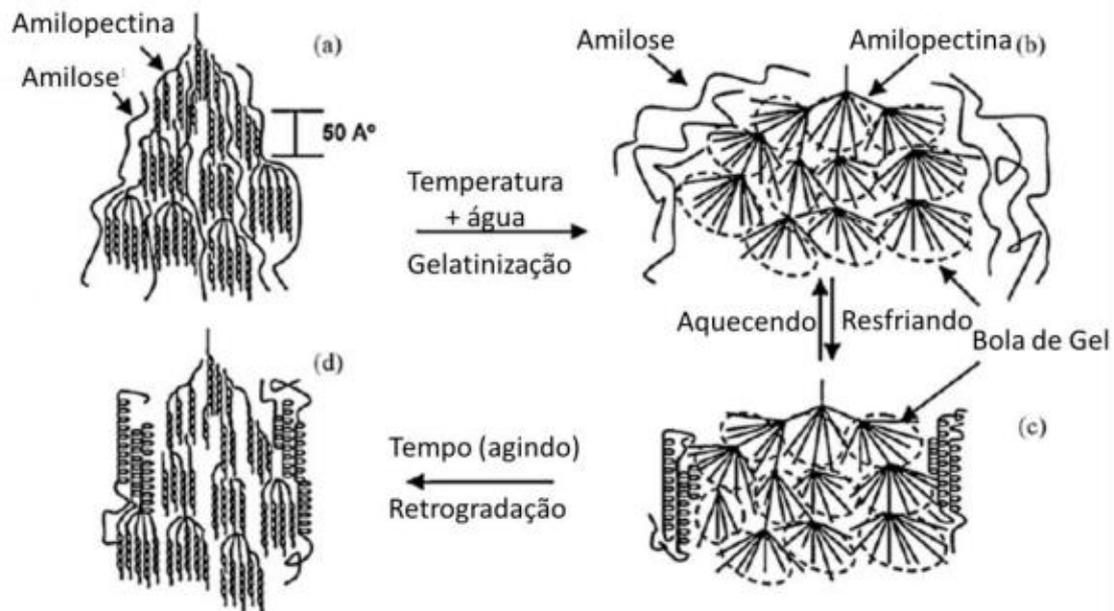


Figura 3: Representação esquemática das fases de transição do amido durante o processamento térmico [19].

Quando uma suspensão de amido aquosa é aquecida além da sua temperatura de gelatinização, as ligações de hidrogênio são rompidas e se ligam aos grupos hidroxila das moléculas de água, resultando em maior inchaço e dissolução dos cristalitos. Durante este tempo, todas as duplas hélices de amilopectina se dissociam, mas a estrutura granular inchada, é mantida até que a suspensão seja novamente submetida a uma temperatura elevada [18, 19].

A gelatinização completa do amido sem processamento (isto é, sem cisalhamento) exige água em excesso (> 67 %). No entanto, se a concentração de água for muito elevada, os cristalitos de amido podem ir além do inchaço, chegando a se romper; neste caso, não irão fundir em altas temperaturas [17].

Mas, se a concentração de água for limitada, o inchaço pode não ser significativo, e com isso não ocorrerá a completa gelatinização no intervalo de temperatura usual. Caso ocorra aumento da temperatura, os grânulos de amido tornam-se progressivamente mais maleáveis e podem, eventualmente, fundir. Desta forma, espera-se que o amido exiba um comportamento viscoelástico, como o de um termoplástico fundido [18, 19].

exemplo, abaixo de 20g/100g amido). E então, o plastificante interage com a matriz polimérica, mas não está em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular [22].

Vários tipos de materiais plastificantes podem ser adicionados aos filmes, como os oligossacarídeos (glicose, sacarose), lipídios (ácidos graxos saturados, monoglicerídeos e surfactantes) e os polióis (glicerol, sorbitol, eritritol). Dentre estes agentes plastificantes, os polióis são os mais utilizados para filmes de polissacarídeos e atuam aumentando a flexibilidade devido a redução das interações polímero-polímero tornando o manuseio do filme mais fácil [23]. O efeito dos plastificantes se deve à substituição das ligações polímero-polímero pelas ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias dos polissacarídeos e os grupos OH do plastificante levando a formação de filmes menos quebradiços e com maior flexibilidade [24].

3. Metodologia

Esta seção apresenta a metodologia utilizada no preparo dos biofilmes e das análises realizadas

4.1 Avaliação de biofilmes

Na primeira fase de testes foram utilizados três tipos de amido (batata, mandioca e milho) e três tipos de polióis (eritritol, maltitol e xilitol). Os testes preliminares foram realizados sem controle preciso de temperatura, já que os testes foram realizados fora do laboratório.

As quantidades de amido utilizadas inicialmente para o desenvolvimento dos filmes de biopolímeros foram baseadas em trabalho acadêmico previamente consultado [21]. Para cada formulação mostrada na Tabela 2, foram utilizados 5 g de amido e 0,75 g de polioliol para cada formulação, no caso do teste padrão utilizou-se apenas o amido. O preparo consistiu-se na pesagem (balança digital Professional Table TopScale) das matérias primas (amido e/ou polioliol), seguido da adição de água (solvente) ao amido ou a mistura de amido mais polioliol até completar 100g de suspensão. A mistura foi aquecida sob banho maria a aproximadamente 100°C e agitação constante durante 5 minutos para os amidos de batata e mandioca e, 20 minutos para o amido de milho. Tal diferença de tempo é devido à rápida mudança de viscosidade apresentada pelos amidos de batata e mandioca. Foram adicionadas 50 g da solução em formas redondas (diâmetro 12,5 cm). Em seguida, foi realizada secagem à 20°C, durante 2 horas em forno elétrico (Layr®).

Tabela 2 - Formulações genéricas dos testes.

	Teste	Amostra Padrão	Amostra Teste
Materiais		(% peso)	(% peso)
Amido		5	5
Polioliol		-	0,75
Água		95	94,25

Fonte: Própria.

Após pesagem e mistura dos materiais, a solução foi colocada em banho-maria durante 5 minutos para os amidos de batata e mandioca e, 20 minutos para o amido de milho, a solução foi agitada constantemente. Tal diferença de tempo é devido à rápida mudança de viscosidade apresentada pelos amidos de batata e mandioca. Foram adicionados 50g da solução em formas redondas e, em seguida, os biofilmes foram colocados para secar em forno elétrico à temperatura de 20°C, durante 2 horas.

3.1 Avaliação da viscosidade e temperatura de transição vítrea (T_g)

Na segunda etapa, realizada em laboratório, os experimentos foram realizados com o dobro da concentração de amido dos primeiros testes, ou seja, 10% em peso de amido em solução. O eritritol foi adicionado em diferentes concentrações, sendo elas 0, 15, 30 e 45% em peso, em relação à fração sólida da mistura.

Foram utilizados o Viscosímetro Rotativo Microprocessado Q860M – QUIMIS® os e o Termômetro SALVTERM 1200 K, para a simulação de um banho térmico foi utilizado uma chapa aquecedora com agitador magnético e, um béquer de 50ml contendo a solução de amido com eritritol foi inserido dentro de um béquer de 200ml contendo água, com o intuito de uniformizar a distribuição de calor na solução, como mostrado na Figura 6. Foi utilizado o rotor de número 4 no viscosímetro, com velocidade de rotação de 50 rpm. Após o ensaio as soluções foram inseridas em formas circulares de alumínio e, armazenadas em estufa à 40°C até total evaporação da água.



Figura 6: Equipamentos utilizados para determinação da viscosidade.

Por fim, foram realizadas as análises de Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC (Série DSC - 60 Plus - SHIMADZU®), e de Difração de Raio X - DRX (MiniFlex II – Rigaku com radiação Cu-K α), utilizou-se em ambas as análises os biofilmes prontos. Para o DSC foram utilizados os quatro biofilmes com diferentes teores de eritritol, para a análise DRX foi utilizado o biofilme com teor de 30% de eritritol.

4. Resultados e Discussões

Na presente seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho. A primeira parte desta seção compara, de forma qualitativa, as características dos biofilmes obtidos a partir dos amidos de milho, batata e mandioca. São verificadas características como alteração da viscosidade durante a preparação, bem como características mecânicas dos filmes e a presença de defeitos como bolhas, empenamento, entre outros. Na segunda parte desta seção são apresentados resultados quantitativos, que exploraram a influência do eritritol na viscosidade da mistura, durante a etapa de preparação dos filmes e características estruturais, analisadas por análise térmica e difração de raios X.

4.1 Comparação qualitativa dos biofilmes e da influência da adição de polióis

Durante a preparação dos biofilmes com base de amido de milho foi observado baixa mudança de viscosidade da solução durante aquecimento (banho-maria), mesmo submetendo a solução ao calor por mais tempo (20 minutos) do que os demais amidos. De modo geral todos os biofilmes com base em amido de milho (Figura 7) apresentaram opacidade e coloração um pouco amarelada, remetendo a um polímero envelhecido. Além disso, após total resfriamento apresentaram áreas retorcidas.

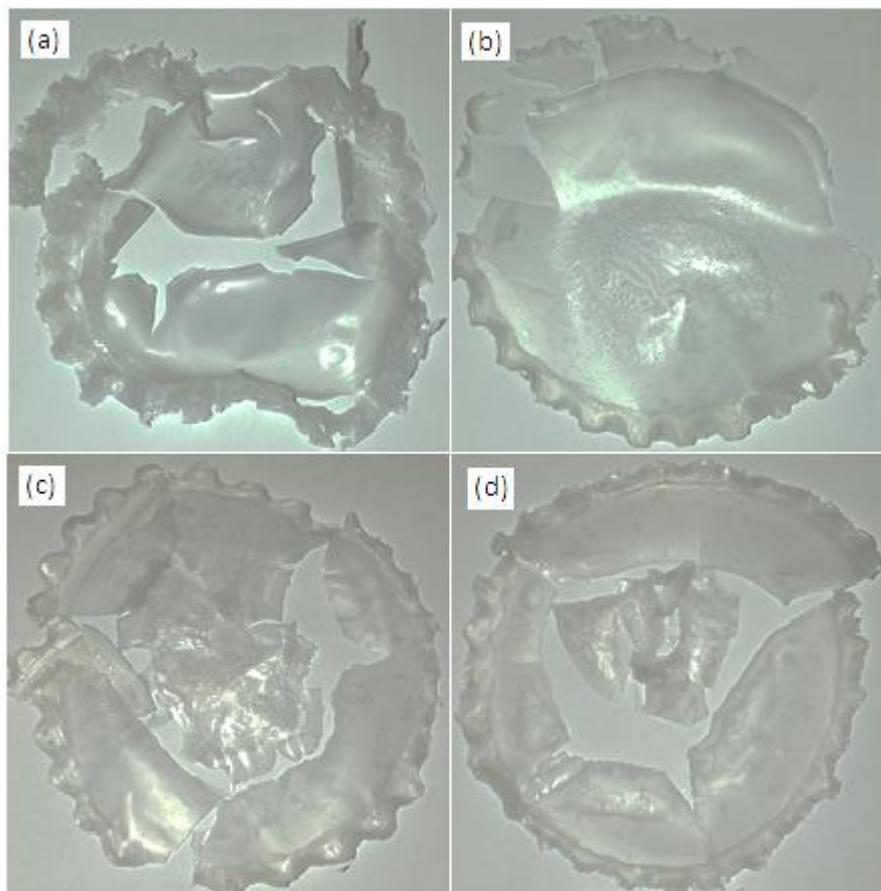


Figura 7: Biofilmes de (a) amido de milho, (b) amido de milho com xilitol, (c) amido de milho com maltitol e (d) e amido de milho com eritritol. **Fonte:** autor.

O biofilme padrão contendo apenas o amido de milho (Figura 7, foto a) apesar de não ter se mantido íntegro, apresentou pouquíssima formação de bolhas e algumas áreas enrugadas. O material, contudo, apresentou certo grau de flexibilidade.

O biofilme de amido de milho com adição de xilitol (Figura 7, foto b) apresentou formação de pequenas bolhas. Além disso, foi possível observar que o biofilme se manteve mais íntegro do que os demais biofilmes de amido de milho. O material possui características semelhantes ao de um polímero flexível.

O biofilme de amido de milho com adição de maltitol (Figura 7, foto c) apresentou formação de bolhas e pouca integridade. O material também apresentou alta fragilidade, não sendo, portanto, uma boa opção para a utilização como embalagem flexível.

O biofilme de amido de milho com adição de eritritol (Figura 7, foto d) não apresentou boa integridade, apresentou formação de bolhas no material, porém mostrou-se flexível e um pouco frágil.

A Figura 8 apresenta os biofilmes obtidos a partir do amido de batata. Diferentemente do amido de milho as soluções para o preparo dos biofilmes de amido de batata apresentaram aumento significativo na viscosidade durante o aquecimento em banho-maria. De modo geral, os materiais obtidos apresentaram maior transparência em relação os biofilmes de amido de milho, além de se terem se apresentado mais íntegros.

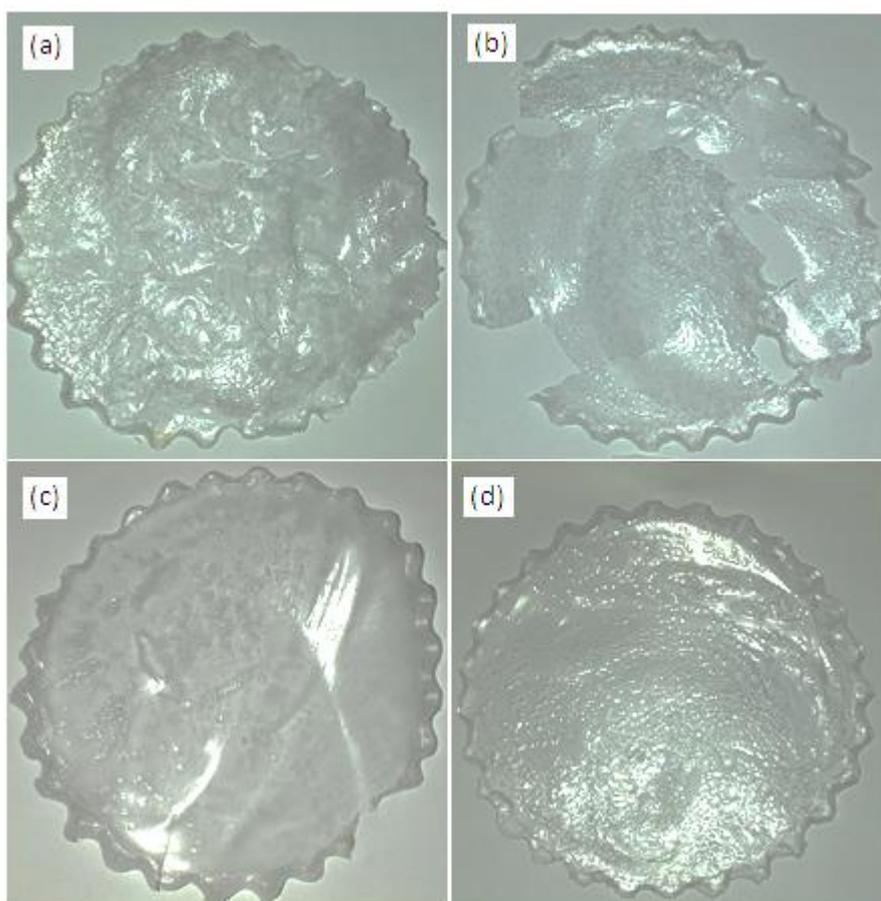


Figura 8: Biofilmes de (a) amido de batata, (b) amido de batata com xilitol, (c) amido de batata com maltitol e (d) amido de batata com eritritol. **Fonte:** autor.

O biofilme obtido apenas de amido de batata (Figura 8, foto a) apresentou flexibilidade. Além disso, foi possível observar no material algumas áreas com

pouca formação de bolhas, enquanto outras apresentaram formação de pequenas bolhas e enrugamento, onde o material se mostrou mais rígido.

O biofilme obtido a partir da mistura do amido de batata com xilitol (Figura 8, foto b) não apresentou boa integridade, entretanto foi observado boa flexibilidade no material. Também houve a formação de pequenas bolhas espalhadas por todo o filme. Além disso o material ficou retorcido após total resfriamento.

O biofilme obtido a partir da mistura do amido de batata com maltitol (Figura 8, foto c) apresentou boa integridade ao ser desenformado, porém, após total resfriamento, tornou-se quebradiço. Entre os biofilmes de amido de batata foi o que apresentou menor formação de bolhas.

O biofilme obtido a partir da mistura do amido de batata com eritritol (Figura 8, foto d) foi o que apresentou melhor integridade e flexibilidade em comparação aos demais biofilmes de amido de batata. Além disso, foram observadas a formação de pequenas bolhas espalhadas por todo o material. Foram observadas ainda a formação de algumas pequenas áreas esbranquiçadas.

A Figura 9 apresenta os biofilmes obtidos a partir de amido de mandioca que também apresentaram aumento significativo na viscosidade das soluções durante aquecimento. Todos os biofilmes apresentaram transparência.

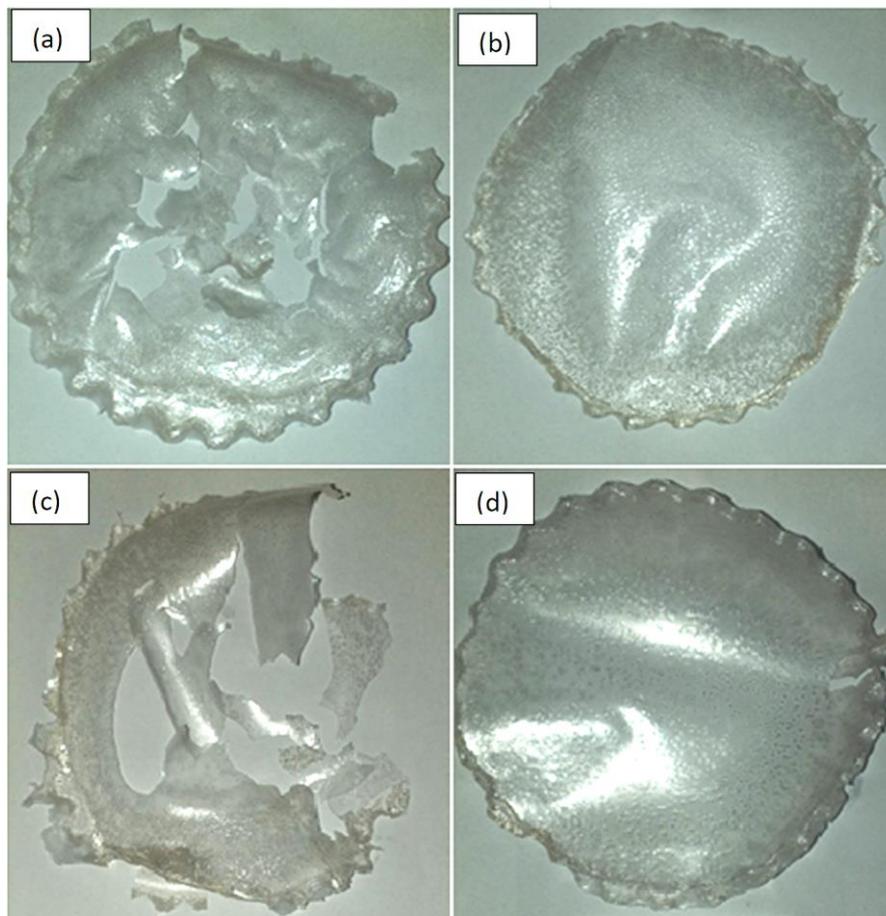


Figura 9: Biofilmes de (a) amido de mandioca, (b) amido de mandioca com xilitol, (c) amido de mandioca com maltitol e (d) amido de mandioca com eritritol. **Fonte:** autor.

O biofilme obtido apenas de amido de mandioca (Figura 9, foto a) apresentou formação de pequenas bolhas espalhadas por todo o material. A área central apresentou pouca integridade, entretanto a região da borda apresentou flexibilidade, porém um pouco frágil.

O biofilme obtido a partir da mistura do amido de mandioca com xilitol (Figura 9, foto b) apresentou formação de pequenas bolhas espalhadas por todo o material. O biofilme apresentou boa integridade e flexibilidade, entretanto, após total resfriamento houve torção na borda do material.

O biofilme obtido a partir da mistura do amido de mandioca com maltitol (Figura 9, foto c) não apresentou boa integridade, houve formação de pequenas bolhas espalhadas por todo o material. Além disso, apresentou torção após total resfriamento e se mostrou bastante quebradiço.

O biofilme obtido a partir da mistura do amido de mandioca com eritritol (Figura 9, foto d) apresentou boa integridade e flexibilidade; também houve a formação de pequenas bolhas espalhadas por todo o material.

Toda embalagem alimentícia tem como principal objetivo proteger e preservar o alimento, dependendo da composição química do alimento é necessário que o material que compõe a embalagem apresente características como barreira a umidade, gases, luz, evite contaminação microbiológica e química, e impeça que o produto acondicionado sofra danos físicos. Sendo assim, é primordial que o material utilizado para a confecção da embalagem apresente boa integridade, o que foi verificado nos biofilmes de amido de batata e de mandioca com adição de eritritol e xilitol. Entretanto, é necessária a realização de análises e o aprimoramento do material para que ele atenda a todas as necessidades exigidas para a utilização como embalagem alimentícia, como por exemplo apresentar baixa taxa de permeabilidade.

Os biofilmes obtidos a partir do amido de milho apresentaram baixa viscosidade da solução durante aquecimento, o que evidencia que o processo de gelificação não ocorreu adequadamente. A ausência de gelificação indica que os cristalitos de amido não foram adequadamente dissolvidos (ou desestruturados) na água, dando origem a filmes menos transparentes, pouco flexíveis e quebradiços.

Os biofilmes com adição de maltitol mostraram-se pouco íntegros, exceto o biofilme de amido de batata. Uma possível explicação é o fato de que a molécula desse poliol apresenta um anel em uma de suas extremidades. Tal configuração molecular dificulta a penetração da molécula do maltitol entre as moléculas do amido, resultando em baixa ação como plastificante. Santana (2010) relatou que os filmes de alginato de cálcio com aplicação de maltitol apresentaram-se transparentes, homogêneos, contínuos e uniformes, porém eram quebradiços e difíceis de retirar do molde, pouco flexíveis e com tendência ao encolhimento [27].

Segundo Callister (2012), quanto maior o peso molecular de um polímero maior é sua resistência a tração e módulo de Young. Por isso, o alto peso molecular do amido pode ser muito favorável para a obtenção de filmes bastante

resistentes. Entretanto, alguns biofilmes apresentaram fragilidade muito acentuada. Em geral, a fragilidade é acentuada por defeitos estruturais, como a presença de precipitados e bolhas por exemplo. Portanto, a presença desses defeitos deve ser minimizada. A flexibilidade de um filme também é função da sua espessura. Portanto, os resultados mostraram que o amido é um material promissor, muito embora ainda seja necessário investigar as condições de processamento deste material, a fim de controlar cuidadosamente a espessura dos filmes e minimizar a presença de defeitos [27].

Outra característica observada nos biofilmes foi a ocorrência de torção durante a secagem. O processo de secagem sempre está associado à retração volumétrica do filme. Em geral, a taxa de evaporação na superfície da peça é maior em relação a remoção de solvente do interior do material. Isso gera tensão residual, que está associada à deformação dos filmes, que ocorreu após o processo de eliminação do solvente. A presença de bolhas nos biofilmes, principalmente nos biofilmes de amido de batata e mandioca, é resultado da agitação que ocorre durante seu preparo. A alta viscosidade apresentada nas soluções desses biofilmes dificulta a permeabilidade das bolhas, fazendo com que elas fiquem aprisionadas no material. A diminuição da viscosidade da solução pode permitir que as bolhas alcancem a superfície do material mais facilmente. Dessa forma a adição do poliol pode ser de extrema importância, tendo em vista que uma de suas funções é a diminuição da viscosidade final da solução durante o preparo do biofilme.

De qualquer forma, é importante frisar que o amido se apresenta com um material promissor para a obtenção de filmes finos. Há, no entanto, desafios no que concerne o processamento deste material, para a sua aplicação em embalagens comerciais.

4.2 Análise da viscosidade, DSC e DRX

A análise da viscosidade foi realizada durante a preparação do biofilme, onde a solução contendo o amido de mandioca e água, ou amido de mandioca com eritritol e água, foram submetidos ao aquecimento sob agitação constante. Os

resultados da análise da viscosidade para o amido de mandioca sem adição de eritritol e com a adição de 15, 40 e 45 % em peso de eritritol são mostrados na Figura 10. Observando os gráficos é possível notar muitas mudanças significativas no comportamento da viscosidade, conforme se adiciona o eritritol. A primeira mudança é na temperatura de início de aumento da viscosidade. Para a solução de amido de mandioca sem adição de eritritol (0% eritritol) a viscosidade começa a aumentar a partir de aproximadamente 72°C; para as soluções contendo 15, 30 e 45 % em peso de eritritol, é possível notar um decréscimo dessa temperatura, sendo elas 70°C, 66°C e 68°C, respectivamente.

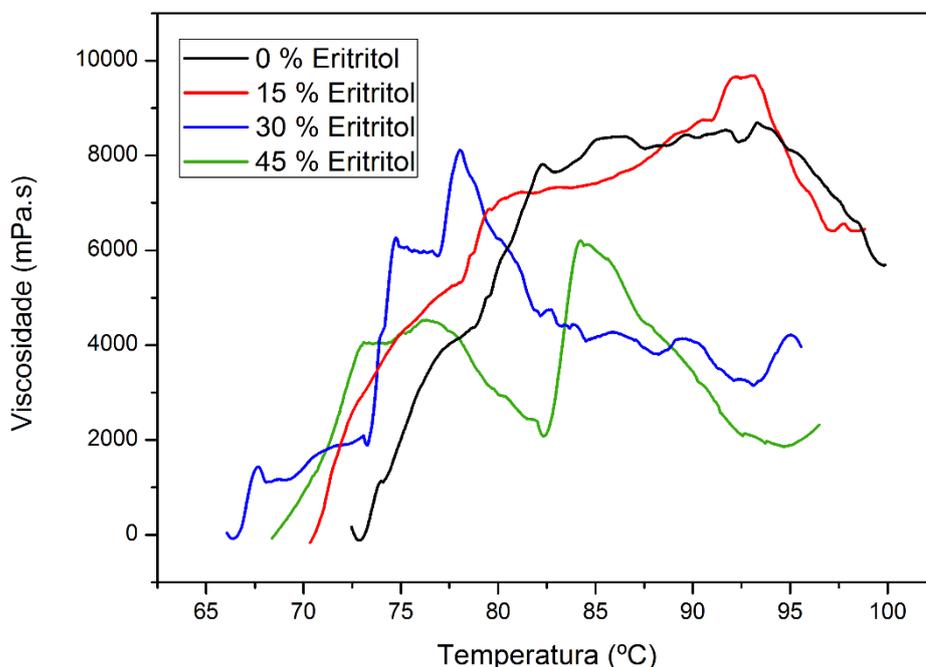


Figura 10: Gráfico de viscosidade das soluções de amido de mandioca sem adição de eritritol (0%), com adição de 15%, 30% e 45% de eritritol. **Fonte:** autor.

Outra mudança significativa é o surgimento de picos mais acentuados nas soluções com adição de eritritol, o que corresponde a mudanças mais bruscas na variação da viscosidade da solução, enquanto a solução de amido de mandioca sem adição de eritritol apresenta-se mais tênue. Além disso, as viscosidades finais das soluções com adição de 30 e 45 % em peso de eritritol apresentaram-se muito mais baixas (aproximadamente 4000 mPa.s e 2000 mPa.s, respectivamente) do que as soluções sem adição de eritritol e com adição

de 15 % em peso de eritritol, que apresentaram viscosidade final de aproximadamente 6000 mPa.s.

Tais mudanças comprovam a atuação do eritritol como agente plastificante. Tal ação consiste na diminuição das forças intermoleculares, resultando numa maior flexibilização da cadeia polimérica, provocando modificações nas condições de viscosidade da solução de amido de mandioca.

Os resultados da análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) são mostrados na Figura 11. A partir dos gráficos é possível notar um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) conforme aumenta a concentração de eritritol adicionado ao biofilme. Tal comportamento contradiz a definição de agente plastificante, que deve resultar em uma redução da T_g . Uma possível explicação para o comportamento observado é a ocorrência de reticulação durante a secagem em estufa do biofilme, porém seriam necessários estudos mais aprofundados para confirmação da ocorrência de reticulação durante a secagem.

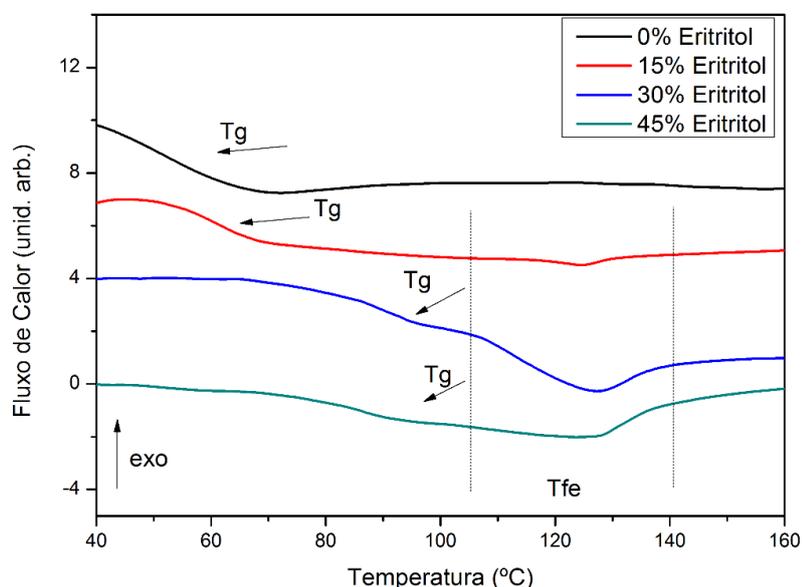


Figura 11: Gráfico de DSC dos biofilmes de amido de mandioca sem adição de eritritol e com adição de 15, 30 e 45 % em peso de eritritol. **Fonte:** autor.

Outra mudança observada nos gráficos de DSC é o surgimento de pequenos picos endotérmicos próximos de 121,5 °C. Os referidos picos somente aparecem

nas amostras produzidas com a adição de eritritol e correspondem à fusão de regiões cristalinas presentes no material. Como essas regiões cristalinas poderiam ser formadas tanto pelos cristalitos de amido como pelo eritritol, foi realizada a análise de Difração de Raio X (DRX) para identificação das fases cristalinas presente o material. A Figura 12 apresenta o gráfico de DRX do biofilme de mandioca com adição de 30 % em peso de eritritol. Os picos observados no difratograma correspondem ao meso-eritritol (JCPDF: 0-033-1665).

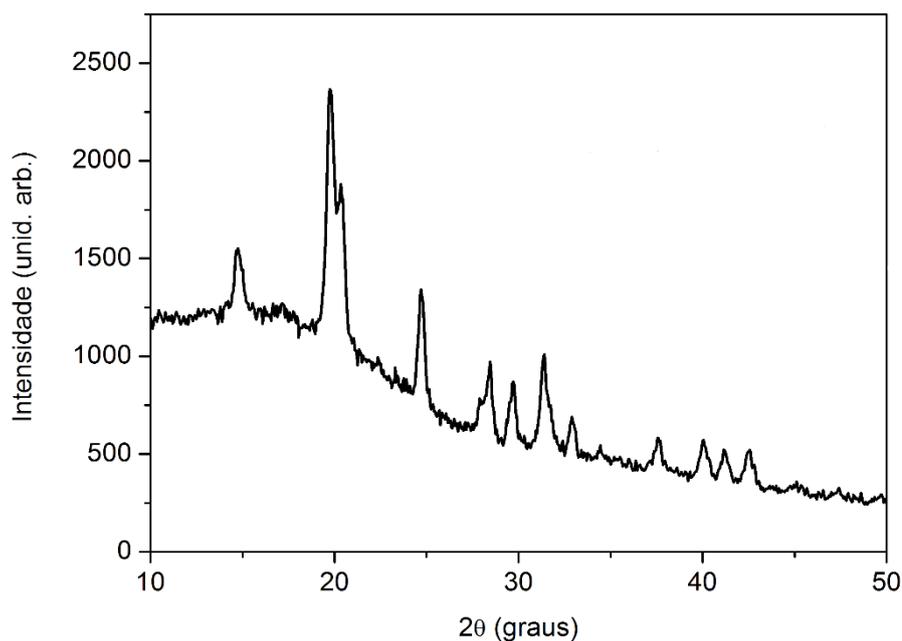


Figura 12: Gráfico de DRX do biofilme de amido de mandioca com adição de 30% de eritritol. **Fonte:** autor.

A formação de cristais de eritritol está relacionada com a saturação da solução que ocorre durante a secagem do biofilme, resultando na precipitação do eritritol. Visualmente, os biofilmes com teor de 30 e 45 % em peso de eritritol apresentaram-se esbranquiçados e frágeis, o que pode ser explicado pela formação de precipitados de eritritol nesses filmes. Por outro lado, o biofilme com adição de 15 % em peso de eritritol apresentou torção muito acentuada durante a secagem, como mostrado na Figura 13, tais resultados podem estar atrelados ao processo utilizado na preparação dos biofilmes, uma vez que o surgimento de torção no biofilme é devido ao processo de secagem não ocorrer de forma

adequada. Estudos futuros devem possibilitar o aprimoramento do processo de secagem, de forma a minimizar os defeitos observados neste trabalho.

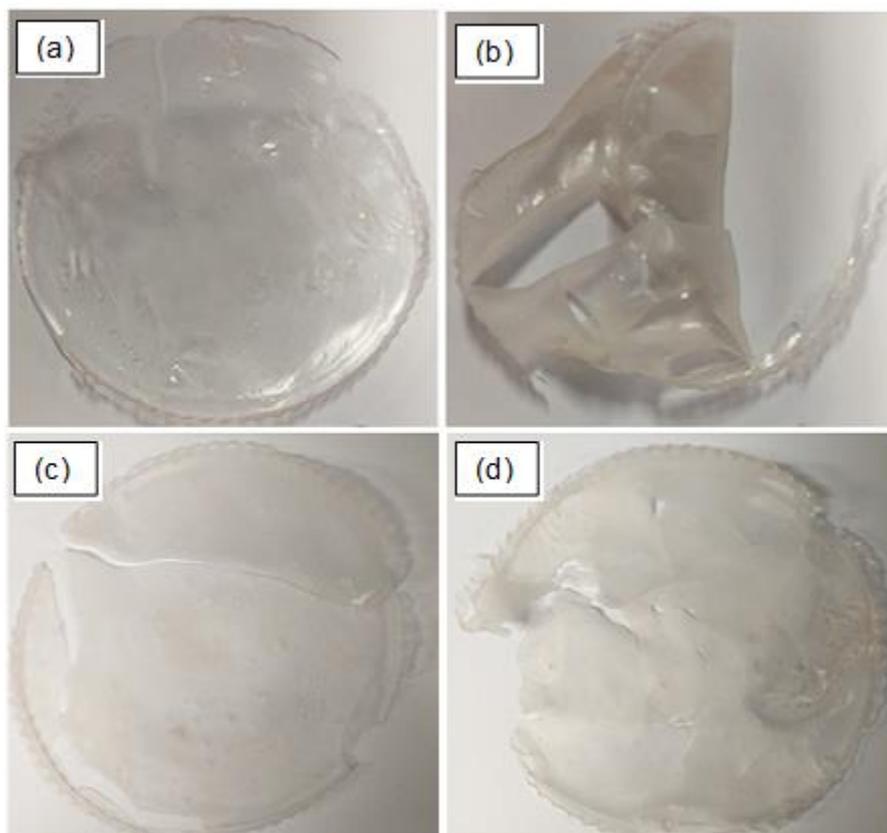


Figura 13: Biofilmes de amido de mandioca (a) sem adição de eritritol, (b) com adição de 15% de eritritol, (c) com adição de 30% de eritritol e (d) com adição de 45 % eritritol. **Fonte:** autor.

5. Conclusão

O emprego de amido proveniente de matéria prima vegetal se mostrou uma boa opção para produção de biopolímeros. No entanto algumas características, como por exemplo, baixa flexibilidade e fragilidade limitam sua aplicabilidade. A adição de pólios como agentes plastificantes pode ser uma solução, principalmente no quesito de processabilidade devido a diminuição da viscosidade que esse agente proporciona.

Os resultados obtidos na primeira etapa deste trabalho indicaram que biofilme de amido de milho não apresentou gelificação adequada mesmo sendo exposto por mais tempo ao aquecimento do que os demais biofilmes. Além disso, a adição de maltitol resultou em biofilmes mais quebradiços, e por isso ambos os materiais foram desconsiderados na segunda etapa dos experimentos.

Outro ponto que precisa ser entendido de forma mais clara é o que ocorre durante a secagem do biofilme, uma vez que a análise de DSC demonstrou aumento da temperatura de transição vítrea, quando o eritritol é adicionado no processo.

Os resultados obtidos neste trabalho, contudo, não são definitivos. Estudos envolvendo o desenvolvimento do processo de produção de biofilmes, com espessura controlada são necessários para as conclusões acerca das propriedades mecânicas dos filmes possam ser mais bem avaliadas. Também seria interessante a avaliação e desenvolvimento de biofilmes com amidos de diferentes origens botânicas, uma vez que há grandes variações no teor de amilose e amilopectina nas diferentes fontes botânicas, o que resulta em biopolímeros com diferentes características.

O presente trabalho indica que estudos envolvendo o desenvolvimento de formulações de biofilmes a base de amido são promissores, e podem futuramente substituir total ou parcialmente as embalagens flexíveis alimentícias que não são biodegradáveis, gerando um impacto positivo no que tange os quesitos de geração de resíduos sólidos. Além disso, outras tecnologias podem vir a ser incorporadas nesse material como, por exemplo, o desenvolvimento de

embalagens inteligentes ou ativas, visando sempre trazer benefícios aos consumidores e ao meio ambiente.

6. Referências Bibliográficas

- [1] GORGULHO, C. F.; VERDE, F, R, V. **Radar tecnológico -Série embalagens**. Coordenação-Geral de Estudos, Projetos e Disseminação de Informação Tecnológica – CEPIT, Divisão de Estudos e Projetos – DIESP, 2018. Disponível em:< http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/informacao/arquivos/n16RadarTecnologico_Embalagem_verso26072018.pdf>. Acesso em: 19 de abril de 2020.
- [2] MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. **Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização**. Semina: Ciência Agrária, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010. Disponível em: < <http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/download/4898/4363>>. Acesso em: 19 de abril de 2020.
- [3] SOUZA, R.; ANDRADE, C. **Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v.10, n.1, p.24-30, 2000. Disponível em: < https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282000000100006>. Acesso em: 27 de setembro de 2020
- [4] BADER, H. G.; GÖRITZ, D. **Investigations on high amylose corn starch films. Part 1: Wide angle X-ray scattering (WAXS)**. Starch/Stärke, Weinheim, v.46, n.6, p.229-232, 1994a.
- [5] GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. **Starch – base coatings: effect on refrigerated strawberry (Fragaria ananassa) quality**. Journal of Food Science and Agriculture, v.76, p.411-420, 1998.
- [6] MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. **Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries (Fragaria ananassa)**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, p.7055-7011, 2003.
- [7] MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. **Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films**. Carbohydrate Polymers, Barking, v.56, p.129-135, 2004.
- [8] SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. **Efeitos plastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca**.

Ciências Agrárias, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, jan./mar.2007. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/2558>>.

Acesso em: 27 de setembro de 2020.

[9] SOEST J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D., WIT, D. & VLIEGENTHART, J.F.G - **Ind. Crop Prod.**, 5, p.11 (1996).

[10] KEETELS, C.J.A.M.; OOSTERGETEL, G.T. & VLIET, T. - **Carbohydr. Polym.**, 30, p.61 (1996).

[11] GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. **Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film.** Journal of Food Science, Chicago, v.58, n.1, p.206-211, 1993.

[12] CHIVRAC, F; POLLET, E; AVÉROUS, L. **Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays.** Materials Science and Engineering R, v.67, p.1-17, 2009. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0927796X09000898?via%3Dihub>>. Acesso em: 02 de outubro de 2020.

[13] DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema.** 5ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2019. p. 101, 106, 563, 565

[14] SOUZA, A. L. F. **Química de carboidratos.** Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2012. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/Rodoxbio/carboidratos-aula>>. Acesso em: 03 de outubro de 2020.

[15] LIU, H.; XIE, F.; YU, I.; CHEN, L.; LI, L. **Thermal processing of starch-based polymers.** Progress in Polymer Science, v.34, p. 1348-1368, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0079670009000653?via%3Dihub>>. Acesso em: 03 de outubro de 2020.

[16] AVÉROUS, L. **Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review.** Journal of macromolecular Science, partc – Polymer reviews, France, v.c44. n. 3, p. 231-274, 2004.

- [17] OLIVEIRA, C. F. P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno.** Tese apresentada à escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-16062016-101007/publico/Camila_Fernanda_de_Paula_Oliveira_PPGEMet_Corrigida_2015.pdf>. Acesso em: 03 de outubro de 2020.
- [18] BOUSMINA, M.; AIT-KADI, A.; FAISANT, J. B. **Determination of shear rate and viscosity from batch.** Journal of Rheology, v. 43, p. 415-433, 1999. Disponível em: <<https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.551044>>. Acesso em: 03 de outubro de 2020.
- [19] YU, L. CHRISTIE, G. **Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches.** Journal of Materials Science, v. 40, n. 1, p. 111-116, 2005. Disponível em: <<https://link-springer-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s10853-005-5694-1>>. Acesso em: 03 de outubro de 2020.
- [20] FORINI, S. H. **Estudo da dispersão e incorporação de argilas esmectitas em plastisol.** Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-11112008-103904/pt-br.php>>. Acesso em: 11 de outubro de 2020.
- [21] ARENAS, A. M. Z. **Filmes biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2012. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-12032013-150645/pt-br.php>>. Acesso em: 11 de outubro de 2020.
- [22] KACZMAREK, H.; OLDAK, D.; MALANOWSKI, P.; CHABERSKA, H. **Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/celulose compositions.** Polymer Degradation and Stability, v. 88, n. 2, p. 189-198. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141391004001533?via%3Dihub>>. Acesso em: 11 de outubro de 2020.

[23] ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. **Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films.** Food Hydrocolloids, v.25, p. 56-60, 2011. Disponível em: < [https://www-sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X10000962?via%3Dihub](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X10000962?via%3Dihub)>. Acesso em 11 de outubro de 2020.

[24] HORN, M. M. **Blendas e filmes de quitosana/amido de milho: estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades.** Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2012. Disponível em: < <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-17042012-165937/pt-br.php>>. Acesso em: 11 de outubro de 2020.

[25] ASARE-ADDO, K.; CONWAY, B. R.; HAJAMOHAIDEEN, M. J.; KAIALLY, W.; NOKHODCHI, A.; LARHRIB, H. **Aqueous and hydro-alcoholic media effects on polyols.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 111, p. 24-29, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776513003111>>. Acesso em: 11 de outubro de 2020.

[26] SANTANA, A. A. **Influência de características físicas e químicas de plastificantes na confecção e no comportamento estrutural e higroscópico de filmes de alginato de cálcio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 2010. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/267104>. Acesso em: 14 de novembro de 2020.

[27] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução.** 8ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2012. p. 494