

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

BRENDA DALL MOLIN

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO
(TPS) ADICIONADO DE NANOCELULOSE PELA TÉCNICA *CASTING FILM*
UTILIZANDO *NATURAL DEEP EUTECTIC SOLVENTS* (NADES)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2022

BRENDA DALL MOLIN

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO
(TPS) ADICIONADO DE NANOCELULOSE PELA TÉCNICA *CASTING FILM*
UTILIZANDO *NATURAL DEEP EUTECTIC SOLVENTS* (NADES)**

**Obtaining and characterization of thermoplastic starch films (TPS) added with
nanocellulose by the casting film technique using natural deep eutectic
solvents (NADES)**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de alimentos da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador(a): Prof(a) Dr(a) Mirela Vanin dos Santos
Lima

CAMPO MOURÃO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

BRENDA DALL MOLIN

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO
(TPS) ADICIONADO DE NANOCELULOSE PELA TÉCNICA *CASTING FILM*
UTILIZANDO *NATURAL DEEP EUTECTIC SOLVENTS* (NADES)**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de alimentos da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 10/junho/2022

Mirela Vanin dos Santos Lima (Orientadora)
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Roberta de Souza Leone
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Angela Maria Gozzo
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CAMPO MOURÃO

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, pois sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio, em especial ao meu pai Roberto e minha mãe Inêz, e também meus irmãos Brayan, Bruno e Brícus e meu cunhado Lucas. Ao Gustavo, por todo companheirismo e dedicação, me incentivando a prosseguir, e contribuindo para meu êxito.

Aos professores que fizeram parte da minha formação sempre contribuindo de alguma maneira para o meu conhecimento, em especial agradeço a minha orientadora Prof.(a) Dr.(a) Mirela Vanin dos Santos Lima, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória, por toda a dedicação e paciência. E a Prof.(a) Dr.(a) Angela Maria Gozzo pelo aprendizado na análise que me ajudou a realizar.

As alunas de mestrado Amarilis e Anielle pela ajuda nas análises realizadas no laboratório Multiusuário (Central Analítica Multiusuário da UTFPR - Campo Mourão - CAMulti - CM). E ao professor responsável pelo laboratório Multiusuário (Central Analítica Multiusuário de Medianeira - CeanMed) da UTFPR Campus Medianeira, por seu tempo e disposição.

Aos meus amigos e colegas que estiveram comigo durante essa jornada, me apoiando e torcendo durante todo o caminho pelo meu sucesso, me dando muito apoio e carinho. Em especial aos meus colegas do laboratório da universidade, pelo auxílio durante o período de realização deste trabalho e por todos os momentos de descontração que tivemos.

Por fim, agradeço as participantes da banca, por me concederem esta oportunidade e pelas sugestões para que este trabalho fosse concluído afim de contribuir para o mundo acadêmico.

RESUMO

Os biopolímeros são uma alternativa aos polímeros produzidos a partir do petróleo na fabricação de embalagens, pois são gerados de fontes renováveis e se degradam mais rapidamente. O amido é considerado bastante promissor para a produção de biofilmes, pois possui baixo custo e está entre os polímeros naturais mais abundantes no mundo. Para o emprego de filmes biodegradáveis em embalagens, se faz necessária adição de plastificantes para evitar a retrogradação do amido, uma alternativa neste caso são os solventes eutéticos profundos naturais (NADES), pois são agentes promissores para a modificação de materiais. Para melhorar as propriedades mecânicas e de barreiras dos filmes, nanopartículas de celulose vêm sendo incorporadas aos filmes. Assim, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar NADES utilizando ácido cítrico e sacarose, para então preparar filme de amido de mandioca pela técnica *casting*, adicionado de nanocelulose, e analisar suas características. Para tanto, os NADES foram obtidos por aquecimento e agitação, contendo 15 e 20% (m/m) de água e porcentagens iguais de ácido cítrico e sacarose. Os solventes foram caracterizados por TGA, DSC, FTIR e análise de viscosidade. Os filmes foram preparados pelo método *casting*, o amido de mandioca e a nanocelulose foram homogeneizados em água sob agitação por 1 hora, aquecido sob agitação até a temperatura de gelatinização do amido, mantido por 10 minutos e após resfriamento do sistema para 60° C o NADES e o glicerol foram adicionados em diferentes proporções, o gel obtido foi vertido em formas de silicone e foram secos em estufa com circulação de ar à 50° C por 48 horas. Os filmes foram caracterizados por espessura, gramatura, umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água e MEV. O NADES foi sintetizado com sucesso e confirmado a partir da análise de TGA. A análise de viscosidade auxiliou na escolha do solvente a ser empregado como plastificante. A técnica *casting* para obtenção dos filmes de amido contendo nanofibras de celulose e NADES como plastificante se mostrou apropriada, os filmes obtidos apresentaram melhores resultados de umidade quando comparados ao filme contendo apenas glicerol. O acréscimo de NADES e nanocelulose também resultou em filmes mecanicamente mais resistente.

Palavras-chave: solvente eutético profundo natural; nanofibra de celulose; amido de mandioca; embalagem.

ABSTRACT

Biopolymers are an alternative to polymers produced from petroleum in the packaging manufacture because they are generated from renewable sources and degrade faster. Starch has been considered very promising for the biofilms production since it presents a low cost and is among the most abundant natural polymers in the world. However, to use of biodegradable films in packaging, it is necessary to add plasticizers to avoid starch retrogradation, so an option, in this case, are natural deep eutectic solvents (NADES), whereas these solvents have showed potential as agents for material modification. And to improve the mechanical and barrier films properties, cellulose nanoparticles have been incorporated into the films. Thus, the aim of this work was to synthesize and characterize NADES using citric acid and sucrose, so the best one was used to prepare cassava starch film by the casting technique, and added with nanocellulose, after that its characteristics were analyzed. Therefore, NADES were obtained by heating and stirring, containing 15 and 20% (w/w) of water, and same amount of citric acid and sucrose. Solvents were characterized by TGA, DSC, FTIR and viscosity analysis. The films were prepared by the casting method, so the cassava starch, nanocellulose and water were stirred for homogenization for 1 hour, after this the system was heated and agitated until the starch gelatinization temperature, and maintained for 10 minutes, so after cooling the system to 60° C, the NADES and glycerol were added in different proportions. The gel obtained was poured into silicone molds and dried in an oven with air circulation at 50° C for 48 hours. The films obtained were characterized by thickness, grammage, moisture, solubility, water vapor permeability and SEM. NADES solvents were successfully synthesized and confirmed from TGA analysis. The viscosity analysis assisted to select the solvent to be used as plasticizer. The casting technique for obtaining starch films containing cellulose nanofibers and NADES as plasticizer demonstrated appropriated. The films obtained showed better moisture results when compared to the film containing just glycerol as plasticizer. The NADES and nanocellulose addition also provided films mechanically more resistant.

Keywords: natural deep eutectic solvent; cellulose nanofiber; cassava starch; packaging.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ligações α (1-4) da molécula de amilose.....	13
Figura 2 - Ligações α (1-4) e α (1-6) da molécula de amilopectina.....	13
Figura 3 - Diagrama de fases de uma mistura eutética.....	15
Figura 4 - Ilustração de uma célula contendo cloreto de cálcio e seladas com recorte de filme.....	21
Figura 5 - Foto das células contendo cloreto de cálcio e seladas com recortes dos filmes.....	21
Figura 6 - Termogramas (TGA) dos NADES (solvente 15 e solvente 20).....	24
Figura 7 - Termograma (DSC) dos NADES (solvente 15 e solvente 20)	24
Figura 8 - Espectros de infravermelho dos NADES (solvente 15 e solvente 20)	25
Figura 9 - Espectro de infravermelho da sacarose pura.....	25
Figura 10 - Relação tensão de Cisalhamento x Taxa de deformação para o solvente 15.....	26
Figura 11 - Relação tensão de Cisalhamento x Taxa de deformação para o solvente 15.....	27
Figura 12 - Fotos dos filmes de amido: F25 (25%NADES/75%GL), F50 (50%NADES/50%GL), F75 (75%NADES/25%GL), GL (100%GL).	27
Figura 13 - Micrografia dos filmes de amido F25 – Filme com 25% de NADES, F50 – Filme com 50% de NADES, F75 – Filme com 75% de NADES e GL – Filme sem NADES.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos NADES	17
Tabela 2 - Composição dos filmes em relação aos plastificantes	19
Tabela 3 - Resultados das análises de gramatura e espessura dos filmes	28
Tabela 4 – Resultados das análises de umidade, solubilidade e permeabilidade a vapor d'água	29
Tabela 5 - Resultados de resistência máxima de tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos filmes.....	30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo geral.....	12
2.2	Objetivos específicos.....	12
3	REVISÃO DE LITERATURA	13
3.1	Amido de mandioca	13
3.2	Filmes de amido	14
3.3	NADES.....	15
3.4	Nanocelulose	16
4	METODOLOGIA	17
4.1	Materiais.....	17
4.2	Métodos.....	17
4.2.1	Preparação dos NADES.....	17
4.2.2	Caracterização dos NADES	17
4.2.2.1	<u>Análise Termogravimétrica (TGA).....</u>	<u>17</u>
4.2.2.2	<u>Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)</u>	<u>18</u>
4.2.2.3	<u>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)...</u>	<u>18</u>
4.2.2.4	<u>Análise de viscosidade</u>	<u>18</u>
4.2.3	Preparação dos filmes de amido de mandioca com e sem nanocelulose	18
4.2.4	Caracterização dos filmes	19
4.2.4.1	<u>Espessura</u>	<u>19</u>
4.2.4.2	<u>Gramatura</u>	<u>19</u>
4.2.4.3	<u>Umidade</u>	<u>20</u>
4.2.4.4	<u>Solubilidade.....</u>	<u>20</u>
4.2.4.5	<u>Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)</u>	<u>20</u>
4.2.4.6	<u>Tração</u>	<u>22</u>
4.2.4.7	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	<u>22</u>
4.2.4.8	<u>Análises estatísticas</u>	<u>23</u>
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
5.1	Caracterização dos NADES	23
5.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	23
5.1.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	24

5.1.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)...	25
5.1.4	Viscosidade	26
5.2	Caracterização dos filmes	27
5.2.1	Gramatura e Espessura	28
5.2.2	Umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água (PVA).....	28
5.2.3	Propriedades mecânicas	30
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
6	CONCLUSÃO	32
	REFERÊNCIAS.....	33

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, com o auxílio da tecnologia, têm-se aumentado gradativamente a produção e conseqüentemente o consumo de produtos industrializados. Considerando que os alimentos muitas vezes necessitam de embalagens primárias, secundárias e terciárias, a geração de resíduos sólidos, e por conseqüência o impacto ambiental, se elevaram (LANDIM *et al.*, 2016).

Os plásticos são polímeros produzidos a partir do petróleo, matéria-prima bastante explorada no mundo, são materiais baratos, duráveis e versáteis, o que facilita o desenvolvimento de produtos e beneficia a sociedade em diversas maneiras (OLIVEIRA, 2012).

A elevada produção e utilização de plásticos, gera um grande volume de descarte, o qual usualmente é desorganizado, por falta de sistemas eficientes de coletas de lixo, bem como da conscientização da população e setores produtivos sobre os impactos ambientais (LANDIM *et al.*, 2016).

Como alternativa, a obtenção de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes para a utilização em embalagens, apresenta capacidade de aplicação, graças à sua viabilidade técnica e econômica (BRITO *et al.*, 2011).

Biopolímeros são polímeros ou copolímeros gerados através de matérias-primas de fontes renováveis como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outros. São consideradas fontes renováveis aquelas que possuem ciclo de vida menor do que o de fontes fósseis como o petróleo (BRITO *et al.*, 2011). Tais plásticos com estruturas baseadas em polímeros naturais, se degradam mais rapidamente quando alocadas em ambientes biologicamente ativos (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

O amido é considerado bastante promissor para a produção de biopolímeros e é constituído de moléculas de glicose lineares (amilose) e ramificadas (amilopectina). Está entre os polímeros naturais mais abundantes no mundo, ficando atrás apenas da celulose (ROCHA *et al.*, 2014).

Para ser possível o emprego de filmes biodegradáveis nas embalagens de alimentos, estes devem aumentar a vida-de-prateleira do produto e obedecer aos critérios de segurança: propriedades de barreira, propriedades ópticas (transparência), propriedades mecânicas, resistência a fenômenos químicos e à temperatura (NASCIMENTO *et al.*, 2019). Neste caso, o grande desafio para o

desenvolvimento de embalagens a partir do amido termoplástico ainda é evitar a retrogradação, ou recristalização, do mesmo após seu processamento. A retrogradação representa mudanças estruturais causadas pela diminuição da concentração de água e manutenção de pequenas cadeias da amilopectina que permaneceram envoltas em uma espécie de “bola de gel” (JIANG *et al.*, 2019; MAIA, 2020). Segundo Seligra e colaboradores (2015), o processo de retrogradação ocorre em duas etapas diferentes. A primeira e mais rápida é devido à retrogradação da amilose, enquanto a segunda e mais lenta é devido à formação de uma estrutura ordenada de amilopectina. Portanto, a retrogradação do amido, provoca alterações na sua cristalinidade e conseqüentemente no desempenho do material obtido. (FARHAT; BLANSHARD; MITCHELL, 2000). Portanto, uma alternativa é o emprego de solventes eutéticos profundos (DES) na obtenção de amido termoplástico, visto que, tais solventes são agentes promissores para a modificação de materiais, como os polímeros naturais, em virtude das interações que são capazes de estabelecer com essas matrizes (MAIA, 2020).

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de barreiras dos filmes a base de amido e viabilizar sua comercialização, diversos estudos incorporaram nanopartículas obtidas da celulose de fibras naturais, chamadas de nanocelulose ou nanocristais de celulose (MACHADO *et al.*, 2012).

Neste contexto, torna-se interessante a produção de um solvente eutético capaz de inibir ou minimizar a retrogradação do amido nos filmes plásticos produzidos com o emprego de nanopartículas de celulose.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obtenção de filme de amido de mandioca termoplástico, adicionado de nanofibras de celulose, utilizando solvente eutético profundo natural, e caracterização do material obtido de acordo com suas propriedades mecânicas e microscópicas, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água e umidade, com o intuito de utilização em embalagens de alimentos.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o solvente eutético profundo natural (NADES);
- Verificar se houve a formação de ligações ou interações químicas adequadas para ser denominado NADES, por meio de espectroscopia no infravermelho, microscopia, calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica;
- Produzir filmes de amido termoplástico adicionado ou não de nanocelulose pela técnica *casting*, utilizando o NADES e/ou glicerol como agente plastificante;
- Caracterizar o filme de amido de acordo com suas propriedades mecânicas e microscópicas, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água e umidade;
- Analisar os resultados e comparar as propriedades dos filmes de amido preparados com NADES com àquele obtido com glicerol.

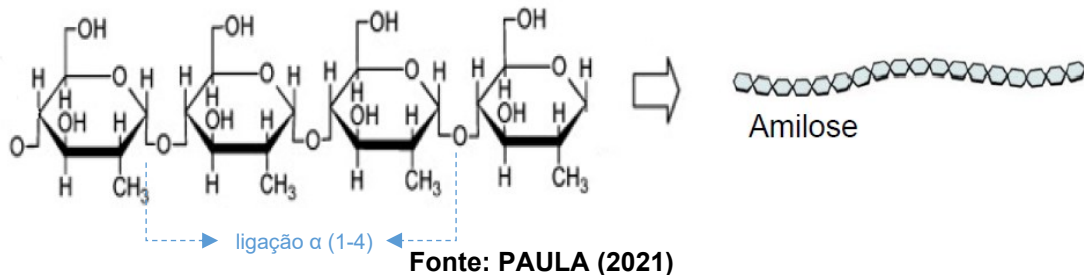
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Amido de mandioca

O Brasil é o segundo produtor mundial de mandioca e a relevância econômica dessa cultura vem crescendo devido aos processos que agregam valor ao seu beneficiamento, como por exemplo, sua utilização na obtenção de produtos biodegradáveis (ROCHA *et al.*, 2014). É uma das principais culturas alimentares nos países tropicais tanto nutritivamente como economicamente pela extração do amido, do qual é composta majoritariamente (MOREIRA *et al.*, 2013).

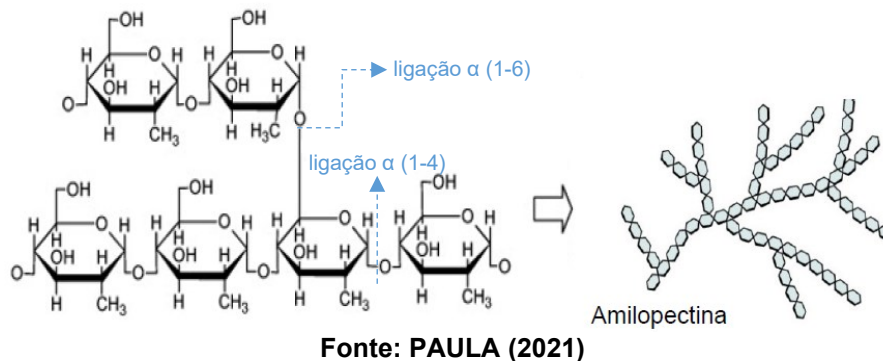
O amido é um polissacarídeo, composto pelos polímeros amilose e amilopectina. Sendo que a amilose, exemplificada na Figura 1, é uma molécula linear formada por D-glicose unidas por ligações glicosídicas α (1-4) (COUTINHO, 2007).

Figura 1 - Ligações α (1-4) da molécula de amilose



Já a amilopectina, é altamente ramificada, composta por várias cadeias D-glicose ligadas em α (1-4), e com 5 a 6% de ligações α (1-6) nos pontos de ramificação (MOREIRA *et al.*, 2013). Como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Ligações α (1-4) e α (1-6) da molécula de amilopectina



Os teores de amilose e amilopectina da mandioca variam devido a vários fatores como os diferentes genótipos, idade, solo, condições climáticas e as condições de armazenamento (COUTINHO, 2007). Segundo Buléon *et al.* (1998), a amilose e a amilopectina se apresentam em proporções relativamente constantes de 20:80, respectivamente.

As moléculas de amilose do amido são responsáveis pelas propriedades formadoras de filmes, pois sua estrutura linear possui um comportamento mais parecido com àqueles apresentados pelos polímeros sintéticos convencionais. Já a amilopectina apresenta um peso molecular muito superior ao dos polímeros sintéticos convencionais, devido á isto, há uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas, resultando em uma viscosidade muito alta (MAIA, 2020).

3.2 Filmes de amido

Várias vantagens podem ser citadas sobre o amido quanto à motivação para utilizá-lo como matéria-prima na produção de filmes, como seu baixo custo e o fato de ser abundante e renovável. Deve-se levar em conta também que pode ser processado por técnicas comuns de processamento de polímeros como: extrusão, injeção, sopro e termoformagem (CAMPAGNER *et al.*, 2014)

A técnica de *casting* é amplamente utilizada para a produção de filmes de amido termoplástico (TPS), em que se realiza a dispersão, solubilização e então a gelatinização do amido em água, formando assim a solução filmogênica. O processo de gelatinização é responsável pela conversão do amido em polímero termoplástico, resume-se a desestruturação da fase cristalina dentro do grânulo do amido, a qual pode ocorrer sob temperatura, com alta ou baixa tensão de cisalhamento (MORAES, 2019; MOTA *et al.*, 2013).

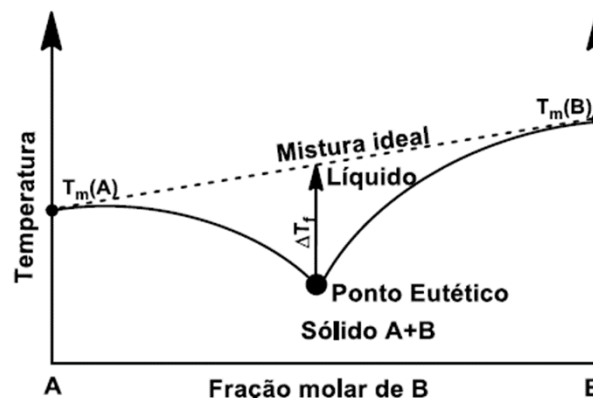
Segundo Brito *et al.* (2011), os biopolímeros fabricados utilizando amido apresentam potencial de substituição do polipropileno, poliestireno cristal e polietilenos de baixa e alta densidade, mas para isso, o amido deve ser modificado ou misturado a outros polímeros para aprimorar suas propriedades e diminuir sua sensibilidade a água. Por serem também pouco flexíveis e quebradiços, é necessária à adição de plastificante à matriz polimérica visando melhorar suas características de flexibilidade. Sendo os plastificantes responsáveis por reduzir interações entre as moléculas adjacentes, melhorando assim a flexibilidade do filme (ROCHA *et al.*, 2014).

Uma opção de plastificante para o amido termoplástico é o glicerol, este contribui na formação de estruturas vítreas, em virtude da sua baixa massa molar que facilita a mobilidade das macromoléculas (MOTA *et al.*, 2013).

3.3 NADES

Os solventes eutéticos profundos naturais (NADES) são obtidos através de compostos naturais presentes em plantas e células vivas, essencialmente ácidos orgânicos, aminoácido e açúcares. Geralmente são constituídos por um doador de ligações de hidrogênio e um receptor de ligações de hidrogênio, os quais possuem separadamente ponto de fusão mais alto do que quando estão misturados. Esse fenômeno dá origem ao chamado ponto eutético do solvente (SAVI L, 2019). A Figura 3 mostra o diagrama de fases de uma mistura eutética contendo dois componentes, pode-se notar a diferença de temperatura (ΔT_f) entre os pontos de fusão teóricos e da mistura real, assim como o ponto eutético (MAIA, 2020).

Figura 3 - Diagrama de fases de uma mistura eutética



T_m – Ponto de fusão e ΔT_f – Diferença de temperatura entre os pontos de fusão teóricos e da mistura real.

Fonte: MAIA (2020).

Sua formação se dá devido à ligação de hidrogênio dos precursores, juntamente com interações intermoleculares envolvendo Van der Waals e forças eletrostáticas. Possuem como vantagens biodegradação, baixa toxicidade, sustentabilidade e uma síntese mais simples quando comparada a outros solventes (SANTANA *et al.*, 2019).

Segundo Savi (2019), os NADES podem ser obtidos a partir da síntese de dois ou mais componentes, após a mistura dos componentes nas composições ideais,

devem ser levados a agitação constante em banho termostático até a formação de uma substância homogênea. Os principais métodos descritos na literatura para síntese de NADES são baseados em agitação e aquecimento, liofilização, evaporação e síntese assistida por micro-ondas (SANTANA *et al.*, 2019).

3.4 Nanocelulose

A literatura atribui diferentes nomes para os diferentes tipos de nanocelulose, de acordo com sua composição cristalina ou amorfa e seu aspecto, sendo eles: celulose nanofibrilada, celulose nanocristalina e celulose bacteriana ou microbiana (LAVORATTI, 2015). Portanto, este é um termo genérico que se refere a um conjunto de materiais à base de celulose em escala nanométrica. As nanofibrilas de celulose caracterizam-se pelo perfil longo e flexível, e os nanocristais de celulose, pelo formato de agulhas e elevada cristalinidade (MILANEZ *et al.*, 2014).

A nanocelulose pode ser obtida através de processos que promovam o rompimento das cadeias e remoção dos demais componentes presentes nas fibras, como mercerização, branqueamento e hidrólise ácida (BEGNINI *et al.*, 2019). É um nanomaterial que se sobressai devido suas propriedades e comportamentos potencialmente superiores às das fibras convencionais de celulose, e por ser obtida de fontes renováveis, também é considerada sustentável (MILANEZ *et al.*, 2014).

Se destacam em relação à outras fibras naturais ou sintéticas devido suas elevadas propriedades mecânicas (módulo elástico entre 120 e 140 GPa). Além de indicarem boas propriedades mesomórficas (crystal líquido), de suspensões de nanocristais de celulose e outras propriedades atraentes, como biocompatibilidade e biodegradabilidade, barreira para gás, absorção de água, propriedades reológicas e propriedades óticas (BENINI, 2015; MILANEZ *et al.*, 2014).

De acordo com Machado *et al.* (2014) filmes reforçados com nanocelulose sofrem alterações significativas em suas propriedades, ocorre o aumento da tração máxima, e diminuição da solubilidade e atividade de água. A grande disponibilidade no Brasil de fontes de fibras vegetais ricas em celulose e seu baixo custo justificam sua utilização. Um bom processo de dispersão e a incorporação na proporção correta de nanocelulose na matriz polimérica é vantajosa para aumentar a área de contato e formar mais interações de ligação de hidrogênio entre eles, o que acarreta melhores resultados nas propriedades mecânicas de termoplásticos (ALMEIDA, 2020).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

O amido de mandioca (Amafil) foi adquirido no mercado local de Campo Mourão e foi utilizado como a base do amido termoplástico. O glicerol (Alphatec) empregado como plastificante para o controle, foi disponibilizado pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – CM, assim como os reagentes que foram utilizados para a produção do NADES, o ácido cítrico (Alphatec) e a sacarose (Alphatec). A nanofibra de celulose (*University of Maine*), possui largura nominal de 50 nm, e foi adicionada como estrutura de reforço para aumentar a resistência mecânica do material.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação dos NADES

Foram preparados dois NADES com diferentes porcentagens de água, conforme a Tabela 1. O solvente 15, foi preparado em banho maria com agitação branda à 65 °C por 4 horas, e o solvente 20, foi preparado em incubadora com agitação orbital (TE-4200/Tecnal) de 180 rpm à 55 °C, pelo período de 3 horas.

Tabela 1 - Composição dos NADES

NADES	Porcentagem de água (m/m)	Porcentagem de ácido cítrico (m/m)	Porcentagem de sacarose (m/m)
Solvente 15	15 %	42,5 %	42,5 %
Solvente 20	20 %	40 %	40 %

Fonte: Autoria própria (2022).

4.2.2 Caracterização dos NADES

4.2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise foi realizada através de um Analisador Termogravimétrico (STA 6000/Perkin Elmer), no laboratório Multiusuário (Central Analítica Multiusuário de Medianeira - CeanMed) da UTFPR Campus Medianeira. Para tanto, 15 mg das

amostras foram inseridas em porta-amostra de alumínio e seladas, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min de 25 °C a 500 °C e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

4.2.2.2 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A análise foi realizada utilizando Analisador Termogravimétrico (STA 6000/*Perkin Elmer*), no laboratório Multiusuário (Central Analítica Multiusuário de Medianeira - CeanMed) da UTFPR Campus Medianeira. Então, inicialmente pesou-se aproximadamente 15 mg de cada amostra em cadinhos de alumínio e então estes foram lacrados. O teste foi empregado utilizando uma faixa de temperatura de 25 °C a 500 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de nitrogênio de 50 mL/s.

4.2.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foi obtido o espectro infravermelho utilizando o espectrofotômetro Infravermelho de Fourier (*Shimadzu IRAffinity-1*) do laboratório Multiusuário (Central Analítica Multiusuário da UTFPR - Campo Mourão - CAMulti - CM) da UTFPR campus Campo Mourão. Inicialmente, macerou-se o KBr com pequena quantidade da amostra, em seguida foi produzida a pastilha para então ser alocada no porta-amostra e ser inserida no equipamento para a análise.

4.2.2.4 Análise de viscosidade

O comportamento reológico do NADES foi obtido utilizando um reômetro *Brookfield* de cilindro concêntrico (DV - III ULTRA), utilizando um pequeno adaptador de amostra. O *spindle* utilizado para as duas amostras foi o SC4–25 (*Brookfield Engineering Laboratories*, MA, EUA) e as viscosidades foram medidas em temperatura ambiente.

4.2.3 Preparação dos filmes de amido de mandioca com e sem nanocelulose

O solvente 20 foi escolhido para a produção dos filmes pelo seu preparo ser mais rápido e simples quando comparado ao solvente 15. Inicialmente o amido de mandioca (3,3 %) (m/v), a nanocelulose (0,1 %) (m/v) e a água destilada (180 mL)

foram adicionados à um béquer e então homogeneizados sob agitação por 1 hora, então a mistura foi aquecida para a gelatinização do amido, mantendo agitação e aquecendo até aproximadamente 85 °C, a temperatura foi mantida por 10 minutos e então a solução geleificada foi resfriada até 60 °C e foram adicionados o solvente 20 e o glicerol em diferentes proporções (totalizando 2,3 %) (m/v), conforme Tabela 2, mantendo agitação por 10 minutos. Finalmente a solução filmogênica foi levada a banho de ultrassom (Elmasonic P/ELMA) por 10 minutos e então vertida em formas de silicone, que foram secas em estufa com circulação de ar (Cinlab) a 50 °C por aproximadamente 48 horas. Foi preparada também uma solução de amido em água empregando apenas glicerol como plastificante, seguindo o mesmo procedimento apresentado acima.

Tabela 2 - Composição dos filmes em relação aos plastificantes

Filme de amido	Composição NADES/glicerol (m/m)
F25	25/75 %
F50	50/50 %
F75	75/25 %
GL	0/100 %

Fonte: Autoria própria (2022).

4.2.4 Caracterização dos filmes

4.2.4.1 Espessura

Dos filmes produzidos, foram cortadas 8 amostras em tamanhos de 5x1 cm, e mediu-se a espessura de 3 pontos aleatórios com a utilização de um micrometro digital da marca Pantec. Foi calculada a média de espessura de cada amostra, para se obter melhor resultado (BEHRENCHEM, 2014).

4.2.4.2 Gramatura

A análise de gramatura foi realizada em triplicada, através da metodologia proposta por Sarantópoulos *et al.* (2002). Um recorte com área de 2 cm² do filme foi pesado em uma balança analítica (Bioscale), para determinação de massa. Assim, a gramatura (g.cm⁻²) foi calculada através da Equação 1.

$$G = \frac{P}{A} \quad (1)$$

Sendo: G = gramatura ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$); P = massa do filme (g); A = área do filme (cm^2).

4.2.4.3 Umidade

O teste de umidade foi realizado como detalhado por Maia (2020), os filmes foram recortados em pequenos pedaços de aproximadamente 2x2 cm e então alocados em dessecador por 24 horas, foram pesados (w_0) em balança analítica (Bioscale) e alocados em estufa de secagem (SL-100/Solab) a 105 °C por 24 horas e pesados novamente (w_1), os valores foram utilizados para calcular o teor de umidade (MC) pela Equação (2).

$$MC = \frac{(w_0 - w_1)}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

4.2.4.4 Solubilidade

Assim como descrito por Maia (2020), os recortes dos filmes secos utilizados para a análise de umidade, foram adicionados em Erlenmeyers, juntamente com 50 mL de água destilada. A mistura foi agitada em incubadora com agitação orbital (TE-4200/Tecnal) por 24 horas em temperatura ambiente e então filtrada. Após, os recortes filtrados foram colocados em estufa a 105 °C pelo período de 24 horas e a massa obtida (w_2) em balança analítica (Bioscale) foi então utilizada para quantificar o grau de solubilidade em água (S) pela Equação (3), juntamente com os valores iniciais.

$$S = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1} \times 100 \quad (3)$$

4.2.4.5 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

O teste de permeabilidade ao vapor d'água foi realizado adaptado do estabelecido por Mohan *et al.* (2018), em que recortes dos filmes foram utilizados para selar um buraco no topo de células contendo aproximadamente 1/3 do volume da célula de cloreto de cálcio anidro previamente seco, conforme Figura 4, e estas foram pesadas e colocadas em um dessecador à 25 °C com UR de 55 % \pm 2 %, obtida por solução saturada de cloreto de sódio e controlada utilizando termo-higrômetro digital (HT-750/Instrutherm), durante 7 dias. Durante este período foram realizadas

pesagens diárias das células, apresentadas na Figura 5. A permeabilidade ao vapor de água (WVP) foi calculada através da Equação (4).

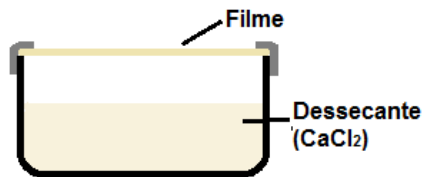
$$WVP = \frac{\Delta m \cdot l}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad (4)$$

Em que, ' $\Delta m/\Delta t$ ' corresponde ao ganho de massa de umidade por unidade de tempo (g/s), ' A ' é referente a área do filme que ficará exposta à transferência de umidade (m²), ' l ' a espessura do filme (μm) e ' Δp ' é a diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados do filme (Pa), descrito pela Equação (5).

$$\Delta p = \frac{\Delta RH}{100} \cdot p_{vap.sat.} \quad (5)$$

Para estimar a inclinação do gráfico (g/s) foi utilizada uma regressão linear. A ' $P_{vap sat}$ ' (pressão de vapor saturado da água pura) é igual a 3160 Pa à 25 °C e ' RH ' é o gradiente de umidade relativa entre a célula e os arredores (MOHAN *et al.* 2018).

Figura 4 - Ilustração de uma célula contendo cloreto de cálcio e seladas com recorte de filme



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 5 - Foto das células contendo cloreto de cálcio e seladas com recortes dos filmes



Fonte: Autoria própria (2022).

4.2.4.6 Tração

Os testes de tração foram executados em quintuplicata de acordo com a metodologia American Society for Testing and Material (ASTM D-882-00, 2001), utilizando o equipamento texturomêtro (Stable Micro Systems TA.XT Express) do laboratório Multiusuário (Central Analítica Multiusuário da UTFPR – Campo Mourão - CAMulti-CM) da UTFPR campus Campo Mourão. Os corpos de prova foram recortados em pedaços de aproximadamente 5x1 cm.

Anteriormente aos testes todas as amostras foram acondicionadas em dessecador com UR de 57 %, obtida por solução saturada de Nitrato de Magnésio, por 48h. Foram utilizados *probes* tipo garras (A/TG), ajustados para uma distância inicial de 15 mm e a velocidade de tração de 1 mm/s. Foram determinados Módulo de Young (MPa), resistência máxima de tração (MPa) e alongamento na ruptura (%), através das Equações 6, 7 e 8, respectivamente:

Módulo de Young:

$$MY = \frac{RT}{\varepsilon} \quad (6)$$

Resistência máxima de tração:

$$RT = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_s} \quad (7)$$

Alongamento na ruptura:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (8)$$

Sendo: RT = resistência à tração; $F_{m\acute{a}x}$ = força máxima na ruptura; A_s = área da seção transversal do corpo de prova; ε = elongação; ΔL = variação no comprimento do corpo de prova; L_0 = comprimento inicial do corpo de prova; MY = módulo de Young.

4.2.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise foi realizada utilizando o Microscópio eletrônico de varredura (EVO MA 15/ Zeiss), do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-CT. As amostras foram alocadas em suporte para análise, seguindo para metalização em ouro para melhor identificação das estruturas pelo feixe de elétrons.

4.2.4.8 Análises estatísticas

Os valores resultantes foram analisados quanto a variância (ANOVA) a 95% de significância e as análises com diferença significativa entre os tratamentos foram diferenciados pelo teste de Tukey. O programa Excel foi utilizado para esta análise.

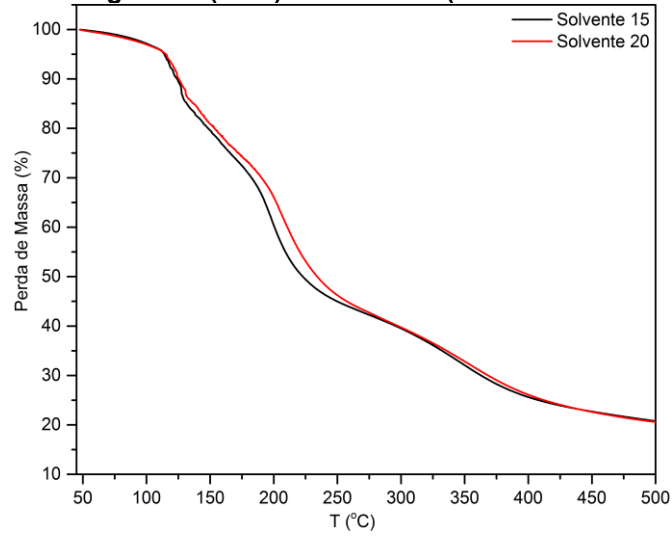
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos NADES

5.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas (TGA) das amostras podem ser observados na Figura 6. A TGA pode ser complexa no caso dos NADES, em razão dos diversos fatores envolvidos em sua formação e que podem influenciar suas propriedades térmicas, como as composições de água e a resistência das ligações de hidrogênio, que pode variar com a formação de vínculos mais fortes ou mais fracos que competem entre si, afetando estabilidade térmica dos solventes (SANTANA *et al.*, 2019). Os resultados, obtidos por Santana *et al.* (2019) para diferentes NADES formulados com xilitol, ácido cítrico e ácido málico, mostraram uma perda de massa iniciando em torno de 100 °C, devido à perda de água da amostra, o mesmo foi observado neste trabalho.

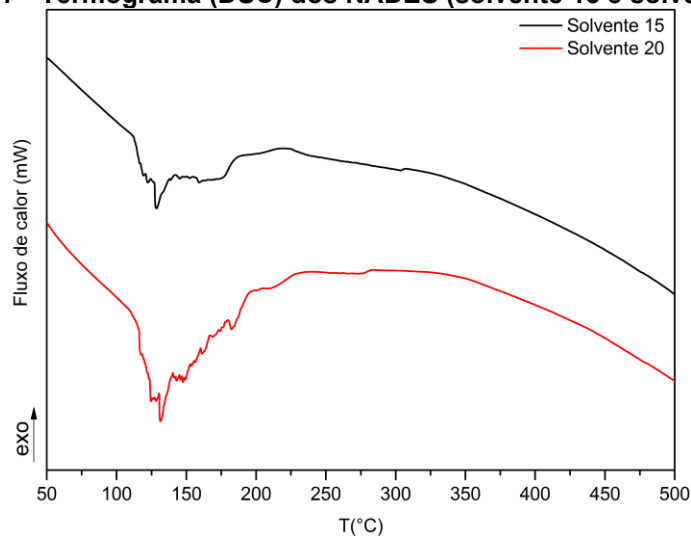
Analisando a Figura 6 verifica-se que não há a presença de picos atenuantes específicos, característicos dos componentes puros, demonstrando a estabilidade destes NADES e confirmando as ligações de hidrogênio da mistura, concordando com o que foi observado por Savi (2019) em seu trabalho, e sugerindo a formação de solvente eutético. Savi (2019) reportou em seus resultados que o ácido cítrico puro teve uma única perda de massa em torno de 500K (227 °C), já para a sacarose pura o autor obteve duas perdas de massa, uma de 500 a 600K (227 a 327 °C) e uma segunda acima de 800K (527 °C). Para os NADES obtidos no presente trabalho, as perdas ocorreram em torno de 160 °C, podendo ser atribuída ao ácido cítrico, depois em 225 e 350 °C, perdas de massa atribuídas à sacarose, tais temperaturas de perda de massa para os NADES são menores do que àquelas dos componentes puros, obtidos da literatura (SAVI, 2019).

Figura 6 - Termogramas (TGA) dos NADES (solvente 15 e solvente 20)

Fonte: Autoria própria (2022).

5.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Ambas amostras analisadas por DSC tiveram fusão em temperaturas aproximadas, em torno de 130 °C, como apresentado na Figura 7. Indicando a obtenção de um novo composto, devido ao ponto de fusão da mistura ser diferente dos pontos de fusão dos compostos individuais, 160-190 °C para a sacarose e 153 °C para o ácido cítrico (SANTOS, 2011; SAVI, 2019).

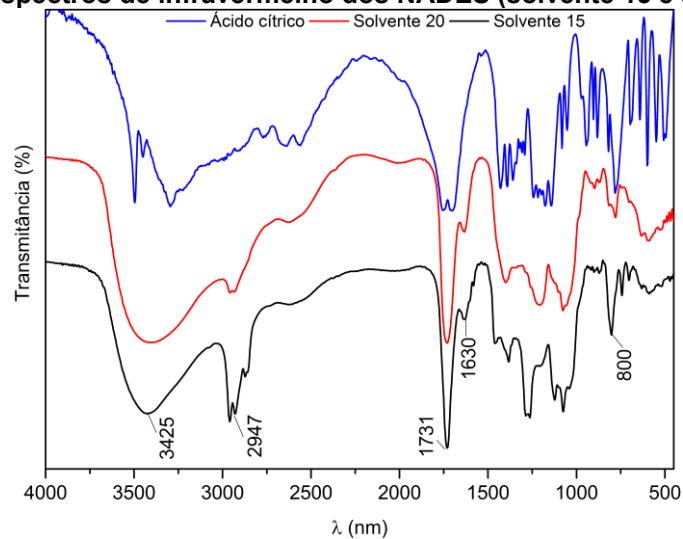
Figura 7 - Termograma (DSC) dos NADES (solvente 15 e solvente 20)

Fonte: Autoria própria (2022).

5.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

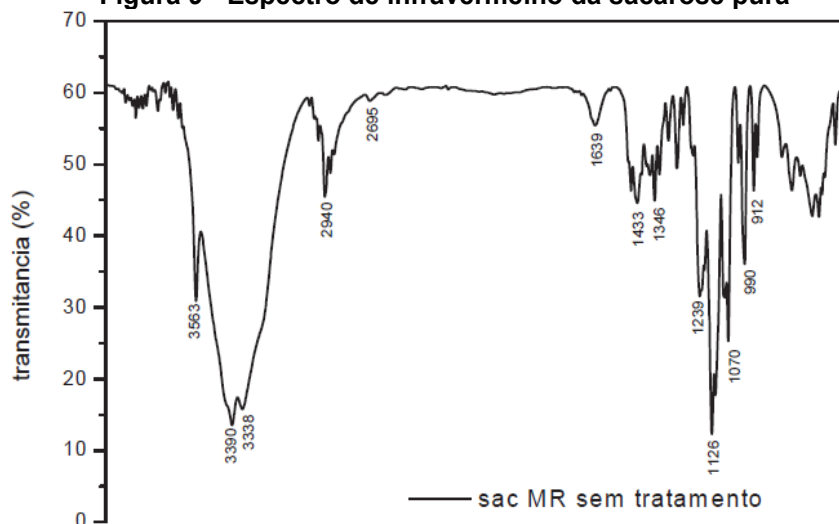
As Figuras 8 e 9 apresentam espectro FTIR dos NADES e compostos puros, ácido cítrico e sacarose.

Figura 8 - Espectros de infravermelho dos NADES (solvente 15 e solvente 20)



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 9 - Espectro de infravermelho da sacarose pura



Fonte: SANTOS (2011).

Os espectros FTIR dos NADES, Figura 8, demonstraram os mesmos perfis, mantendo as bandas característica dos precursores. Como a banda larga na faixa de $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, devido aos grupos hidroxila presentes no ácido cítrico, e as bandas em 2940 e 2695 cm^{-1} , atribuídas a deformação axial de C-H de espectro de aldeídos presentes na sacarose, Figura 9. Bem como o pico encontrado em 1731 cm^{-1} que é

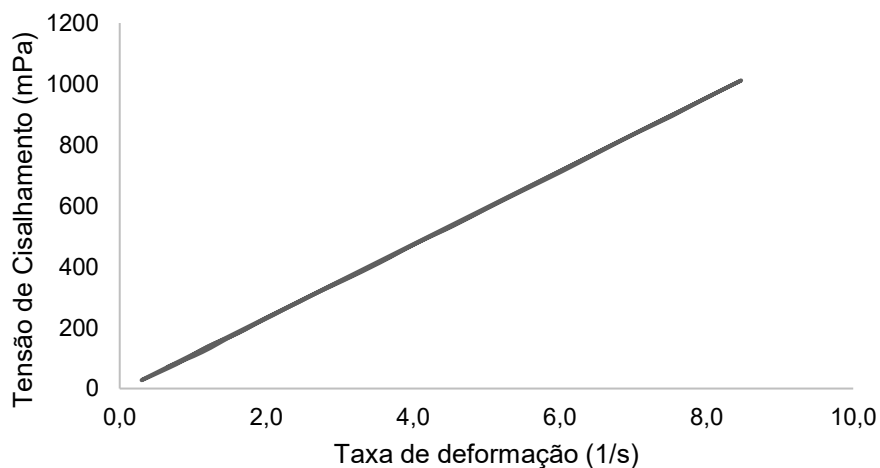
característico para estiramento da carboxila no ácido cítrico. Pode-se observar que nos solventes, ocorreu um pequeno deslocamento nos picos característicos dos reagentes puros indicando que houve reação entre os dois componentes.

5.1.4 Viscosidade

O solvente 15 apresentou viscosidade de 118,6 MPa.s, valor mais alto do que o solvente 20, de 12,17 MPa.s, esta diferença é causada pela porcentagem de água presente em cada um, sendo o solvente 15 o que possui a menor quantidade de água em sua formulação. Os NADES produzidos por Savi (2019) apresentaram valores aproximados para viscosidade de 515 e 48 mPa.s para os solventes de ácido cítrico e sacarose contendo 16 e 20% de água (m/m), respectivamente. Resultados mais altos do que os obtidos neste trabalho.

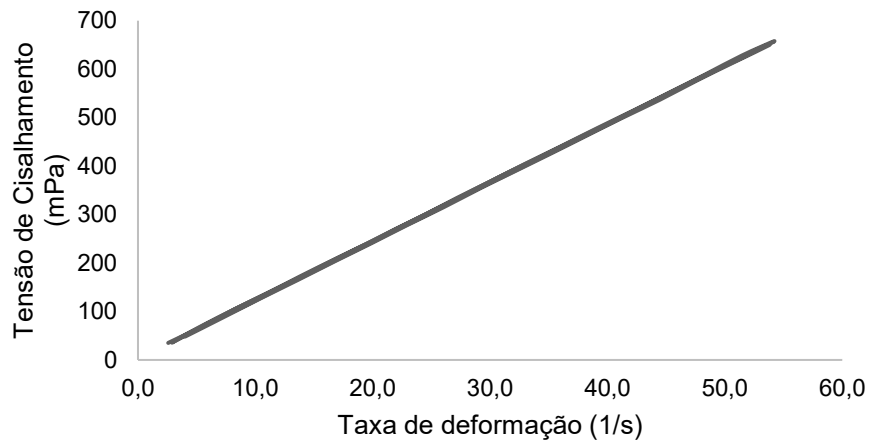
Segundo Ueda (2020) a viscosidade é uma característica de extremamente importância durante a síntese dos DES, interfere diretamente na transferência de massa durante a extração e em temperatura ambiente é elevada devido as ligações de hidrogênio formadas. Sendo que, para sua aplicação como solventes sustentável, os DES com baixas viscosidades são altamente desejáveis, sendo dependente da natureza química dos componentes, temperatura e teor de água (KHANDELWAL; TAILOR; KUMAR, 2016). Assim, o solvente 20 é o mais indicado para aplicação nos filmes de amido por apresentar menor viscosidade. Ambos os solventes resultaram em fluidos newtonianos, como demonstrado pelo comportamento nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 - Relação tensão de Cisalhamento x Taxa de deformação para o solvente 15



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 11 - Relação tensão de Cisalhamento x Taxa de deformação para o solvente 20

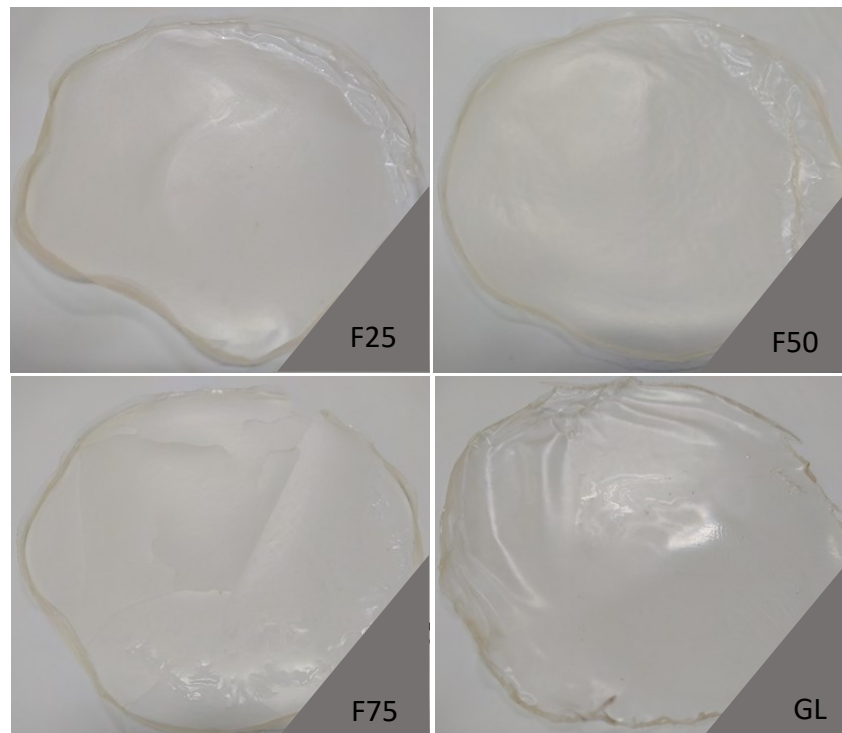


Fonte: Autoria própria (2022).

5.2 Caracterização dos filmes

Os filmes produzidos foram observados visualmente e as suas imagens estão apresentadas na Figura 12.

Figura 12 - Fotos dos filmes de amido: F25 (25%NADES/75%GL), F50 (50%NADES/50%GL), F75 (75%NADES/25%GL), GL (100%GL).



Fonte: Autoria própria (2022).

Todas as amostras apresentaram a mesma coloração clara, as amostras F25, F50 e F75 apresentaram característica rígida, sendo a F75 a que mais apresentou característica quebradiça, diferentes da amostra controle GL, que demonstrou característica maleável.

5.2.1 Gramatura e Espessura

A Tabela 3 apresenta os resultados de gramatura e espessura dos filmes obtidos.

Tabela 3 - Resultados das análises de gramatura e espessura dos filmes

Filmes	Gramatura (g.cm ⁻²)	Espessura (mm)
F25	0,0324 ± 0,0032 ^a	0,2548 ± 0,0250 ^a
F50	0,0333 ± 0,0010 ^a	0,2405 ± 0,0471 ^a
F75	0,0300 ± 0,0046 ^a	0,2893 ± 0,1533 ^a
GL	0,0339 ± 0,0009 ^a	0,3133 ± 0,1075 ^a

**Nota: Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%.
Fonte: Autoria própria (2022).**

Os filmes analisados não apresentaram diferença significativa para espessura e gramatura, evidenciando que a solução filmogênica foi depositada nas formas uniformemente. A espessura variou de 0,2405 a 0,3133 mm, sem diferença significativa, isso é importante, pois segundo Moraes (2009) a espessura interfere diretamente nas propriedades mecânicas de filmes flexíveis, sendo determinante para o desempenho desses materiais nos equipamentos de conversão, nas máquinas de acondicionamento e perante às diferentes condições dos ambientes de estocagem e distribuição, logo quanto mais uniforme a espessura melhor. A gramatura, variou de 0,0300 a 0,0339 g/cm² sem diferença significativa e assim como a espessura é interessante que seja uniforme por todo o filme e entre os filmes, visto que, interfere nas propriedades mecânicas e de barreira, assim como a espessura.

5.2.2 Umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

Os resultados de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor d'água (PVA) estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados das análises de umidade, solubilidade e permeabilidade a vapor d’água

Filmes	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (g/dia.m.Pa)
F25	9,6737 ± 0,2539 ^a	23,4391 ± 1,9082 ^a	2,35x10 ⁻⁶ ± 1,47x10 ^{-6 a}
F50	7,4715 ± 0,2670 ^b	29,3087 ± 2,7217 ^a	3,22x10 ⁻⁶ ± 7,38x10 ^{-7 a}
F75	7,5753 ± 0,2870 ^b	23,4107 ± 3,5555 ^a	3,20x10 ⁻⁶ ± 5,20x10 ^{-7 a}
GL	18,7518 ± 0,6402 ^c	30,2010 ± 2,6212 ^a	2,24x10 ⁻⁶ ± 1,23x10 ^{-6 a}

**Nota: Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5 %.
Fonte: Autoria própria (2022).**

Analisando os resultados de umidade (%) observa-se que as amostras F50 e F75 não apresentaram diferença significativa no valor de umidade (%) em relação às demais amostras, verificando-se também que os resultados de umidade (%) das demais amostras se diferenciam ao nível de 5 % de significância. É possível observar ainda que os filmes contendo nanofibras de celulose (F25, F50 e F75) apresentaram teores de umidade muito menores que o filme branco (GL), sem nanofibras, este desempenho também foi citado por Curvelo *et al.* (2001), Müller (2007) e Moraes (2009) em filmes de amido-fibra, sendo que os autores atribuem uma menor higroscopicidade das fibras em relação ao amido. Moraes (2009) apresentou resultados de 8,8 e 10,5 %, para seus filmes com 5 e 10 % de nanoargila + fibras, respectivamente. Neste presente trabalho os valores encontrados para a porcentagem de umidade são menores quando comparados com o autor citado, para os filmes enriquecidos com nanofibras de celulose, porém aqui empregou-se apenas 0,1 % de nanocelulose. Além disso, pode-se sugerir que o decréscimo no teor de umidade dos filmes também sofreu influência da proporção de NADES substituindo o glicerol nos filmes, pois verifica-se pela Tabela 4 que o teor de umidade diminuiu da amostra F25 (25 % de NADES) para a F75 (75 % de NADES).

Os resultados de solubilidade e permeabilidade, não apresentaram diferença significativa a 5 % de significância na análise de variância. A análise de solubilidade permite avaliar o quanto o filme pode dissolver em água, sendo que um filme com alta solubilidade possui uma baixa resistência à água e vice-versa (MAIA, 2020). Maia (2020), obteve resultado aproximado para filme de glicerol, com 28,692 % de solubilidade, já os demais filmes contendo solvente eutético profundo, apresentaram um valor máximo de 56,897 %, bem acima dos filmes produzidos com NADES neste trabalho.

De acordo com Andrade (2020) para que uma embalagem de alimentos seja eficiente, ela deve oferecer uma barreira protetora contra os possíveis danos

causados pelo ambiente, logo, a transferência de umidade entre o ambiente e os alimentos deve ser a mínima possível. Sendo a PVA definida como a quantidade de umidade que passa através de uma área unitária de material por unidade de tempo (GALINDEZ *et al.*, 2019). Os resultados de PVA dos filmes ficaram próximos, variando de $2,24 \times 10^{-6}$ a $3,22 \times 10^{-6}$ g/dia.m.Pa para o GL e o F50, valores mais altos do que os obtidos por Andrade (2020), em que $1,49 \times 10^{-6}$ g/dia.m.Pa foi a maior taxa de permeabilidade, para o filme formulado com glicerol e solvente eutético profundo, produzido com cloreto de colina e ácido cítrico mono-hidratado.

5.2.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas e físicas dos filmes são estudadas para corresponder aos padrões de polímeros sintéticos, a interação entre o conteúdo monomérico da solução de matriz do biopolímero influencia muito as suas propriedades (MOHAN *et al.* 2018). Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas de resistência máxima de tração (RT), módulo de Young (MY) e alongamento na ruptura (E) estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados de resistência máxima de tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos filmes

Filmes	RT (MPa)	MY (MPa)	E (%)
F25	74,556 ± 8,422 ^a	2303,209 ± 182,180 ^a	59,917 ± 14,381 ^a
F50	92,887 ± 11,649 ^a	2618,372 ± 453,697 ^a	38,750 ± 7,763 ^b
F75	142,707 ± 41,881 ^b	2365,790 ± 868,022 ^a	2,333 ± 0,881 ^c
GL	32,504 ± 4,915 ^c	1898,353 ± 261,297 ^a	113,250 ± 10,463 ^d

RT – Resistência máxima de tração, MY – Módulo de Young e E – Alongamento na ruptura.
 Nota: Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey 5%.
 Fonte: Autoria própria (2022).

Analisando a Tabela 5 observa-se que houve decréscimo significativo ($p \leq 0,05$) no alongamento de ruptura inversamente proporcional ao aumento da concentração de NADES nos filmes, diminuindo de 113,250% para o filme contendo apenas glicerol como plastificante (GL) para 2,333% para o filme F75 com a maior concentração de NADES. Valendo salientar ainda que a nanocelulose presente nos filmes F25, F50 e F75 também contribuiu para o decréscimo do alongamento. Resultado semelhante foi observado por Machado *et al.* (2012) para filmes de amido formulados com diferentes proporções de glicerol e adicionados de nanocelulose, em

que o alongamento de ruptura aumentou de 6,01%, para o filme com 0,5% de glicerol, para 57,09%, para o filme contendo 1,5% do plastificante.

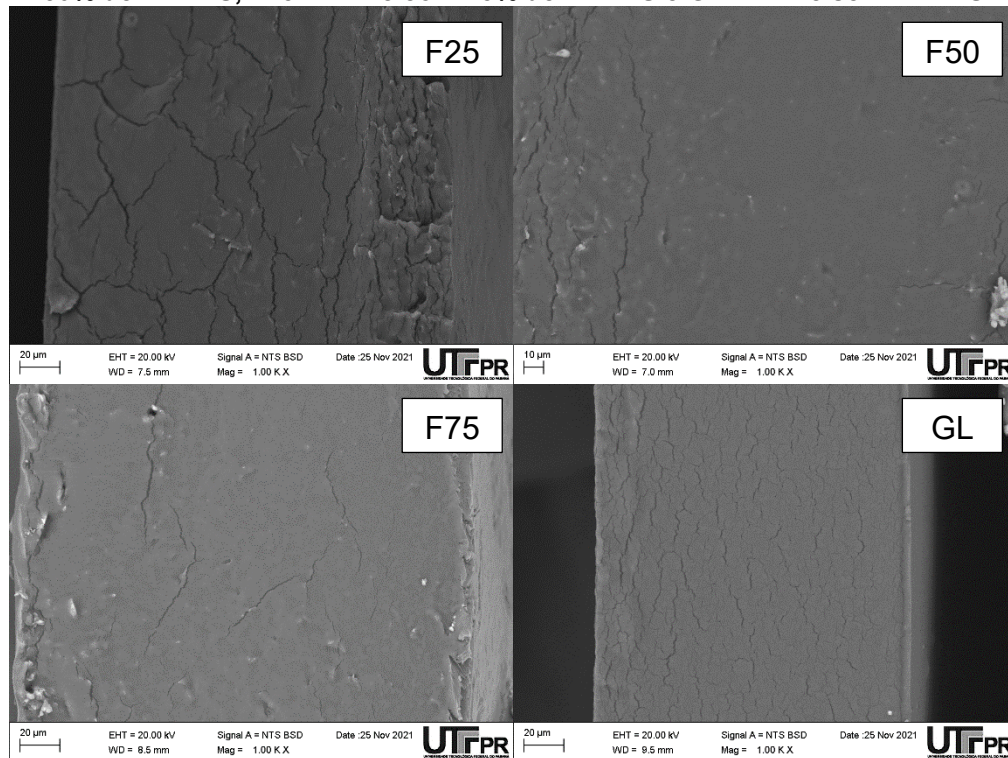
Para os resultados de resistência máxima de tração não houve diferença significativa ao nível de 5% entre as amostras F25 e F50, diferentemente das demais, verificando-se que a adição dos NADES aumentou a força necessária para a ruptura (RT), promovendo assim, filmes mecanicamente mais resistentes, além da presença da nanocelulose. Esses resultados observados neste trabalho são diferentes daqueles observados por Silva (2020), mas Silva não usou nanocelulose no preparo dos filmes.

Os valores para o Módulo de Young, não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$), sendo esta a medida da rigidez dos filmes, apresentará valor mais alto quanto maior a rigidez dos materiais, tendo sido reportado que baixos níveis de plastificantes em filmes biodegradáveis aumentam o módulo de Young (SILVA, 2020).

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV das superfícies dos filmes, observadas na Figura 13, não apresentam diferentes fases, indicando assim, que todos os componentes do material estão misturados de forma homogênea, sendo que nas amostras F25, F50 e F75 é possível verificar partículas brancas, provavelmente formadas por grânulos de amido que não gelatinizaram completamente.

Figura 13 - Micrografia dos filmes de amido F25 – Filme com 25% de NADES, F50 – Filme com 50% de NADES, F75 – Filme com 75% de NADES e GL – Filme sem NADES



Fonte: Autoria própria (2022).

A análise de microscopia eletrônica de varredura promoveu uma visualização geral da estrutura do filme, mas não proporcionou avaliação das nanoestruturas, assim como o resultado obtido por Moraes (2009) para filmes de amido adicionados de nanoargila e fibras de celulose.

6 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos no presente trabalho, pôde-se concluir que o NADES foi sintetizado com sucesso e confirmado a partir da análise de TGA. A técnica casting para obtenção dos filmes de amido contendo nanofibras de celulose e NADES como plastificante se mostrou apropriada. Os filmes obtidos apresentaram melhores resultados de umidade quando comparados ao filme contendo apenas glicerol. O acréscimo de NADES e nanocelulose também resultou em filmes mecanicamente mais resistentes. Novos estudos seriam necessários para avaliar separadamente as contribuições dos NADES e da nanocelulose nas propriedades dos filmes.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, V. S. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de milho regular e ceroso reforçados com nanocelulose de eucalipto**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2020. Disponível em: <http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/3059>. Acesso: 7 fev. 2022.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM D882-00**. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheet. Philadelphia, p. 9, 2001. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/7225/1/filmespoliestirenocurcuminacurcuma.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2022.
- ANDRADE, I. M. G. **Influência de líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos sobre as propriedades físico-químicas de filmes à base de amido**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Bacharelado em Química) - Centro De Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/17711>. Acesso: 8 abr. 2022.
- BEGNINI, M. L. *et al.* Obtenção de bioplástico com antocianina reforçado com nanocelulose extraída da fibra da banana. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 12, p. 28405–28415, dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv5n12-024>. Acesso: 20 abr. 2021.
- BEHRENCHE, L. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido incorporados com zeólita**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Alimentos) – Curso de Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/6537>. Acesso: 8 abr. 2022.
- BENINI, K. C. C. C. **Compósitos de nanocelulose/PHBV: manta microfibrilica por eletrofiação**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/123382>. Acesso: 24 mar. 2022.
- BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, jan. 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/289427889_Biopolimeros_polimeros_biodegradaveis_e_polimeros_verdes. Acesso: 20 abr. 2021.
- BULÉON, A. *et al.* Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.23, p.85-112, ago. 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00040-3). Acesso: 24 mar. 2022.

CAMPAGNER, M. R. *et al.* Polymeric films based on starch and liginosulfonates: preparation, properties and evaluation of biodegradation. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 740–751, nov. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1700>. Acesso: 20 abr. 2021.

COUTINHO, A. P. C. **Produção e caracterização de maltodextrinas a partir de amidos de mandioca e batata-doce**. 2007. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2007. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/101670>. Acesso: 24 mar. 2022.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M.; Thermoplastic starchcellulosic fiber composites: Preliminary results. **Carbohydrate Polymer**, v.45, p. 183-188, jun. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00314-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00314-3). Acesso: 24 mar. 2022.

Farhat, I. A., Blanshard, J. M. V., & Mitchell, J. R. The retrogradation of waxy maize starch extrudates: Effects of storage temperature and water content. **Biopolymers**, v. 53, n. 11, p. 411–422, mar. 2020. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0282\(20000415\)53:5<411::AID-BIP5>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0282(20000415)53:5<411::AID-BIP5>3.0.CO;2-M). Acesso: 21 jun. 2022.

GALINDEZ, A. *et al.* Characterization of ulluco starch and its potential for use in edible films prepared at low drying temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 143-150, jul. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.074>. Acesso em: 25 abr. 2022.

JIANG, T.; DUAN, Q.; ZHU, J.; LIU, H.; YU, L. Starch-based biodegradable materials: challenges and pportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, p. 8-18, jan. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S254250481930051X?via%3Dihu>. Acesso em: 14 jun. 2022.

KHANDELWAL, S.; TAILOR, Y. K.; KUMAR, M. Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 345-386, mar. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.015>. Acesso em: 25 abr. 2022.

LANDIM, A. P. M. *et al.* Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, p. 82-92, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1897>. 3 mar. 2021.

LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/1072>. Acesso em: 25 abr. 2022.

MACHADO, B. A. S. *et al.* Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com

extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, nov. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782012001100028>. 3 mar. 2021.

MACHADO, B. A. S. *et al.* Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275–1282, ago. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140220>. 3 mar. 2021.

MAIA R. **Novos solventes eutéticos profundos baseados no núcleo benzalcônio e sua aplicação na formulação de filmes biodegradáveis**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/17719>. 3 mar. 2021.

MILANEZ, D. H. *et al.* **Prospecção tecnológica dos processos de obtenção da nanocelulose a partir de indicadores tecnológicos**. *In*: Congresso Anual da ABM - Internacional. 69., 2014, São Paulo. **Anais[...]** São Paulo: Editora Edgard Blucher. 2014. p 7647-7658. Disponível em: <https://doi.org/10.5151/1516-392X-24684>. 3 mar. 2021.

MOHAN, C. *et al.* Effect of film constituents and different processing conditions on the properties of starch based thermoplastic films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 2001-2016, dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.161>. Acesso: 20 abr. 2021.

MORAES, J. O. **Propriedades de Filmes de Amido Incorporados de Nanoargilas e Fibras de Celulose**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/92616>. Acesso em: 2 fev. 2022.

MOREIRA, G. *et al.* **Teores de amilose e amilopectina em genótipos de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. *In*: Congresso Brasileiro de Mandioca. 15., 2013, Salvador. **Anais eletrônicos [...]**. Salvador: CBM: Embrapa, 2013. 1 CD-ROM. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/977446/teores-de-amilose-e-amilopectina-em-genotipos-de-mandioca-manihot-esculenta-crantz>. Acesso em: 6 fev. 2022.

MOTA, E. N. *et al.* **Processabilidade de amido termoplástico**. *In*: Congresso Brasileiro de Polímeros. 12., Florianópolis. **Anais eletrônicos [...]**. Florianópolis: Associação Brasileira de Polímeros, 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/81798>. Acesso em: 20 mar. 2021.

MÜLLER, C.; **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000126500>. Acesso em: 6 abr. 2022.

NASCIMENTO, V. A. *et al.* Monitoramento tecnológico e científico da utilização de biopolímeros em embalagens alimentícias. **Revista Científica Semana Acadêmica**, v. 164, p. 1-17, 2019. Disponível em: <https://cupdf.com/document/monitoramento-tecnologico-e-cientifico-da-utilizacao-de-utilizados-por.html?page=2>. Acesso em: 3 mar. 2021.

OLIVEIRA, M. C. **Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil**. 2019. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/index.php/pt/publicacoes/dissertacoes/2012/596-gestao-de-residuos-plasticos-pos-consumo-perspectivas-para-a-reciclagem-no-brasil>. Acesso: 21 mar. 2021.

PAULA, B. *et al.* **Química e bioquímica dos alimentos**. Alfenas: Unifal, 2021. *E-book*. Disponível em: <https://educapes.capes.gov.br/handle/capes/598853>. Acesso em: 21 maio 2022.

ROCHA, G. O. *et al.* Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587-595, out. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1355>. Acesso em: 20 mar. 2021.

SANTANA, A. P. R. *et al.* Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods. **Journal of Molecular Liquids**, v. 293, p. 1-6, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111452>. Acesso em: 20 mar. 2021.

SANTOS, L. B. **Caracterização térmica de sacarose de cana-de-açúcar: amostras de padrão de referência, comercial e purificada**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/97779>. Acesso em: 6 abr. 2022.

SANTOS, A. F. **Produção de filmes ativos a base de amido e zeólita modificada com prata**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Tecnologia em Alimentos) - Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/6548>. Acesso em: 6 abr. 2022.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação das propriedades**. Campinas: CETEAI/ITAL, 2002.

SAVI L. **Desenvolvimento de solventes eutéticos naturais profundos (nades) e o estudo de suas propriedades físico-químicas, térmicas e reológicas**. 2019. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1884/61414>. Acesso em: 6 mar. 2021.

SELIGRA, P.G. *et al.* Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66–74, mar. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.041>. Acesso: 21 jun. 2022.

SILVA, M. C. A. **Mangas do nordeste do brasil como fontes de fitoquímicos e desenvolvimento de recobrimentos de amido contendo solvente natural eutético profundo para manter a qualidade e o potencial funcional**. 2020. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/22311>. Acesso em: 25 abr. 2022.

UEDA, K. M. **Extração de compostos fenólicos provenientes de folhas de uvaia (*Eugenia pyriformis Cambess.*) empregando solventes eutéticos profundos (DES)**. 2020. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1884/66498>. Acesso em: 6 abr. 2022.