



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**HÁLISSEON LUCAS RIBEIRO**

**USO DE AMÊNDOAS DE MANGA NO DESENVOLVIMENTO DE FILMES E  
COMPÓSITOS**

**FORTALEZA**

**2024**

**HÁLISSON LUCAS RIBEIRO**

**USO DE AMÊNDOAS DE MANGA NO DESENVOLVIMENTO DE FILMES E  
COMPÓSITOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos.

Orientadora: Prof. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo

Coorientador: Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

R369u Ribeiro, Hálisson Lucas.

USO DE AMÊNDOAS DE MANGA NO DESENVOLVIMENTO DE FILMES E COMPÓSITOS. /  
Hálisson Lucas Ribeiro. – 2024.  
105 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2024.

Orientação: Profa. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo .

Coorientação: Prof. Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos .

1. Bioplástico. 2. Biodegradável. 3. Esterificação. 4. Delineamento experimental. 5. Resíduo agrícola. I. Título.

CDD 660

---

**HÁLISSON LUCAS RIBEIRO**

**USO DE AMÊNDOAS DE MANGA NO DESENVOLVIMENTO DE FILMES E  
COMPÓSITOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos.

Aprovado em: 29 / 04 / 2024.

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **HENRIETTE MONTEIRO CORDEIRO DE AZEREDO**  
Data: 07/10/2024 09:05:58-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo (Orientadora)**  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa

Documento assinado digitalmente  
 **MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA**  
Data: 08/10/2024 07:55:09-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Marcia Regina de Moura Aouada**  
Universidade Estadual Paulista – UNESP

Documento assinado digitalmente  
 **MORSYLEIDE DE FREITAS ROSA**  
Data: 07/10/2024 13:11:20-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa**  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa

Documento assinado digitalmente  
 **MEN DE SA MOREIRA DE SOUZA FILHO**  
Data: 08/10/2024 11:04:03-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho**  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa

Documento assinado digitalmente  
 **BARTOLOMEU WARLENE SILVA DE SOUZA**  
Data: 07/10/2024 12:48:06-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Bartolomeu Warlene Silva de Souza**  
Universidade Federal do Ceará - UFC

Dedico este trabalho à memória do meu pai, cuja força, amor e ensinamentos me guiaram ao longo desta jornada. Sua presença segue viva em tudo que faço.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos e pelo amparo em todos os momentos.

À Amanda, minha amiga e parceira na vida, por estar ao meu lado em todos os momentos, acreditando em mim e me incentivando sempre. Não teria conseguido sem o seu apoio incondicional. Te amo.

À minha filha Mariana, que veio para iluminar nossas vidas e, mesmo tão pequena, já me dá tanta força. Papai te ama.

Aos meus pais, pelo apoio constante e pelos valores que sempre me guiaram.

À memória do meu pai, cuja força e sabedoria seguirão comigo para sempre. Sua ausência física jamais apagará seu impacto na minha vida.

Às amigas Ana Vitória e Lícia, por todos os momentos e vivências que compartilhamos.

À Embrapa Agroindústria Tropical, pelo apoio estrutural e financeiro.

À Henriette M. C. Azeredo, pela orientação incansável desde a graduação, e por todo o apoio e compreensão nos momentos mais difíceis.

Ao Adriano, por sua parceria e orientação ao longo deste processo.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia de Biomassas, por todos os momentos de aprendizado e camaradagem.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFC, e à Capes, pelo suporte financeiro com a bolsa de auxílio.

## RESUMO

Em resposta à crise ambiental causada pelo acúmulo de plásticos à base de petróleo, torna-se imperativo desenvolver materiais biodegradáveis como alternativas viáveis. O amido surge como uma opção para a fabricação de bioplásticos. Neste contexto, subprodutos industriais como a amêndoa de manga representam uma alternativa para a criação de novos materiais. Para competir com polímeros tradicionais, é crucial aprimorar suas propriedades e expandir a produção. Neste estudo, investigamos a modificação química de amido de milho (AM) e amido da amêndoa de manga (AAM) por meio da esterificação com anidrido maleico, utilizando filmes obtidos via *casting*. A viabilidade dos compósitos de farinha de amêndoa de manga (FAM) foi avaliada usando um delineamento composto central com três variáveis: concentração de glicerol, temperatura de processamento e proporção de FAM. A adição de anidrido maleico promoveu uma redução da viscosidade das soluções filmogênicas dos filmes de amido a partir da menor concentração avaliada. Essa mudança se deve a uma provável hidrólise das cadeias dos amidos e isso se reflete no desempenho dos materiais. A modificação química melhorou a resistência à tração, o módulo de elasticidade e reduziu a solubilidade em água. Todos os filmes apresentaram uma propriedade de barreira à luz ultravioleta, mantendo uma transparência superior a 95%. Para os compósitos de FAM e AM, foram obtidos diversos materiais com características distintas. A resistência à tração variou entre 0,67 e 9,53 MPa. Os resultados obtidos permitiram identificar que os parâmetros avaliados possuem impacto significativo nos compósitos obtidos, permitindo a obtenção de modelos que descrevam as propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade, perda de matéria solúvel, componentes  $a^*$  e  $b^*$  do CIELAB e barreira UVA. Este trabalho contribui para o avanço no desenvolvimento de materiais de embalagem biodegradáveis e sustentáveis, em linha com os esforços globais para a substituição de plásticos derivados do petróleo e a mitigação dos impactos ambientais associados ao descarte inadequado de polímeros sintéticos.

**Palavras-chave:** Bioplástico, biodegradável, esterificação, delineamento experimental, resíduo agrícola.

## ABSTRACT

In response to the environmental crisis caused by the accumulation of petroleum-based plastics, it is imperative to develop biodegradable materials as viable alternatives. Starch stands out due to its biodegradability and availability, emerging as a promising candidate for the production of bioplastics. In this context, industrial by-products such as mango kernel represent a valuable source for the creation of these new materials. However, for these bioplastics to effectively compete with traditional polymers, it is crucial to enhance their properties and expand their production. In this study, we investigate the chemical modification of corn starch (CS) and starch extracted from mango kernel (MKS) through esterification with maleic anhydride using films obtained via casting. The feasibility of producing non-purified mango kernel flour (MKF) composites was evaluated using a central composite design with three variables: glycerol concentration, processing temperature, and MKF proportion. The addition of maleic anhydride, even at the lowest concentration evaluated (1%), reduced the viscosity of the starch film solutions. This change in the rheological parameters of the filmogenic solutions is due to a probable hydrolysis of the starch chains, and this effect is reflected in the performance of the materials. Chemical modification improved the films' tensile strength, modulus of elasticity, and reduced water solubility. All films exhibited a barrier property to ultraviolet light, maintaining a transparency above 95%. For the MKF and CS composites, various materials were obtained with distinct characteristics. The tensile strength varied between 0.67 and 9.53 MPa. The results obtained allowed us to identify that the evaluated parameters have a significant impact on the composites obtained. This allows for the development of models that describe the properties of tensile strength, elongation at break, modulus of elasticity, loss of soluble matter,  $a^*$  and  $b^*$  components of CIELAB, and UVA barrier. This work contributes to the advancement in the development of biodegradable and sustainable packaging materials, in line with global efforts to replace petroleum-derived plastics and mitigate the environmental impacts associated with the improper disposal of synthetic polymers.

**Keywords:** Bioplastic, biodegradable, esterification, experimental design, agricultural residue.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - REAÇÕES DE MALEAÇÃO, HIDRÓLISE E GLICOSIDAÇÃO DO AMIDO, DESENHADAS NO APLICATIVO KINGDRAW CHEMICAL STRUCTURE EDITOR. ....	33
FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DE OBTENÇÃO DE AMIDO DA AMÊNDOA DE MANGA.....	37
FIGURA 3 - PERFIS TERMOGRAVIMÉTRICOS DO AM E AAM. ....	59
FIGURA 4 - GRÁFICOS DAS CURVAS TG DOS FILMES DE AM E AAM.....	61
FIGURA 5 - PERFIS DE FTIR DO AM E AAM. ....	63
FIGURA 6 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE FILMES DE AM E AAM MODIFICADOS COM ANIDRIDO MALEICO. ....	65
FIGURA 7 - DIFRATOGRAMAS DOS AMIDOS NATIVOS AM E AAM. ....	66
FIGURA 8 - DIFRATOGRAMAS DE AMOSTRAS DE FILMES DE AMIDO DE AMÊNDOA DE MANGA. ....	67
FIGURA 9 - FLUXOGRAMA PARA OBTENÇÃO DA FARINHA DE AMÊNDOA DE MANGA. ....	79
FIGURA 10 - PERFIS TERMOGRAVIMÉTRICOS DO AM, AAM E FAM.....	89
FIGURA 11 - PERFIS DE FTIR DO AM, AAM E FAM. ....	91
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS MODELOS DE REGRESSÃO PARA AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS OBTIDOS NA CÂMARA DE MISTURA. ....	95
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS MODELOS DE REGRESSÃO PARA O AUMENTO DE PESO (A, B E C), PERDA DE MATÉRIA SOLÚVEL (D, E E F) E ABSORÇÃO DE ÁGUA (G, H E I) DOS COMPÓSITOS OBTIDOS NA CÂMARA DE MISTURA. ....	97
FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS MODELOS DE REGRESSÃO PARA AS PROPRIEDADES COLORIMÉTRICAS L*, A* E B* NO SISTEMA CIELAB. ....	100
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS MODELOS DE REGRESSÃO PARA A BARREIRA UVA (A, B E C), UVB (D, E E F) E UVC (G, H E I) DOS COMPÓSITOS OBTIDOS NA CÂMARA DE MISTURA. ....	102

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - FORMULAÇÕES FILMOGÊNICAS. ....	40
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE MILHO E AMIDO DE AMÊNDOA DE MANGA. .....	47
TABELA 3 - MÓDULOS DE ARMAZENAGEM ( $G'$ ), DE PERDA ( $G''$ ), $TAN\Delta$ , E VISCOSIDADE DINÂMICA ( $\eta$ ), VERIFICADOS NOS ENSAIOS OSCILATÓRIOS DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS. ....	49
TABELA 4 - MÓDULOS DE ARMAZENAGEM ( $G'$ ), DE PERDA ( $G''$ ), $TAN\Delta$ , E VISCOSIDADE DINÂMICA ( $\eta$ ), VERIFICADOS NOS ENSAIOS OSCILATÓRIOS DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS. ....	50
TABELA 5 - GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (GS) PARA FILMES DE AMIDO DE MILHO E MANGA TRATADOS COM ANIDRIDO MALEICO E DCP. ....	51
TABELA 6 - RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS PARA OS FILMES DE AM E AAM. ...	53
TABELA 7 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE SOLUBILIDADE E ÂNGULO DE CONTATO PARA OS FILMES DE AM E AAM.....	55
TABELA 8 - RESULTADOS DO TESTES DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA (UV).....	57
TABELA 9 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRANSPARÊNCIA E DOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS $L^*$ , $a^*$ , E $b^*$ PARA FILMES À BASE DE AMIDO DE MILHO E MANGA. .....	58
TABELA 10 - EVENTOS DE DEGRADAÇÃO E ESTABILIDADE TÉRMICA DOS FILMES DE AM E AAM.....	62
TABELA 11 - FRAÇÃO CRISTALINA DOS AM, AAM E FILMES DE AMIDO DE AMÊNDOA DE MANGA. ....	68
TABELA 12 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E DESCRIÇÕES DOS TRATAMENTOS: CONCENTRAÇÃO DE GLICEROL NO PLASTIFICANTE (%), TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO ( $^{\circ}C$ ) E CONCENTRAÇÃO DE FAM NA COMPOSIÇÃO DA MATRIZ (%). ....	82
TABELA 13 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE MILHO, FARINHA DE AMÊNDOA DE MANGA E AMIDO DE AMÊNDOA DE MANGA. ....	87
TABELA 14 - RESULTADOS BRUTOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS. ....	94
TABELA 15 - COEFICIENTES DO MODELO DE REGRESSÃO PARA OS PARÂMETROS DO PROCESSO E AS RESPOSTAS. ....	103

## SUMÁRIO

Estrutura da Tese .....	22
Influência do anidrido maleico Nas propriedades físico-químicas e funcionais de filmes de amido: Uma comparação entre amido de milho e amido de manga ( <i>Mangifera indica</i> ) 24	
1.1 Referencial teórico .....	25
1.1.1 Desafios globais da poluição por plásticos .....	25
1.1.2 Medidas legislativas para a redução do uso de plásticos .....	26
1.1.3 Uso do Amido como Alternativa Sustentável em Materiais de Embalagem.....	27
1.1.4 Desafios na Utilização do Amido e Melhorias por Modificação Química.....	31
1.2 Objetivos .....	35
1.2.1 Objetivo geral .....	35
1.2.2 Objetivos específicos .....	35
1.3 Materiais e métodos .....	36
1.3.1 Materiais .....	36
1.3.2 Extração do amido da amêndoa da manga (AAM).....	36
1.4 Caracterização da matéria-prima.....	38
1.4.1 Caracterização química.....	38
1.4.2 Teor de amilose.....	38
1.4.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	38
1.4.4 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ....	38
1.4.5 Obtenção dos filmes.....	39
1.4.6 Reologia das soluções filmogênicas .....	40
1.4.7 Grau de substituição (GS).....	41
1.4.8 Ensaio mecânicos .....	42
1.4.9 Solubilidade em água.....	42
1.4.10 Ângulo de contato .....	42
1.4.11 Parâmetros de cor.....	43
1.4.12 Transparência.....	43
1.4.13 Testes de Barreira a Ultravioleta (UV) .....	43
1.4.14 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	44
1.4.15 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	44
1.4.16 Difração de raios-x (DRX) .....	44
1.4.17 Análise estatística .....	45

1.5	Resultados e discussão .....	46
1.5.1	Caracterização química e Teor de amilose .....	46
1.5.2	Reologia das soluções filmogênicas .....	47
1.5.3	Grau de substituição (GS).....	50
1.5.4	Ensaio mecânicos .....	51
	Resistência à Tração (RT) .....	51
	Elongação Máxima na Ruptura (EL).....	52
	Módulo de Elasticidade (ME).....	52
1.5.5	Solubilidade .....	53
1.5.6	Ângulo de contato .....	53
1.5.7	Testes de Absorção Ultravioleta (UV), Transparência e Parâmetros colorimétricos .....	56
1.5.8	Análise termogravimétrica (TGA).....	58
1.5.9	Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	63
1.5.10	Difração de raios-x (DRX) .....	66
1.6	Considerações finais.....	69
	Compósitos biodegradáveis a partir de amido e farinha de amêndoa de manga ( <i>Mangifera indica</i> ).....	70
2	Referencial teórico .....	71
2.1.1	Economia Circular e Sustentabilidade .....	71
2.1.2	2. Aplicações da Economia Circular em Materiais Biodegradáveis.....	71
2.1.3	Amido Termoplástico (TPS) e Suas Aplicações.....	72
2.1.4	Fontes Alternativas de Amido .....	74
2.1.5	Amêndoa de Manga como Fonte Alternativa de Amido .....	74
2.1.6	Potencial da Amêndoa de Manga no Desenvolvimento de Materiais Biodegradáveis .....	75
2.2	Objetivos .....	77
2.2.1	Objetivo geral .....	77
2.2.2	Objetivos específicos .....	77
2.3	Materiais e métodos .....	78
2.3.1	Materiais .....	78
2.3.2	Produção de farinha de amêndoa de manga (FAM) .....	78
2.3.3	Extração do amido da amêndoa da manga (AAM).....	80
2.3.4	Caracterização da matéria-prima .....	80

Caracterização química.....	80
Teor de amilose .....	80
Análise termogravimétrica (TGA).....	81
Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	81
Obtenção dos compósitos .....	81
Moldagem por injeção .....	83
Ensaio mecânicos.....	83
Teste de absorção de água .....	83
Parâmetros de cor .....	84
Testes de Absorção Ultravioleta (UV) .....	84
Análise estatística .....	85
2.4 Resultados e discussão .....	86
2.4.1 Caracterização das Matérias-Primas .....	86
Composição Química .....	86
Teor de Amilose .....	87
Análise Termogravimétrica (TGA) .....	88
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	90
2.4.2 Propriedades Mecânicas dos Compósitos.....	91
2.4.3 Propriedades de Absorção de Água .....	96
2.4.4 Propriedades Colorimétricas.....	97
2.4.5 Propriedades de Absorção Ultravioleta (UV).....	100
2.5 Considerações finais.....	104
Considerações Finais Gerais.....	105
Referências .....	106

## ESTRUTURA DA TESE

A presente tese está organizada em dois capítulos principais, ambos voltados para o desenvolvimento de filmes e compósitos biodegradáveis utilizando amido de milho (AM) e amêndoa de manga (AAM). Cada capítulo aborda aspectos distintos da pesquisa, desde a modificação química dos materiais até a avaliação de suas propriedades físico-químicas e mecânicas. A estrutura do trabalho é detalhada a seguir:

### **Capítulo 1:** Influência do Anidrido Maleico nas Propriedades Físico-Químicas e Funcionais de Filmes de Amido

Este capítulo trata da modificação do amido de milho e da amêndoa de manga por meio da esterificação com anidrido maleico e avalia o impacto dessa modificação nas propriedades dos filmes biodegradáveis obtidos. O capítulo está dividido nos seguintes tópicos:

- **Referencial Teórico:** É abordada a problemática da poluição por plásticos e as alternativas renováveis e biodegradáveis para substituir os polímeros derivados do petróleo. Também se discute o uso de amido como biopolímero e as técnicas de modificação química, especialmente a esterificação com anidrido maleico.
- **Objetivos:** Apresentam-se os objetivos geral e específicos do trabalho, com foco na avaliação da modificação química do amido e suas implicações nas propriedades dos filmes obtidos.
- **Materiais e Métodos:** Detalham-se os procedimentos experimentais, incluindo a extração do amido da amêndoa de manga, a formulação dos filmes biodegradáveis e as técnicas de caracterização físico-química e mecânica utilizadas, como análise termogravimétrica (TGA), espectrofotometria (FTIR), e ensaios mecânicos.
- **Resultados e Discussão:** São apresentados e discutidos os resultados das análises realizadas nos filmes de AM e AAM, com destaque para as propriedades mecânicas, solubilidade, ângulo de contato, barreira UV e estabilidade térmica. A discussão aborda a influência da modificação com anidrido maleico nas propriedades dos filmes.
- **Considerações Finais:** Conclusões sobre os principais resultados do capítulo, sintetizando as melhorias observadas nas propriedades dos filmes modificados e possível aplicação em embalagens biodegradáveis.

## **Capítulo 2: Compósitos Biodegradáveis a Partir de Amido e Farinha de Amêndoa de Manga**

Neste capítulo, é avaliada a viabilidade do uso de farinha de amêndoa de manga (FAM) para a produção de compósitos biodegradáveis em combinação com o amido de milho. O foco está na influência das variáveis de processamento nas propriedades dos compósitos. O capítulo segue a seguinte estrutura:

- **Referencial Teórico:** São discutidos o uso de subprodutos agrícolas para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis e o papel da farinha de amêndoa de manga como alternativa sustentável na produção de compósitos.
- **Objetivos:** São apresentados o objetivo geral e específicos relacionados à avaliação das propriedades físico-químicas e mecânicas dos compósitos produzidos a partir de amido e farinha de amêndoa de manga.
- **Materiais e Métodos:** São descritos os procedimentos de obtenção da farinha de amêndoa de manga, a formulação dos compósitos e as técnicas de caracterização utilizadas, como ensaios mecânicos, análise de absorção de água, e testes de barreira UV.
- **Resultados e Discussão:** São apresentados os resultados das análises realizadas nos compósitos, incluindo resistência mecânica, propriedades de absorção de água, parâmetros colorimétricos e proteção UV. A discussão aborda a influência das variáveis de processamento nas propriedades finais dos compósitos.
- **Considerações Finais:** Conclusões sobre o desempenho dos compósitos e sua viabilidade como alternativa sustentável aos polímeros convencionais, além de sugestões para o desenvolvimento futuro desses materiais.

### **Considerações Finais Gerais**

Esta seção apresenta as conclusões gerais do trabalho, sintetizando os principais achados de ambos os capítulos e destacando as contribuições para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis a partir de amido e subprodutos agrícolas.

INFLUÊNCIA DO ANIDRIDO MALEICO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-  
QUÍMICAS E FUNCIONAIS DE FILMES DE AMIDO: UMA COMPARAÇÃO  
ENTRE AMIDO DE MILHO E AMIDO DE MANGA (MANGIFERA INDICA)

## 1.1 Referencial teórico

### 1.1.1 *Desafios globais da poluição por plásticos*

O polietileno e o polipropileno representam 40% do mercado mundial de plásticos. Há uma grande preocupação em substituir esses polímeros por materiais de fontes renováveis (Christakopoulos; van Heugten; Tervoort, 2022). Esses polímeros apresentam características que atraem aplicações de engenharia, como a flexibilidade, a resistência à tensão e a durabilidade. Contudo, problemas como a contaminação do ambiente e da cadeia alimentar suscitam uma grande preocupação quanto à utilização de polímeros derivados do petróleo (Umesh *et al.*, 2022). Consequentemente, muitos países têm adotado leis para reduzir a utilização de polímeros derivados do petróleo e para melhorar a utilização e o desenvolvimento de materiais renováveis e biodegradáveis (Surendren *et al.*, 2022).

O desafio da poluição por plásticos alcançou uma situação de importância mundial após o reconhecimento de perigos para os ecossistemas, o clima e a saúde humana. Conforme apontado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, a humanidade é responsável pela produção anual de cerca de 460 milhões de toneladas de plástico, das quais 46% acabam em aterros sanitários. Apenas 10% desse montante é reciclado, enquanto se estima que de 19 a 23 milhões de toneladas de plástico são descartados em corpos d'água a cada ano. Esse descarte irregular pode levar a formação de microplásticos, pequenas partículas, que podem acabar sendo ingeridas por humanos e animais, tornando-se um ponto de preocupação em constante ascensão (ONU News, 2023a).

No ano de 2022, a Assembleia do Meio Ambiente das Nações Unidas, em Nairóbi, Quênia, aprovou uma resolução para enfrentar esta poluição, abordando todo o ciclo de vida do plástico. O tratado proposto visa promover práticas sustentáveis, do desenho dos produtos à gestão de resíduos, com base no conceito de economia circular. A ONU concedeu ao PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) a tarefa de desenvolver o acordo, que será submetido para aprovação no final de 2024. Este esforço global visa descobrir alternativas sustentáveis e ambientalmente corretas para a utilização do plástico, diminuindo a poluição e os impactos prejudiciais ao meio ambiente (ONU News, 2023b).

### ***1.1.2 Medidas legislativas para a redução do uso de plásticos***

Uma das formas adotadas para desestimular o consumo de plásticos e, conseqüentemente, seu maior descarte é a aplicação de taxas ou proibições para combater os resíduos de plástico de utilização única (Wang; Zhao; Li, 2021).

A União Europeia (UE) tem adotado medidas com o foco na transição para uma economia circular, defendendo que os materiais plásticos sejam reutilizados, reciclados ou compostados, em vez de simplesmente descartados. Esse esforço envolve a promoção de práticas de reciclagem de plásticos, o estabelecimento de metas ambiciosas de reciclagem e a geração de incentivos para a produção de plásticos sustentáveis. A UE tem tomado diversas medidas para limitar o emprego e a produção de plásticos derivados do petróleo. Uma iniciativa importante foi a implementação da Diretiva de Plásticos de Uso Único, limitando ou proibindo inteiramente o emprego de vários produtos plásticos de consumo único, incluindo cotonetes, utensílios, pratos, canudos e recipientes para alimentos e bebidas, além de banir a venda de produtos plásticos oxidegradáveis na EU (European Parliament; Council of the European Union, 2019).

Além de impor proibições, a Diretiva estabeleceu metas claras para coleta e reciclagem de certos materiais plásticos, como a proposta de atingir a meta de 70% da coleta seletiva para garrafas plásticas até 2025 e atingir 90% até 2029, além de incorporar 25% de plástico reciclado nas garrafas PET para bebidas a partir de 2025 e 30% em todas as garrafas de plástico para bebidas a partir de 2030 (European Commission, 2023; Rosenboom; Langer; Traverso, 2022).

A China, a nação com o maior número de habitantes no mundo, tem direcionado esforços na guerra contra a crise dos plásticos. Posterior à inauguração da primeira legislação de caráter nacional voltada ao cerceamento do uso de itens plásticos oriundos de petróleo em 2008, o governo chinês foi além e incorporou novas políticas de restrição aos plásticos no primeiro mês de 2020, bem como ratificou e estendeu as suas iniciativas por uma década adicional (Wang; Zhao; Li, 2021).

Nos Estados Unidos, o Ato de Libertação da Poluição Plástica foi apresentado na Câmara dos Representantes em 2020. Esse projeto de lei visa restringir o uso de itens descartáveis e não recicláveis no mercado, implementando um imposto sobre as sacolas de transporte e responsabilizando financeiramente os produtores de plásticos pela coleta

e reciclagem de seus produtos. O projeto de lei também impede a exportação de resíduos plásticos para países que não fazem parte da OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico) (Rosenboom; Langer; Traverso, 2022).

No Brasil, vários estados adotaram políticas de proibição ou restrição à distribuição de sacolas e canudos plásticos em estabelecimentos comerciais nas últimas duas décadas. A cidade de São Paulo, a mais populosa do país, proibiu o fornecimento de produtos plásticos de uso único ou oxidegradáveis a partir de 2021 (Câmara Municipal de São Paulo, 2020).

O Brasil também desempenhou papel ativo na elaboração do tratado internacional assinado na Assembleia da ONU para o Meio Ambiente em 2022, reforçando seu compromisso com essa causa.

### ***1.1.3 Uso do Amido como Alternativa Sustentável em Materiais de Embalagem***

Diante das restrições ao uso de plásticos, a busca por alternativas sustentáveis e biodegradáveis tornou-se uma prioridade. O uso de recursos naturais renováveis, como o amido, na fabricação de materiais de embalagem representa uma resposta promissora a essas políticas regulatórias. O amido, encontrado em diversas culturas agrícolas, tem sido objeto de pesquisa intensiva para o desenvolvimento de produtos que possam substituir os plásticos convencionais.

O amido é produzido pelas plantas como forma de armazenamento de energia e constitui-se como um polímero semicristalino composto por dois polissacarídeos distintos: a amilopectina e a amilose. A amilopectina, um polímero ramificado de grandes proporções, é composta por ligações  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6 situadas nas cadeias poliméricas principais e laterais. Por outro lado, a amilose, um polímero linear ou levemente ramificado, é composta por moléculas de glucose interligadas principalmente por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 (Patel *et al.*, 2023; Yadav *et al.*, 2023).

Os amidos são produzidos abundantemente em muitas culturas agrícolas como principal produto, como o milho, o trigo, do arroz, da batata, batata-doce, mandioca, ou como subproduto, como as sementes de frutas.

Existem diversos estudos na literatura que abordam as diversas fontes de amido. No caso do amido de milho, Gao *et al.* (2021), propuseram uma expansão no conhecimento teórico da produção de amido de milho extrusado, avaliando o impacto de diferentes teores de umidade na estrutura e propriedades do amido de milho durante o processo de extrusão. Ao preparar amostras com variados níveis de umidade via extrusão de rosca dupla, observaram que maior umidade no processo impactou na formação de cadeia mais curtas, maior dispersão de peso molecular e conseguinte diminuição da cristalinidade do amido, bem como seu grau de ordem.

O trabalho desenvolvido por Wang *et al.* (2021) avaliou a incorporação de óleo volátil de folha de bambu (BVO) em filmes à base de amido de milho, revelando que o BVO melhora a opacidade, reduz o brilho e diminui a permeabilidade ao vapor de água, o que pode ser benéfico para a embalagem de alimentos. Além disso, a adição de BVO aumenta significativamente a atividade antibacteriana dos filmes, com efeitos bactericidas mais fortes em bactérias Gram-positivas. Essas descobertas sugerem que os filmes de amido de milho com BVO têm potencial para serem usados como materiais de embalagem.

O estudo de Chenhao Zhang *et al.* (2021) avaliou a utilização do amido de milho como componente principal na produção de filmes biodegradáveis. Os filmes foram preparados através da combinação de amido de milho modificado e poli(tereftalato de butileno adipato) (PBAT). A modificação do amido foi realizada utilizando pré-polímero de poliuretano (PUP) para melhorar a compatibilidade entre os materiais. Os resultados demonstraram que os filmes de amido de milho apresentaram excelentes propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio. Esses filmes mostraram-se promissores para aplicações em embalagens sustentáveis, filmes agrícolas e outras áreas que requerem materiais biodegradáveis.

O uso de amido de trigo foi avaliado no estudo conduzido por Mohammed *et al.* (2023), que avaliou o impacto da adição de fibras de palmeira como reforço em um filme à base de amido de trigo e álcool polivinílico (PVA). A pesquisa revelou que o uso de fibras de palmeira para reforçar a matriz de amido plastificado/PVA aprimorou as propriedades físicas do material, foi observado uma redução na absorção e na solubilidade em água. Em comparação com os filmes sem adição de fibras, os filmes reforçados apresentaram um aprimoramento significativo no perfil cristalino, com um incremento

superior ao dobro quando a carga de fibra era de 9%. A estabilidade térmica também apresentou aumento. Entretanto, essa melhoria não foi acompanhada por um incremento nas propriedades mecânicas.

Alonso-González *et al.* (2021b) abordaram a produção de bioplásticos a partir de farelo de arroz, destacando a influência significativa da temperatura de mistura na plastificação do amido e nas propriedades finais dos bioplásticos. O estudo destacou que a completa desintegração da estrutura granular do amido ocorreu a uma temperatura de mistura de 80 °C. Ao conduzir uma análise dinâmico-mecânica térmica, foi constatado que o módulo elástico aumentou à medida que o conteúdo de umidade diminuía, sugerindo o efeito plastificante da água. Contudo, foi detectado que um teor excessivo de umidade (>30%) resultava em evaporação intensa de água/glicerol, causando a formação de vazios e fissuras. Destacando a importância da quantificação precisa da umidade nas misturas como um fator crucial a ser considerado antes do processo de moldagem por injeção.

No estudo conduzido por Patel *et al.* (2023), a obtenção e caracterização de bioplásticos produzidos a partir de amido de batata foram exploradas, empregando uma combinação de glicerol e sorbitol como plastificantes. Os resultados mostraram que o acréscimo na concentração do plastificante na suspensão do filme provocou um aumento na solubilidade, sorção, propriedades mecânicas e características de barreira dos filmes avaliados. A pesquisa concluiu que o amido de batata representa uma fonte renovável, não convencional e de baixo custo para a fabricação de materiais comestíveis e biodegradáveis. Além disso, a inclusão de plastificantes têm um papel fundamental na otimização das propriedades dos filmes biodegradáveis feitos à base de amido de batata.

No estudo realizado por Ballesteros-Mártinez *et al.* (2020), foram desenvolvidos filmes de amido de batata-doce plastificados com glicerol e sorbitol, destinados a aplicações de revestimento e embalagem de alimentos. Observou-se que um aumento na concentração de plastificante resultou em maior solubilidade em água, alongamento e permeabilidade ao vapor de água dos filmes. No entanto, o aumento da concentração de plastificante conduziu a uma diminuição na resistência à perfuração e na diferença total de cor. O glicerol mostrou-se um plastificante mais efetivo, afetando mais intensamente as propriedades mecânicas dos filmes, em contrapartida, os filmes plastificados com sorbitol exibiram menor permeabilidade ao vapor de água. A quantidade ideal de sorbitol

para a produção de filmes para embalagens de doces comestíveis e aplicações de revestimentos para frutas e hortaliças frescas é de 50%, proporcionando um filme com alta solubilidade em água, mínima diferença de cor, maior alongamento e permeabilidade adequada ao vapor de água.

Fuente *et al.* (2019) avaliaram a influência da ozonização do amido de mandioca na obtenção de filmes biodegradáveis. Os filmes produzidos a partir do amido ozonizado apresentaram características superiores, incluindo melhor morfologia e propriedades aprimoradas, como maior resistência à tração, módulo de Young elevado e menor alongamento em comparação aos filmes de amido não modificado. Observou-se também que o tempo de ozonização influenciou na permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio dos filmes, resultando em superfícies mais hidrofílicas e com menor solubilidade após 24 h.

O trabalho desenvolvido por Vedove *et al.* (2021) abordou o desenvolvimento de embalagens inteligentes, utilizando amido de mandioca e antocianina, um indicador natural de pH, através de um processo de extrusão de dupla rosca. Avaliaram o efeito de diferentes concentrações de antocianina nas propriedades das embalagens e sua capacidade de indicar mudanças de pH. A adição de antocianina resultou em filmes mais frágeis, porém com a possibilidade de indicar possíveis alterações no alimento embalado.

No estudo conduzido por Marim *et al.* (2022), foram desenvolvidos hidrogéis a partir de amido de mandioca por meio de uma reação assistida por extrusão reativa com ácidos orgânicos, especificamente o ácido cítrico. Foi observado um aumento significativo nos valores de grau de substituição à medida que a concentração de ácido cítrico aumentava. Os hidrogéis resultantes demonstraram uma capacidade de absorver água, o que os torna particularmente úteis em diversas aplicações, tais como na agricultura, entrega de medicamentos, embalagens de alimentos e até mesmo na descontaminação de solo e água.

Tesfaye *et al.* (2021) avaliaram a viabilidade técnico-econômica de um processo para a extração de amido a partir de sementes de abacate descartadas. O estudo apresentou alguns benefícios significativos, como criação de empregos, atendimento à demanda interna por amido, contribuição para a segurança alimentar (já que a fonte do amido não

competem com o abastecimento alimentar), sustentabilidade ambiental e benefícios econômicos.

Felisberto *et al.* (2020) realizaram a extração e caracterização do amido extraído do mesocarpo da pupunha (*Bactris gasipaes var. gasipaes*), destacando suas propriedades físicas e químicas. Este amido apresentou baixo teor de amilose (<20%) e uma distribuição de cadeias de ramificação da amilopectina que sugere uma estrutura cristalina íntegra, presença de polimorfos A e B, o que sugere ser um amido de digestão lenta. O amido apresentou uma menor taxa de retrogradação (22,64%), resultando em um gel fraco após 24 h de armazenamento. Tendo em vista a sua estabilidade durante o armazenamento, o amido da pupunha revelou-se adequado para uso em produtos onde se busca uma retrogradação lenta e suave, como pães, sopas e mingaus, dispensando o uso de emulsificantes ou gorduras.

Vellaisamy Singaram *et al.* (2021) realizaram a extração e modificação química do amido de caroço de manga e seu impacto nas propriedades dos filmes elaborados via casting. Devido a características como baixa solubilidade, retrogradação e hidrofobicidade, o amido de manga apresentou aplicação limitada; contudo, após realizar modificações químicas por oxidação e benzilação, estas limitações foram significativamente superadas. Observou-se que a resistência à tração dos filmes modificados aumentou mais do que o dobro em relação ao filme de amido nativo. O processo de oxidação interrompeu a recristalização do amido, evitando a retrogradação. Por fim, a benzilação resultou na redução da permeabilidade ao vapor de água em 58% e incrementou a absorção de UV em 80% quando comparado ao filme nativo.

#### ***1.1.4 Desafios na Utilização do Amido e Melhorias por Modificação Química***

A grande disponibilidade de fontes de amido e a quantidade produzida na agricultura tornam o amido uma alternativa interessante aos polímeros à base de petróleo. No entanto, suas propriedades mecânicas e baixa resistência à água precisam ser melhoradas para ser possível sua utilização de forma mais ampla (Bangar *et al.*, 2021).

As melhorias podem ser alcançadas por meio de modificações químicas, que se baseiam na existência de muitos grupos hidroxila ativos na estrutura do amido. Os grupos

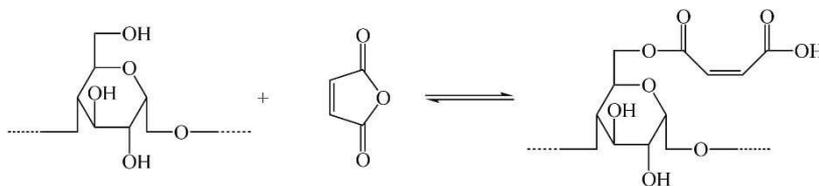
hidroxila podem sofrer oxidação, esterificação (Giri; Tambe; Narayan, 2018), reticulação (Kahraman; Koksel; Ng, 2015), esterificação (Guarás; Ludueña; Alvarez, 2017) e outras reações com diferentes aditivos. A modificação é obtida por meio da introdução de novos grupos funcionais na molécula de amido. As propriedades mecânicas, a resistência à água, a permeabilidade ao ar e a estabilidade térmica são melhoradas após a modificação do amido (Ojogbo; Ogunsona; Mekonnen, 2020; Yu *et al.*, 2021). Pode se obter uma variedade de ésteres de amido a partir da modificação com uma ampla gama de derivados de ácidos orgânicos (por exemplo, anidridos, cloretos) ou ácidos inorgânicos (por exemplo, fosfato, sulfato) (Ojogbo; Ogunsona; Mekonnen, 2020).

No caso do anidrido maleico, por se tratar de um grupamento mais volumoso, quando reage com os grupos hidroxila do amido, promove melhoria nas propriedades termoplásticas e hidrofóbicas do material (Zuo *et al.*, 2014). Adicionalmente, o anidrido maleico atua como um agente compatibilizante, facilitando a interação entre o amido e outros componentes em misturas poliméricas.

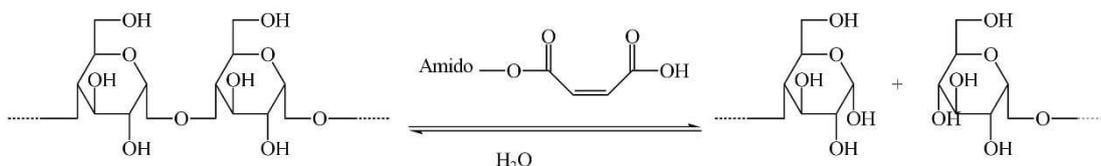
Como mostrado na Figura 1, o anidrido maleico atua no amido por meio de um processo de maleação. A reação principal envolve a hidrólise da cadeia de amido facilitada pelo anidrido maleico, que introduz grupos maleicos nas cadeias de amido. Isso ocorre quando o anidrido maleico hidrolisa as ligações glicosídicas do amido, criando novos grupos funcionais na cadeia que são reativos. Esses novos grupos funcionais podem então reagir com plastificantes como o glicerol para formar hemiacetais, podendo aumentar a flexibilidade do material e reduzindo sua hidroflicidade.

Figura 1 - Reações de maleação, hidrólise e glicosidação do amido, desenhadas no aplicativo KingDraw Chemical Structure Editor.

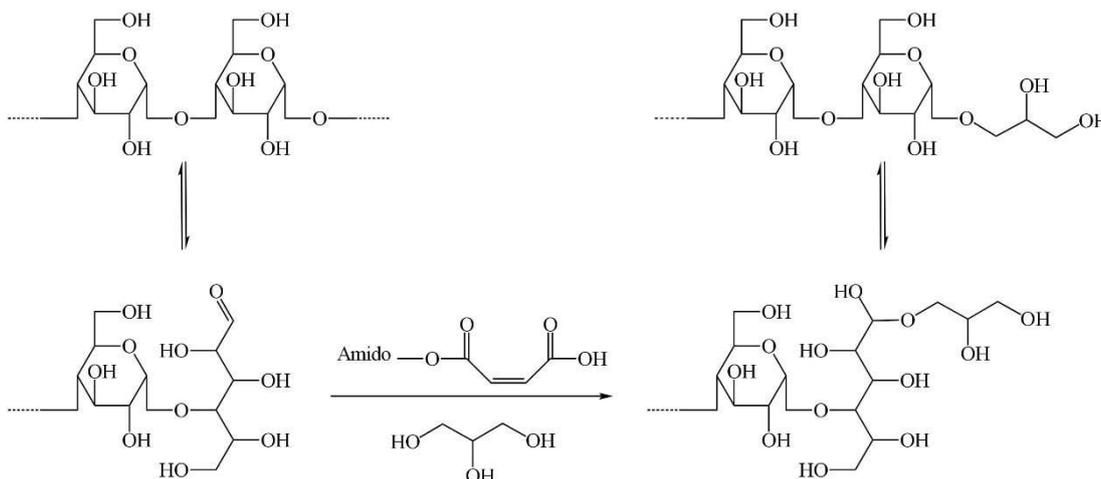
#### Maleação



#### Hidrólise



#### Glucosidação



Fonte: Elaboração própria.

Uma abordagem paralela ao uso de anidrido maleico para modificação química de amido é o uso de um iniciador de radicais livres, como o dicumil peróxido (DCP). Este processo tende a facilitar que a reação entre o anidrido maleico com o amido, assim permitindo que ocorra o enxerto deste anidrido na molécula de amido. Sem um iniciador, o uso de anidrido maleico na presença de água pode reduzir o peso molecular do amido devido à hidrólise. No entanto, a introdução de um iniciador, como o DCP, pode resultar em um aumento do peso molecular, por meio da indução de ramificação ou reticulação na estrutura do amido (Stagner *et al.*, 2011). Estudos anteriores avaliaram essa abordagem para melhorar a adesão interfacial e a compatibilidade entre ácido polilático (PLA) e amido, demonstrando o potencial do DCP como um agente eficaz para esses objetivos (Orozco *et al.*, 2009; Stagner *et al.*, 2011).

Sendo assim, diante da crise ambiental gerada pelo acúmulo de plásticos derivados do petróleo, surge a necessidade urgente de desenvolver materiais biodegradáveis que possam substituí-los. Os amidos, devido à sua biodegradabilidade e abundância, oferecem uma base promissora para bioplásticos. No entanto, aprimorar suas propriedades mecânicas e de resistência à água é crucial para poderem competir com os polímeros convencionais. Neste contexto, a modificação química do amido através da esterificação apresenta-se como uma abordagem inovadora para produzir filmes com características aprimoradas, abrindo caminho para soluções de embalagem sustentáveis e reduzindo o impacto ambiental dos plásticos sintéticos.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 *Objetivo geral*

Avaliar o impacto da esterificação, utilizando anidrido maleico, nas propriedades físico-químicas e na funcionalidade de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amido de milho e amido de amêndoa de manga. Este estudo visa contribuir para o desenvolvimento de alternativas sustentáveis aos polímeros convencionais derivados do petróleo, com foco na melhoria das características mecânicas e na redução da solubilidade em água desses biopolímeros, para potencial aplicação em embalagens biodegradáveis.

### 1.2.2 *Objetivos específicos*

- Extração e caracterização de amido: extrair amido da amêndoa de manga e utilizar amido de milho comercial; caracterizar ambos quanto à composição química, teor de amilose, e propriedades térmicas.
- Modificação do amido: modificar quimicamente os amidos usando anidrido maleico na presença de dicumilperóxido como iniciador de radicais, para avaliar o efeito da esterificação nas propriedades dos amidos.
- Produção e Caracterização de Filmes: Fabricar filmes biodegradáveis a partir dos amidos modificados e caracterizá-los em termos de propriedades mecânicas, solubilidade em água, ângulo de contato, barreira a luz ultravioleta, e propriedades térmicas.
- Análise Comparativa: Comparar as propriedades dos filmes produzidos a partir de amido de milho e amido de amêndoa de manga, identificando o impacto da fonte de amido e da concentração de anidrido maleico nas propriedades finais dos filmes.

### 1.3 Materiais e métodos

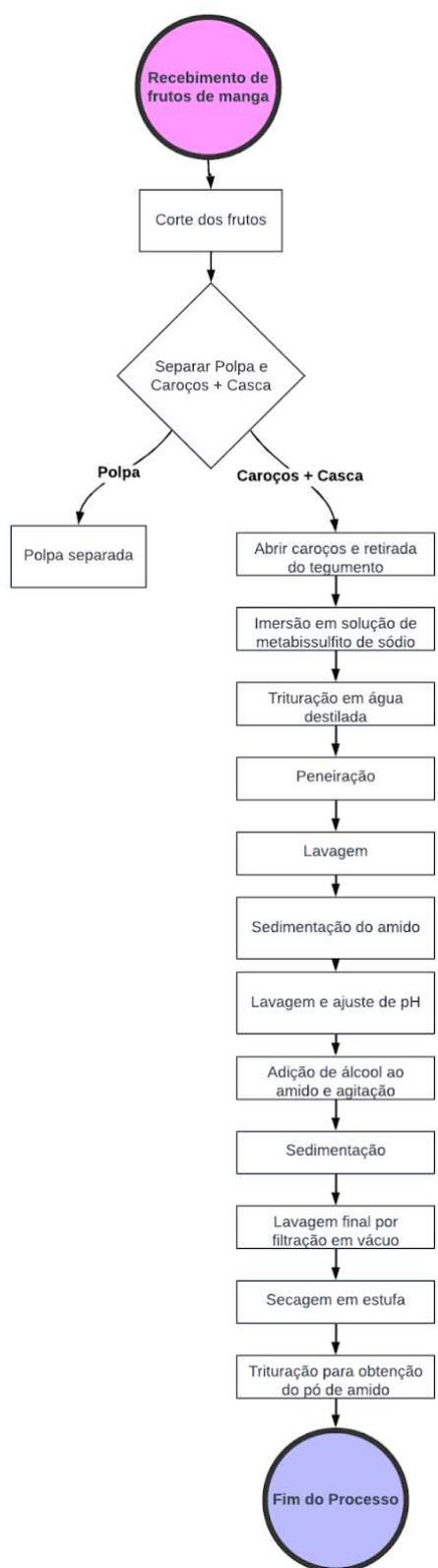
#### 1.3.1 *Materiais*

As mangas (cv Tommy Atkins) que foram utilizadas no presente trabalho foram adquiridas na Central de Abastecimento (CEASA) do Ceará (Fortaleza-CE). Além disso, foram utilizados amido de milho (AM) comercial (Kimimo, Três Corações, Eusébio-CE, Brasil), glicerol, anidrido maleico (SIGMA) e dicumilperóxido (SIGMA).

#### 1.3.2 *Extração do amido da amêndoa da manga (AAM)*

Para a obtenção do amido de amêndoa de manga, seguiu-se o processo descrito na Figura 2, onde os frutos foram cortados e a polpa foi separada da casca e das sementes com o auxílio de uma máquina despulpadora. Os caroços foram abertos com tesoura para retirada do tegumento e, em seguida, imersos em solução de metabissulfito de sódio a 0,05% (p/v) por 24 h. Após este período o líquido foi descartado e as amêndoas foram trituradas em água destilada (relação mássica grão/água de 1:1) com um Ultra Turrax T50 durante 10 min a 8000 rpm. Posteriormente, o material foi peneirado para remover a polpa e lavado com água destilada até a água ficar límpida. Em seguida, a água com a fração amilácea em suspensão foi mantida em repouso durante 1 h para a sedimentação do amido. O sedimento foi transferido para um béquer, sendo adicionada uma solução de NaOH 0,2% (p/v) na proporção de 1:2 (massa/solução), sendo mantida sob agitação magnética (200 rpm) por 2 h. Em seguida, o pH foi ajustado para 7,0 com uma solução de HCl a 0,5% (v/v) e a fração amilácea foi novamente sedimentada. Após esse processo, o sedimento foi lavado com água destilada em dois ciclos de suspensão e sedimentação e, posteriormente, incorporou-se etanol (de qualidade comercial) ao amido numa proporção de 1:2 (amido/etanol), sob agitação magnética durante 1 h, e deixou-se sedimentar. O amido sedimentado foi lavado com água destilada por filtração em vácuo, utilizando papel de filtro (tamanho de poro 28 µm). Por fim, o amido foi seco numa estufa elétrica de circulação forçada de ar (40 °C, 24 h) e triturado em moinho de facas para obter o pó.

Figura 2 - Fluxograma de obtenção de amido da amêndoa de manga.



Fonte: Elaboração própria.

## **1.4 Caracterização da matéria-prima**

### **1.4.1 Caracterização química**

O AM e o AAM foram analisados quanto a cinzas, extrativos, proteínas (Jung *et al.*, 2003), lignina total e solúvel (Morais; Rosa; Marconcini, 2010).

### **1.4.2 Teor de amilose**

O teor de amilose foi determinado com base na metodologia proposta por Chrastil *et al.* (1987) e Hu *et al.* (2016), com modificações. Foram adicionados, em tubos de ensaio, 0,1 g das amostras (AM ou AAM), 1,0 mL de etanol absoluto e 10 mL de uma solução de hidróxido de sódio (1 M). Os tubos foram aquecidos em banho-maria (70 °C, 15 min), agitados em intervalos de 5 min e depois resfriados à temperatura ambiente em banho de água fria. Adicionou-se 0,5 mL de amido solubilizado, 2,0 mL de solução de iodo (I<sub>2</sub> + KI; 0,01 M), 1,0 mL de solução de ácido acético (1 M) e 46 mL de água destilada num béquer de 50 mL. Esta solução reagiu à temperatura ambiente durante 10 min. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro (Shimadzu) a 620 nm, utilizando uma cubeta de acrílico com 1,4 mL de uma solução de amido com iodo e ácido acético e 1,4 mL de água destilada, tendo a absorbância comparada à curva de calibração. A leitura do branco foi realizada utilizando apenas água destilada.

### **1.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

As propriedades térmicas das amostras de matérias-primas (AM e AAM) (~10 mg) foram avaliadas em um Analisador Termogravimétrico STA 6000 (PerkinElmer, STA 600), sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 40,0 mL/min e taxa de aquecimento de 10,0 °C.min<sup>-1</sup>, de 25 °C a 800 °C.

### **1.4.4 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelho das matérias-primas (AM e AAM) foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR Spectrum Two (PerkinElmer). As amostras foram

previamente trituradas, lavadas com acetona para remoção de reagente residual, secas e logo em seguida prensadas com KBr no formato de pellets. As leituras foram realizadas em comprimentos de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , 32 passagens e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 1.4.5 *Obtenção dos filmes*

Filmes à base de amido (AM ou AAM) foram formulados com diferentes concentrações de anidrido maleico, a fim de avaliar os efeitos do anidrido maleico sobre as propriedades físicas dos filmes.

Os filmes foram preparados via *casting*, com composição de 10% de amido de milho ou amido de manga (m/v), 25% de glicerol (m/m com base na massa do amido), anidrido maleico variando concentração de 0, 1, 3 e 5% (m/m com base na massa de amido e glicerol) e 0,5% de DCP (m/m com base na massa de amido e glicerol) conforme a Tabela 1. Para avaliação do efeito da adição de DCP, foram elaborados filmes com 3% de anidrido maleico sem adição de DCP para ambos os tipos de amido avaliado.

O amido foi solubilizado em água destilada. Em seguida, foram adicionados os demais componentes, e a dispersão foi mantida sob agitação magnética (660 rpm) e aquecimento (90 °C/15min). A seguir, a dispersão passou por degaseificação em bomba de vácuo (D.V.P. modelo RC.8D) até total remoção das bolhas presentes. A dispersão filmogênica obtida foi vertida sobre placa de vidro (30 × 30 cm) coberta por substrato de poliéster, puxada com o auxílio de uma barra de alumínio à espessura de 1 mm, e mantida a 24 °C por 24 h para secagem do filme. Após secagem, os filmes foram armazenados em um dessecador com umidade relativa de  $50 \pm 5\%$  e temperatura de  $23 \pm 2$  °C por 48 h.

Tabela 1 - Formulações filmogênicas.

<b>Filmes</b>	<b>Amido (%)</b>	<b>Glicerol (%)*</b>	<b>Anidrido Maleico (%)**</b>	<b>DCP (%)**</b>
<b>Amido de milho</b>				
MilhoA0	10	25	0	0,5
MilhoA1	10	25	1	0,5
MilhoA3	10	25	3	0,5
MilhoA5	10	25	5	0,5
MilhoA3DCP0	10	25	3	0
<b>Amido de amêndoa de manga</b>				
MangaA0	10	25	0	0,5
MangaA1	10	25	1	0,5
MangaA3	10	25	3	0,5
MangaA5	10	25	5	0,5
MangaA3DCP0	10	25	3	0

\*Com base na massa de amido.

\*\* Com base na massa do amido mais glicerol.

#### **1.4.6 Reologia das soluções filmogênicas**

As análises reológicas foram realizadas em reômetro Haake Maars (Thermo Fisher Scientific, EUA) utilizando geometria placa/placa de 60 mm, ângulo de 1°, e espaçamento de 0,052 mm. As dispersões filmogênicas foram avaliadas na região viscoelástica linear, determinada em ensaio em regime oscilatório com varredura de tensão de 0,01 a 10 Pa, frequência de 1 Hz, e temperatura de 50 °C.

As condições dos ensaios de fluxo contínuo foram determinadas como base em ensaios com varredura de taxa de cisalhamento 0,001 a 1.000 1/s, em temperatura de 50 °C. O ensaio oscilatório com varredura de tempo foi realizado usando frequência de 1 Hz, tensão de 5,0 Pa, temperatura de 50 °C, e duração de 5 min. Os ensaios em fluxo contínuo usados para o ajuste de modelos reológicos foram realizados com taxa de cisalhamento entre 0,001 a 100 1/s, à temperatura de 50 °C. Os modelos ajustados foram:

$$\text{Lei de Newton: } \tau = \mu(\dot{\gamma})$$

$$\text{Ostwald-de-Waele: } \tau = k(\dot{\gamma})^n$$

$$\text{Herschel-Bulkley: } \tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n$$

Onde:  $\mu$  é a viscosidade dinâmica (Pa.s),  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento (1/s),  $n$  e  $k$  são parâmetros reológicos conhecidos como índice da lei das potências (adimensional) e índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>), respectivamente, e  $\tau_0$  sendo a tensão de cisalhamento (Pa). Os ensaios de fluxo contínuo utilizados para avaliação do comportamento tixotrópico das soluções filmogênicas, foram realizados em dois intervalos de leitura, o primeiro com taxa de cisalhamento entre 0,001 a 100 1/s, à temperatura de 50 °C, e o segundo com sentido inverso da taxa de cisalhamento de 100 a 0,001 1/s.

#### 1.4.7 Grau de substituição (GS)

O Grau de Substituição (GS) de cada amostra foi avaliado em triplicata conforme a metodologia adaptada de Marim *et al.* (2022). Uma amostra (1 g) foi colocada em um Erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 20 mL de água deionizada e duas gotas de fenolftaleína. Em seguida, a amostra foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio (0,1 mol/L) até neutralizar. Após isso, foram adicionados 25 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio (0,5 mol/L), e a amostra foi mantida em agitação por 60 min em temperatura ambiente. O excesso de álcali foi titulado com uma solução aquosa padrão de ácido clorídrico (0,5 mol/L) até o ponto final. Foi feita uma titulação em branco usando os filmes MilhoA0 e MangaA0. Os grupos carboxílicos esterificados (GE%) e GS foram calculados conforme as equações a seguir:

$$GE = \frac{((V_0 - V_1) \times c \times M \times 100)}{m}$$

$$GS = \frac{(162 \times GE)}{(100M - (M - 1) \times GE)}$$

Onde, GE é o conteúdo de grupos carboxílicos esterificados (%);  $v_0$  é o volume de solução aquosa de ácido clorídrico consumido pelo branco (mL);  $v_1$  é o volume de solução aquosa de ácido clorídrico consumido pela amostra de amido esterificado (mL);  $c$  é a concentração da solução aquosa de ácido clorídrico (mol/L);  $M$  é a massa molar do substituinte (citrato ou tartarato); e  $m$  é a massa das amostras (mg).

#### **1.4.8 Ensaios mecânicos**

Os corpos de prova foram cortados em prensa estampadora com molde nas dimensões 100 mm x 12 mm, acondicionados segundo a norma D882-01 adaptada, sendo mantidos por 48 h em ambiente com temperatura e umidade relativa controladas ( $23 \pm 1$  °C e  $50 \pm 5\%$ ). As propriedades mecânicas dos filmes avaliadas foram: resistência à tração, alongação na ruptura e módulo de elasticidade (módulo Young) baseadas na norma D882-00. Os ensaios foram realizados em máquina universal de ensaio mecânico (EMIC modelo DL-3000) com célula de carga 10 N, espaçamento entre garras de 40 mm e velocidade de tração de  $12,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### **1.4.9 Solubilidade em água**

A solubilidade em água dos filmes foi determinada de acordo com Pena-Serna e Lopes-Filho (2013). Os filmes foram cortados em amostras de cerca de 1 g (em triplicata), secos em estufa a  $105$  °C por 24h, pesados (massa inicial,  $m_i$ ) e imersos em 50 mL de água destilada a  $25 \pm 2$  °C por 24 h sob agitação em agitador orbital (MA-410, Marconi, Brasil) a 76 rpm. Após a imersão, os discos foram retirados e secos a  $105$  °C por 24h. Após a secagem, os filmes foram acondicionados por 1h em dessecador antes da pesagem (massa final,  $m_f$ ). A solubilidade foi calculada conforme a equação a seguir.

$$\text{Solubilidade}(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

#### **1.4.10 Ângulo de contato**

As determinações dos ângulos de contato foram realizadas no medidor de ângulo facial (MCATDigidrop, GBX Instrumentation Scientifique, França) a  $20$  °C, pelo método da gota sésil, utilizando uma seringa equipada com agulha (Fortuna® Optima) de 0,81 mm de diâmetro, sendo este determinado com um micrômetro digital 0-25 mm (Mitutoyo, Japan) com precisão de 0,001 mm. As medições do ângulo de contato foram realizadas imediatamente após a colocação de uma gota de água ultrapura na superfície do filme. As imagens foram capturadas por câmera de vídeo pixeLink Nikon (Japão), e processadas

com o auxílio do software Digidrop. Dez medições foram realizadas para cada amostra para obter um valor médio.

#### **1.4.11 Parâmetros de cor**

Na análise dos parâmetros colorimétricos foi utilizado o espaço de cor CIELab, onde a cor é expressa em função de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . O  $L^*$  define a luminosidade do material analisado e varia do preto ( $L^* = 0$ ) ao branco ( $L^* = 100$ ), enquanto os valores de  $a^*$  e  $b^*$  representam a cromaticidade, do verde ( $a^* = -60$ ) ao vermelho ( $a^* = 60$ ) e de azul ( $b^* = -60$ ) a amarelo ( $b^* = 60$ ). A análise colorimétrica dos filmes foi conduzida utilizando um colorímetro Konica Minolta CM-5.

#### **1.4.12 Transparência**

A transparência dos filmes foi avaliada de acordo com metodologia de Zhao *et al.* (2022) adaptada. Os filmes foram cortados em formato retangular (40 mm por 20 mm), acondicionados por 48 h em ambiente com temperatura e umidade relativa controladas ( $23 \pm 1$  °C e  $50 \pm 5\%$ ) e as leituras feitas no modo de transmissão (600 nm) usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 equipado com esfera de integração ISR-2200.

#### **1.4.13 Testes de Barreira a Ultravioleta (UV)**

A análise de absorção Ultravioleta foi seguida de acordo com metodologia proposta por Lyu *et al.* (2020). Os espectros UV-Vis foram registrados no modo de transmissão usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 equipado com esfera de integração ISR-2200. As porcentagens de proteção UV ( $B_{UV}$ ) em três diferentes regiões de comprimento de onda ( $B_{UVA}$  para a faixa entre 320 e 400 nm,  $B_{UVB}$  entre 280 e 320 nm e  $B_{UVC}$  entre 200 e 280 nm) foram calculadas usando as equações a seguir.

$$B_{UVA} = 1 - T_{UVA} = 1 - \frac{\sum_{320}^{400} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{320}^{400} \Delta\lambda} \times 100$$

$$B_{UVB} = 1 - T_{UVB} = 1 - \frac{\sum_{280}^{320} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{280}^{320} \Delta\lambda} \times 100$$

$$B_{UVC} = 1 - T_{UVC} = 1 - \frac{\sum_{200}^{280} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{200}^{280} \Delta\lambda} \times 100$$

TUVA, TUVB e TUV C são a porcentagem média de transmitância nas três regiões,  $\lambda$  e  $\Delta\lambda$  são o comprimento de onda e a dispersão do comprimento de onda, respectivamente, e  $T_{\lambda}$  é a transmitância espectral.

#### ***1.4.14 Análise Termogravimétrica (TGA)***

As propriedades térmicas das amostras de filmes (~10 mg) foram avaliadas em um Analisador Termogravimétrico STA 6000 (PerkinElmer, STA 600), sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 40,0 mL/min e taxa de aquecimento de 10,0 °C.min<sup>-1</sup>, de 25 °C a 800 °C.

#### ***1.4.15 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)***

Os espectros de infravermelhos dos filmes foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR Spectrum Two (PerkinElmer). As amostras foram previamente trituradas, lavadas com acetona para remoção de reagente residual, secas e logo em seguida prensadas com KBr no formato de pellets. As leituras foram realizadas em comprimentos de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, 32 passagens e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### ***1.4.16 Difração de raios-x (DRX)***

Os ensaios de DRX foram realizados somente com os filmes de amido de manga, os gráficos de difração foram produzidos usando um tubo de Co a 40 kV e 40 mA com um difratômetro, modelo XpertPro MPD-Panalytical (Panalytical, Eindhoven, Holanda). A velocidade de varredura foi de 0,5 °/min, e o ângulo 2-teta variou de 5 a 50°. A deconvolução do difratograma foi realizada, e o índice de cristalinidade (IC), que mede a

proporção de regiões de pico cristalino para todos os picos deconvoluídos, foi determinado usando a equação a seguir.

$$IC(\%) = \frac{\textit{área da região cristalina}}{\textit{área total}}$$

#### ***1.4.17 Análise estatística***

O software Minitab 15® (Minitab Inc, State College, PA, EUA) foi utilizado para realizar as análises estatísticas. Os resultados dos ensaios foram submetidos ao teste ANOVA e ao teste de Tukey para comparações múltiplas ( $p < 0,05$ ) e teste t para comparação entre fontes de amidos ( $p < 0,05$ ).

## 1.5 Resultados e discussão

### 1.5.1 Caracterização química e Teor de amilose

As análises físico-químicas (Tabela 2) do AAM apresentaram um teor de amido de 71,61%, 0,36% de proteína e 6,29% de extrativos. Estudos realizados com mangas de outras variedades encontradas na África e Ásia indicam que o teor de amido varia entre 53,34 e 76,81% e o teor de proteínas entre 6,74 e 10,48% dependendo da fonte (Choudhary *et al.*, 2023). O Amido de milho (comercial) utilizado neste estudo apresentou o teor de amido de 81,53%, 0,44% de proteína e 0,65% de extrativo.

As fontes de amido podem ser classificadas em tubérculos, sementes, frutas e resíduos agrícolas. Fontes clássicas de amido provenientes de tubérculos como batatas, mandioca e batatas-doces têm uma composição de amido de cerca de 87,19%; 85,53% e 82,15%, respectivamente. O milho e o sorgo foram incluídos como amido em grãos, com teores de amido de 72,81% e 69,51%, respectivamente. Outros materiais que podem ser usados como fonte de amido vêm de resíduos agrícolas, como sementes de manga, sementes de jaca, sementes de durião, cascas de batata, cascas de banana e cascas de mandioca, com teores de amido de 70,22%; 76,65%; 38,79%; 22,60%; e 60,68%, respectivamente (Gabriel; Solikhah; Rahmawati, 2021).

A fração de extrativo foi descrita em outros trabalhos como contendo de 7,81 a 13,6% de lipídios, de 44 a 48% de ácidos graxos saturados e de 52 a 56% de ácidos graxos insaturados (Abdel-Razik M.M.; Ashoush I.S.; Nessrien, M.N. Yassin, 2012; Mahadi *et al.*, 2020; Nzikou *et al.*, 2010).

As concentrações obtidas de amilose foram maiores no amido de milho do que no amido de amêndoa de manga. Segundo Wang *et al.* (2014) os teores de amilose variam substancialmente entre as amostras de amido de diferentes fontes botânicas, sendo os provenientes de sementes de leguminosas os de maior concentração de amilose, enquanto os de tubérculos de batata e raízes de batata-doce os de menor concentração.

Guo *et al.* (2018) avaliaram sementes secas de jaca, longan, nêspera, lichia e manga como possíveis fontes alternativas de amido, apresentando 55,6%, 59,4%, 52,8% e 64,4% de amido, respectivamente. No entanto, os amidos das cinco amêndoas apresentaram uma concentração de amilose de 24,1% a 26,4%, valores superiores aos apresentados pelo presente estudo.

As concentrações de amilose e amilopectina influenciam diretamente as propriedades dos materiais resultantes. Um teor mais elevado de amilose resulta numa maior resistência à tração e no módulo de elasticidade, mas também numa menor deformação na ruptura (Yang *et al.*, 2023).

Tabela 2 - Composição química do amido de milho e amido de amêndoa de manga.

	AM	AAM
<b>Umidade (%)</b>	4,13 ± 0,15	12,27 ± 0,27*
<b>Cinzas (%)</b>	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,02
<b>Extrativos (%)</b>	0,65 ± 0,17	6,29 ± 0,89*
<b>Proteína (%)</b>	0,44 ± 0,05	0,36 ± 0,01
<b>Amido</b>	81,53 ± 0,48	71,61 ± 1,23
<b>Amilose (%)</b>	23,51 ± 0,49	12,45 ± 0,42*

Os resultados são indicados como média ± DP; \* indica diferença significativa em relação a AAM x AM com  $p < 0,05$ .

### 1.5.2 Reologia das soluções filmogênicas

A viscosidade da solução filmogênica (Tabela 3) elaborada a partir do amido de milho é 2,8 vezes superior à formulação equivalente elaborada com AAM. Tal resposta pode estar relacionada a diversos fatores. A caracterização química dos amidos utilizados neste trabalho apresenta uma menor concentração de amido total no AAM, frente ao AM utilizado. A menor concentração de amilose presente no amido de manga, sugeriria uma maior viscosidade em comparação a uma solução feita com amido de milho com maior proporção de amilose. Como o teor de amilose é dado sobre o teor total de amido, baixos níveis de amilose representam maiores proporções de amilopectina, um amido de maior massa molar com ramificações, quando em solução resultaria em maior viscosidade quando comparada a uma solução equivalente de amilose. Diferentemente ao exposto anteriormente, a solução filmogênica MilhoA0 apresentou maior viscosidade e módulo que MangaA0. O resultado pode ser atribuído à menor massa molar da amilose e amilopectina do AAM em relação ao AM, conforme observado por (Saeaurng;

Kuakpetoon, 2018) ao comparar diversas fontes de amido. Tal aspecto também corrobora os menores módulos  $G'$  e  $G''$  observados para a solução MangaA0 em relação a MilhoA0.

A adição de anidrido maleico reduziu drasticamente os módulos e a viscosidade das soluções filmogênicas de amido de milho e de amido de manga. Inclusive sendo possível observar uma inversão do caráter de gel anteriormente apresentado por MangaA0 e MilhoA0, destacados pelos módulos de armazenagem ( $G'$ ) com valores maiores que os módulos de perda ( $G''$ ) (Tabela 3). As demais soluções filmogênicas com adição de anidrido passam a ter  $G''$ , maiores que  $G'$ , caráter típico de líquidos.

O anidrido maleico, quando hidrolisado em água, pode reagir com o amido mediante vários mecanismos, levando à esterificação ou hidrólise das moléculas de amido. O anidrido maleico pode reagir com grupos hidroxila (-OH) presentes nas moléculas de amido para formar ligações éster. Os grupos ácido carboxílico do anidrido maleico sofrem ataque nucleofílico pelos grupos hidroxila do amido, resultando na formação de ligações éster. Esse processo de esterificação modifica as cadeias do amido, alterando suas propriedades como solubilidade, estabilidade e reatividade (Clasen *et al.*, 2018; Giri; Tambe; Narayan, 2018; Raquez *et al.*, 2008). Reação está comprovada pelo surgimento de bandas em  $1725\text{ cm}^{-1}$ , na análise de FTIR, verificado nos filmes resultantes das formulações contendo anidrido maleico (Figura 6).

O anidrido maleico também pode sofrer hidrólise em água, particularmente em condições básicas. A hidrólise do anidrido maleico produz ácido maleico, que pode reagir ainda mais com a água para produzir íon maleato. Esses íons maleato podem então participar de reações de hidrólise com moléculas de amido. Os íons maleatos podem reagir com os grupos hidroxila do amido por meio de reações de substituição nucleofílica, levando à clivagem das ligações glicosídicas na estrutura do amido. Este processo de hidrólise resulta na degradação das moléculas de amido em fragmentos menores (Clasen *et al.*, 2018; Giri; Tambe; Narayan, 2018; Raquez *et al.*, 2008), reduzindo a viscosidade da solução filmogênica conforme verificado no presente trabalho.

Os efeitos das diferenças entre o amido de manga e amido de milho também podem ser verificados na avaliação da tixotropia das soluções filmogênicas MangaA0 e MilhoA0 (Tabela 4). O valor da tixotropia calculado para a solução à base de amido de milho é de  $345,5\text{ Pa/s}$ , contra  $252,3\text{ Pa/s}$  observado para a solução de AAM. A tixotropia

reflete o intervalo de tempo necessário à recuperação da estrutura interna de um líquido viscoso (ou gel), dada a interrupção da aplicação de uma tensão cisalhante. Ou seja, quanto mais complexa a estrutura desse líquido (dada por emaranhamentos, ligações cruzadas, grupos laterais volumosos, etc.), maior o tempo necessário para o mesmo retomar sua configuração antes da aplicação da tensão. Por outro lado, líquidos compostos por pequenas moléculas, com interações intermoleculares inespecíficas, recuperam suas estruturas instantaneamente após a interrupção da tensão cisalhante (como a água). A tixotropia encontrada no presente trabalho reflete a diferença de massa molar entre o amido de manga e o amido de milho (Saeaurng; Kuakpetoon, 2018). Ao adicionar o anidrido maleico, os efeitos da hidrólise resultam na neutralização do comportamento tixotrópico.

Tabela 3 - Módulos de armazenagem ( $G'$ ), de perda ( $G''$ ),  $\tan\delta$ , e viscosidade dinâmica ( $\eta$ ), verificados nos ensaios oscilatórios das soluções filmogênicas.

<b>Soluções filmogênicas</b>	<b><math>G'</math> (Pa)</b>	<b><math>G''</math> (Pa)</b>	<b><math>\eta</math> (mPa.s)</b>
<b>Amido de Milho</b>			
MilhoA0	113,40	80,39	22130,00
MilhoA1	0,01	0,16	25,17
MilhoA3	0,02	0,08	12,73
MilhoA5	0,02	0,03	5,08
MilhoA3DCP0	0,02	0,07	12,11
<b>Amido de Manga</b>			
MangaA0	47,10	15,43	7888,00
MangaA1	0,04	0,66	105,40
MangaA3	0,01	0,03	5,61
MangaA5	0,01	0,02	3,85
MangaA3DCP0	0,01	0,04	6,32

Ao aplicarmos modelos reológicos aos resultados obtidos nos ensaios reológicos das soluções filmogênicas. O modelo de Herschel-Bulkley se ajustou melhor às soluções avaliadas, apresentando valores de  $r$  mais próximos da unidade. O que indica que além do comportamento pseudoplástico das soluções, para as soluções com menor concentração de anidrido maleico, há uma tensão mínima necessária ao início do escoamento, conhecida como tensão de escoamento ( $\tau_0$ ). Percebe-se que o comportamento

das soluções MilhoA0 e MangaA0 reflete o comportamento pseudoplástico esperado, com tensão de escoamento, com valor positivo e índice da lei das potências inferior à unidade (Ahmed; Dhull; Chandak, 2023). No entanto, com o aumento da concentração de anidrido maleico na formulação das soluções filmogênica, se observa também evidência da hidrólise do amido com a redução da tensão de escoamento para valores próximos, ou iguais a zero, e com o índice da lei das potências se aproximando da unidade.

Tabela 4 - Módulos de armazenagem ( $G'$ ), de perda ( $G''$ ),  $\tan\delta$ , e viscosidade dinâmica ( $\eta$ ), verificados nos ensaios oscilatórios das soluções filmogênicas.

Soluções filmogênicas	Newton	Herschel-Bulkley		Ostwald de Waele		Tixotropia (Pa/s)
	$\tau$	$\tau$	n	$\tau$	n	
<b>Amido de Milho</b>						
MilhoA0	0,00000000	0,9345	0,6680	0,8168	0,8210	345,50
MilhoA1	0,00000000	0,9559	0,2105	0,9494	0,5045	-3,00
MilhoA3	0,00041000	0,9165	0,6928	0,8514	0,8014	-1,10
MilhoA5	0,00047690	0,6530	0,8284	0,6334	0,7323	0,50
MilhoA3DCP0	0,00052830	0,8231	0,7821	0,7864	0,8399	-1,20
<b>Amido de Manga</b>						
MangaA0	0,00060890	0,8488	0,7973	0,6903	0,8861	252,30
MangaA1	-0,00029160	0,9342	0,7547	0,6464	0,8892	-3,10
MangaA3	0,00036910	0,9996	0,5758	0,9995	0,0567	0,00
MangaA5	0,00034140	0,9880	0,5752	0,9863	0,2794	0,50
MangaA3DCP0	0,00000000	0,9685	1,2110	0,9888	0,5434	0,10

### 1.5.3 Grau de substituição (GS)

O grau de substituição da esterificação por anidrido maleico em filmes de amido desempenha um papel crucial na determinação de seu desempenho e aplicação. O GS foi determinado para filmes de amido de milho e manga, modificados com diferentes concentrações de anidrido maleico e com a presença ou ausência de 0,5% de dicumil peróxido (DCP) em relação ao tratamento MilhoA0 ou MangaA0 são detalhados na Tabela 5.

Tabela 5 - Grau de Substituição (GS) para filmes de amido de milho e manga tratados com anidrido maleico e DCP.

<b>Filmes</b>	<b>GS</b>
<b>Amido de Milho</b>	
MilhoA1	0,130 ± 0,017b
MilhoA3	0,156 ± 0,031b
MilhoA5	0,258 ± 0,010a
MilhoA3DCP0	0,136 ± 0,027b
<b>Amido de Manga</b>	
MangaA1	0,087 ± 0,01c*
MangaA3	0,179 ± 0,022b
MangaA5	0,272 ± 0,038a
MangaA3DCP0	0,123 ± 0,005bc

Letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre as concentrações avaliadas para o mesmo tipo de amido (por exemplo, entre MilhoA1, MilhoA3 e MilhoA5) pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), sendo “a” o maior valor. \* indica uma diferença estatisticamente significativa entre fontes de amido na mesma concentração (por exemplo, entre MilhoA1 e MangaA1), conforme teste t com  $p < 0,05$ .

Os dados obtidos mostram que, independentemente do tipo de amido utilizado, um aumento na concentração do anidrido maleico proporcionou um aumento no GS, sendo os filmes MilhoA5 e MangaA5 os que obtiveram os maiores GS em seus respectivos grupos. Os filmes sem DCP apresentaram valores semelhantes de GS aos filmes com menor concentração de anidrido maleico.

#### **1.5.4 Ensaios mecânicos**

Os resultados para as propriedades mecânicas dos filmes de AM e AAM estão apresentados na Tabela 6.

#### **Resistência à Tração (RT)**

Os filmes de amido tratados com anidrido maleico e DCP mostraram variações significativas na RT. Para o amido de milho, o tratamento MilhoA1 exibiu a maior RT, indicando um fortalecimento significativo em comparação ao controle MilhoA0. Em contraste, o tratamento MilhoA5 resultou na menor RT. Entre os filmes de manga,

MangaA1 apresentou um aumento na RT em relação ao controle MangaA0, enquanto MangaA5 mostrou uma diminuição, semelhante à tendência observada nos filmes de milho.

Comparando os dois tipos de amido podemos observar que ambas as fontes de amido apresentaram um comportamento semelhante em relação ao processo de esterificação. No entanto, os filmes de AAM apresentaram uma tendência a resultados ligeiramente maiores, com exceção ao MangaA0 e aos tratamentos com 1% de anidrido maleico que apresentaram valores significativamente iguais.

### **Elongação Máxima na Ruptura (EL)**

A EL dos filmes apresentou uma diminuição marcante com o aumento da concentração de anidrido maleico para ambos os tipos de amido. O filme de milho MilhoA3 registrou a menor EL ( $5,66 \pm 0,46\%$ ), enquanto o controle MilhoA0 teve a maior EL ( $55,75 \pm 7,55\%$ ). Similarmente, o controle MangaA0 apresentou a maior EL ( $106,73 \pm 31,41\%$ ) entre os filmes de manga, enquanto MangaA3 e MangaA5 tiveram reduções significativas em EL. Ambos os tipos de amido mostraram uma tendência de redução na EL com o aumento da concentração de anidrido maleico. O DCP favoreceu a atuação do anidrido maleico, já que tanto MilhoA3DCP quanto MangaA3DCP apresentaram valores superiores a MilhoA3 e MangaA3, respectivamente. O filme MangaA0 que contém somente DCP apresentou a maior EL dentre todos os filmes.

### **Módulo de Elasticidade (ME)**

O ME aumentou significativamente nos filmes tratados em comparação aos controles, principalmente para o filme MangaA1 ( $336,71 \pm 29,90$  MPa), que apresentou o maior aumento entre todos os filmes avaliados. Os filmes de milho seguiram um padrão similar, com o tratamento MilhoA1 alcançando um ME significativamente maior ( $264,36 \pm 59,35$  MPa) em relação ao controle. Este comportamento sugere que o processo de esterificação conferiu maior rigidez aos filmes, no entanto, os filmes de AAM apresentaram uma tendência a propriedades mecânicas melhores, comparado ao amido

de milho. Esta diferença destaca o potencial do amido de manga em aplicações que demandam maior rigidez e estabilidade dimensional.

### 1.5.5 Solubilidade

A solubilidade em água dos filmes (Tabela 7) variou entre os tratamentos. Para os filmes de milho, observou-se um aumento na solubilidade com o aumento da concentração de anidrido maleico, com o MilhoA5 demonstrando a maior solubilidade ( $36,63 \pm 1,20\%$ ). Os filmes de manga apresentaram uma tendência similar, com MangaA5 exibindo a maior solubilidade ( $31,57 \pm 3,55\%$ ) dentre os tratamentos. Os filmes de AAM apresentaram uma tendência de serem um pouco menos solúveis em água que os filmes a base de amido de milho

### 1.5.6 Ângulo de contato

O ângulo de contato (Tabela 7) aumentou para alguns tratamentos, indicando uma possível diminuição na hidrofiliabilidade dos filmes. O maior aumento observado foi no filme MilhoA1 com o ângulo de contato de  $77,07 \pm 2,72^\circ$ , em comparação ao controle MilhoA0 que foi de  $60,25 \pm 3,49^\circ$ . Para os filmes de manga, o tratamento MangaA1 reduziu significativamente o ângulo de contato para  $41,49 \pm 6,66^\circ$ , sugerindo um aumento na hidrofiliabilidade em comparação ao controle MangaA0, enquanto MangaA5 subiu para  $69,59 \pm 1,93^\circ$ . Os filmes de manga, mesmo após tratamento, tendem a apresentar ângulos de contato menores do que os filmes de milho, indicando uma maior hidrofiliabilidade.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios mecânicos para os filmes de AM e AAM.

<b>Filmes</b>	<b>RT (MPa)</b>	<b>EL (%)</b>	<b>ME (MPa)</b>
<b>Amido de Milho</b>			
MilhoA0	$4,84 \pm 0,36b$	$55,75 \pm 7,55a$	$153,94 \pm 34,20c$

MilhoA1	9,65 ± 0,64a	22,32 ± 2,02b	264,36 ± 59,35a
MilhoA3	3,44 ± 0,28c	5,66 ± 0,46d	205,18 ± 10,44b
MilhoA5	2,12 ± 0,19d	7,83 ± 0,77d	94,36 ± 21,51d
MilhoA3DCP0	4,47 ± 0,32b	14,01 ± 1,47c	153,43 ± 22,64c
<b>Amido de Manga</b>			
MangaA0	3,83 ± 0,60e*	106,73 ± 31,41a*	78,16 ± 28,17d*
MangaA1	9,41 ± 0,26a	24,92 ± 1,46b*	336,71 ± 29,90a*
MangaA3	5,89 ± 0,48c*	7,24 ± 1,01b*	281,93 ± 11,82b*
MangaA5	4,68 ± 0,23d*	8,21 ± 0,95b	198,74 ± 9,03c*
MangaA3DCP0	8,46 ± 0,20b*	22,46 ± 1,27b*	290,92 ± 13,94b*

RT: resistência à tração (MPa); EL: alongamento na ruptura (%); ME: módulo de elasticidade (MPa). Letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre as concentrações avaliadas para o mesmo tipo de amido (por exemplo, entre MilhoA1, MilhoA3 e MilhoA5) pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), sendo “a” o maior valor. \* indica uma diferença estatisticamente significativa entre fontes de amido na mesma concentração (por exemplo, entre MilhoA1 e MangaA1), conforme teste t com  $p < 0,05$ .

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de solubilidade e ângulo de contato para os filmes de AM e AAM.

<b>Filmes</b>	<b>Solubilidade (%)</b>	<b>Ângulo de contato (°)</b>
<b>Amido de Milho</b>		
MilhoA0	16,44 ± 1,80c	60,25 ± 3,49c
MilhoA1	13,32 ± 1,56c	77,07 ± 2,72a
MilhoA3	26,02 ± 1,97b	74,32 ± 1,41ab
MilhoA5	36,63 ± 1,20a	73,27 ± 2,89b
MilhoA3DCP0	34,94 ± 2,23a	74,68 ± 2,33ab
<b>Amido de Manga</b>		
MangaA0	9,21 ± 4,08d	53,86 ± 4,49c*
MangaA1	12,58 ± 2,96cd	41,49 ± 6,66d*
MangaA3	22,05 ± 0,77b	63,31 ± 5,92b*
MangaA5	31,57 ± 3,55a	66,57 ± 1,75ab*
MangaA3DCP0	19,76 ± 1,38bc*	69,59 ± 1,93a*

Letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre as concentrações avaliadas para o mesmo tipo de amido (por exemplo, entre MilhoA1, MilhoA3 e MilhoA5) pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), sendo "a" o maior valor. \* indica uma diferença estatisticamente significativa entre fontes de amido na mesma concentração (por exemplo, entre MilhoA1 e MangaA1), conforme teste t com  $p < 0,05$ .

### ***1.5.7 Testes de Absorção Ultravioleta (UV), Transparência e Parâmetros colorimétricos***

Os testes de absorção ultravioleta (Tabela 8) expressaram variações significativas na proteção contra a radiação UV nas faixas UVA (400-320 nm), UVB (320-280 nm), e UVC (280-200 nm). Os filmes de AAM apresentaram uma maior capacidade de bloqueio a UV em todas as faixas, especialmente na região UVC, com a proteção chegando a quase 99% para as amostras com 3% e 5% de anidrido maleico. Em contraste, as amostras de milho mostraram um aumento progressivo na proteção UV com o aumento da concentração de tratamento, especialmente na região UVC, onde o filme com 5% de anidrido maleico alcançou a maior porcentagem de blindagem ao UV. Os resultados sugerem um potencial aplicação desses materiais em embalagens que requerem contra luz UV, com destaque para o amido de manga.

Todos os filmes apresentaram uma transparência superior a 93%, independente da fonte de amido e dos tratamentos abordados, ao mesmo tempo que os filmes apresentaram algum tipo de barreira à luz UV.

Na análise colorimétrica (Tabela 9) dos filmes de amido de milho e manga, observou-se uma variação sutil nos valores de luminosidade ( $L^*$ ) para todas as amostras, indicando pequenas diferenças na claridade. Os filmes de AM mostraram variações mínimas nas cromaticidades vermelho-verde ( $a^*$ ) e azul-amarelo ( $b^*$ ), com uma leve tendência para tons mais verdes e azuis, respectivamente. Em contraste, as amostras de manga exibiram uma variação um pouco mais ampla em  $a^*$  e  $b^*$ , sugerindo uma variação na representação de cores, principalmente para o verde e na tonalidade azul-amarela. MangaA1 e MangaA5 destacaram-se por sua maior luminosidade e alterações significativas em  $b^*$ , respectivamente. Essas diferenças apontam o possível impacto do tipo de amido e dos tratamentos aplicados sobre as características colorimétricas dos filmes.

Tabela 8 - Resultados do Testes de Absorção Ultravioleta (UV).

<b>Filmes</b>	<b>BUVA (%)</b>	<b>BUVB (%)</b>	<b>BUVC (%)</b>
<b>Amido de Milho</b>			
MilhoA0	5,16 ± 0,85a	16,48 ± 0,95b	62,38 ± 1,45d
MilhoA1	4,69 ± 1,15a	16,56 ± 2,48b	81,19 ± 2,84c
MilhoA3	6,06 ± 0,15a	19,82 ± 1,1b	89,31 ± 0,75b
MilhoA5	7,1 ± 0,85a	28,77 ± 1,33a	95,66 ± 0,35a
MilhoA3DCP0	6,84 ± 1,65a	27,5 ± 3,51a	93,73 ± 1,31a
<b>Amido de Manga</b>			
MangaA0	34,47 ± 2,48a*	76,85 ± 2,81a*	93,86 ± 1,25b*
MangaA1	19,43 ± 1,16b*	76,42 ± 1,7a*	96,41 ± 0,54ab*
MangaA3	20,79 ± 1,32b*	78,18 ± 1,16a*	98,9 ± 0,11a*
MangaA5	15,27 ± 1,02b*	67,05 ± 1,95a*	98,3 ± 0,27a*
MangaA3DCP0	19,31 ± 6,56b	72,89 ± 10,59a*	97,79 ± 1,8a

Sendo BUVA (%): porcentagem de blindagem a luz UV na região 400-320 nm; BUVB (%): porcentagem de blindagem a luz UV na região 320-280 nm; BUVC (%): porcentagem de blindagem a luz UV na região 280-200 nm. Letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre as concentrações avaliadas para o mesmo tipo de amido (por exemplo, entre MilhoA1, MilhoA3 e MilhoA5) pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), sendo “a” o maior valor. \* indica uma diferença estatisticamente significativa entre fontes de amido na mesma concentração (por exemplo, entre MilhoA1 e MangaA1), conforme teste t com  $p < 0,05$ .

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de Transparência e dos parâmetros colorimétricos L\*, a\*, e b\* para filmes à base de amido de milho e manga.

Filmes	T (%)	L*	a*	b*
<b>Amido de Milho</b>				
MilhoA0	97,72 ± 0,86a	33,52 ± 0,53a	-0,28 ± 0,04a	-0,65 ± 0,08a
MilhoA1	98,05 ± 2,69a	33,95 ± 0,37a	-0,24 ± 0,03a	-0,79 ± 0,14ab
MilhoA3	96,01 ± 1,70a	33,81 ± 0,25a	-0,26 ± 0,05a	-0,78 ± 0,12ab
MilhoA5	95,22 ± 0,35a	33,75 ± 0,11a	-0,21 ± 0,04a	-1,02 ± 0,04b
MilhoA3DCP0	96,23 ± 0,53a	33,94 ± 0,11a	-0,23 ± 0,02a	-0,81 ± 0,09ab
<b>Amido de Manga</b>				
MangaA0	98,35 ± 3,17a	33,91 ± 0,08b	-0,41 ± 0,00a	-0,25 ± 0,02a*
MangaA1	94,15 ± 1,44a	34,81 ± 0,19a	-0,32 ± 0,06a	-0,79 ± 0,04c
MangaA3	96,31 ± 1,84a	34,30 ± 0,06ab	-0,43 ± 0,04a*	-0,71 ± 0,03bc
MangaA5	97,51 ± 1,66a	33,53 ± 0,61b	-0,33 ± 0,09a	-0,88 ± 0,03d*
MangaA3DCP0	93,65 ± 3,81a	34,12 ± 0,17ab	-0,37 ± 0,02a*	-0,68 ± 0,03b

Sendo T (%): transparência a 600nm; L\* representa a luminosidade, variando de preto (0) a branco (100); a\* indica a cromaticidade no eixo vermelho-verde, com valores negativos para verde e positivos para vermelho; b\* expressa a cromaticidade no eixo azul-amarelo, com valores negativos para azul e positivos para amarelo. Letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre as concentrações avaliadas para o mesmo tipo de amido (por exemplo, entre MilhoA1, MilhoA3 e MilhoA5) pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), sendo “a” o maior valor. \* indica uma diferença estatisticamente significativa entre fontes de amido na mesma concentração (por exemplo, entre MilhoA1 e MangaA1), conforme teste t com  $p < 0,05$ .

### 1.5.8 Análise termogravimétrica (TGA)

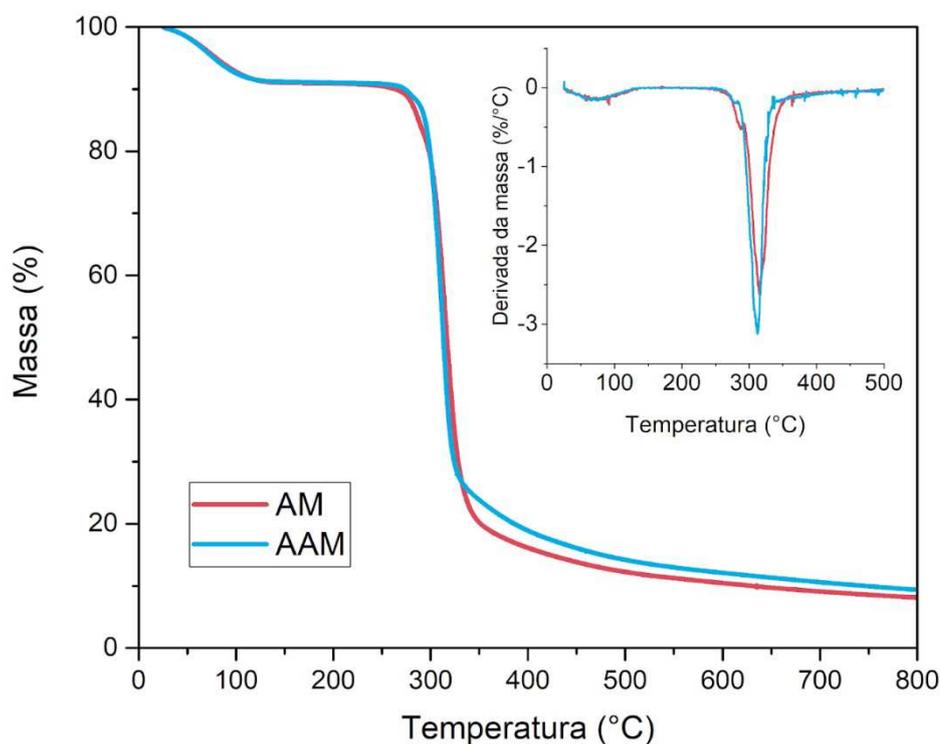
Podemos observar na Figura 3, as curvas TG e DTG para os AM e AAM, sendo possível observar dois eventos térmicos para ambos amidos. Liu *et al.* (2009) relaciona eventos térmicos abaixo de 130 °C com a presença de água. Ambos amidos também apresentam um segundo evento, sendo o AM com  $T_{onset}$  em 280 °C e pico em 323 °C e o AAM com uma temperatura pico em 327 °C.

A degradação do amido nesta faixa de temperatura se dá pela quebra das ligações  $\alpha$ -D-(1 → 4) e  $\alpha$ -D-(1 → 6) glicosídicas e pelo rompimento das ligações de hidrogênio (Yang *et al.*, 2023). A despolimerização do amido ocorre em torno de 300 °C (Beninca *et al.*, 2013). Cordeiro *et al.* (2014), Yang *et al.* (2023) e Ferraz *et al.* (2019), encontraram  $T_{onset}$  para AAM em 296, 300 e 313,5 °C, respectivamente.

Segundo Yuan *et al.* (2012), a TG e DTG de amido de milho em atmosfera de ar apresentam três diferentes estágios de perda de peso: estágio I de 25 a 136-158 °C, estágio

II de 255 a 345-392 °C e Estágio III de 400-420 °C a 535-577 °C. O estágio I estaria relacionado com a atmosfera oxidante, perda de água e volatilização de algumas moléculas. O Estágio II caracterizou-se por uma perda de peso acelerada, designada como zona de pirólise ativa. Essa fase pode corresponder à maior decomposição dos componentes de celulose e hemicelulose e à perda parcial da componente lignina da amostra. O Estágio III apresenta um segundo pico de perda de massa, mas menos intenso e possivelmente relacionado com a degradação de parte da lignina e moléculas de maior peso molecular. Assim como relatado por Yuan *et al.* (2012), pode-se observar a presença destes três eventos nas TG e DTG do amido de milho, amido da amêndoa de manga.

Figura 3 - Perfis termogravimétricos do AM e AAM.



Por meio da termogravimetria, foi determinada a perda de massa dos filmes modificados com anidrido maleico. As TG estão apresentadas na Figura 4 e os eventos térmicos identificados na Tabela 10. Foram registrados três estágios de perda de massa na faixa de temperatura de 30 a 800 °C. No primeiro estágio (na faixa de 30 a 120 °C), a perda de peso é atribuída à evaporação da água ainda presente nos filmes. Durante esse

estágio, os filmes perderam de 2,31% a 3,6% de massa. Na faixa de 120-260 °C, a perda de massa está relacionada à evaporação do glicerol, com perdas de massa variando entre 9,79% e 13,26% (Basiak; Lenart; Debeaufort, 2018; López *et al.*, 2015). A terceira região (de 260 a 450 °C) representa a degradação do amido. Os filmes avaliados apresentaram temperaturas de degradação entre 317,76 °C e 322,52 °C e perdas de massas entre 54,79% e 66,71%. Foi observado uma leve redução nas perdas de massa na região da degradação do amido à medida que se aumentou a concentração de anidrido maleico nas formulações, independente da fonte do amido.

Figura 4 - Gráficos das curvas TG dos filmes de AM e AAM.

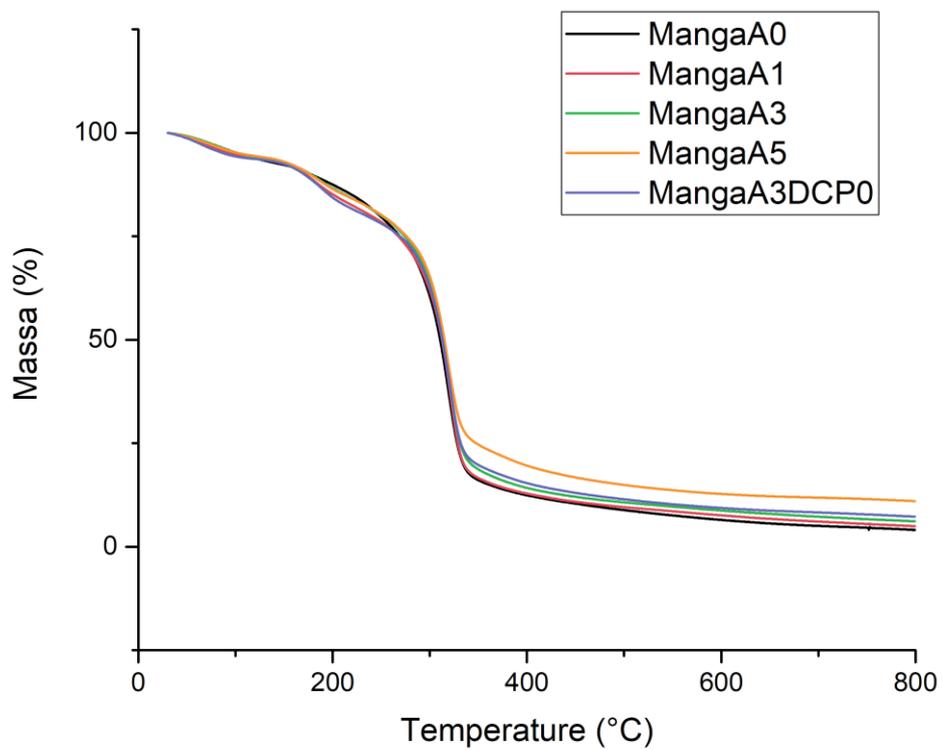
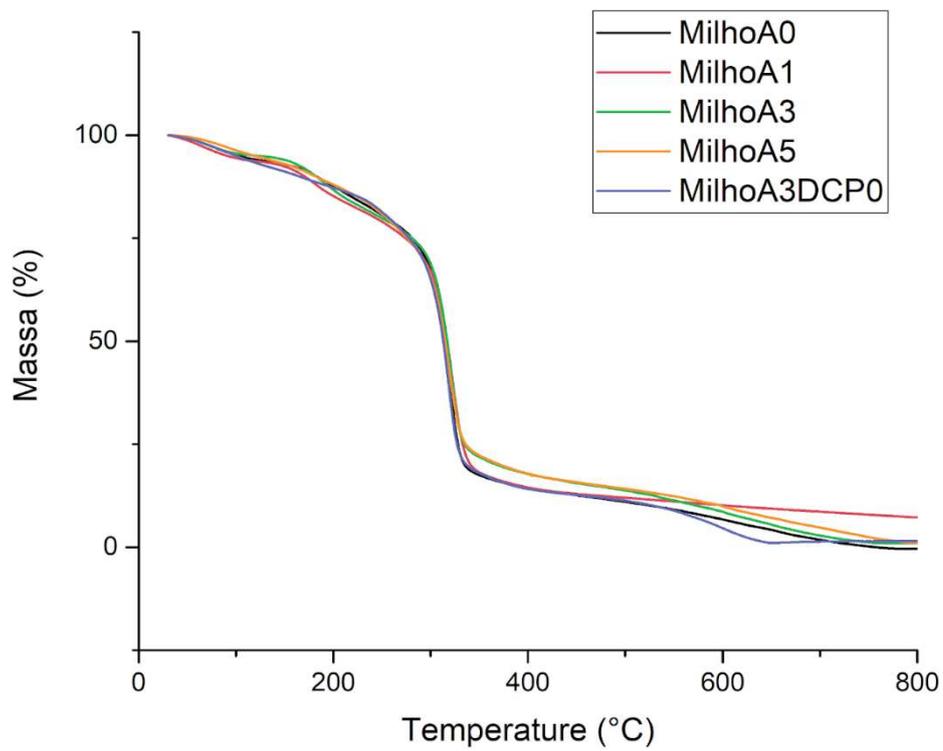


Tabela 10 - Eventos de Degradação e Estabilidade Térmica dos filmes de AM e AAM.

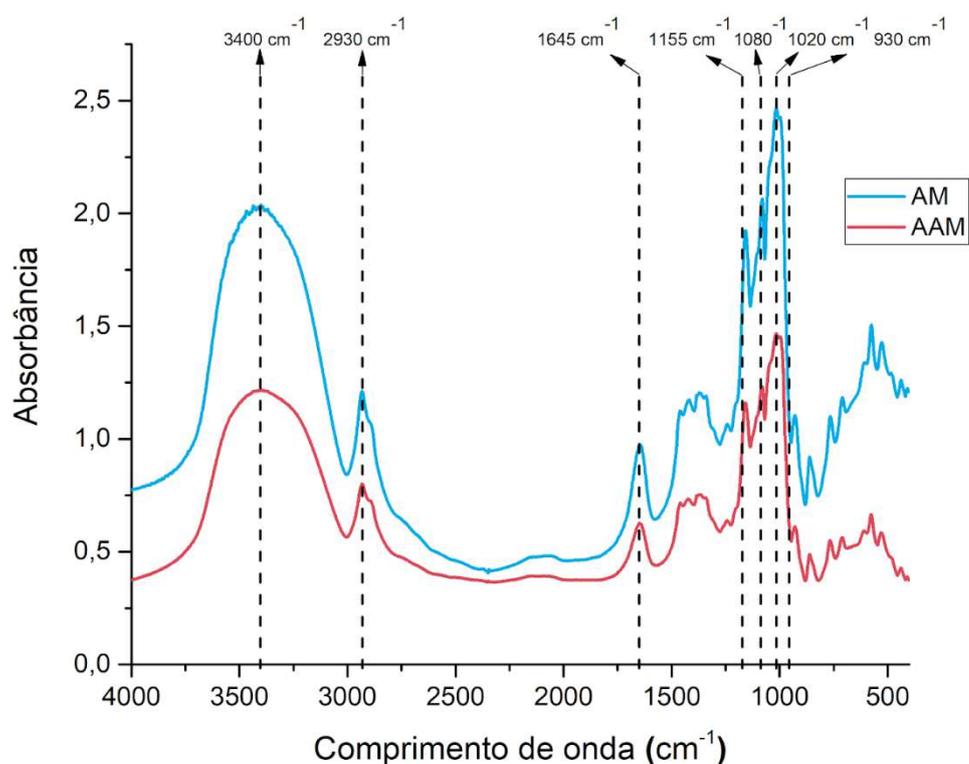
Filmes	1º Evento		2º Evento		3º Evento	
	Tpico (°C)	Perda de massa (%)	Tpico (°C)	Perda de massa (%)	Tpico (°C)	Perda de massa (%)
<b>Milho</b>						
MilhoA0	75,38	2,74	181,09	9,79	319,91	61,02
MilhoA1	65,99	2,76	176,35	10,94	319,65	54,39
MilhoA3	70,71	2,37	191,84	11,75	320,43	56,45
MilhoA5	89,53	2,82	173,82	9,12	317,76	54,79
MilhoA3DCP0	85,41	3,60			319,90	63,33
<b>Manga</b>						
MangaA0	82,48	3,27	177,89	10,04	321,95	66,71
MangaA1	64,70	2,31	178,78	11,19	321,74	64,14
MangaA3	77,57	2,85	185,39	11,20	320,65	60,98
MangaA5	75,87	2,93	180,76	10,62	318,93	55,63
MangaA3DCP0	69,33	3,28	188,00	13,26	322,52	63,93

Tpico: temperatura máxima registrado no evento

### 1.5.9 Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das matérias-primas AM e AAM encontram-se na Figura 5. As bandas a  $3400$  e  $2930\text{ cm}^{-1}$  são características dos grupos hidroxila e das ligações CH na glicose, respectivamente. Já a absorbância em  $1645\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a água residual ligada (Dai; Zhang; Cheng, 2019). As bandas de absorção a  $1155$ ,  $1080$ ,  $1020$  e  $930\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de estiramento de CO do amido (Ferraz *et al.*, 2019).

Figura 5 - Perfis de FTIR do AM e AAM.

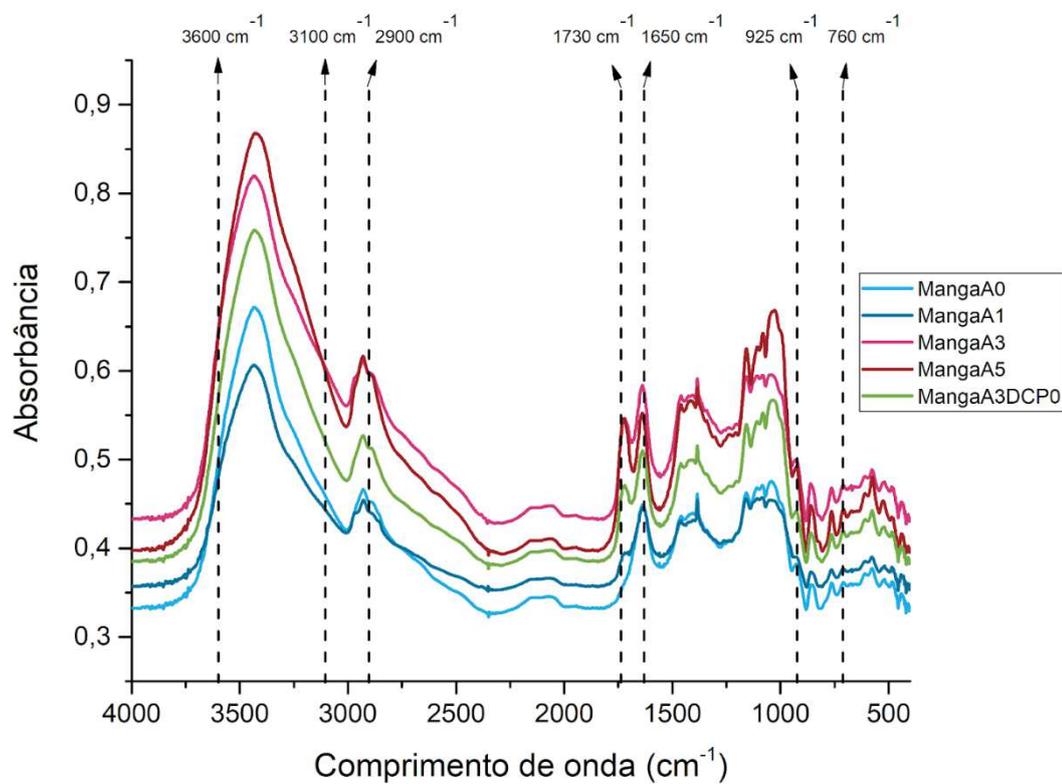
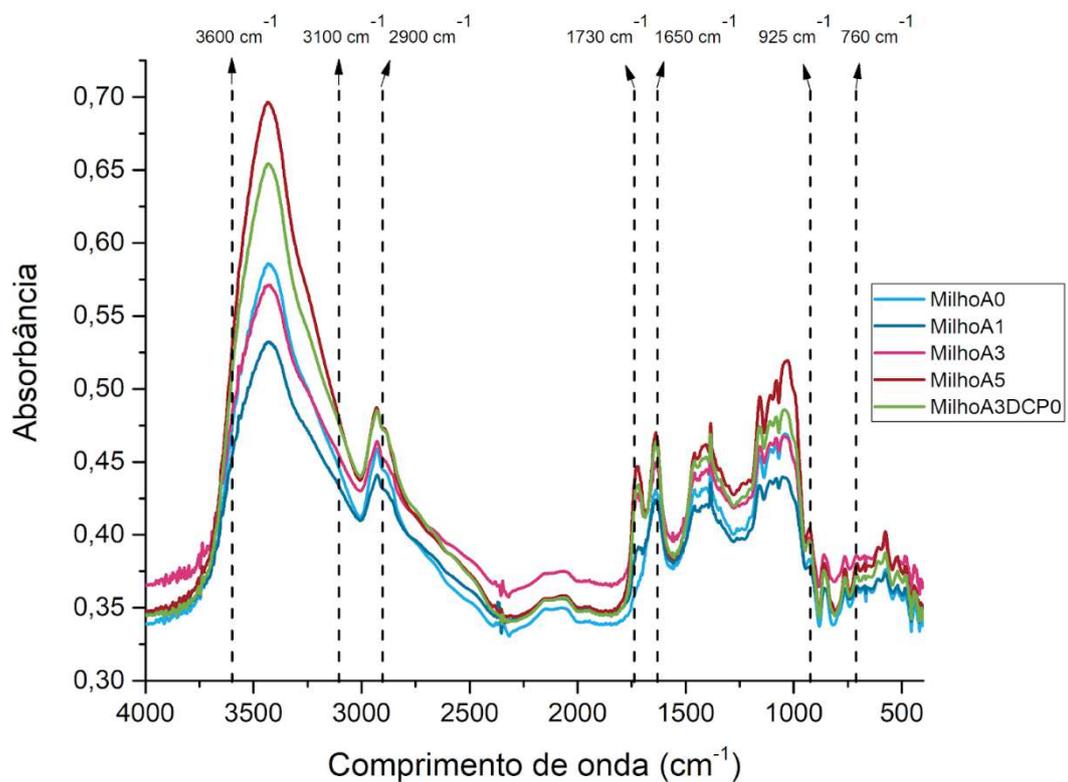


Os espectros de FTIR das amostras de filmes (Figura 6) apresentaram bandas de absorbância em  $925\text{ cm}^{-1}$  e  $760\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença da ligação  $\alpha$ -1, 6D-glicosídica e da ligação  $\alpha$ -1, 4-D-glicosídica, respectivamente (Dai; Zhang; Cheng, 2019). Além disso, todos os filmes também apresentaram uma absorbância em  $1650\text{ cm}^{-1}$  referente à presença de água no material.

A presença da banda  $1730\text{ cm}^{-1}$  nos filmes modificados com anidrido maleico sugerem a formação de grupo ésteres (Dai; Zhang; Cheng, 2019). A intensidade dessa banda mostrou um aumento proporcional à concentração de anidrido maleico nas formulações, indicando uma relação direta entre a quantidade de modificador e a extensão da modificação química, corroborando com os resultados Grau de substituição discutidos anteriormente.

Além dessas observações, o espectro de FTIR das amostras revelou a presença de outras bandas significativas. Uma banda ampla entre  $3600$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$  foi associada ao alongamento da ligação O-H e às vibrações de ligação de hidrogênio do amido e do glicerol (Gamarano *et al.*, 2020). A banda em  $2900\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento assimétrico C-H, uma característica comum das estruturas de amido. Na faixa entre  $1200$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , as bandas detectadas estão relacionadas às vibrações C-O, C-C, e C-O-H (Basiak; Lenart; Debeaufort, 2018).

Figura 6 - Espectros de FTIR das amostras de filmes de AM e AAM modificados com anidrido maleico.



### 1.5.10 Difração de raios-x (DRX)

Os difratogramas das amostras de amido nativo AM e AAM estão representados na Figura 7, que mostra uma estrutura cristalina do tipo A, típica do amido de milho. É possível observar que os picos cristalinos ocorrem entre 17°- 27°, além da presença de um duplete entre 17°- 27° (De Oliveira Barros *et al.*, 2023). A fração cristalina do AM e do AAM foram de 41,3% e 51,7%, respectivamente. Um estudo realizado por Cesar *et al.* (2021) relata que o amido de milho nativo normalmente apresenta um nível de cristalinidade de cerca de 40%. Barros *et al.* (2023) avaliou cristalinidade de amido de milho, dentre eles amido de milho nativo, encontrando uma cristalinidade de 34,8%. Weber *et al.* (2009) concluíram que o amido de milho com um alto teor de amilose tem uma cristalinidade menor em comparação com outros tipos de amidos de milho. A maior cristalinidade do AAM tem relação direta com a razão amilose/amilopectina.

Figura 7 - Difratogramas dos amidos nativos AM e AAM.

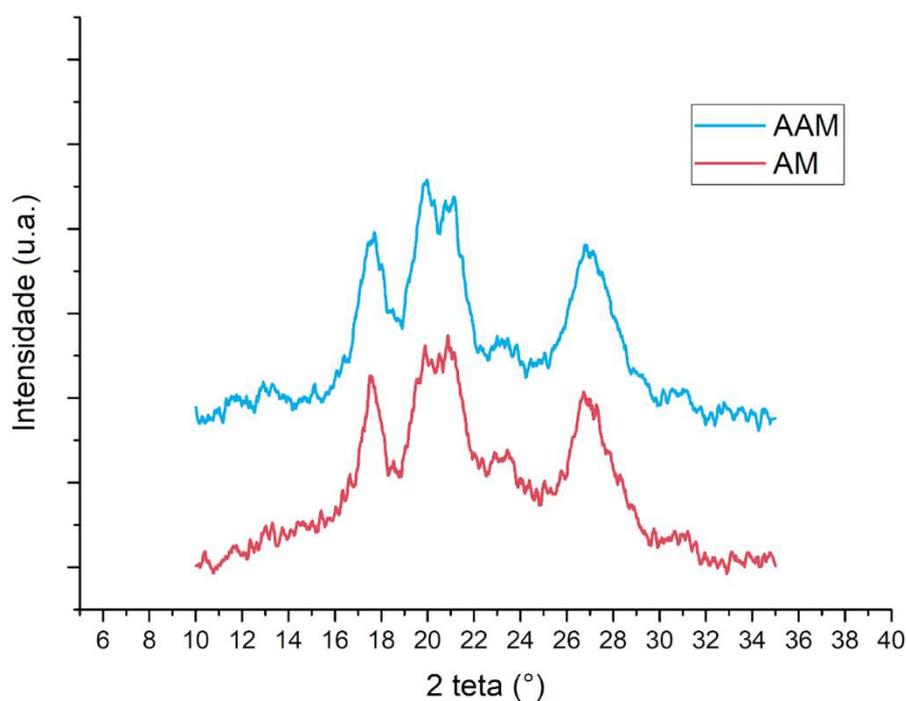
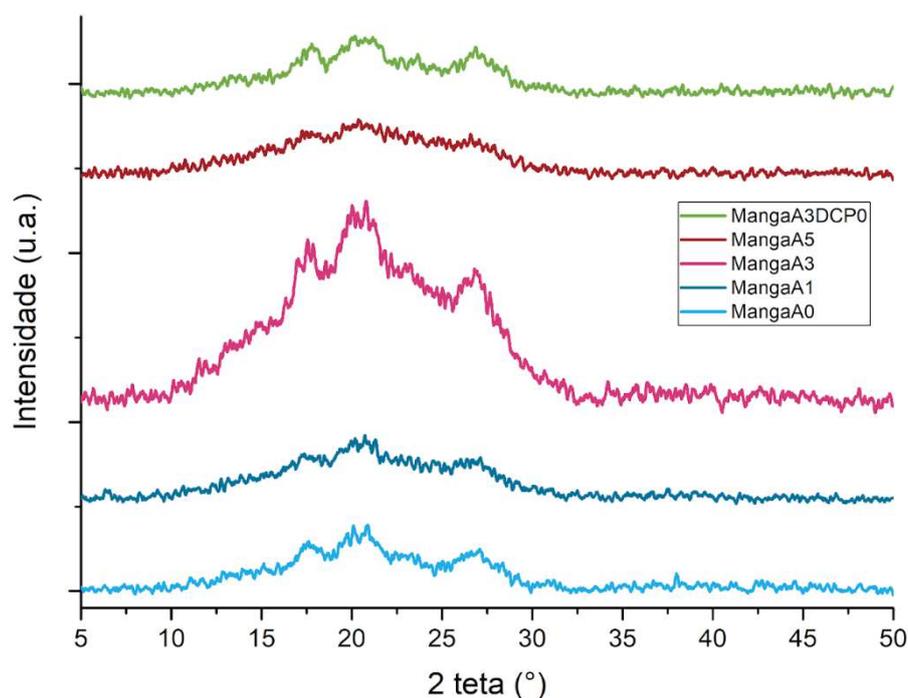


Figura 8 - Difratomogramas de amostras de filmes de amido de amêndoa de manga.



Nos filmes de manga, houve uma tendência de redução da cristalinidade (Figura 8 e Tabela 11) com a incorporação de ácido maleico, observando-se uma diminuição acentuada para o MangaA1 (20,30%), MangaA3 (16,50%) e MangaA5 (20,50%), em comparação com o filme controle MangaA0 (32,30%), indicando uma diminuição na organização estrutural. O filme MangaA3DCP0 exibiu um aumento na fração cristalina (34,40%), sugerindo que a adição de dicumil peróxido (DCP) pode influenciar a recristalização ou retardar a amorfização do material.

Essa cristalinidade nos filmes de amido pode ser atribuída à organização estrutural residual das cadeias de amilose e amilopectina, que podem não ter sido completamente rompidas durante o processamento ou podem ter resultado da recristalização durante o armazenamento, conforme mencionado por (Mali; Grossmann; Yamashita, 2010).

Tabela 11 - Fração cristalina dos AM, AAM e filmes de amido de amêndoa de manga.

<b>Amostras</b>	<b>Fração cristalina (%)</b>
<b>Amidos</b>	
AM	37,40
AAM	44,60
<b>Filmes</b>	
MangaA0	32,30
MangaA1	20,30
MangaA3	16,50
MangaA5	20,50
MangaA3DCP0	34,40

## 1.6 Considerações finais

O estudo demonstrou que a maleação com anidrido maleico influencia significativamente as propriedades dos filmes biodegradáveis baseados em amido de milho e amido de amêndoa de manga. A modificação química resultou em melhorias nas propriedades mecânicas dos filmes, como aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade, enquanto reduziu a solubilidade em água. Adicionalmente, a presença de anidrido maleico nos filmes contribuiu para uma proteção contra a radiação ultravioleta, indicando o potencial desses materiais para embalagens que requerem proteção do conteúdo contra a luz UV. A comparação entre os amidos de diferentes fontes revelou que o amido de amêndoa de manga, uma fonte menos convencional e que não compete com aplicações alimentares, oferece propriedades promissoras, sugerindo a viabilidade de sua utilização como alternativa renovável na produção de bioplásticos. Portanto, este trabalho contribui para o avanço no desenvolvimento de materiais de embalagem biodegradáveis e sustentáveis, em linha com os esforços globais para a substituição de plásticos derivados do petróleo e a mitigação dos impactos ambientais associados ao descarte inadequado de polímeros sintéticos.

COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE AMIDO E FARINHA DE  
AMÊNDOA DE MANGA (*MANGIFERA INDICA*)

## 2 Referencial teórico

### 2.1.1 *Economia Circular e Sustentabilidade*

O conceito de economia circular tem sido cada vez mais relevante nas discussões sobre sustentabilidade por propor um modelo de produção e consumo onde o desperdício é minimizado e os materiais são continuamente reutilizados, regenerando recursos naturais em contraste com o modelo linear tradicional que envolve extração, produção e descarte (Di Bartolo; Infurna; Dintcheva, 2021).

### 2.1.2 *2. Aplicações da Economia Circular em Materiais Biodegradáveis*

No contexto de biocompósitos, a economia circular apresenta oportunidades significativas para reduzir a dependência de matérias-primas virgens e mitigar os impactos ambientais. Ao integrar resíduos agroindustriais e de biomassa na produção de biocompósitos, como fibras naturais e polímeros biodegradáveis, é possível criar materiais que não apenas substituem os derivados de combustíveis fósseis, mas também são recicláveis e biodegradáveis, fechando o ciclo de vida do produto. Essa abordagem permite uma produção que, além de ser economicamente viável, também reduz a pegada de carbono e minimiza a poluição ambiental (Shanmugam *et al.*, 2021)

Assim como os biocompósitos, os bioplásticos emergem como outra aplicação importante dos princípios da economia circular. Os bioplásticos são tipicamente produzidos a partir de fontes renováveis de biomassa, como materiais vegetais, resíduos agrícolas e até mesmo subprodutos do processamento de alimentos. A utilização de resíduos biológicos e subprodutos da indústria agroalimentar é essencial no contexto de uma economia circular. Essa abordagem não só reduz a dependência de materiais virgens, mas também contribui para uma gestão mais sustentável dos recursos naturais, promovendo assim o desenvolvimento de uma bioeconomia (Alonso-González *et al.*, 2021a; Castro-Criado *et al.*, 2023; Perez-Puyana *et al.*, 2022).

Além dos benefícios ambientais, os bioplásticos também oferecem vantagens econômicas ao promover a utilização de recursos locais e reduzir a dependência de combustíveis fósseis importados. A mudança em direção aos bioplásticos está alinhada com metas internacionais de sustentabilidade e com a crescente demanda por alternativas

mais verdes em vários setores, particularmente em embalagens alimentícias (Kawashima; Yagi; Kojima, 2019). A integração de bioplásticos em soluções de embalagem não só aborda a questão do lixo plástico, mas também melhora a sustentabilidade geral da indústria de embalagens ao utilizar recursos renováveis e facilitar a reciclagem (Bartolucci *et al.*, 2023; Rosenboom; Langer; Traverso, 2022).

### **2.1.3 Amido Termoplástico (TPS) e Suas Aplicações**

Na indústria, o amido é empregado na forma de amido termoplástico (TPS), com aplicações proeminentes na área de embalagens. A fabricação de sacos e sacolas se dá por meio de extrusão de filme soprado, atendendo à crescente busca por recursos renováveis e à necessidade de soluções que possam ser produzidas em escala industrial, adaptadas ao processamento de TPS.

Dang e Yoksan (2021), desenvolveram filmes de TPS utilizando amido de mandioca e uma combinação de três tipos de plastificante: glicerol, uma composição de glicerol/xilitol e glicerol/sorbitol. A transição do glicerol para plastificantes com peso molecular maiores como xilitol e sorbitol, conduziu à produção de filmes com menor aderência, paredes duplas que podem ser separadas e características superiores de resistência à tração e rigidez, bem como uma barreira melhorada ao vapor de água e ao oxigênio. Desse modo, os materiais originados desta pesquisa têm possíveis aplicações que vão além do campo dos produtos alimentícios e farmacêuticos, fornecendo uma alternativa mais sustentável e amigável ao meio ambiente em relação às tradicionais sacolas plásticas.

Khumkomgool *et al.* (2020) desenvolveram embalagens ativas para produtos de carnes com base em extratos de sappan (*Caesalpinia sappan*), e canela (*Cinnamomum verum*), combinados com amido termoplástico de mandioca e mesclados com polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) através do processo de extrusão de filme soprado. O grupo avaliou a aplicação das embalagens no armazenamento de carne moída. O estudo apresentou menores contagens de microrganismos devido à ação antimicrobiana dos extratos de sappan e canela. Os filmes de TPS com extratos mantiveram a coloração vermelha e retardaram o crescimento microbiano, resultando em uma embalagem ativa.

No campo de pesquisa em agricultura, Theamdee e Pansaeng (2019) avaliaram a influência do glicerol nas características físico-químicas e mecânicas de filmes biodegradáveis feitos de amido de mandioca, criados para atuar como sacos para plantio de mudas de calêndula. As proporções de glicerol usadas como plastificante variaram de 0% a 45% em relação ao peso do amido. A pesquisa concluiu que a melhor composição inclui 35% de glicerol. Observou-se que o glicerol incrementou a espessura, atividade de água, permeabilidade ao vapor, solubilidade e alongamento dos filmes, embora a resistência à tração e à perfuração tenha diminuído. Os filmes biodegradáveis demonstraram características hidrofílicas e perderam massa significativamente durante 3 semanas de biodegradação, fato atribuído ao crescimento de microrganismos no solo estimulado pela água. Após seis semanas, os sacos de plantas feitos do filme foram usados para o transplante de mudas de calêndula, não mostrando diferenças significativas no crescimento e florescimento das plantas quando comparado aos sacos de polietileno. Outra possível aplicação agrícola foi proposta por Stasi *et al.* (2020), que desenvolveram filmes compostos biodegradáveis a partir de cinzas da queima de biomassa e amido de milho termoplástico. As cinzas foram obtidas a partir de resíduos lignocelulósicos e, quando incorporadas ao amido de milho, melhoraram a durabilidade e o desempenho térmico dos filmes. O compósito resultante mostrou redução na absorção de água e degradação do amido, aumentando sua vida útil em ambientes externos. Adicionalmente, esses filmes podem biodegradar-se, liberando nutrientes vegetais presentes nas cinzas no solo, oferecendo uma vantagem ambiental e otimizando a gestão de resíduos industriais.

Na área de pesquisa em ciências médicas, Queiroz *et al.* (2020) desenvolveram um sistema de liberação de medicamentos de longa duração utilizando o amido como base de polímero biodegradável. Três diferentes lotes de filmes de amido termoplástico, carregados com partículas/nanopartículas de amido e clorexidina (CHX), foram produzidos por meio do método de casting. Estes filmes exibiram potencial para inibir o crescimento da bactéria *Staphylococcus aureus*. Outra possível aplicação de amidos termoplásticos na área da saúde foi avaliada por Taherimehr *et al.* (2021), por meio do desenvolvimento de um nanobiocompósito feito de amido termoplástico e fosfato beta-tricálcico para aplicação em engenharia de tecidos ósseos. Foram produzidos nanocompósitos de amido contendo 3%, 5% e 10% em peso de nanopartículas de  $\beta$ -TCP via uma extrusora de rosca dupla co-rotativa. Foram analisados a degradabilidade, o grau de inchaço e a biomineralização em um fluido corporal simulado. Verificou-se que o

acréscimo de  $\beta$ -TCP melhorou as propriedades mecânicas do TPS e dos nanocompósitos. Além disso, confirmou-se a bioatividade dos três nanocompósitos, com a formação de hidroxiapatita na superfície das amostras após a incubação em células-tronco mesenquimais de medula óssea (BM-MSC). Também foi realizado um teste de citotoxicidade pelo teste de MTT. Os resultados deste estudo sinalizam o potencial de utilização do compósito TPS/ $\beta$ -TCP como material para a engenharia de tecidos ósseos.

#### **2.1.4 Fontes Alternativas de Amido**

Apesar dos avanços e aplicações promissoras do amido termoplástico, a utilização de amido de fontes comestíveis para desenvolver materiais não comestíveis está rodeada de questões éticas, uma vez que pode estar relacionada com uma redução da disponibilidade global de alimentos (Gamage *et al.*, 2022). Nesse contexto, torna-se essencial explorar fontes alternativas de amido que não concorram com a cadeia alimentar. O amido pode ser obtido a partir de uma grande variedade de subprodutos alimentares não comestíveis, sendo a principal matéria-prima para a produção de bioplásticos à base de amido (Rosenboom; Langer; Traverso, 2022). Há também amido em muitas espécies vegetais selvagens, ou em outras sementes destinadas a fins não alimentícios (Gamage *et al.*, 2022).

#### **2.1.5 Amêndoa de Manga como Fonte Alternativa de Amido**

A manga (*Mangifera indica*) é um dos frutos mais importantes do agronegócio mundial. A produção mundial em 2021 foi de cerca de 50 milhões de toneladas métricas, sendo a Índia o maior produtor, com 42% da produção (Choudhary *et al.*, 2023). No Brasil, a produção de manga concentra-se principalmente na região Nordeste, que em 2023 respondeu por 76,85% da área plantada no país, com um total de 80,7 mil hectares dedicados à cultura. Dentre estes, o Vale do São Francisco se destaca como a principal área produtora, representando 66% da produção nacional, com mais de 1,16 milhões de toneladas colhidas no mesmo ano. A produtividade média na região do Vale do São Francisco foi de 31 toneladas por hectare, superando a média nacional de 21,8 t/ha, evidenciando o papel estratégico da região no cenário agrícola brasileiro (Lima, 2024).

A amêndoa de manga é o principal resíduo da indústria de processamento de manga, com uma produção mundial estimada de 123.000 toneladas métricas ao ano (Bangar *et al.*, 2021) e tem sido estudada como uma fonte alternativa de amido desde os anos 80 (Saadany; Foda; Saadany, 1980). Na última década, foram publicados os primeiros estudos sobre a utilização do amido da amêndoa de manga (AAM) para a produção de termoplásticos (Cordeiro *et al.*, 2014; K. V. Ramya *et al.*, 2018; Melo *et al.*, 2019; Sarifuddin; Shahrim; Azman, 2018; Silva *et al.*, 2019).

O amido representa 53-77% da composição da amêndoa de manga (Choudhary *et al.*, 2023), mas o processo de extração tem um rendimento de apenas cerca de 32% (Cordeiro *et al.*, 2014). Silva *et al.* (2021) avaliaram duas rotas de obtenção de amido da amêndoa da manga, utilizando a metodologia de avaliação do ciclo de vida. O estudo revelou que os maiores impactos ambientais provêm das etapas de purificação do amido.

Visando melhorar a eficiência da utilização do amido de amêndoa de manga, alguns estudos produziram filmes a partir da farinha de amêndoa de manga (FAM) via casting. Gomez-Caturla *et al.* (2022) avaliaram o efeito do tamanho das partículas de farinha nas propriedades físicas, mecânicas, antioxidantes e de biodegradabilidade em filmes de FAM. Este trabalho encontrou uma importante atividade antioxidante nos filmes de FAM, uma propriedade desejável em materiais de embalagem de alimentos. Também são relatadas em outras literaturas as propriedades antimicrobianas presentes nos extrativos de caroço de manga, assim como outras funcionalidades no âmbito de saúde humana e animal. Estas incluem propriedades anticancerígenas, antidiabéticas, anti-inflamatórias, hepatoprotetoras e antienvelhecimento. Esses achados ampliam o entendimento sobre o potencial dos compostos derivados do caroço de manga, possibilitando sua aplicação no desenvolvimento de uma ampla gama de produtos inovadores (Choudhary *et al.*, 2023).

### ***2.1.6 Potencial da Amêndoa de Manga no Desenvolvimento de Materiais Biodegradáveis***

A necessidade de soluções ecológicas para os problemas ambientais do uso excessivo de plásticos convencionais promove a busca por alternativas biodegradáveis. Nesse contexto, o aproveitamento de subprodutos industriais, como a amêndoa de manga,

oferece uma oportunidade para desenvolver novos materiais biodegradáveis. A utilização desses materiais não apenas mitiga o desperdício industrial, mas também fornece uma alternativa sustentável que pode contribuir para a resolução da problemática do acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente.

No primeiro capítulo desta tese, investigaremos a influência do anidrido maleico sobre as propriedades físico-químicas e funcionais de filmes de amido, comparando o amido de milho com o amido de manga. Já no segundo capítulo, desenvolveremos compósitos biodegradáveis a partir de amido e farinha de amêndoa de manga, explorando o potencial desses materiais em aplicações sustentáveis.

Dessa forma, a pesquisa pretende contribuir para o desenvolvimento de soluções sustentáveis na área de materiais biodegradáveis, alinhando-se aos princípios da economia circular e aproveitando resíduos agroindustriais para minimizar impactos ambientais.

## 2.2 Objetivos

### 2.2.1 *Objetivo geral*

Obter produtos de alto valor agregado a partir de subprodutos do processamento industrial de manga cv. Tommy Atkins.

### 2.2.2 *Objetivos específicos*

- Realizar a caracterização química do amido de milho (AM), AAM e FAM através dos teores de cinzas totais, extrativos, proteínas, lignina total e solúvel;
- Determinar o teor de amilose do AM, AAM e FAM através de análises espectrofotométricas;
- Avaliar as propriedades térmicas do AM, AAM e FAM pela técnica de análise termogravimétrica (TGA);
- Identificar grupos funcionais presentes no AM, AAM e FAM empregando a técnica de espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Desenvolver compósitos extrudados e moldados por injeção a partir de AA e FAM;
- Caracterizar os compósitos quanto às suas propriedades, por meio de ensaios mecânicos, testes de absorção de água, parâmetros de cor e testes de absorção ultravioleta.

## **2.3 Materiais e métodos**

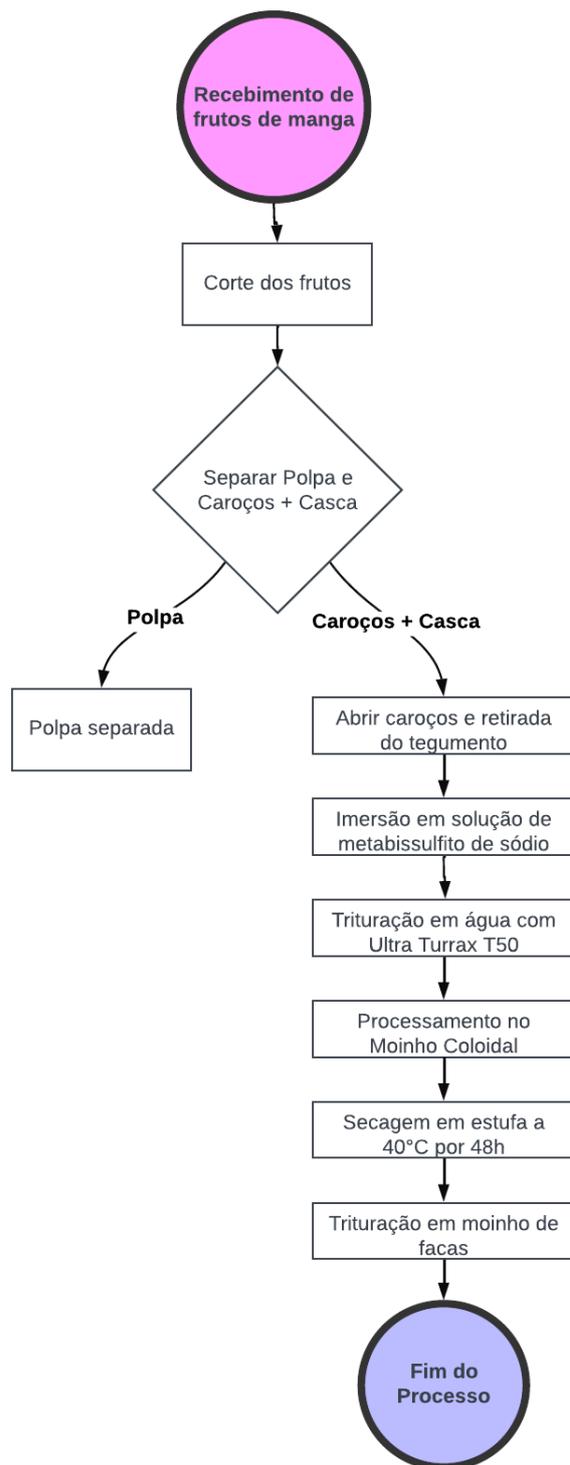
### **2.3.1 *Materiais***

As mangas (cv Tommy Atkins) que foram utilizadas no presente trabalho foram adquiridas na Central de Abastecimento do Ceará (CEASA). Além disso, foram utilizados amido de milho (AM) comercial (Kimimo, Três Corações, Eusébio–CE, Brasil), glicerol, anidrido maleico (SIGMA) e peróxido de dicumila (SIGMA).

### **2.3.2 *Produção de farinha de amêndoa de manga (FAM)***

Para a obtenção da farinha de amêndoa de manga (Figura 9), os frutos foram cortados e a polpa separada da casca e das sementes numa máquina despulpadora (Itametal - 025 DFA8). Os caroços foram abertos com tesoura para retirada do tegumento e as amêndoas foram imersas em solução de metabissulfito de sódio a 0,05% (p/v) por 24 horas. Após este período, as amêndoas foram drenadas e trituradas em água destilada (amêndoa:água, relação de peso 1:1) com um Ultra Turrax T50 (Ika, Staufen, Alemanha) durante 5 min a 5000 rpm, sendo depois processados num Moinho Coloidal (Nova Meteor - REX 1-N) até se obter uma pasta homogênea, que foi seca em estufa com circulação forçada de ar (40 °C / 48h) e triturada para obter um pó em moinho de facas Pulverisette 19 (Fritsch, Alemanha).

Figura 9 - Fluxograma para obtenção da farinha de amêndoa de manga.



Fonte: Elaboração própria.

### **2.3.3 Extração do amido da amêndoa da manga (AAM)**

Para a obtenção do amido de amêndoa de manga, os frutos foram cortados e a polpa foi separada da casca e das sementes com o auxílio de uma máquina despulpadora. Os caroços foram abertos com tesoura para retirada do tegumento e, em seguida, imersos em solução de metabissulfito de sódio a 0,05% (p/v) por 24 h. Após este período, as amêndoas foram escorridas e trituradas em água destilada (relação grão/água de 1:1) com um Ultra Turrax T50 durante 10 min a 8000 rpm. Posteriormente, o material foi peneirado para remover a polpa e lavado com água destilada até a água ficar límpida. Em seguida, a água com a fração amilácea em suspensão foi mantida em repouso durante 1 h para a sedimentação do amido. O sedimento foi transferido para um béquer, sendo adicionada uma solução de NaOH 0,2% (p/v) na proporção de 1:2 (massa/solução), mantida sob agitação magnética (200 rpm) por 2 h. Em seguida, o pH foi ajustado para 7,0 com uma solução de HCl a 0,5% (v/v) e a fração amilácea foi novamente sedimentada. Após esse processo, o sedimento foi lavado com água destilada em dois ciclos de suspensão e sedimentação e, posteriormente, juntou-se álcool (de qualidade comercial) ao amido numa proporção de 1:2 (amido/álcool), sob agitação magnética durante 1 hora e deixou-se sedimentar. O amido sedimentado foi lavado com água destilada por filtração em vácuo, utilizando papel de filtro (tamanho de poro 28 µm). Por fim, o amido foi seco numa estufa elétrica de circulação forçada de ar (40 °C, 24 h) e triturado em moinho de facas para obter o pó.

### **2.3.4 Caracterização da matéria-prima**

#### **Caracterização química**

A FAM, AM e AAM foram analisados quanto a cinzas, extrativos, proteínas (Jung *et al.*, 2003), lignina total e solúvel (Morais; Rosa; Marconcini, 2010).

#### **Teor de amilose**

O teor de amilose foi determinado com base na metodologia proposta por Chrastil *et al.* (1987) e Hu *et al.* (2016), com modificações. Foram adicionados, em tubos de ensaio, 0,1 g das amostras (AM, FAM e AAM), 1,0 mL de etanol absoluto e 10 mL de

uma solução de hidróxido de sódio (1 M). Os tubos foram aquecidos em banho-maria (70 °C - 15 min), agitados em intervalos de 5 min e depois resfriados à temperatura ambiente em banho de água fria. Adicionou-se 0,5 mL de amostra solubilizada, 2,0 mL de solução de iodo (I<sub>2</sub> + KI; 0,01 M), 1,0 mL de solução de ácido acético (1 M) e 46 mL de água destilada num béquer de 50 mL. Esta solução reagiu à temperatura ambiente durante 10 minutos. A leitura da absorvância foi realizada em espectrofotômetro (Shimadzu) a 620 nm, utilizando uma cubeta de acrílico com 1,4 mL de uma solução de amido com iodo e ácido acético e 1,4 mL de água destilada, tendo a absorvância comparada à curva de calibração. A leitura do branco foi realizada utilizando apenas água destilada.

### **Análise termogravimétrica (TGA)**

As propriedades térmicas das amostras de matérias-primas (AM, FAM e AAM) e dos compósitos (~10 mg) foram avaliadas em um Analisador Termogravimétrico STA 6000 (PerkinElmer, STA 600), sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 40,0 mL/min e taxa de aquecimento de 10,0 °C.min<sup>-1</sup>, de 25 °C a 800 °C.

### **Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelhos de AM, FAM e AAM foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR Spectrum Two (PerkinElmer). As amostras foram preparadas com KBr e prensadas em pellets. As leituras foram realizadas em comprimentos de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, 32 passagens e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### **Obtenção dos compósitos**

As formulações dos compósitos foram determinadas de acordo com um delineamento composto central rotacional (DCCR) com três variáveis independentes: concentração de glicerol no plastificante total (25-75%), temperatura de processamento (100-120 °C), e a proporção de farinha de amêndoa de manga na mistura FAM/AM (0-100%). O AM foi usada neste processo devido às dificuldades de obter AAM suficiente

em escala de laboratório. A proporção em peso de biopolímeros/plastificantes foi mantida consistentemente em 70:30 (Gao *et al.*, 2021; Wang; Yu; Ma, 2007).

A Tabela 12 mostra os níveis codificados para as condições do processo segundo o software Minitab®15 (Minitab Inc, State College, PA, EUA).

O processamento das amostras foi realizado em uma câmara de mistura (Haake Rheomix 600 OS) equipada com um rotor de rolos (60 rpm, 5 min). O anidrido maleico (1%) e peróxido de dicumilo (0,5%) foram adicionados como compatibilizante e iniciador de radicais livres, respectivamente. Os componentes secos e líquidos foram misturados separadamente antes de cada ensaio, então combinados e processados. O material obtido foi coletado, resfriado e cortado para moldagem por injeção.

Tabela 12 Delineamento Experimental e Descrições dos Tratamentos: Concentração de glicerol no plastificante (%), temperatura de processamento (°C) e concentração de FAM na composição da matriz (%).

Tratamentos	Glicerol Temperatura FAM			Glicerol (%) Temperatura (°C) FAM (%)		
	Codificado			Não codificado		
1	-1	-1	-1	35,12	104,05	20,24
2	1	-1	-1	64,88	104,05	20,24
3	-1	1	-1	35,12	115,95	20,24
4	1	1	-1	64,88	115,95	20,24
5	-1	-1	1	35,12	104,05	79,76
6	1	-1	1	64,88	104,05	79,76
7	-1	1	1	35,12	115,95	79,76
8	1	1	1	64,88	115,95	79,76
9	-1,68	0	0	25	110	50
10	1,68	0	0	75	110	50
11	0	-1,68	0	50	100	50
12	0	1,68	0	50	120	50
13	0	0	-1,68	50	110	0
14	0	0	1,68	50	110	100
15	0	0	0	50	110	50
16	0	0	0	50	110	50
17	0	0	0	50	110	50

## Moldagem por injeção

As amostras de compósitos termoplásticos de amido foram moldadas por injeção em uma MiniJet II (Haake Thermo Scientific) na forma tipo V, conforme a ASTM D638. A temperatura, pressão e tempo do processo foram ajustados a fim de obter corpos de prova bem formados para todas as formulações.

## Ensaio mecânicos

Os corpos de prova foram armazenados em um dessecador com umidade relativa de  $50 \pm 5\%$  e temperatura de  $23 \pm 2$  °C por 7 dias antes dos ensaios mecânicos. Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios (Emic DL-3000, Brasil), com célula de carga de 5 kN e velocidade de tração de  $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , segundo a norma ASTM D638 - 14 tipo V.

## Teste de absorção de água

A caracterização quanto a absorção de água foi seguida conforme a norma ASTM D570. O ensaio foi realizado em triplicata e os resultados foram avaliados por meio de análise de variância. As amostras foram injetadas em formato de disco, secas em estufa com circulação de ar forçada a 50 °C por 24 h e pesadas em balança analítica. Em seguida, as amostras foram imersas em água destilada e mantidas por 2 h, após o que as amostras foram secas com auxílio de papel toalha, pesadas, secas novamente em estufa com circulação de ar forçada a 50 °C por 24 h e pesadas novamente.

A porcentagem de absorção de água (AA) deu-se da soma do incremento de peso na imersão (IPI) com a massa solúvel perdida (MSP):

$$AA(\%) = IPI + MSP$$

O incremento de peso na imersão (IPI) foi calculado conforme a equação a seguir:

$$IPI(\%) = \frac{\text{peso úmido} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} \times 100$$

A massa solúvel perdida (SML) foi calculada conforme a equação a seguir:

$$MSP(\%) = \frac{\text{peso seco} - \text{peso seco estufa}}{\text{peso seco}} \times 100$$

### Parâmetros de cor

Na análise dos parâmetros colorimétricos foi utilizado o espaço de cor CIELab, onde a cor é expressa em função de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . O  $L^*$  define a luminosidade do material analisado e varia do preto ( $L^* = 0$ ) ao branco ( $L^* = 100$ ), enquanto os valores de  $a^*$  e  $b^*$  representam a cromaticidade, do verde ( $a^* = -60$ ) ao vermelho ( $a^* = 60$ ) e de azul ( $b^* = -60$ ) a amarelo ( $b^* = 60$ ). A análise colorimétrica dos corpos de prova moldados por injeção foi conduzida utilizando um colorímetro Konica Minolta CM-5.

### Testes de Absorção Ultravioleta (UV)

A análise de absorção Ultravioleta foi seguida de acordo com metodologia proposta por Lyu *et al.* (2020). Os espectros UV-Vis foram registrados no modo de transmissão usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 equipado com esfera de integração ISR-2200. As porcentagens de proteção UV (BUV) em três diferentes regiões de comprimento de onda, ou seja,  $B_{UVA}$  para a faixa entre 320 e 400 nm,  $B_{UVB}$  entre 280 e 320 nm e  $B_{UVC}$  entre 200 e 280 nm, são calculadas usando as equações a seguir.

$$B_{UVA} = 1 - T_{UVA} = 1 - \frac{\sum_{320}^{400} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{320}^{400} \Delta\lambda} \times 100$$

$$B_{UVB} = 1 - T_{UVB} = 1 - \frac{\sum_{280}^{320} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{280}^{320} \Delta\lambda} \times 100$$

$$B_{UVC} = 1 - T_{UVC} = 1 - \frac{\sum_{200}^{280} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{200}^{280} \Delta\lambda} \times 100$$

TUVA, TUVB e TUV C são a porcentagem média de transmitância nas três regiões,  $\lambda$  e  $\Delta\lambda$  são o comprimento de onda e a dispersão do comprimento de onda, respectivamente, e  $T_\lambda$  é a transmitância espectral.

### **Análise estatística**

A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi utilizada para avaliar as possíveis influências do teor de glicerol e água no plastificante, da temperatura de processamento e da proporção de FAM e amido de milho nas propriedades mecânicas do compósito termoplástico de amido e na obtenção de condições otimizadas. Os três níveis de variáveis independentes utilizados foram selecionados com base em ensaios preliminares. Todos os tratamentos foram realizados em ordem aleatória e os dados foram analisados utilizando um procedimento de regressão de superfície de resposta.

Para cada resposta, foram produzidos gráficos de superfície de resposta a partir de equações de regressão para cada duas variáveis, mantendo a terceira variável no seu nível central (codificada como 0). O software Minitab 15® (Minitab Inc, State College, PA, EUA) foi utilizado para realizar as análises estatísticas, a plotagem das superfícies e a otimização. Os modelos foram verificados quanto à adequação com base no teste ANOVA e no teste F a um nível de confiança de 95%, e também quanto aos seus coeficientes de determinação (valores  $R^2$ ).

## 2.4 Resultados e discussão

### 2.4.1 Caracterização das Matérias-Primas

#### Composição Química

As análises físico-químicas (Tabela 13) do AAM apresentaram um teor de amido de 71,61%, 0,36% de proteína e 6,29% de extrativos. Já as análises da FAM indicam um teor de amido de 46,12%, 6,05% de proteínas e 22,24% de extrativos. Estudos realizados com mangas de outras variedades encontradas na África e Ásia indicam que o teor de amido varia entre 53,34 e 76,81% e o teor de proteínas entre 6,74 e 10,48% dependendo da fonte (Choudhary *et al.*, 2023). O Amido de milho (comercial) utilizado neste estudo apresentou o teor de amido de 81,53%, 0,44% de proteína e 0,65% de extrativo.

As fontes de amido podem ser classificadas em tubérculos, sementes, frutas e resíduos agrícolas. Fontes clássicas de amido provenientes de tubérculos como batatas, mandioca e batatas-doces têm uma composição de amido de cerca de 87,19%; 85,53% e 82,15%, respectivamente. O milho e o sorgo foram incluídos como amido em grãos, com teores de amido de 72,81% e 69,51%, respectivamente. Outros materiais que podem ser usados como fonte de amido vêm de resíduos agrícolas, como sementes de manga, sementes de jaca, sementes de durião, cascas de batata, cascas de banana e cascas de mandioca, com teores de amido de 70,22%; 76,65%; 38,79%; 22,60%; e 60,68%, respectivamente (Gabriel; Solikhah; Rahmawati, 2021).

A fração de extrativo foi descrita em outros trabalhos como contendo de 7,81 a 13,6% de lipídios, de 44 a 48% de ácidos graxos saturados e de 52 a 56% de ácidos graxos insaturados (Abdel-Razik M.M.; Ashoush I.S.; Nessrien, M.N. Yassin, 2012; Mahadi *et al.*, 2020; Nzikou *et al.*, 2010).

Os resultados obtidos para o amido da amêndoa de manga apresentaram concentrações mais baixas de lignina e extrativos, já que estes são extraídos durante o processo de purificação, assim como no amido de milho comercial.

## Teor de Amilose

As concentrações obtidas de amilose foram maiores no amido de milho ( $23,51 \pm 0,49$ ) do que no amido de amêndoa de manga ( $12,45 \pm 0,42$ ) e conseqüentemente maior que da farinha de amêndoa de manga ( $3,82 \pm 0,14$ ), visto que AAM é uma fração de FAM. Segundo Wang *et al.* (2014) os teores de amilose variam substancialmente entre as amostras de amido de diferentes fontes botânicas, sendo os provenientes de sementes de leguminosas os de maior concentração de amilose, enquanto os de tubérculos de batata e raízes de batata-doce os de menor concentração.

Guo *et al.* (2018) avaliaram amêndoas de jaca, longan, nêspera, lichia e manga como possíveis fontes alternativas de amido, apresentando 55,6%, 59,4%, 52,8% e 64,4% de amido, respectivamente. No entanto, os amidos das cinco amêndoas apresentaram uma concentração de amilose de 24,1% a 26,4%, valores superiores aos apresentados pelo presente estudo.

As concentrações de amilose e amilopectina influenciam diretamente as propriedades dos materiais resultantes. Um teor mais elevado de amilose resulta numa maior resistência à tração e no módulo de elasticidade, mas também numa menor deformação na ruptura (Yang *et al.*, 2023).

As concentrações de lignina, cinzas, extrativos e proteínas encontradas nas amostras de FAM devem-se a outros tecidos vegetais da amêndoa moída no processamento da mesma.

Tabela 13 - Composição química do amido de milho, farinha de amêndoa de manga e amido de amêndoa de manga.

AM	FAM	AAM
----	-----	-----

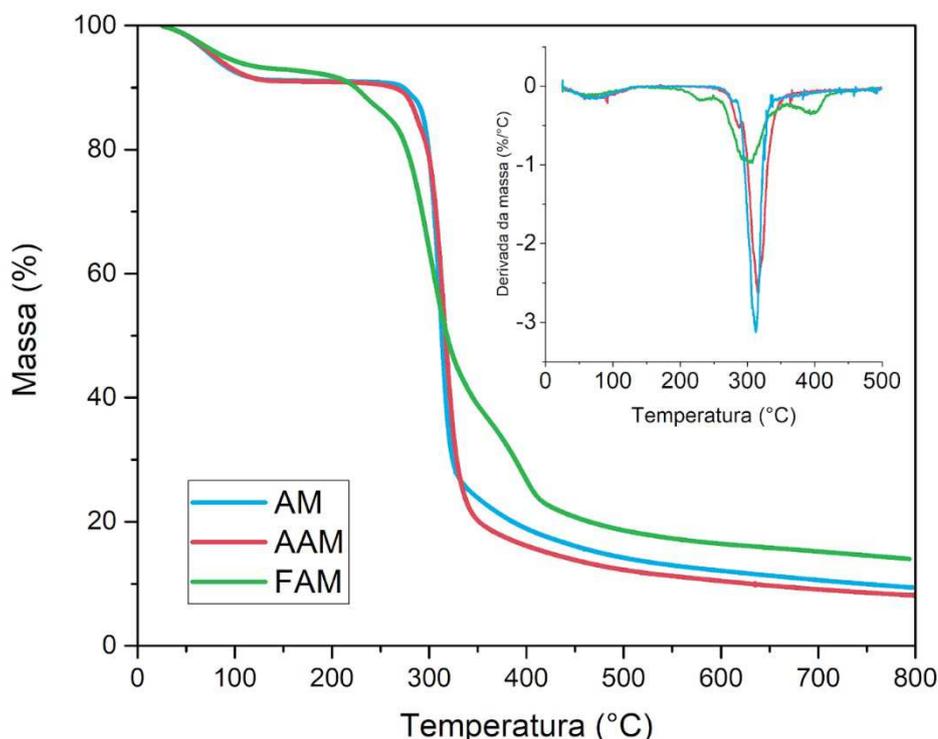
<b>Umidade (%)</b>	4,13 ± 0,15c	5,95 ± 0,08b	12,27 ± 0,27a
<b>Cinzas (%)</b>	0,08 ± 0,01b	1,39 ± 0,27a	0,11 ± 0,02b
<b>Extrativos (%)</b>	0,65 ± 0,17c	22,24 ± 0,50a	6,29 ± 0,89b
<b>Lignina insolúvel (%)</b>	0,94 ± 0,21c	12,05 ± 5,69a	9,12 ± 0,02b
<b>Proteína (%)</b>	0,44 ± 0,05b	6,05 ± 0,57a	0,36 ± 0,01b
<b>Amido</b>	81,53 ± 0,48a	46,12 ± 7,48b	71,61 ± 1,23a
<b>Amilose (%)</b>	23,51 ± 0,49a	3,82 ± 0,14c	12,45 ± 0,42b

Os resultados são indicados como média ± DP; letras diferentes ao longo da linha indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ).

### **Análise Termogravimétrica (TGA)**

Conforme a literatura, a termogravimetria (TG) permite observar o comportamento dos grânulos de amido até sua despolimerização, que ocorre em torno de 300 °C (Beninca *et al.*, 2013). As curvas TG-DTA (Figura 10) apresentaram um primeiro evento antes de 130 °C relacionado com a evaporação da água remanescente no material (Liu *et al.*, 2009). Depois disso, a FAM apresentou mais dois eventos, o segundo deles com  $T_{\text{onset}}$  a 225 °C, possivelmente relacionado com a degradação de extrativos (ácidos graxos, fenóis, flavonoides, dentre outros) e proteínas e um terceiro a 275 e pico a 320 °C, relacionado com a degradação do amido (Aggarwal; Dollimore, 1999; Liu *et al.*, 2009). O AAM apresentou um pico relacionado com os mesmos valores de  $T_{\text{onset}}$ , e um pico a 327 °C. Cordeiro *et al.* (2014), Yang *et al.* (2023) e Ferraz *et al.* (2019), encontraram  $T_{\text{onset}}$  para AAM em 296, 300 e 313,5 °C, respectivamente. A degradação do amido nesta faixa de temperatura se dá pela quebra das ligações  $\alpha$ -D-(1 → 4) e  $\alpha$ -D-(1 → 6) glicosídicas e pelo rompimento das ligações de hidrogênio (YANG *et al.*, 2023). O amido de milho apresentou o  $T_{\text{onset}}$  de degradação em 280 °C e pico em 323 °C. O último evento para o FAM apresentou  $T_{\text{onset}}$  a 365 °C e um pico em 400 °C, provavelmente relacionado à degradação da celulose, hemicelulose e à perda parcial da lignina da amostra (Kumar *et al.*, 2008; Mansaray; Ghaly, 1999).

Figura 10 - Perfis termogravimétricos do AM, AAM e FAM.



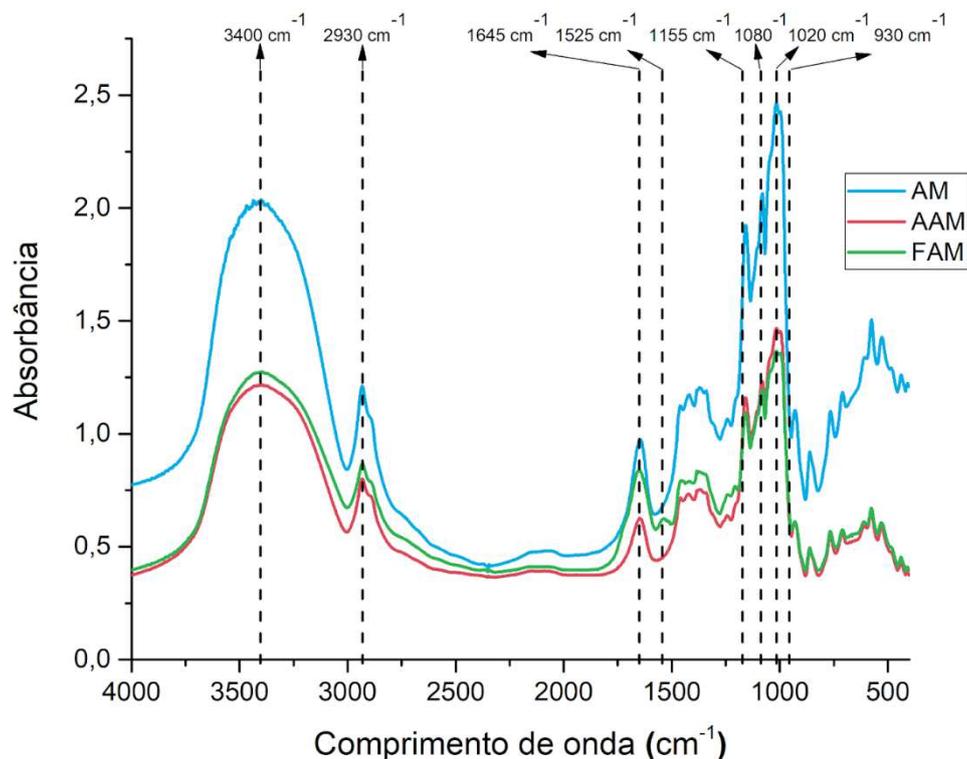
Segundo Yuan et.al (2012), a TG e DTG de amido de milho em atmosfera de ar apresentam três diferentes estágios de perda de peso: Estágio I de 25 a 136-158 °C, Estágio II de 255 a 345-392 °C e Estágio III de 400-420 °C a 535-577 °C. O estágio I estaria relacionado com a atmosfera oxidante atmosférica, perda de água e volatilização de algumas moléculas. O Estágio II caracterizou-se por uma perda de peso acelerada, designada como zona de pirólise ativa. Essa fase pode corresponder à maior decomposição dos componentes de celulose e hemicelulose e à perda parcial da componente lignina da amostra. O Estágio III apresenta um segundo pico de perda de massa, mas menos intenso e provavelmente relacionado com a degradação de parte da lignina e moléculas de maior peso molecular. Assim como relatado por Yuan et.al (2012), pode-se observar a presença destes três eventos nas TG e DTG do amido de milho, amido da amêndoa de manga e da farinha de amêndoa de manga. FAM apresentou um terceiro evento mais perceptível que os demais, provavelmente devido à presença de maior concentração de lignina e outros compostos presentes na amêndoa.

### **Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros do amido de milho, do AAM e de FAM encontram-se na Figura 11. As bandas a  $3400$  e  $2930\text{ cm}^{-1}$  são características dos grupos hidroxila e das ligações CH na glicose, respectivamente. Já a absorbância em  $1645\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a água residual ligada (Dai; Zhang; Cheng, 2019). As bandas de absorção a  $1155$ ,  $1080$ ,  $1020$  e  $930\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de estiramento de CO do amido (Ferraz *et al.*, 2019). A absorção em  $925\text{ cm}^{-1}$  e  $760\text{ cm}^{-1}$  indica a presença da ligação  $\alpha$ -1, 6D-glicosídica e da ligação  $\alpha$ -1, 4-D-glicosídica, respectivamente (Dai; Zhang; Cheng, 2019). A FAM apresenta uma banda adicional em  $1525\text{ cm}^{-1}$  que está associada a compostos aromáticos (Socrates, 2004), presentes na lignina.

Os resultados obtidos na caracterização das matérias-primas (AM, FAM e AAM) confirmam a viabilidade do uso da amêndoa de manga como fonte alternativa de amido. Isso está alinhado com o objetivo do primeiro capítulo de investigar as propriedades físico-químicas do amido de manga em comparação com o amido de milho.

Figura 11 - Perfis de FTIR do AM, AAM e FAM.



#### 2.4.2 Propriedades Mecânicas dos Compósitos

Os compósitos foram inicialmente processados em uma câmara de mistura e posteriormente moldados por injeção em corpos de prova do tipo V. A resistência à tração dos compósitos variou entre 0,67 MPa e 9,53 MPa (Tabela 14). A análise das superfícies de respostas (Figura 12) e dos coeficientes de regressão (Tabela 15), indicou que baixas concentrações de glicerol, combinadas com baixas concentrações de FAM, resultaram em uma maior resistência à tração e módulo de Young. Em contrapartida, concentrações mais elevadas de glicerol e FAM levaram a menores valores de resistência à tração e módulo de Young, além de um aumento no alongamento na ruptura. Esse comportamento, em que o glicerol em uma matriz de amido diminui as interações intermoleculares e aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas, foi também observado por outros autores (Liu *et al.*, 2020; Mansour *et al.*, 2020).

A análise dos coeficientes de regressão (Tabela 15) revela que o aumento da concentração de glicerol e FAM resulta em uma diminuição significativa da resistência à

tração. Esse fenômeno pode ser atribuído ao efeito plastificante do glicerol, que aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo as interações intermoleculares e, conseqüentemente, a rigidez do material (Liu *et al.*, 2020; Mansour *et al.*, 2020). Além disso, a presença de FAM em altas concentrações pode introduzir descontinuidades na matriz polimérica devido à possível incompatibilidade entre os componentes, contribuindo para a redução da resistência mecânica.

Em relação ao alongamento na ruptura, os coeficientes de regressão indicam que a temperatura de processamento e a concentração de FAM têm efeitos significativos e positivos (35,43 para Temperatura (°C) e 23,15 para FAM (%)), ou seja, à medida que esses parâmetros aumentam, o alongamento na ruptura também aumenta. O glicerol apresentou um efeito quadrático negativo significativo, sugerindo a existência de uma concentração ótima onde o alongamento na ruptura atinge um valor máximo antes de começar a diminuir com o aumento adicional da concentração de glicerol. As interações entre Glicerol (%) e FAM (%), bem como entre Temperatura (°C) e FAM (%), também foram significativas, tendo efeitos negativos e positivos na elongação na ruptura, respectivamente. Esses resultados demonstram a complexidade nas relações entre essas variáveis e a elongação na ruptura.

Para o módulo de elasticidade, observou-se um efeito linear negativo das variáveis glicerol e FAM (-102,2 e -50,8, respectivamente), além de uma correlação quadrática em relação à concentração de glicerol, indicando uma relação parabólica semelhante à observada para a resistência à tração. Adicionalmente, constatou-se uma interação significativa positiva entre glicerol e FAM, sugerindo que a influência do glicerol no módulo de elasticidade do material pode variar conforme a concentração de FAM empregada.

Gao *et. al* (2021) avaliaram o impacto da variação da proporção de água e glicerol em filmes à base de amido processados via extrusão de tubo soprado. Eles observaram que a concentração de água na formulação impactou em um aumento na resistência à tração e uma redução no alongamento na ruptura nas formulações com maior proporção de água. Esses achados corroboram os resultados deste estudo, indicando que a presença de água atua como um antiplastificante em determinadas condições

O glicerol atua não apenas como plastificante, transformando os grânulos de amido em amido termoplástico (TPS), mas também permanece na matriz polimérica, promovendo uma diminuição da resistência à tração e do módulo de elasticidade, além de um aumento no alongamento na ruptura (Figura 12). A diminuição da resistência e do módulo apresentou uma relação parabólica, enquanto o aumento do alongamento mostrou um valor máximo correspondente ao comportamento quadrático negativo.

A concentração de amilose também está relacionada com as propriedades mecânicas dos amidos termoplásticos (Zullo; Iannace, 2009). A menor concentração de amilose na FAM resulta em menor resistência à tração e módulo de Young, e maior alongamento na ruptura, devido à menor ramificação da amilose em comparação com a amilopectina, resultando em uma estrutura mais compacta.

Analisando os resultados brutos dos ensaios mecânicos (Tabela 14), observa-se que no Tratamento 1, a adição de 20,24% de FAM resultou em uma resistência à tração de 9,53 MPa e módulo de Young de 241,41 MPa, valores próximos aos do polipropileno PB 208 (Braskem Brochures, 2018), que apresenta resistência à tração de aproximadamente 10 MPa e módulo de elasticidade de 250 MPa. Esse polímero é adequado para peças flexíveis moldadas por injeção, indicando o potencial dos compósitos desenvolvidos como uma alternativa sustentável.

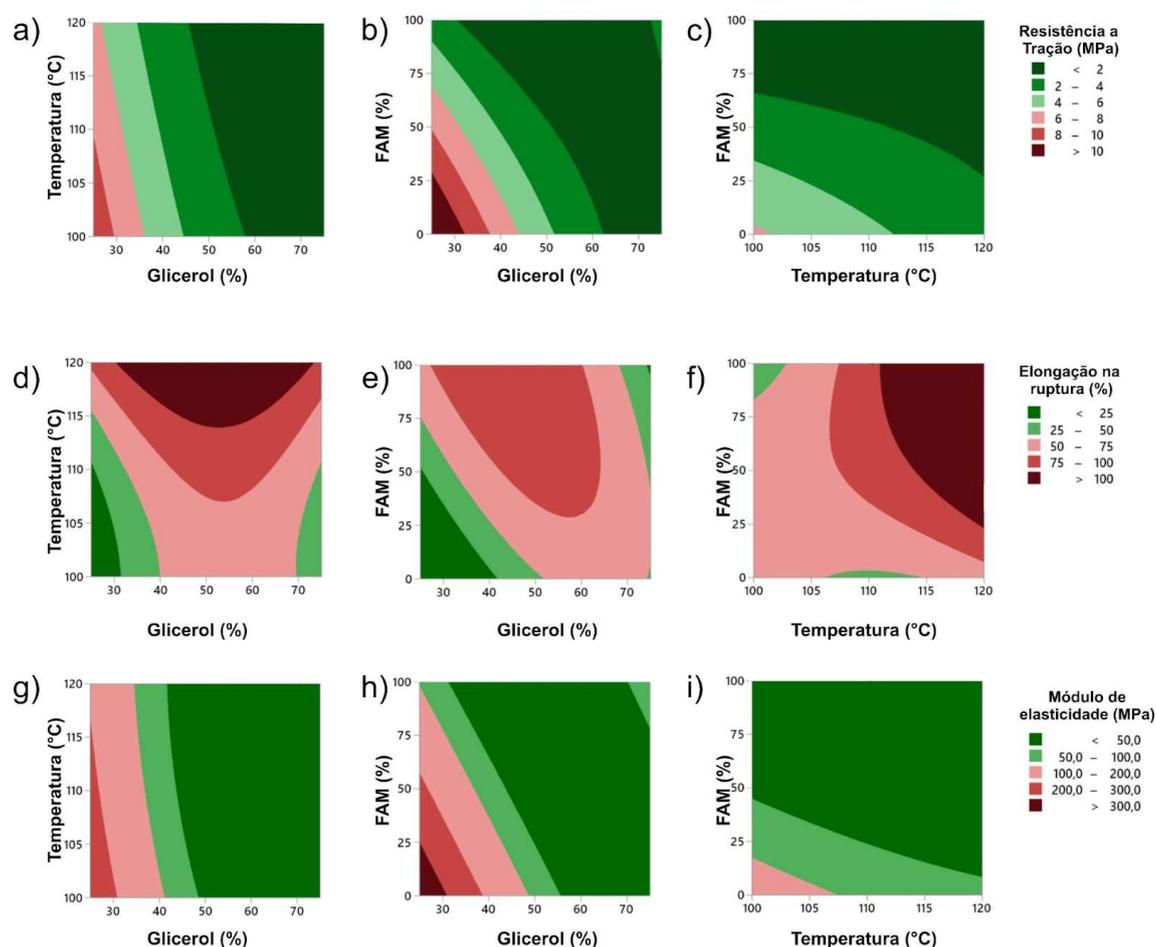
Tabela 14 - Resultados brutos dos ensaios mecânicos.

<b>Tratamentos</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Elongação na ruptura (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>
<i>1</i>	9,53 ± 0,48	24,55 ± 11,48	241,41 ± 10,55
<i>2</i>	2,73 ± 0,06	55,75 ± 2,00	20,40 ± 2,13
<i>3</i>	6,81 ± 0,80	39,61 ± 4,21	166,73 ± 12,78
<i>4</i>	1,83 ± 0,13	66,07 ± 2,82	16,27 ± 0,66
<i>5</i>	2,79 ± 0,09	61,68 ± 6,38	57,58 ± 6,75
<i>6</i>	0,80 ± 0,05	43,54 ± 2,76	7,66 ± 0,43
<i>7</i>	2,30 ± 0,09	132,10 ± 12,33	51,54 ± 3,50
<i>8</i>	0,67 ± 0,05	103,04 ± 7,28	2,71 ± 0,28
<i>9</i>	7,41 ± 0,17	9,92 ± 1,56	218,60 ± 3,79
<i>10</i>	1,07 ± 0,05	65,52 ± 3,84	4,88 ± 0,53
<i>11</i>	2,38 ± 0,01	63,76 ± 0,63	28,21 ± 0,55
<i>12</i>	1,23 ± 0,06	142,48 ± 4,13	11,38 ± 2,24
<i>13</i>	2,66 ± 0,46	62,35 ± 14,15	57,11 ± 7,00
<i>14</i>	1,06 ± 0,06	82,32 ± 10,56	5,07 ± 1,37
<i>15</i>	2,19 ± 0,12	86,71 ± 4,92	17,92 ± 1,99
<i>16</i>	2,27 ± 0,09	79,78 ± 2,63	20,93 ± 2,38
<i>17</i>	2,09 ± 0,08	81,84 ± 6,98	17,46 ± 0,93

Temperaturas de processamento baixas não promovem a plastificação total dos grânulos de amido durante o processo de extrusão. Por outro lado, temperaturas muito altas podem provocar a evaporação rápida da água, resultando em umidade insuficiente para a plastificação completa (Su *et al.*, 2009). Nos tratamentos realizados, a proporção de plastificante em relação à matriz polimérica foi mantida constante, alterando-se apenas a proporção entre água e glicerol. Quanto menor a concentração de glicerol na

formulação, maior será a concentração de água, o que promove maior resistência à tração, maior módulo de elasticidade e menor alongamento na ruptura. Esse comportamento é consistente com o fenômeno de antiplastificação. As moléculas de água são adsorvidas em torno dos grupos hidroxila do glicerol, gerando um efeito plastificante. No entanto, quando a concentração de água é excessiva, alinhada à redução de glicerol, as cadeias macromoleculares de amido ficam mais próximas e a mobilidade entre as cadeias é reduzida, aumentando a rigidez do material (Manoel *et al.*, 2017).

Figura 12 - Representação gráfica dos modelos de regressão para as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos na câmara de mistura.



Os resultados evidenciam que a formulação dos compósitos e as condições de processamento influenciam significativamente suas propriedades mecânicas. A combinação de baixas concentrações de glicerol e FAM com temperaturas de

processamento adequadas resultou em materiais com resistência à tração e módulo de elasticidade comparáveis a polímeros comerciais, como o polipropileno PB 208. Isso indica que os compósitos desenvolvidos têm potencial para aplicações que requerem materiais flexíveis e duráveis, contribuindo para alternativas sustentáveis na indústria de polímeros. A compreensão dos efeitos do glicerol, FAM e temperatura na plastificação do amido é fundamental para otimizar futuras formulações e processos de fabricação.

### ***2.4.3 Propriedades de Absorção de Água***

A perda de matéria solúvel em água é um aspecto importante relacionado ao comportamento dos compósitos em ambientes úmidos (Alonso-González; Felix; Romero, 2022). Observou-se que, aumentando a concentração de glicerol, a perda de matéria solúvel foi maior em temperaturas mais baixas (Figura 13). Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que o glicerol, sendo um plastificante hidrofílico, aumenta a afinidade do material pela água, facilitando a lixiviação de componentes solúveis (Mali *et al.*, 2006).

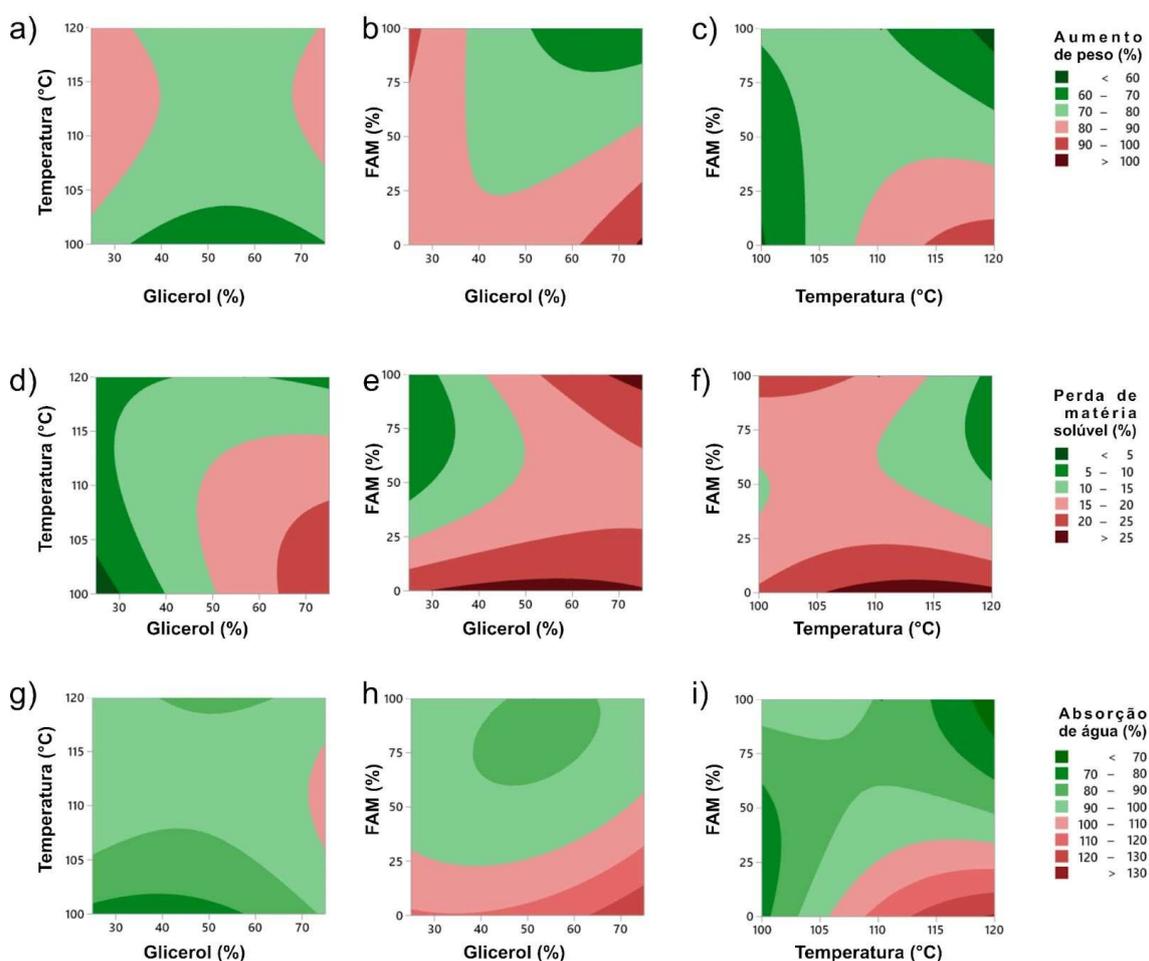
Alonso-González *et al.* (2022), ao processarem farelo de arroz a 80 °C, encontraram um comportamento semelhante, onde maiores concentrações de glicerol resultaram em aumento da solubilidade em água dos materiais. Isso reforça a observação de que o glicerol contribui para a higroscopicidade dos compósitos.

Em relação ao uso de FAM nos tratamentos, verificou-se que, à medida que a concentração de FAM aumenta, ocorre menor perda de matéria solúvel em concentrações mais baixas de glicerol. A FAM, por conter componentes menos solúveis em água, como fibras e proteínas, pode reduzir a solubilidade global dos compósitos. Além disso, a interação entre a FAM e a matriz de amido de milho pode resultar em uma rede polimérica mais coesa, dificultando a lixiviação de materiais solúveis.

A presença de lignina na FAM pode também desempenhar um papel na redução da solubilidade e absorção de água dos compósitos. Conforme relatado por Begali *et al.* (2021), a incorporação de lignina em filmes de amido resultou em materiais com menor solubilidade em água, devido às propriedades hidrofóbicas da lignina que atuam como barreiras à penetração de água.

Os resultados indicam que a perda de matéria solúvel em água dos compósitos é influenciada positivamente pela concentração de glicerol e negativamente pela concentração de FAM. A adição de FAM contribui para a redução da solubilidade em água, tornando os compósitos mais resistentes em ambientes úmidos. Embora os modelos de regressão para aumento de peso e absorção de água não tenham sido significativos, a compreensão das tendências observadas é fundamental para o desenvolvimento de materiais com propriedades adequadas para aplicações específicas.

Figura 13 - Representação gráfica dos modelos de regressão para o aumento de peso (A, B e C), perda de matéria solúvel (D, E e F) e absorção de água (G, H e I) dos compósitos obtidos na câmara de mistura.



#### 2.4.4 Propriedades Colorimétricas

A amêndoa da manga fresca é de cor amarela clara, mas após o , ocorrem reações de Maillard que afetam os açúcares redutores e as proteínas, resultando em escurecimento

(Combrzyński *et al.*, 2022). A FAM por si só tem uma cor marrom clara, e após o processamento térmico, a mudança de cor torna-se mais evidente.

As propriedades colorimétricas dos compósitos foram avaliadas utilizando o sistema CIELab, que quantifica a cor em três coordenadas:  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . A coordenada  $L^*$  representa a luminosidade, variando de 0 (preto) a 100 (branco). A coordenada  $a^*$  indica a variação entre verde (valores negativos) e vermelho (valores positivos), enquanto a coordenada  $b^*$  varia entre azul (valores negativos) e amarelo (valores positivos).

Ao analisar os termos de regressão do modelo (Tabela 15) e as superfícies de resposta (Figura 14), para os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ , e  $b^*$ , observou-se efeito significativo para alguns deles.

Para  $L^*$ , o modelo de regressão não forneceu resultados significativos, sugerindo que as variáveis estudadas, glicerol (%), temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e FAM (%), não explicam de maneira efetiva as variações na luminosidade.

No entanto, para as coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , os modelos de regressão apresentaram significância estatística, indicando que as variáveis independentes influenciam significativamente essas coordenadas de cor.

Na análise da coordenada  $a^*$ , o coeficiente linear de temperatura é positivo, sugerindo que o aumento da temperatura de processamento eleva o valor de  $a^*$ , tornando a cor mais avermelhada. Além disso, o coeficiente linear de FAM é positivo, indicando que a adição de FAM aumenta significativamente o valor de  $a^*$ . No entanto, o termo quadrático de FAM possui coeficiente negativo, sugerindo um efeito de saturação em altas concentrações de FAM.

Para a coordenada  $b^*$ , o coeficiente linear de FAM é positivo, indicando que o aumento da concentração de FAM aumenta o valor de  $b^*$ , tornando a cor mais amarelada. No entanto, termo quadrático de FAM possui coeficiente negativo, sugerindo um efeito de saturação em altas concentrações de FAM.

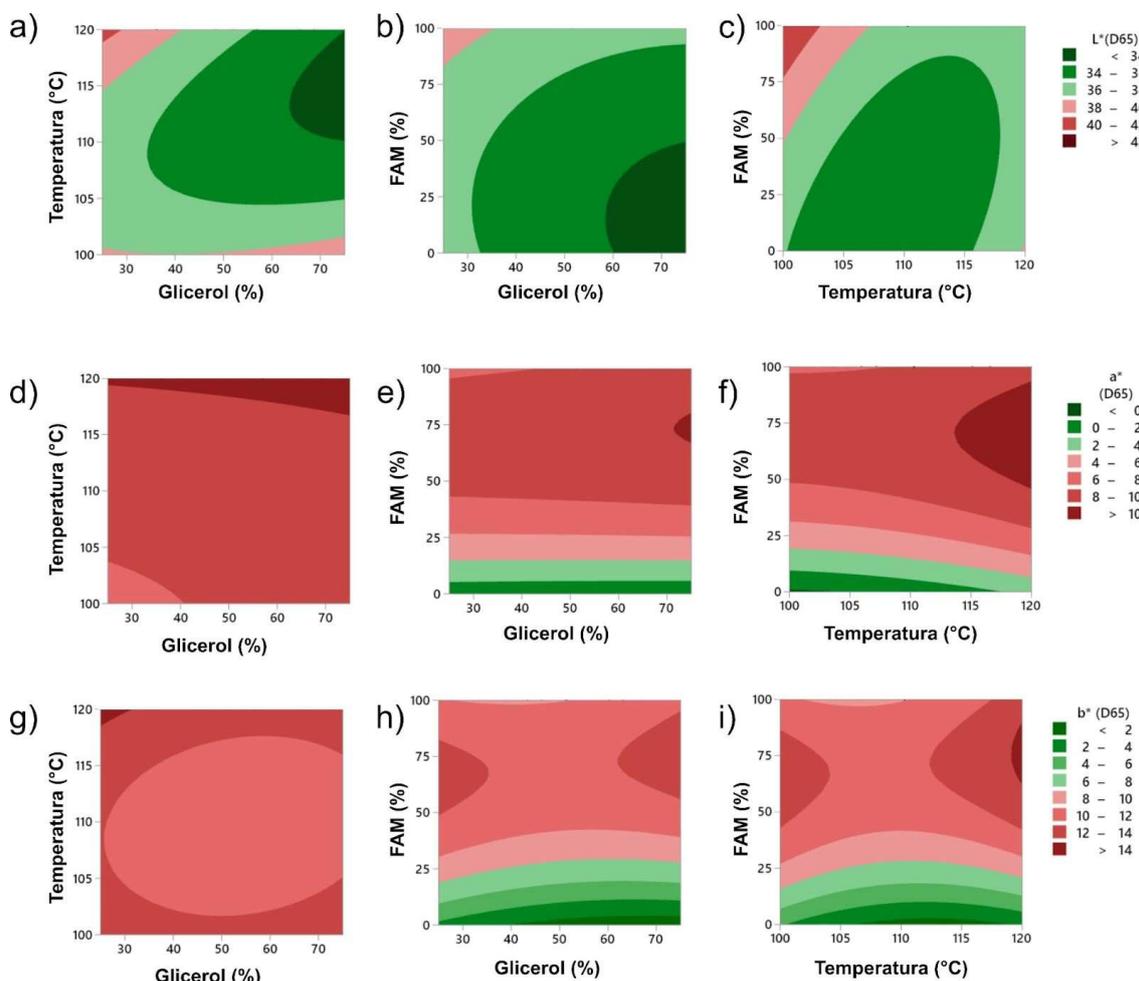
Esses resultados sugerem que a adição de FAM e o aumento da temperatura de processamento contribuem para a intensificação dos tons avermelhados e amarelados nos compósitos. Isso pode ser atribuído às reações de Maillard e caramelização que ocorrem

durante o processamento térmico, resultando na formação de pigmentos escuros, como as melanoidinas (Wang; Qian; Yao, 2011).

A influência do glicerol nas coordenadas de cor foi menos pronunciada, mas ainda assim relevante. O glicerol pode atuar como agente facilitador das reações de Maillard ao promover um ambiente mais favorável à mobilidade das moléculas (Wang et al., 2018).

Os resultados indicam que a concentração de FAM e a temperatura de processamento influenciam significativamente as coordenadas de cor  $a^*$  e  $b^*$  dos compósitos, intensificando os tons avermelhados e amarelados. Embora a luminosidade ( $L^*$ ) não tenha sido significativamente afetada, as mudanças nas coordenadas de cor são relevantes para o design e a funcionalidade dos materiais. Compreender esses efeitos é fundamental para ajustar as formulações e condições de processamento visando atender às necessidades específicas de cor e aparência nos produtos finais.

Figura 14 - Representação gráfica dos modelos de regressão para as propriedades Colorimétricas L\*, a\* e b\* no sistema CIELab.



#### 2.4.5 Propriedades de Absorção Ultravioleta (UV)

A proteção contra a radiação ultravioleta (UV) em materiais de embalagem é fundamental por diversos motivos. A radiação UV pode degradar e danificar produtos alimentícios, afetando negativamente sua qualidade e segurança. A exposição à luz UV pode gerar radicais livres e espécies reativas de oxigênio, que promovem a deterioração dos alimentos por meio da formação de sabores e odores desagradáveis, descoloração de pigmentos alimentares e redução do valor nutricional (Guzman-Puyol *et al.*, 2022). Portanto, a incorporação de propriedades de barreira UV em materiais de embalagem é essencial para preservar a qualidade e a segurança dos produtos alimentícios.

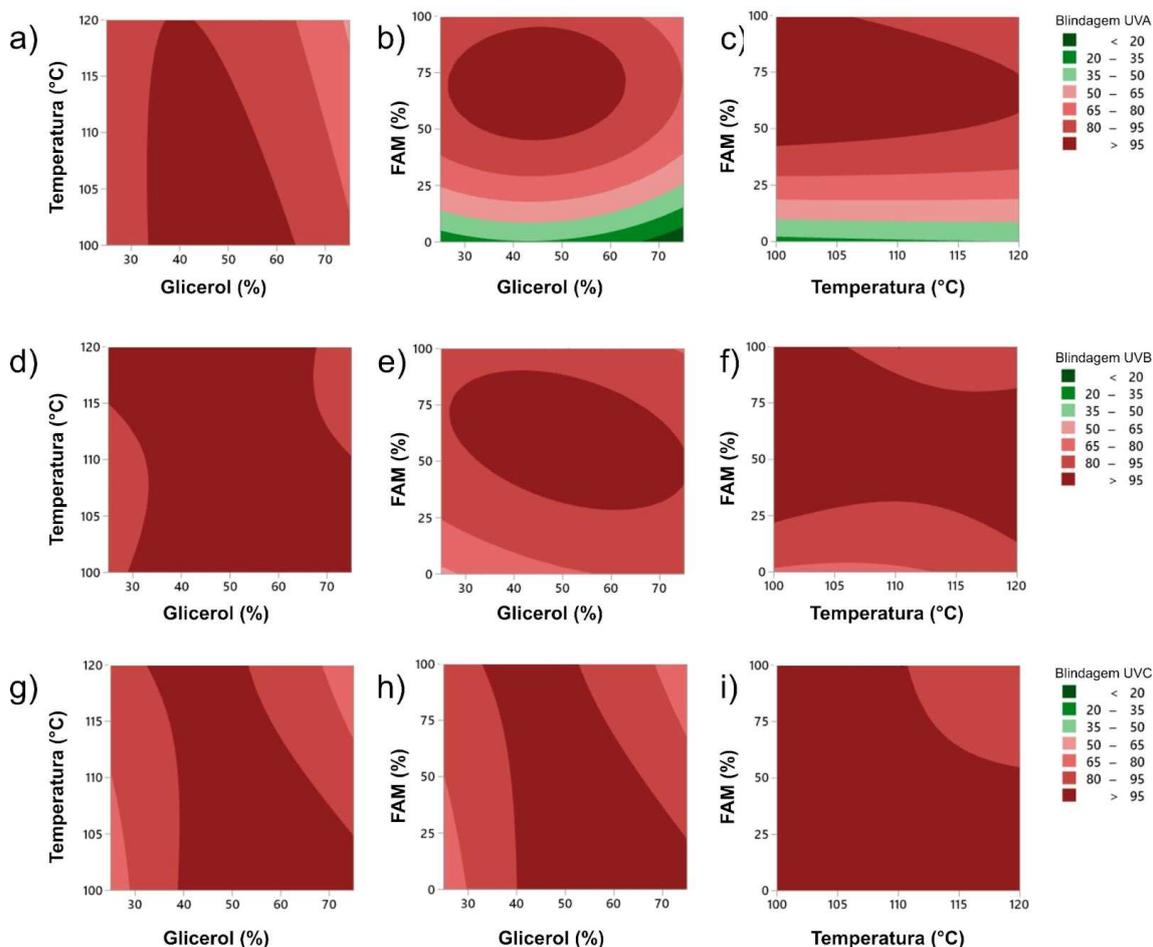
A análise das superfícies de resposta da regressão para o parâmetro de barreira ao UVA (Figura 15) e os coeficientes de regressão (Tabela 15) indicam a significância do

modelo, sugerindo sua utilidade na previsão da barreira aos raios UVA. A FAM apresenta uma contribuição linear significativa, evidenciando seu efeito na barreira aos raios UVA. Além disso, o termo quadrático de FAM é negativo, sugerindo um comportamento parabólico, com um ponto máximo na barreira ao UVA em relação à concentração de FAM.

As regressões sugerem que a influência da FAM é mais pronunciada na barreira ao UVA, não mostrando a mesma relevância para as barreiras UVB ou UVC. Embora o glicerol, a temperatura e a FAM possam ter algum impacto, eles não foram significativos nos modelos de regressão para UVB e UVC. É possível que as relações entre essas variáveis e as barreiras UV sejam complexas e não se ajustem ao modelo de regressão utilizado, ou que haja influência de variáveis não consideradas, como a presença de lignina na FAM (12,05%). A lignina é comumente associada à absorção de radiação UV devido à sua estrutura aromática que absorve energia nessa faixa (Qian; Qiu; Zhu, 2015).

Sá et al. (2020) analisaram o efeito da incorporação de lignina, obtida de fibras de poda de cajueiro, e nanocristais de celulose em filmes de celulose bacteriana. Os autores constataram que a presença da lignina resultou em uma absorção significativa de luz UV nos filmes. Consequentemente, o teor de lignina presente na FAM poderia contribuir para as propriedades de barreira aos raios UV observadas nos compósitos.

Figura 15 - Representação gráfica dos modelos de regressão para a barreira UVA (A, B e C), UVB (D, E e F) e UVC (G, H e I) dos compósitos obtidos na câmara de mistura.



Os resultados indicam que a incorporação de FAM nos compósitos melhora significativamente a barreira ao UVA, provavelmente devido à presença de lignina e outros compostos fenólicos que absorvem radiação UV. Embora as barreiras ao UVB e UVC não tenham apresentado resultados significativos nos modelos de regressão, a análise dos dados sugere que os compósitos possuem propriedades de barreira contra essas radiações. O aprimoramento das propriedades de barreira ao UVA nos compósitos contendo FAM é relevante para o desenvolvimento de materiais de embalagem sustentáveis que protegem os produtos alimentícios da degradação fotoquímica. A utilização de subprodutos agroindustriais, como a FAM, não só agrega valor a resíduos, mas também contribui para a produção de novos materiais.

Tabela 15 - Coeficientes do modelo de regressão para os parâmetros do processo e as respostas.

Termos	Resistência à tração (MPa)	Elongação na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	Aumento de peso (%)	Perda de matéria solúvel (%)	Absorção de água (%)	L*	a*	b*	Barreira UVA (%)	Barreira UVB (%)	Barreira UVC (%)
<b>Constantes</b>	<b>2,13</b>	<b>83,07</b>	17,90	<b>76,57</b>	<b>15,58</b>	<b>92,10</b>	<b>34,89</b>	<b>8,78</b>	<b>10,85</b>	<b>97,4</b>	<b>99,39</b>	<b>99,74</b>
<b>X<sub>1</sub></b>	<b>-3,21</b>	12,80	<b>-102,20</b>	-2,66	<b>5,39</b>	3,02	-1,44	0,28	-0,33	-7,53	2,04	2,99
<b>X<sub>2</sub></b>	-0,76	<b>35,43</b>	-14,50	5,26	<b>-2,20</b>	5,49	-0,66	<b>1,10</b>	0,21	-4,29	-2,68	-4,5
<b>X<sub>3</sub></b>	<b>-2,10</b>	<b>23,15</b>	<b>-50,80</b>	-6,70	<b>-3,99</b>	-12,01	1,28	<b>3,75</b>	<b>4,30</b>	<b>28,84</b>	6,11	-3,81
<b>X<sub>1</sub><sup>2</sup></b>	<b>2,54</b>	<b>-47,90</b>	<b>101,90</b>	8,20	-1,95	7,20	0,56	0,04	0,92	-16,68	-6,1	-17
<b>X<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	0,11	17,50	9,90	-7,00	-3,13	-9,40	2,57	0,43	1,90	-0,56	5,4	1,3
<b>X<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	0,16	-13,30	21,20	0,70	<b>7,25</b>	9,20	0,96	<b>-4,38</b>	<b>-5,27</b>	<b>-35,54</b>	-15,4	0,4
<b>X<sub>1</sub>*X<sub>2</sub></b>	0,77	-5,50	25,30	0,30	<b>-5,17</b>	-4,00	-1,90	-0,05	-0,40	-5,8	-7,7	-12,8
<b>X<sub>1</sub>*X<sub>3</sub></b>	<b>2,89</b>	<b>-37,10</b>	<b>96,40</b>	-11,80	<b>4,85</b>	-6,10	0,22	0,38	1,06	1,7	-7,6	-12,7
<b>X<sub>2</sub>*X<sub>3</sub></b>	1,06	<b>37,00</b>	24,00	-12,80	<b>-4,81</b>	-21,80	-1,69	-0,28	1,19	-6,5	-7,6	-12,8
<b>Freg</b>	9,09	8,79	19,61	0,45	13,90	0,58	1,59	17,81	8,73	7,21	0,52	0,84
<b>p</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	0,87	<b>&lt;0,01</b>	0,78	0,28	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	0,82	0,606
<b>R<sup>2</sup>(%)</b>	92,12	91,87	96,18	36,43	94,70	42,73	67,11	95,81	91,82	90,26	40,21	51,89

X1: glicerol (%); X2: temperatura (°C); X3: FAM (%); Freg: Valor F para a regressão e respectivo valor p; R2: Coeficientes de determinação. Valores em negrito são significativos (p<0,05). A análise estatística pôde descrever a influência dos parâmetros escolhidos (Glicerol, temperatura e FAM) na resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade, perda de matéria solúvel, componentes a\* e b\* do CIELAB e Barreira UVA, uma vez que as significâncias observadas foram inferiores a 5% (p-valor <0,05).

## 2.5 Considerações finais

Este estudo apresenta uma abordagem sobre o desenvolvimento e otimização nas condições de processamento e ajustes de formulações utilizando um DCCR, permitindo a obtenção de uma gama de materiais com propriedades diferentes entre si. Os resultados obtidos permitiram identificar que os parâmetros concentração de glicerol, temperatura de processamento e variação da concentração de FAM possuem impacto significativo nos compósitos obtidos, permitindo a obtenção de modelos que descrevam as propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade, perda de matéria solúvel, componentes  $a^*$  e  $b^*$  do CIELAB e Barreira UVA.

Dentre os tratamentos avaliados foi possível identificar um compósito (35,12% de glicerol no plastificante, temperatura de processamento de 104,05 °C, e 20,24% de FAM), com propriedades mecânicas semelhantes às de um produto comercial. Uma vez que é feito de amido natural, pode ser aplicado a produtos com baixa atividade de água, tais como farinhas, bolachas, cereais matinais etc.

O presente trabalho possibilitou a identificação e valores ótimos para a obtenção de uma formulação, contudo estudos adicionais são necessários para validação experimental dos mesmos.

Os resultados promissores obtidos neste estudo incentivam a procura de melhorias nas condições de processamento e ajustes na formulação, como estratégias para alcançar uma opção sustentável, social e justa economicamente de material para fins de embalagem.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS GERAIS

Este trabalho contribuiu para o desenvolvimento de filmes e compósitos biodegradáveis a partir de fontes alternativas de amido, como o amido de milho (AM) e o amido extraído da amêndoa de manga (AAM). Os resultados demonstraram que a modificação química com anidrido maleico foi eficaz em melhorar diversas propriedades físico-químicas e mecânicas dos filmes, como a resistência à tração, a barreira contra radiação UV e a solubilidade em água. Adicionalmente, os compósitos produzidos com farinha de amêndoa de manga (FAM) apresentaram características promissoras para aplicação industrial, como o aumento da rigidez e a preservação de propriedades funcionais, sugerindo potencial para uso em embalagens biodegradáveis. A pesquisa também destacou a importância do aproveitamento de subprodutos agrícolas, alinhando-se aos princípios da economia circular e da sustentabilidade, propondo um caminho viável para a substituição de materiais convencionais por alternativas renováveis. Recomenda-se que estudos futuros explorem a biodegradabilidade dos materiais desenvolvidos, visando avaliar sua viabilidade prática em aplicações industriais e seu impacto ambiental ao longo do ciclo de vida.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAZIK M.M.; ASHOUSH I.S.; NESSRIEN, M.N. YASSIN. Characteristics of Mango Seed Kernel Butter and its Effects on Quality Attributes of Muffins. **Alexandria Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 1–9, 2012.
- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A Method of Comparison Between Corn Starch and Its Products Using Thermal Analysis. **Instrumentation Science & Technology**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 191–197, 1999.
- AHMED, J.; DHULL, S. B.; CHANDAK, A. Rheology and rheological measurements of starch. **Advances in Food Rheology and Its Applications: Development in Food Rheology, Second Edition**, [s. l.], p. 521–556, 2023.
- ALONSO-GONZÁLEZ, M. *et al.* Evaluation of Composition on Processability and Water Absorption of Wheat Gluten-Based Bioplastics. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 29, n. 5, p. 1434–1443, 2021a.
- ALONSO-GONZÁLEZ, M. *et al.* Rice bran-based bioplastics: Effects of the mixing temperature on starch plastification and final properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 188, p. 932–940, 2021b.
- ALONSO-GONZÁLEZ, M.; FELIX, M.; ROMERO, A. Influence of the plasticizer on rice bran-based eco-friendly bioplastics obtained by injection moulding. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 180, p. 114767, 2022.
- BALLESTEROS-MÁRTINEZ, L.; PÉREZ-CERVERA, C.; ANDRADE-PIZARRO, R. Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film. **NFS Journal**, [s. l.], v. 20, p. 1–9, 2020.
- BANGAR, S. P. *et al.* Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, [s. l.], v. 30, p. 100743, 2021.
- BARTOLUCCI, L. *et al.* Sustainable Valorization of Bioplastic Waste: A Review on Effective Recycling Routes for the Most Widely Used Biopolymers. **International Journal of Molecular Sciences**, [s. l.], v. 24, n. 9, p. 7696, 2023.
- BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. **Polymers**, [s. l.], v. 10, n. 4, 2018.
- BENINCA, C. *et al.* The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 552, p. 65–69, 2013.
- BRASKEM BROCHURES. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/brochures>. Acesso em: 4 ago. 2023.
- CÂMARA MUNICIPAL DE SÃO PAULO. Câmara Municipal de São Paulo. **Lei Municipal Nº 17.261**. Dispõe sobre a proibição de fornecimento de produtos de plástico de uso único nos locais que especifica na cidade de São Paulo, Brasil. 13 jan.

2020. Disponível em:

[http://diariooficial.imprensaoficial.com.br/nav\\_v5/index.asp?c=1&e=20200114&p=1](http://diariooficial.imprensaoficial.com.br/nav_v5/index.asp?c=1&e=20200114&p=1).

Acesso em: 23 jun. 2023.

CASTRO-CRIADO, D. *et al.* Valorization of Honduran Agro-Food Waste to Produce Bioplastics. **Polymers**, [s. l.], v. 15, n. 12, p. 2625, 2023.

CHOUDHARY, P. *et al.* Mango Seed Kernel: A Bountiful Source of Nutritional and Bioactive Compounds. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 289–312, 2023.

CHRASTIL, J. Improved colorimetric determination of amylose in starches or flours. **Carbohydrate Research**, [s. l.], v. 159, n. 1, p. 154–158, 1987.

CHRISTAKOPOULOS, F.; VAN HEUGTEN, P. M. H.; TERVOORT, T. A. Additive Manufacturing of Polyolefins. **Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 23, p. 5147, 2022.

CLASEN, S. H. *et al.* Synthesis and characterization of cassava starch with maleic acid derivatives by etherification reaction. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 180, p. 348–353, 2018.

COMBRZYŃSKI, M. *et al.* Selected Physical and Spectroscopic Properties of TPS Moldings Enriched with Durum Wheat Bran. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 14, p. 5061, 2022.

CORDEIRO, E. M. S. *et al.* Polymer Biocomposites and Nanobiocomposites Obtained from Mango Seeds. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 344, n. 1, p. 39–54, 2014.

DAI, L.; ZHANG, J.; CHENG, F. Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 132, p. 897–905, 2019.

DANG, K. M.; YOKSAN, R. Thermoplastic starch blown films with improved mechanical and barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 188, p. 290–299, 2021.

DE OLIVEIRA, A. C. S. *et al.* Thermoplasticized Pectin by Extrusion/Thermo-Compression for Film Industrial Application. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 29, n. 8, p. 2546–2556, 2021.

DE OLIVEIRA BARROS, M. *et al.* Effect of Ball-Milling on Starch Crystalline Structure, Gelatinization Temperature, and Rheological Properties: Towards Enhanced Utilization in Thermosensitive Systems. **Foods**, [s. l.], v. 12, n. 15, p. 2924, 2023.

DI BARTOLO, A.; INFURNA, G.; DINTCHEVA, N. T. A Review of Bioplastics and Their Adoption in the Circular Economy. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 8, p. 1229, 2021.

EUROPEAN COMMISSION. **Single-use plastics**. [S. l.], 2023. Disponível em: [https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/single-use-plastics\\_en](https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/single-use-plastics_en). Acesso em: 23 jun. 2023.

EUROPEAN PARLIAMENT; COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia. Diretiva (UE) 2019/904 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de junho de 2019, relativa à redução do impacto de determinados produtos de plástico no ambiente. **L 155/1**, n. 2019/904, p. Jornal Oficial da União Europeia, 12 jun. 2019. Disponível em: <http://data.europa.eu/eli/dir/2019/904/oj>. Acesso em: 22 jun. 2023.

FERRARI FELISBERTO, M. H. *et al.* Characterization and technological properties of peach palm (*Bactris gasipaes* var. *gasipaes*) fruit starch. **Food Research International**, [s. l.], v. 136, p. 109569, 2020.

FERRAZ, C. A. *et al.* Extraction, Modification, and Chemical, Thermal and Morphological Characterization of Starch From the Agro-Industrial Residue of Mango (*Mangifera indica* L) var. Ubá. **Starch - Stärke**, [s. l.], v. 71, n. 1–2, p. 180023, 2019.

GABRIEL, A. A.; SOLIKHAH, A. F.; RAHMAWATI, A. Y. Tensile Strength and Elongation Testing for Starch-Based Bioplastics using Melt Intercalation Method: A Review. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 1858, n. 1, p. 012028, 2021.

GAMAGE, A. *et al.* Applications of Starch Biopolymers for a Sustainable Modern Agriculture. **Sustainability**, [s. l.], v. 14, n. 10, p. 6085, 2022.

GAMARANO, D. de S. *et al.* Crystal structure transformations in extruded starch plasticized with glycerol and urea. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 77, n. 9, p. 4971–4992, 2020.

GAO, W. *et al.* Development and characterization of starch films prepared by extrusion blowing: The synergistic plasticizing effect of water and glycerol. **LWT**, [s. l.], v. 148, p. 111820, 2021.

GIRI, P.; TAMBE, C.; NARAYAN, R. Using reactive extrusion to manufacture greener products: From laboratory fundamentals to commercial scale. *In*: ACS SYMPOSIUM SERIES. [S. l.: s. n.], 2018. v. 1304, p. 1–23.

GOMEZ-CATURLA, J. *et al.* Improvement of the barrier and mechanical properties of environmentally friendly mango kernel flour/glycerol films by varying the particle size of mango kernel flour. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 188, p. 115668, 2022.

GUARÁS, M. P.; LUDUEÑA, L. N.; ALVAREZ, V. A. Development of Biodegradable Products from Modified Starches. *In*: STARCH-BASED MATERIALS IN FOOD PACKAGING: PROCESSING, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS. [S. l.: s. n.], 2017. p. 77–124.

GUO, K. *et al.* Comparison of structural and functional properties of starches from five fruit kernels. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 257, p. 75–82, 2018.

GUZMAN-PUYOL, S. *et al.* Transparent, UV-blocking, and high barrier cellulose-based bioplastics with naringin as active food packaging materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 209, p. 1985–1994, 2022.

HU, L. *et al.* The optimization of isoamylase processing conditions for the preparation of high-amylose ginkgo starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 86, p. 105–111, 2016.

JUNG, S. *et al.* Comparison of kjeldahl and dumas methods for determining protein contents of soybean products. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s. l.], v. 80, n. 12, p. 1169–1173, 2003.

K. V. RAMYA *et al.* Design and Development of Poly Lactic Acid (PLA)/Mango Seed Kernel Starch Composites Films. **Journal of Scientific & Technical Research**, [s. l.], v. 8, p. 5–12, 2018.

KAHRAMAN, K.; KOKSEL, H.; NG, P. K. W. Optimisation of the reaction conditions for the production of cross-linked starch with high resistant starch content. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 174, p. 173–179, 2015.

KAWASHIMA, N.; YAGI, T.; KOJIMA, K. How Do Bioplastics and Fossil-Based Plastics Play in a Circular Economy?. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 304, n. 9, p. 1900383, 2019.

KHUMKOMGOOL, A.; SANELUKSANA, T.; HARNKARNSUJARIT, N. Active meat packaging from thermoplastic cassava starch containing sappan and cinnamon herbal extracts via LLDPE blown-film extrusion. **Food Packaging and Shelf Life**, [s. l.], v. 26, p. 100557, 2020.

KUMAR, A. *et al.* Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 460–467, 2008.

LA FUENTE, C. I. A. *et al.* Ozonation of cassava starch to produce biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 141, p. 713–720, 2019.

LIMA, J. R. F. de. **ATUALIZAÇÕES DAS INFORMAÇÕES SOBRE A CULTURA DA MANGA COM DADOS DA PAM/IBGE ATÉ 2023**. [S. l.], 2024. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/1355026/60636822/Boletim+Manga+-+PAM+2023/721cf92f-2ec3-1a3d-c24b-34d1bdf0ba62>. Acesso em: 20 set. 2024.

LIU, W. *et al.* Preparation, reinforcement and properties of thermoplastic starch film by film blowing. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 108, p. 106006, 2020.

LIU, H. *et al.* Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.

LÓPEZ, O. V. *et al.* Thermoplastic starch plasticized with alginate-glycerol mixtures: Melt-processing evaluation and film properties. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 126, p. 83–90, 2015.

LYU, Y.; GU, X.; MAO, Y. Green Composite of Instant Coffee and Poly(vinyl alcohol): An Excellent Transparent UV-Shielding Material with Superior Thermal-Oxidative Stability. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 59, n. 18, p. 8640–8648, 2020.

MAHADI, F. M. E. *et al.* Evaluation of Nutritional Value and Bioactive Ingredients of Oil from *Magnifera Indica* L. Seeds Kernel. [s. l.], 2020.

MALI, S. *et al.* Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 75, n. 4, p. 453–460, 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido : produção , propriedades e potencial de utilização Starch films : production , properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, [s. l.], v. 31, p. 137–156, 2010.

MANOEL, A. F. *et al.* Thermoplastic Waxy Starch Films Processed by Extrusion and Pressing: Effect of Glycerol and Water Concentration. **Materials Research**, [s. l.], v. 20, n. suppl 2, p. 353–357, 2017.

MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], 1999.

MANSOUR, G. *et al.* Characterization and properties of non-granular thermoplastic starch—Clay biocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 245, p. 116629, 2020.

MARIM, B. M. *et al.* Reactive Extrusion-Assisted Process to Obtain Starch Hydrogels through Reaction with Organic Acids. **Polysaccharides**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 792–803, 2022.

MELO, P. E. F. *et al.* Antioxidant films from mango kernel components. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 95, p. 487–495, 2019.

MOHAMMED, A. A. B. A. *et al.* Effect of sugar palm fibers on the properties of blended wheat starch/polyvinyl alcohol (PVA) -based biocomposite films. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 24, p. 1043–1055, 2023.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. *In*: Documentosed. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 54.

NZIKOU J. M. *et al.* Extraction and Characteristics of Seed Kernel Oil from Mango (*Mangifera indica*). **Research Journal of Environmental and Earth Sciences**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 31–35, 2010.

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, [s. l.], v. 7–8, p. 100028, 2020.

ONU NEWS. **Agência da ONU adverte que “ciclo de vida do plástico” precisa ser repensado**. [S. l.], 2023a. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2023/06/1815442>. Acesso em: 23 jun. 2023.

ONU NEWS. **Tratado global contra poluição plástica pode ficar pronto até 2024**. [S. l.], 2023b. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2023/02/1809202>. Acesso em: 23 jun. 2023.

OROZCO, V. H. *et al.* Preparation and characterization of poly(Lactic Acid)- G-maleic anhydride + starch blends. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 277, n. 1, p. 69–80, 2009.

PATEL, M. *et al.* Potato starch-based bioplastics synthesized using glycerol–sorbitol blend as a plasticizer: characterization and performance analysis. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 20, n. 7, p. 7843–7860, 2023.

PENA-SERNA, C.; LOPES-FILHO, J. F. Influence of ethanol and glycerol concentration over functional and structural properties of zein–oleic acid films. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 142, n. 2–3, p. 580–585, 2013.

PEREIRA DA SILVA, A. K. *et al.* Integrating life cycle assessment in early process development stage: The case of extracting starch from mango kernel. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 321, p. 128981, 2021.

PEREZ-PUYANA, V. *et al.* Influence of the Aliphatic Chain Length on the Crosslinking Properties of Aldehydes on Sustainable Bioplastics Obtained from Pea Protein. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 5163–5172, 2022.

QIAN, Y.; QIU, X.; ZHU, S. Lignin: a nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 320–324, 2015.

QUEIROZ, V. M. *et al.* Corn starch films as a long-term drug delivery system for chlorhexidine gluconate. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 112, p. 110852, 2020.

RAQUEZ, J. M. *et al.* Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 74, n. 2, p. 159–169, 2008.

ROSENBOOM, J.-G.; LANGER, R.; TRAVERSO, G. Bioplastics for a circular economy. **Nature Reviews Materials**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 117–137, 2022.

SÁ, N. M. S. M. *et al.* From cashew byproducts to biodegradable active materials: Bacterial cellulose-lignin-cellulose nanocrystal nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 161, p. 1337–1345, 2020.

SAADANY, R. M. A. E.; FODA, Y. H.; SAADANY, F. M. E. Studies on Starch Extracted from Mango Seeds (*Mangifera indica*) as a New Source of Starch. **Starch - Stärke**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 113–116, 1980.

SAEAURNG, K.; KUAKPETOON, D. A comparative study of mango seed kernel starches and other commercial starches: the contribution of chemical fine structure to granule crystallinity, gelatinization, retrogradation, and pasting properties. **Journal of Food Measurement and Characterization**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 2444–2452, 2018.

SARIFUDDIN, N.; SHAHRIM, N. A. A.; AZMAN, K. S. Effect of Oregano Essential on the Properties of Mango Kernel Starch Films. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 429, n. 1, p. 012062, 2018.

SHANMUGAM, V. *et al.* Circular economy in biocomposite development: State-of-the-art, challenges and emerging trends. **Composites Part C: Open Access**, [s. l.], v. 5, p. 100138, 2021.

SILVA, A. P. M. *et al.* Mango kernel starch films as affected by starch nanocrystals and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 211, p. 209–216, 2019.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**. [S. l.: s. n.], 2004.

STAGNER, J. *et al.* Thermoplasticization of High Amylose Starch by Chemical Modification Using Reactive Extrusion. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 589–597, 2011.

STASI, E. *et al.* Biodegradable Carbon-based Ashes/Maize Starch Composite Films for Agricultural Applications. **Polymers**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 524, 2020.

SU, B. *et al.* Extrusion Processing of Starch Film. **International Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 1, 2009. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.2202/1556-3758.1617/html>. Acesso em: 4 jul. 2023.

SURENDREN, A. *et al.* A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 24, n. 22, p. 8606–8636, 2022.

TAHERIMEHR, Marzieh; BAGHERI, R.; TAHERIMEHR, Masoumeh. In-vitro evaluation of thermoplastic starch/ beta-tricalcium phosphate nano-biocomposite in bone tissue engineering. **Ceramics International**, [s. l.], v. 47, n. 11, p. 15458–15463, 2021.

TESFAYE, T. *et al.* A techno-economic feasibility of a process for extraction of starch from waste avocado seeds. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 581–595, 2021.

THEAMDEE, P.; PANSAENG, N. The Effect of Glycerol on the Properties of Biodegradable Cassava Starch (Saai Dieow Cultivar) Films for Plastic Plant Bag Application. **Science and Technology**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 27–38, 2019.

UMESH, M. *et al.* Progress in bio-based biodegradable polymer as the effective replacement for the engineering applicators. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 362, p. 132267, 2022.

VEDOVE, T. M. A. R. D.; MANIGLIA, B. C.; TADINI, C. C. Production of sustainable smart packaging based on cassava starch and anthocyanin by an extrusion process. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 289, p. 110274, 2021.

VELLAISAMY SINGARAM, A. J. *et al.* Study on enhanced mechanical, barrier and optical properties of chemically modified mango kernel starch films. **Packaging Technology and Science**, [s. l.], v. 34, n. 8, p. 485–495, 2021.

WANG, B. *et al.* Antibacterial activity, optical, and functional properties of corn starch-based films impregnated with bamboo leaf volatile oil. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 357, p. 129743, 2021.

WANG, K. *et al.* Variation in Amylose Fine Structure of Starches from Different Botanical Sources. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 62, n. 19, p. 4443–4453, 2014.

WANG, H.-Y.; QIAN, H.; YAO, W.-R. Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 128, n. 3, p. 573–584, 2011.

WANG, N.; YU, J.; MA, X. Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion. **Polymer International**, [s. l.], v. 56, n. 11, p. 1440–1447, 2007.

WANG, B.; ZHAO, Y.; LI, Y. How Do Tougher Plastics Ban Policies Modify People's Usage of Plastic Bags? A Case Study in China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 18, n. 20, p. 10718, 2021.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Food Sci. Technol**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 748–753, 2009.

YADAV, A. *et al.* Edible Packaging from Fruit Processing Waste: A Comprehensive Review. **Food Reviews International**, [s. l.], v. 39, n. 4, p. 2075–2106, 2023.

YANG, N. *et al.* The relationship between molecular structure and film-forming properties of thermoplastic starches from different botanical sources. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 230, p. 123114, 2023.

YU, X. *et al.* Research progress of starch-based biodegradable materials: a review. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 56, n. 19, p. 11187–11208, 2021.

YUAN, C. M. *et al.* Determination of Kinetic Parameters of Maize Starch in Air Using Thermogravimetric Analysis. **Advanced Materials Research**, [s. l.], v. 508, p. 114–117, 2012.

ZHANG, C. *et al.* Polyurethane prepolymer-modified high-content starch-PBAT films. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 253, n. May 2020, p. 117168, 2021.

ZHAO, J.; WANG, Y.; LIU, C. Film Transparency and Opacity Measurements. **Food Analytical Methods**, [s. l.], v. 15, n. 10, p. 2840–2846, 2022.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 77, n. 2, p. 376–383, 2009.

ZUO, Y. *et al.* Preparation and characterization of dry method esterified starch/polylactic acid composite materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 64, p. 174–180, 2014.