

DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE FEIJÃO E XANTANA ADICIONADOS DE FOSFATO

ANDIARA DE FREITAS COUTO¹; PATRÍCIA DÍAZ DE OLIVEIRA¹; ÁLVARO RENATO GUERRA DIAS¹; CLAIRE TONDO VENDRUSCOLO¹; ANGELITA DA SILVEIRA MOREIRA¹

¹Universidade Federal de Pelotas – andicouto@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O uso de produtos de fontes renováveis com caráter biodegradável é uma grande tendência na produção de materiais para embalagens, em substituição aos plásticos derivados do petróleo, que podem levar centenas de anos para serem degradados no ambiente (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). Nesse contexto, o amido é um material promissor à elaboração de filmes biodegradáveis, pois consiste em um material de baixo custo, renovável e altamente biodegradável (AVÉROUS; FRIGANT; MORO, 2001).

Os filmes biodegradáveis são caracterizados por serem filmes finos, preparados a partir de materiais biológicos que agem como barreira a elementos externos, assim protegendo e aumentando a durabilidade de produtos alimentícios. Sua formulação deve incluir um componente macromolecular, tais como proteínas, lipídeos e polissacarídeos, capazes de gerar uma matriz adequada, contínua, coesa e aderente (GUILBERT; BIQUET, 1996), um agente plastificante, como glicerol, e um solvente, geralmente a água.

O amido é um polissacarídeo composto por amilose e amilopectina, em proporções e organizações que variam conforme a fonte de amido; que estão diretamente relacionadas com a funcionalidade do amido (BILIADERIS, 1991). Os filmes de amido, em sua maioria, apresentam excelentes propriedade mecânicas e ópticas, boas características de barreira ao oxigênio; entretanto, uma série de limitações é observada em função de suas características hidrofílicas e elevada permeabilidade ao vapor d'água (GALLO et al., 2000), sendo que filmes de amido de feijão são caracterizados pela alta maleabilidade e brilho, características interessantes quando busca-se a elaboração de embalagens do tipo *bag*.

A xantana é um heteropolissacarídeo extracelular sintetizado por bactérias do gênero *Xanthomonas* (LILLY; WILSON; LEARCH, 1958); é amplamente utilizada em diversos produtos e aplicações por apresentar estabilidade frente à ampla faixa de temperatura, pH e força iônica e por suas propriedades reológicas únicas (GARCIA-OCHOA et al, 2000). Estudos mostram que a incorporação de hidrocoloides, como a xantana, em filmes de amido aumentam a viscosidade do sistema e diminuem a retrogradação (YOSHIMURA; TAKAYA; NISHINARI, 1999). Além disso, filmes de amido se beneficiam da associação com a xantana favorecendo o brilho e melhorando as propriedades mecânicas, como a elongação (VEIGA-SANTOS et al., 2005).

O presente trabalho teve por objetivo a redução da permeabilidade de filmes biodegradáveis de amido de feijão e xantana pela adição de fosfato de cálcio.

2. METODOLOGIA

Elaborou-se os filmes no Laboratório de Biopolímeros do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas. Utilizou-se amido de feijão (3 e 5%), extraído conforme VANIER (2012), xantana comercial (Jungbunzlauer®) (0,5%), fosfato de cálcio p.a.(0,05 e 0,15%), glicerol p.a.(0,5 e 1,5%) e água destilada *qsp*.

Desenvolveu-se os filmes de amido procedendo-se a dissolução do fosfato de cálcio em água, sobre constante agitação. Posteriormente, adicionou-se a xantana, homogeneizou-se e manteve-se em repouso por 24h sob refrigeração. Após, adicionou-se o amido, homogeneizou-se e aqueceu-se em banho Maria a 90°C/15' para total gelatinização do amido; após adicionou-se o glicerol. Distribuiu-se as soluções filmogênicas em placas de petri plásticas (22g/placa) e secou-se em estufa a 40°C/24h; após armazenou-se os filmes em dessecador por 72h.

Caracterizou-se subjetivamente os filmes de amido conforme MONTERREY; SOBRAL (1999), observando-se a continuidade (ausência de rupturas e fraturas após secagem), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis, zonas de opacidade ou cores diferenciadas) e manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem risco de ruptura). Avaliou-se a espessura dos filmes com micromômetro digital, mediu-se 12 pontos em triplicata, considerando a espessura como a média das 36 leituras (SOBRAL, 1999).

Analisou-se os filmes quanto à permeabilidade ao vapor de água (P_{va}) determinando-a gravimetricamente segundo teste da ASTM (1995) modificado. Fixou-se o filme na abertura de uma célula contendo sílica, constituindo uma membrana; armazenou-se as células em dessecador contendo água destilada a 25°C. Pesou-se cada célula em balança semi-analítica a cada 24 h. Calculou-se a permeabilidade dos filmes conforme a equação abaixo; considerando o peso ganho (G) pela célula durante 24 horas (g), espessura (V) média do filme (mm), superfície de permeação (A) do filme (m²), tempo (dias) e gradiente de pressão de vapor (P₁-P₂) entre as superfícies do filme (kPa):

$$P_{va} = G \cdot V / [A \cdot T \cdot (p_1 - p_2)] \quad \text{Equação 1}$$

Tratou-se estatisticamente os resultados obtidos, baseados em três repetições, utilizando-se análise de variância e teste de Tukey a um nível de significância de $\alpha=0,05$, com auxílio do software Statistica (Statsoft ®, version 7.0).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Subjetivamente os filmes A, C, E, F e G não apresentaram continuidade e manuseabilidade desejáveis, apresentaram fraturas e rupturas e fácil rompimento após a secagem, o que impossibilita a elaboração de uma embalagem. Nesses filmes, a relação fosfato de cálcio-glicerol não foi suficiente para a formação de um filme maleável; nos filmes A, C, F e G o percentual de glicerol adicionado foi inadequado ao percentual de fosfato (0,05 e 0,15%) e amido (3%) adicionados na formulação; já o filme F mesmo que adicionado de 1,5% de glicerol continha 5% de amido e nesse caso, a adição de fosfato, juntamente com a concentração de amido, aumentou o percentual de massa seca do filme. Sendo assim, apenas os filmes B, D e H foram analisados quanto à permeabilidade ao vapor de água e espessura. Os resultados da permeabilidade ao vapor de água e espessura para os filmes de amido de feijão, xantana, glicerol e fosfato de cálcio que apresentaram, subjetivamente, as características desejadas, estão sumarizados na tabela abaixo.

Tabela 1: Resultados de permeabilidade de vapor de água e espessura dos filmes de amido de feijão, xantana, glicerol e fosfato de cálcio.

Filmes	Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m ² .dia.kPa)	Espessura (mm)
A	---	---
B	31,663 ^{ab} ±0,423	0,144 ^b ±0,002
C	---	---
D	24,227 ^b ±0,236	0,118 ^c ±0,004
E	---	---
F	---	---
G	---	---
H	33,702 ^a ±0,653	0,192 ^a ±0,121

A: filme com 3% de amido de feijão, 0,5% de xantana, 0,05% de fosfato de cálcio e 0,5% de glicerol; B: filme com 3% de amido de feijão, 0,5% de xantana, 0,05% de fosfato de cálcio e 1,5% de glicerol; C: filme com 3% de amido de feijão, 0,5% de xantana, 0,15% de fosfato de cálcio e 0,5% de glicerol; D: filme com 3% de amido de feijão, 0,5% de xantana, 0,15% de fosfato de cálcio e 1,5% de glicerol; E: filme com 5% de amido de feijão, 0,5% de xantana, 0,05% de fosfato de cálcio e 0,5% de glicerol; F: filme com 5% de amido de feijão, 0,5% de xantana, 0,15% de fosfato de cálcio e 0,5% de glicerol; G: filme com 5% de amido de feijão, 0,5% de xantana, 0,15% de fosfato de cálcio e 1,5% de glicerol; H: filme com 5% de amido de feijão, 0,5% de xantana, 0,15% de fosfato de cálcio e 1,5% de glicerol. *Letras diferentes na coluna indicam que houve diferença significativa ($p<0,05$) entre as amostras.

A partir da Tabela 1, verifica-se que os filmes diferiram significativamente ao nível de 5% de probabilidade quanto à espessura e, nesse caso, o filme D (filme com 3% de amido de feijão, 0,5% de xantana, 0,15% de fosfato de cálcio e 1,5% de glicerol) apresentou, esperadamente, a menor espessura, enquanto o filme H (filme com 5% de amido de feijão, 0,5% de xantana, 0,15% de fosfato de cálcio e 1,5% de glicerol) apresentou maior espessura dentre os filmes avaliados, devido a maior concentração de matéria seca.

A espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos filmes, sendo importante para definir a homogeneidade do material e permitir comparação entre as propriedades dos filmes (MALI et al., 2002). As espessuras dos filmes elaborados estão semelhantes às de filmes de amido de mandioca modificados sob diferentes concentrações (0,06 e 0,12 mm) estudados por HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO (2008); GENNADIOS; WELLER; TESTIN (1993) verificaram espessuras variando de 0,06 a 0,10mm em filmes elaborados com glúten e plastificantes.

Quanto à permeabilidade ao vapor de água, verificou-se que o filme D (com maior proporção de fosfato e glicerol em relação ao amido) diferiu significativamente ($p<0,05$) do filme H, com menor concentração de fosfato em relação ao amido. Além disso, esse mesmo filme apresentou menor espessura, o que, para filmes hidrofílicos, reduz a favoravelmente a permeabilidade ao vapor. Assim, a menor concentração de amido, além de tornar a produção do filme mais econômica, contribui para a redução da migração do vapor de água do meio externo para o interior da embalagem produzida com tal solução filmogênica. MATTA JR. et al. (2011) verificaram em filmes de amido de ervilha associado a xantana e glicerol valores de permeabilidade, durante 24h, variando dentre 9,44 a 24,45 g.mm/m².dia.kPa, valores semelhantes foram verificados nos filmes de amido de feijão, xantana e fosfato de cálcio desenvolvidos.

Teoricamente, de acordo com a lei de difusão de Fick e a lei de sorção de Henry, a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) varia com o inverso da espessura do filme, e a permeabilidade do filme deve ser constante (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992), de modo que a permeabilidade será diretamente proporcional à espessura, ou seja, quanto maior a espessura do filme maior sua permeabilidade.

4. CONCLUSÕES

O uso de fosfato de cálcio em concentrações adequadas possibilita a obtenção de filmes elaborados com amido de feijão e xantana com reduzida permeabilidade ao vapor de água. O uso da menor concentração de amido, 3%, resultou em filmes mais finos e com menor permeabilidade, com características potenciais ao desenvolvimento de embalagem tipo *bag* alternativa ao armazenamento de produtos alimentícios sensíveis à umidade, como produtos desidratados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). **Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Shelling.** ASTM D882-95a. New York, 1995.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Starch-based biodegradable material suitable for thermoforming packaging. **Starch**, v.53, n.8, p.368-371, 2001.
- BILIADERIS, C.G. The structure and interaction of starch with food constituents. **Journal Physiological and Pharmacological**, v. 69, p. 60-78, 1991.
- FARIAS, M.G.; FAKHOURI, F.M.; CARVALHO, C.W.P.; ASCHERI, J.L.R. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malphigia emarginata* D.C.). **Química Nova**, p.1-7, 2011.
- GALLO, J.A.Q.; DEBEAUFORT, F.; CALLEGARIN, F.; VOILLEY, A.; Lipid hydrophobic, physical state and distribution effects on the properties of emulsion based films. **Journal of Membrane Science**, v.180, p.37-46, 2000.
- GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V.E.; CASAS, J. A.; GÓMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery and properties. **Biotechnology Advances**, v.18, n.7, p.549-579, 2000.
- GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Property modification of edible wheat, gluten-based films. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 36, n. 2, p. 465-470, 1993.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Jounal of Food Science**, v.53, n.1, p. 206-211, 1992.
- GUILBERT, S.; BIQUET, B. Edible films and coatings. In: BUREAU, G.; MULTON, J. L. **Food Packaging Technology**. New York: VCH Publishers, 1996, p.315-347.
- HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n.1, p.231-240, 2008.
- LILLY, V.G.; WILSON, H.A.; LEARCH, J.G. Bacterial polysaccharides II. Laboratory scale production of polysaccharides by species *X. campestris*. **Applied Microbiology**, v. 6, p.105-109, 1958.
- MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.M.; ZARITZKY, N.E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 4, p. 379-386, 2002.
- MATTA JR, M. D.; SARMENTO, S. B. S.; SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, v.21, n.1, p. 67-72, 2011.
- MONTERREY, E.S.; SOBRAL, P.J. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do Nilo usando uma metodologia de superfície-resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.19, n. 2, p. 294-301, 1999.
- SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, Uberlândia, v. 8, n. 1, p. 60-67, 1999.
- YOSHIMURA, M.; TAKAYA, T.; NISHINARI, K. Effects of xyloglucan on the gelatinization and retrogradation of corn starch studied of rheology and differential scanning calorimetry. **Food Hydrocolloids**, v.13, n. 2, p. 101-111, 1999.
- VANIER, N. L. **Armazenamento de cultivares de amido de feijão e seus efeitos na qualidade tecnológica dos grãos e nas propriedades dos amidos.** 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L.; CEREDA, A.; ALVES, A.; SCAMPARINI, A. Mechanical properties, hydrophobicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 341-345, 2005.