

FILMES DE AMIDO DE FEIJÃO E XANTANA ADITIVADOS COM FOSFATO DE CÁLCIO E NANOCARGA: INFLUÊNCIA DA ALCALINIZAÇÃO E HOMOGENEIZAÇÃO

ANDIARA DE FREITAS COUTO¹; MATHEUS MARQUES TORRES²; ÁLVARO RENATO GUERRA DIAS³; PATRICIA DIAZ DE OLIVEIRA⁴; ANGELITA DA SILVEIRA MOREIRA⁵; CLAIRE TONDO VENDRUSCOLO⁵

¹UFPel – PPGCTA – andicouto@yahoo.com.br

²UFPel – CDTec – Biotecnologia – matheus_mmt@hotmail.com

³UFPel – PPGCTA - alvaro.guerradias@gmail.com

³UFPel – CDTec - Engenharia de Materiais e PPGB - bilicadiaz@yahoo.com.br

⁴UFPel – CCQFA, PPGCTA e PPGB - angelitadasilveiramoreira@gmail.com/

claire.vendruscolo@pq.cnpq.br

1. INTRODUÇÃO

Nas três últimas décadas, vários estudos têm sido conduzidos no âmbito de filmes biodegradáveis de polímeros naturais como substituto aos plásticos sintéticos (GUTIÉRREZ et al., 2015). O amido é um material bastante promissor ao desenvolvimento desses filmes, por ser um material de baixo custo, renovável e completamente biodegradável (AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001). Além disso, estudos têm comprovado que o amido pode favorecer a biodegradabilidade quando misturados a materiais não biodegradáveis (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007). Nesse contexto, o amido de feijão tem emergido como fonte promissora, pois resulta em filmes com alta maleabilidade e brilho.

Filmes biodegradáveis são filmes finos preparados a partir de materiais biológicos, com, no mínimo, uma substância ou componente primário macromolecular formador de uma matriz adequada, contínua, coesa e aderente (GUILBERT; BIQUET, 1996), um agente plastificante e um solvente. Devem agir como barreira a elementos externos, protegendo e aumentando a durabilidade dos produtos embalados, principalmente os alimentícios. No entanto, os filmes à base de amido, de modo geral, têm seu uso limitado devido a sua grande sensibilidade à água quando comparados a plásticos convencionais (MALI et al., 2005).

Dentre os polissacarídeos tipo amido e gomas de origem vegetal e microbiana, com grande potencial para preparação de filmes, estão o amido e a xantana, respectivamente. A combinação amido e xantana confere características bastante interessantes aos filmes, tais como a modificação do comportamento da gelatinização e retrogradação do amido (WANG; ZHENGYU; XIAOPING, 2007) e favorecimento do brilho (CHEN; NUSINOVITCH, 2000). No entanto, pode aumentar, desfavoravelmente, a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e a espessura.

E na tentativa de reduzir esse problema, tem-se a aplicação de nanocargas ou compósitos aos filmes, as quais desempenham papel estrutural, reforçando as propriedades mecânicas, como a rigidez, e melhorando as propriedades físicas pela redução da permeabilidade a gases e a água e aumento da estabilidade térmica e da resistência química, sem que haja um aumento significativo da densidade do material, mantendo-se o brilho e transparência (GARCIA, 2003; CARASTAN, 2007).

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência da alcalinização e da homogeneização na elaboração de filmes biodegradáveis de amido de feijão e xantana aditivados com fosfato de cálcio e nanocarga.

2. METODOLOGIA

Desenvolveu-se os filmes no Laboratório de Biopolímeros do Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDTec) da Universidade Federal de Pelotas. Utilizou-se amido de feijão, extraído conforme (VANIER et al., 2012), xantana comercial (Jungbunzlauer®), fosfato de cálcio tribásico p.a. (Synth®), nanocarga montmorilonita Cloisit 30B, glicerol p.a. (Synth®), álcool 96°GL e água destilada.

Elaborou-se as soluções filmogênicas em 3 etapas. Na primeira etapa, misturou-se a xantana e a nanocarga, adicionou-se o glicerol e homogeneizou-se, adicionou-se metade do volume total de água utilizado para o preparo da solução filmogênica; homogeneizou-se sobre constante agitação por 10 min e deixou-se a mistura em repouso. Na segunda etapa, adicionou-se o fosfato ao amido, adicionou-se o álcool e deixou-se em repouso por 10 minutos; a essa mistura adicionou-se o restante da água destilada e aqueceu-se em banho-maria até aproximadamente 70°C. Na terceira etapa, fez-se a junção das misturas preparadas na primeira e segunda etapas, acertou-se o pH em 9,5, nas formulações pré-determinadas e aqueceu-se em banho-maria até alcance de 90°C mantendo-se nessa por 15 minutos para completa gelatinização do amido. Após, nas formulações pré-determinadas aplicou-se a homogeneização em ultra-turrax (IKA®, modelo T25 digital) a 4000 rpm durante 10 minutos.

Preparou-se 4 formulações de soluções filmogênicas, que diferiam quanto ao emprego ou não de alcalinização até pH 9,5 e homogeneização em ultra-turrax, combinados ou não. Desse modo, preparou as seguintes formulações de filmes: A) filme de amido de feijão (3%), xantana (0,70%), Cloisit 30B® (0,05%), fosfato de cálcio (0,10%) e glicerol (1,5%), alcalinizado até pH 9,5 e submetido a ultra-turrax; B) filme de amido de feijão (3%), xantana (0,70%), Cloisit 30B® (0,05%), fosfato de cálcio (0,10%) e glicerol (1,5%), alcalinizado até pH 9,5; C) filme de amido de feijão (3%), xantana (0,70%), Cloisit 30B® (0,05%), fosfato de cálcio (0,10%) e glicerol (1,5%), submetido a ultra-turrax; D) filme de amido de feijão (3%), xantana (0,70%), Cloisit 30B® (0,05%), fosfato de cálcio (0,10%) e glicerol (1,5%).

Distribuiu-se porções de soluções filmogênica (22g/placa) em placas petri plásticas (d=9cm) e secou-se os filmes em estufa a 40°C por 24h. Após, armazenou-se os filmes em dessecador até a análise dos filmes.

Analisa-se nos filmes as variáveis dependentes, permeabilidade ao vapor de água (PVA), conforme proposto por GONTARD, GUILBERT e CUQ (1992); espessura, conforme proposto por SOBRAL (1999); e solubilidade, conforme metodologia de ZAMUDIO-FLORES et al. (2010). Tratou-se os resultados utilizando-se análise de variância e teste de Tukey ($\alpha=0,05$), com o software Statistica (Statsoft®, version 7.0).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão summarizados os resultados de espessura, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes desenvolvidos, cujas composições filmogênicas foram submetidas a diferentes condições. Houve diferença significativa ($p<0,05$) para todas as variáveis dependentes analisadas, e que as variáveis independentes causaram diferentes efeitos nos filmes.

Tabela 1: Permeabilidade ao vapor de água (PVA), espessura e solubilidade de filmes de amido de feijão (3%), xantana (0,70%), Cloisit 30B® (0,05%), fosfato de cálcio (0,10%) e glicerol (1,5%).

Filme	PVA (g.mm/m ² diakPa)	Espessura (mm)	Solubilidade (%)
A	22,960 ^C ±0,004	0,176 ^D ±0,002	35,555 ^A ±0,010
B	21,912 ^D ±0,004	0,182 ^C ±0,004	---
C	24,514 ^B ±0,004	0,217 ^B ±0,005	22,788 ^C ±0,005
D	29,527 ^A ±0,004	0,258 ^A ±0,001	25,833 ^B ±0,006

(A) filme alcalinizado até pH 9,5 e submetido a ultra-turrax; (B) filme apenas alcalinizado até pH 9,5; (C) filme submetido a ultra-turrax; (D) filme não alcalinizado nem homogeneizado em ultra-turrax . N=3. * Coluna com letras distintas são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05).

Tanto a alcalinização quanto a homogeneização em ultra-turrax reduziram a permeabilidade ao vapor de água, sendo a alcalinização, isoladamente, mais eficiente. O filme B, somente alcalinizado seguido do A, alcalinizado e homogeneizado, tiveram as menores PVAs. A aditivação de filmes de amido com fosfato pode resultar em ligações cruzadas entre as cadeias de amilose, especialmente em pH básico, reduzindo, desse modo, o espaço intermolecular, melhorando a propriedades de barreira a água, tanto pela redução do coeficiente de difusão da água quanto pela redução de umidade dos filmes (OLSSON et al., 2013). Tal efeito soma-se ao causado pelo uso da nanocarga Cloisite 30B, que também influencia fortemente a redução de permeabilidade ao vapor de água em filmes polissacarídicos (CARASTAN, 2007).

Quanto à espessura, verificou-se, que ambas variáveis reduziram-na. Assim como para a PVA, a alcalinização também foi mais efetiva que a homogeneização em ultra-turrax, comparando-se os efeitos isoladamente. Entretanto, observou-se uma importante sinergia entre essas variáveis, já que o filme A, alcalinizado e homogeneizado, teve a menor espessura, e o filme D, o controle, a maior. Esse mesmo filme também apresentou a maior permeabilidade ao vapor de água, resultados esses bastante coerentes, visto que, 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.

A solubilidade foi aumentada pela alcalinização das composições filmogênicas e reduzida pela homogeneização, de modo que um efeito contrabalançou o outro. No filme B não foi possível mensurar a solubilidade, pois o mesmo dissolveu-se totalmente em água durante a análise, podendo-se dizer, assim, que sua solubilidade foi 100%. Esse filme, juntamente com o filme A, que apresentou a segunda maior solubilidade, foi alcalinizado, o que promoveria a reticulação do amido e xantana; que, conforme AKCELrud (2007), dificultaria a dissolução do material reticulado. Entretanto, caso a reticulação não seja tão intensa, como parece ter sido o caso, as moléculas de água, em maior abundância, acabam interagindo com as cadeias poliméricas livres e com o fosfato, promovendo a desintegração das frágeis reticulações físicas formadas anteriormente.

De modo geral, para filmes hidrofílicos, como os à base de amido e xantana, a redução tanto da PVA quanto da solubilidade são importantes, assim como da espessura, pois além de reduzir a PVA confere maior maleabilidade ao filme. Os

filmes A e C tiveram a melhor combinação desses parâmetros, com o A se sobressaindo pela menor espessura e segunda menor permeabilidade e o C pela menor solubilidade. Assim, a escolha do filme depende da aplicação desejada.

4. CONCLUSÕES

A alcalinização e a homogeneização com ultra-turrax na elaboração das soluções filmogênicas de amido e xantana aditivados com fosfato de cálcio e nanocarga alteram as propriedades de PVA, espessura e solubilidade dos filmes resultantes. Os filmes A e C, obtidos pela associação de alcalinização e homogeneização e somente homogeneização, respectivamente, tiveram o melhor equilíbrio de valores para as variáveis dependentes analisadas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1ª Edição, Barueri, São Paulo. Manole. 2007.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Starch-based biodegradable materials suitable for Thermoforming Packaging. *Starch*, v. 53, p. 368-371, 2001.
- CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia de materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.
- CHEN, S.; NUSINOVITCH, A. The role of xanthan gum in traditional coatings of easy peelers. *Food Hydrocolloids*, v. 14, p.319-326 , 2000.
- GARCIA, E. E. C. **Nanocompósitos: Novas opções em Materiais de Embalagem**. Campinas, CETEA/ITAL, 2003.
- 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.
- GUTIÉRREZ, T.J.; MORALES, N.J.; TAPIA, M.S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. *Procedia Material Science*, v. 8, p. 304- ,2015.
- HORN, M. M. **Blendas e filmes de quitosana/amido de milho: estudo da influência de poliois, oxidação de amido e razão de amilose/amilopectina nas suas propriedades**. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 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.
- OLSSON, E.; HEDENQVIST, M. S.; JOHANSSON, C.; JÄRNSTRÖM, L. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p.765- , 2013.
- 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.
- SORRENTINO, A., GORRASI, G., VITTORIA, V. Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications. *Trends in Food Science and Technology*, v.18, p. 84-95, 2007.
- VANIER, N.L.; ZAVAREZE, E.R.; PINTO, V.Z.; KLEIN, B.; BOTELHO, F.T.; DIAS, A.R.G.; ELIAS, M.C. *Food Chemistry* 2012, 131, 1255.
- ZAMUDIO-FLORES, P.B.; TORRES, A.V.; SALGADO-DELGADO, L.; BELLO-PÉRES, L.A. Influence of the oxidation and acetylation of banana starch on the mechanical and water barrier properties of modifies starch and modified starch/chitosan blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 115, p. 991-998, 2010.
- WANG, J.; ZHENGYU, J.; XIAOPING, Y. Preparation of resistant starch from starch guar gum extrudates and their properties. *Food Chemistry*, v.101, p.20-25, 2007.
- WHISTLER, R.L.; DANIEL, J.R. *Carbohydrates*. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1985.