

## **Efeitos das variáveis na análise de espessura e solubilidade de filmes biodegradáveis de baixo custo**

Yago Ribeiro de Oliveira SILVA <sup>1</sup>; Leonardo Silva Santos LAPA <sup>2</sup>; Priscila Ferreira de SALES <sup>3</sup>

1 Yago Ribeiro de Oliveira Silva, Voluntário (IFMG), Licenciatura em Ciências Biológicas, IFMG Campus Bambuí, Bambuí - MG; yago-180@hotmail.com

2 Leonardo Silva Santos Lapa, Bolsista (IFMG), Licenciatura em Ciências Biológicas, IFMG Campus Bambuí, Bambuí - MG

3 Orientador: Priscila Ferreira de Sales, Campus Bambuí; priscila.sales@ifmg.edu.br

### **RESUMO**

Como forma de amenizar os impactos ambientais, a substituição dos plásticos convencionais pelos biodegradáveis vem ganhando destaque nos últimos anos. Para elaboração desse tipo de material, em nível laboratorial, envolve a inserção de três componentes: um agente formador do filme, um solvente e um plastificante, em que cada um tem sua finalidade específica. Nesse sentido, o estudo propôs a análise do efeito das variáveis (amido de milho, extrato de própolis-verde e glicerina) e de suas interações na determinação da espessura e da solubilidade de filmes biodegradáveis (biofilmes) de baixo custo. Os filmes foram produzidos por meio da técnica de casting, em que foi aplicado um Planejamento Fatorial Completo com um Ponto Central. Os resultados de solubilidade revelaram que a quantidade de glicerina foi o fator que exibiu um maior efeito sobre a resposta da propriedade analisada, sendo que a mesma apresentou um efeito positivo para a análise conduzida. Ao analisar a espessura, os biofilmes que apresentaram maior resultado foram aqueles nos quais foram empregadas quantidades mais elevadas de amido de milho. Os resultados foram ajustados para análise utilizando o gráfico de Pareto, e quando comparado os resultados testados com os dados dispostos na literatura, verifica-se que os resultados obtidos no presente trabalho são menores, os quais se mostram satisfatórios na medida em que os biofilmes produzidos possivelmente poderão atuar como proteção para alimentos em que a atividade da água é alta, quando o alimento tem contato com a água durante a cocção ou mesmo quando os filmes são ingeridos (comestíveis). Diante dos resultados apresentados, verifica-se que os materiais sintetizados se mostram adequados e satisfatórios, uma vez que além de serem produzidos a partir de precursores de baixo custo e fácil acesso, apresentam valores adequados para ambas as caracterizações realizadas (espessura e solubilidade), além de apresentarem congruência com trabalhos similares encontrados na literatura.

**PALAVRAS-CHAVE:** filmes biodegradáveis, própolis-verde, espessura, solubilidade

### **INTRODUÇÃO:**

A crescente poluição ambiental proveniente da utilização de polímeros petroquímicos impulsiona a utilização de materiais não poluentes ou biodegradáveis. Nesse sentido, os biofilmes aparecem em destaque. Os mesmos são materiais finos e flexíveis produzidos a partir de polímeros naturais. A elaboração desse tipo de material em nível laboratorial envolve a inserção de três componentes: um agente formador, um solvente e um plastificante, em que cada um tem sua finalidade específica. A combinação resultante da interação entre os componentes é capaz de formar estruturas contínuas por meio de interações entre as moléculas, sob ação de um tratamento físico ou químico (ARAÚJO, 2012).

O termo “solubilidade” é um assunto de grande relevância na área da química, tanto pela importância de estudos dos seus fenômenos quanto pela análise das suas propriedades químicas. O presente estudo propõe discutir os efeitos das variáveis e de suas interações na determinação da solubilidade de biofilmes de baixo custo. A solubilidade atua na interação entre o soluto e o solvente. Portanto, poderá ser observado o resultado dessa interação na quantidade de material dos biofilmes que será solubilizada em meio aquoso.

A solubilidade dos filmes em água consiste de uma importante propriedade, uma vez que sua análise permite evidenciar o destino das embalagens produzidas, em que baixos valores de solubilidade

conduzem sua aplicação na proteção de alimentos em que a atividade de água é alta ou quando o alimento tem contato com a água durante a cocção (MEHYAR & HAN, 2004).

Dentre os precursores que são utilizados, o plastificante, em particular o glicerol, tem uma grande influência sobre a solubilidade de filmes à base de amido, devido ao seu caráter hidrofílico (MEHYAR & HAN, 2004).

Neste contexto, o presente estudo tem o intuito de avaliar a influência das quantidades de amido, glicerina e de extrato de própolis-verde e de suas interações na determinação da espessura e solubilidade dos biofilmes.

## METODOLOGIA:

Para a síntese dos biofilmes, foram utilizados os seguintes equipamentos: Balança Analítica, Agitador Magnético com aquecimento, termômetro de mercúrio, espátula, pipeta conta-gotas, bastão de vidro. Os materiais utilizados na síntese foram: Amido de milho (marca: Pachá); Extrato de própolis-verde (Natucentro); Glicerina (marca: Farmax)

Os filmes foram obtidos através da técnica “casting” conforme VEIGA-SANTOS *et al.*, 2007 e SOUZA *et al.*, 2011 com adaptações. Várias formulações para o filme foram propostas buscando-se alterar as variáveis: 1) o teor de amido de milho, 2) teor de plastificante e 3) teor de aditivo. Para tanto foi proposto um planejamento fatorial completo com três pontos centrais, contabilizando a síntese de 11 biofilmes (8 pontos fatoriais- $2^n$  e três pontos centrais-  $n_c$ ), conforme pode ser observado na equação 1.

$$\text{Número de ensaios} = 2^n + n_c \quad (1)$$

Tipicamente o processo de elaboração dos biofilmes consiste em preparar uma solução composta por quantidade X %(m/v) do agente formador com glicerina (g/100 g de amido de milho) e água, formando assim uma suspensão coloidal (filmogênica). Em seguida a solução preparada será aquecida até a temperatura de gelatinização do agente formador, sendo que o sistema é mantido sob agitação constante. Em seguida, o aditivo será adicionado na proporção desejada, e a solução resultante será mantida sobre aquecimento e agitação por mais 10 minutos. Após o término deste procedimento, as soluções filmogênicas serão colocadas em um recipiente planificado, e serão secas à temperatura ambiente durante três dias para total evaporação da água e formação dos filmes. As caracterizações físico-químicas e determinações das propriedades dos biofilmes realizadas foram espessura e solubilidade.

Para a determinação da espessura serão analisados oito retângulos dos filmes, previamente recortados, com medidas aproximadas de 11 cm x 11 cm. Em cada retângulo serão realizadas cinco leituras aleatórias, sendo que o resultado final consistiu da medida determinada por meio da utilização de um paquímetro.

A solubilidade em água dos filmes produzidos foi determinada conforme Bodini (2011) com adaptações. Amostras dos filmes no formato de discos, com diâmetro de dois centímetros serão pesadas ( $m_i$ ), colocadas em erlenmeyer e imersas em 30 mL de água destilada, mantidas sob agitação mecânica por 24 horas em uma plataforma giratória (B-Shaker), a temperatura de 27°C. Após esse período, as amostras foram secas, e então pesadas novamente, determinando-se a massa final seca das amostras ( $m_f$ ). A

solubilidade foi expressa em termos de massa seca dissolvida, sendo calculada de acordo com a equação 2.

$$Sol_{filme} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

em que  $Sol_{filme}$  corresponde a solubilidade do filme em água (g/100 g de filme),  $m_i$  = massa inicial da amostra (g) e  $m_f$  = massa seca final da amostra (g) após solubilização.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

### ANÁLISE DE ESPESSURA

Conhecendo-se a espessura, é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira a gases e ao vapor d'água do material, bem como fazer estimativas sobre a vida útil dos alimentos acondicionados nestes materiais (BRAGA, 2012). A fim de verificar a espessura dos biofilmes foram estudadas algumas variáveis consideradas influenciáveis na análise. Os resultados médios da espessura medida em 5 pontos (quatro vértices e centro) nas condições conduzidas de acordo com o planejamento fatorial completo são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 2.** Matriz contendo os resultados da espessura para os biofilmes produzidos a partir de amido de milho

Ensaio	Massa de amido de milho (g)	Massa de glicerina (g)	Percentual de extrato de propólis-verde	Espessura média (mm)
1	3	0,4	0,1	0,040±0
2	3	0,4	0,2	0,062±0,00447
3	3	1,0	0,1	0,075±0
4	3	1,0	0,2	0,052±0,00447
5	5	0,4	0,1	0,090±0
6	5	0,4	0,2	0,070±0,00707
7	5	1,0	0,1	0,076±0,00548
8	5	1,0	0,2	0,070±0
9	4	0,7	0,15	0,100±0,00447
10	4	0,7	0,15	0,098±0,00447
11	4	0,7	0,15	0,099±0,00353

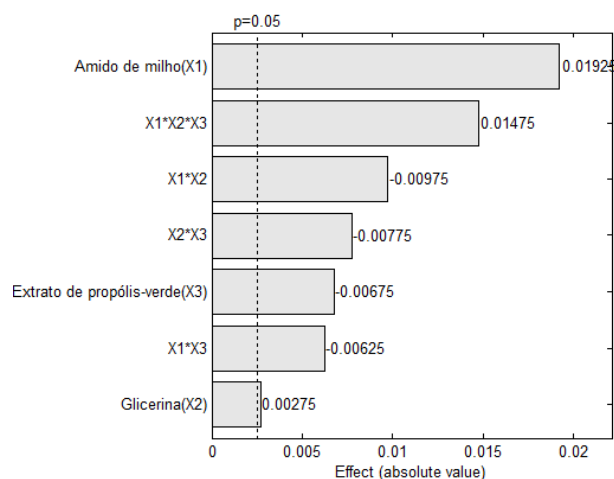
A análise da tabela revela que dentre os biofilmes produzidos, os que apresentaram maior espessura foram aqueles nos quais foram empregadas quantidades mais elevadas de amido de milho. Garcia et al. (2016) justifica esse motivo em razão do amido de milho apresentar altos teores de amilose e amilopectina, os quais no processo de secagem dos filmes, se reorganizam, ocasionando assim uma maior espessura nos filmes que apresentarem maiores concentrações de amido de milho. Os resultados das medições apresentaram valores ínfimos para o desvio padrão, sendo que em três ensaios, o mesmo foi zero. Tais resultados são considerados positivos, uma vez que mostram a homogeneidade dos biofilmes produzidos durante a síntese em todos os ensaios, ou seja, eles apresentaram poucas alterações em sua superfície apesar do processo de formação ser o casting que por sua vez é o mais difícil de controlar esse parâmetro analisado.

A análise da tabela revela que dentre os biofilmes produzidos, os que apresentaram maior espessura foram aqueles nos quais foram empregadas quantidades mais elevadas de amido de milho.

Garcia et al. (2016) justifica esse motivo em razão do amido de milho apresentar altos teores de amilose e amilopectina, os quais no processo de secagem dos filmes, se reorganizam, ocasionando assim uma maior espessura nos filmes que apresentarem maiores concentrações de amido de milho. Os resultados das medições apresentaram valores ínfimos para o desvio padrão, sendo que em três ensaios, o mesmo foi zero. Tais resultados são considerados positivos, uma vez que mostram a homogeneidade dos biofilmes produzidos durante a síntese em todos os ensaios, ou seja, eles apresentaram poucas alterações em sua superfície apesar do processo de formação ser o casting que por sua vez é o mais difícil de controlar esse parâmetro analisado.

#### **Aplicação do gráfico de Pareto para análise do efeito das variáveis na espessura**

Os resultados obtidos para análise do efeito das variáveis para a análise da espessura são mostrados na Figura 1.



**Figura 1.** Gráfico de Pareto - análise das variáveis e de suas interações para a análise da espessura (a segunda foi levando em consideração todos os r

Os resultados dos testes conduzidos com 95% de confiança revelaram que todos os parâmetros analisados, bem como suas interações foram significativos. Dentre os parâmetros individuais avaliados, verificou-se que o amido de milho foi o que mais influenciou na determinação da espessura, o qual por sua vez exibiu um efeito positivo para a análise em estudo. De acordo com o estudo de Garcia et al. (2016) exposto acima, quanto maior a porcentagem de amido presente, maior será a espessura dos filmes após a secagem (Garcia et al., 2016).

Nota-se ainda que a interação dos componentes: amido de milho e glicerina exibiu um efeito negativo. A glicerina como plastificante tende a ter uma maior facilidade a se ligar à matriz de amido de milho devido à sua estrutura molecular. De um lado tem-se o amido - um carboidrato macromolecular- um poliálcool de estrutura helicoidal que possui óbvia afinidade com o glicerol. Do outro lado o glicerol - um triálcool de baixo peso molecular. Ambas as moléculas bastante polares e capazes de realizar interações do tipo ligações de hidrogênio entre suas hidroxilas, o que diminui os espaços interatômicos entre as moléculas de amido fazendo com que as mesmas fiquem mais próximas umas das outras e, ao mesmo tempo, que promove a lubrificação intramolecular permitindo o deslizamento entre as cadeias (Soares et al., 2014).

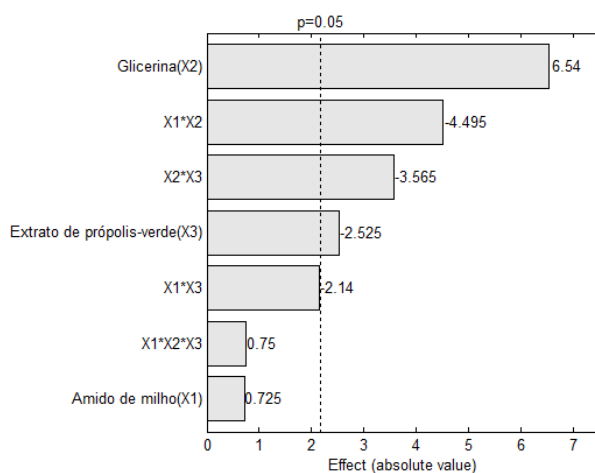
Verifica-se ainda que a glicerina foi o fator menos influenciável para a determinação da espessura.

Tais resultados se encontram coerentes aos obtidos por Garcia e colaboradores (2016) nos quais foi verificado que o glicerol não alterou a propriedade de espessura dos filmes de amido de fruta-pão.

A interação significativa dos três fatores analisados justifica a inserção dos três componentes para a produção de biofilmes. De acordo com a análise do gráfico de Pareto, a combinação dos componentes exibiu efeito positivo na determinação da espessura.

## SOLUBILIDADE

A análise do efeito da quantidade dos precursores e de suas interações para a determinação da solubilidade é apresentada na Figura 2.



**Figura 2.** Gráfico de Pareto mostrando a influência das variáveis e de suas interações na determinação da solubilidade de biofilmes à base de amido de milho

A análise do gráfico de Pareto revela que dentre as interações avaliadas, as ocorridas entre amido de milho e extrato de própolis-verde e a correspondente aos três fatores não foram significativas a um teste conduzido com 95% de confiança. Para os parâmetros individuais avaliados, pode-se evidenciar que a quantidade de amido de milho não exibiu efeito significativo na determinação da propriedade analisada.

Por outro lado, é evidenciado que a variável que apresentou maior influência na determinação da solubilidade dos biofilmes foi a glicerina, a qual por sua vez, exibiu um efeito positivo em tal determinação. Os resultados obtidos estão em consonância com abordagens descritas na literatura, em que a migração da glicerina para a água pode estar associada ao seu caráter hidrofílico e pelo fato de não estar ligada quimicamente ao agente formador (amido de milho), podendo, então deslocar-se com relativa facilidade da rede de polissacarídeo (Bertan, 2008).

A adição de plastificante, em particular a glicerina, tem uma grande influência sobre a solubilidade de filmes de amido, devido ao seu caráter hidrofílico. O glicerol interage com a matriz do filme aumentando o espaço livre entre as cadeias, facilitando a entrada da água no filme e conseqüentemente, aumentando a solubilidade (Zhang & Han, 2006). Resultados similares são observados em filmes de amido de arroz (Laohakunji & Noomhorm, 2002), trigo (Levy et al., 2008) e ervilha (Mchyar & Han, 2004).

Quando se compara os resultados da solubilidade apresentados, verifica-se que os mesmos são menores aos resultados dispostos na literatura, o que se mostra satisfatório na medida em que a

solubilidade dos filmes em água consiste de uma importante propriedade, podendo atuar como proteção para alimentos em que a atividade da água é alta, quando o alimento tem contato com a água durante a cocção ou mesmo quando os filmes são ingeridos (comestíveis) (Gontard, 1994).

A baixa solubilidade em água, quando comparada à literatura, é uma indicação de que os biofilmes produzidos em todas as condições poderão ser utilizados como embalagens para vários alimentos. Entretanto, os mesmos deverão ser testados em termos de desempenho e de atendimento à legislação vigente (Bertan, 2008; Matta Júnior et al., 2011)

De um modo geral, a análise da solubilidade em água consiste de uma propriedade importante para os filmes comestíveis no que se refere ao seu emprego, pois a maioria das aplicações requer insolubilidade nesse solvente para manter a integridade do produto (Perez-Gago & Krochta, 2001).

Verifica-se que o extrato de própolis-verde e sua interação com os demais precursores apresentou um efeito negativo na determinação da propriedade analisada. Os resultados obtidos podem estar relacionados ao fato do extrato de própolis-verde apresentar baixa solubilidade em água, em razão das características apolares dos seus constituintes formadores (Mello et al., 2010). Os resultados negativos para a interação com o amido de milho ainda permitem indicar que em quantidades baixas de amido há uma melhor interação entre os precursores, o que evita a separação de fases e permite a solubilização dos filmes (Vicentino et al., 2009).

## **CONCLUSÕES:**

A análise dos dados de solubilidade revelou que dentre os precursores utilizados, a glicerina foi o parâmetro que exibiu uma maior influência nos resultados obtidos. De acordo com análises obtidas pelo gráfico de Pareto para a caracterização de espessura, a combinação dos componentes exibiu efeito positivo na determinação da espessura, sendo o amido de milho o fator mais influenciável e a glicerina o menor.

Pode-se concluir que a utilização do gráfico de Pareto aplicado a biofilmes de baixo custo fez com que o trabalho apresente relevância no âmbito científico e tecnológico na medida em que utilizou ferramentas quimiométricas na síntese e na análise dos materiais produzidos.

De um modo geral verifica-se a aplicação do trabalho, uma vez que os biofilmes produzidos podem ser utilizados em produtos que necessitem de embalagens com maior espessura e menor solubilidade, podendo atuar como proteção para alimentos em que a atividade de água é alta ou quando o alimento entra em contato com a água de cocção.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

ARAÚJO, Y. L. F. M. **Uso de biofilme de amido à base de própolis vermelha para a conservação de folhas de alface (*Lactuca sativa*)**. Scientia Plena 8, 2012.

BODINI, R. B. **Desenvolvimento de materiais poliméricos bioativos a base de gelatina e própolis**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga-SP, 2011.

BRAGA, D. O. **Qualidade pós-colheita de morangos orgânicos tratados com óleos essenciais na pré-colheita**. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.



GARCIA, K. C. A.; COLEHO, A. D.; SILVA, W. A. **Efeitos da adição do plastificante glicerol sobre as propriedades de filmes de amido de fruta-pão (*Artocarpus altilis*)**. XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Gramado, 2016.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L. & GUILBET, S.- **International Journal of Food Science and Technology**, 29, p.39 (1994).

HUHEEY, J. E.; KELTER, E. A.; KELTER, R. L.; **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4th ed., Harper Collins College Publishers: New York, 1993.

LAOHAKUNJI, T. N.; NOOMHORM, A. **International Journal of Food Science and Technology**. Starch/Stärke, 56, p. 348 (2002).

LEVYA, M. B.; CHÁVEZ, P.T.; WONG, B. R.; JATOMEA, M. P.; BOJÓRQUEZ, F. B. **International Journal of Food Science and Technology**. Starch/Stärke, 60, p. 559 (2008).

MATTA JÚNIOR, M. D. da; SARMENTO, S.B.S.; SARANTÓPULOS, 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, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 67-72, 2011.

MCHYAR, G. F.; HAN, J. H. **International Journal of Food Science and Technology**. 71. p. 109 (2006).

MEHYAR, G. F.; HAN, J. H. - J. **International Journal of Food Science and Technology**, 69, p.449 (2004)

MELLO, B. C. B. de S.; PETRUS, J. C. C.; HUBINGER, M. D. **Desempenho do processo de concentração de extrato de própolis por nanofiltração**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 30 (1): 166-172, jan-março, 2010.

SOARES, I. F. de O.; FAKHOURI, F. M.; GIRALDI, A. L. F. M.; BUONTEMPO, R. C. **Síntese e caracterização de biofilme de amido plastificado com glicerol ou triacetina**. Foco, 7, 2014.

SOUZA, C. O.; SILVA, L. T.; SILVA, J. R.; LOPEZ, J. A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J. I. **Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-Based Film**. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 1, n. 1, 2011.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. **Mechanical Properties, Hydrophilicity and Water Activity of Starch-Gum Films: Effects of Additives and Deacetylated Xanthan Gum**. Food Hydrocolloids, v. 19, p. 341-349, 2007.

VICENTINO, S. L.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. **Estudo Fatorial para a Produção de Biofilmes com amido de mandioca modificado, gelatina e sorbitol**. 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza, Ceará, 2009.

#### **Participação em Congressos, publicações e/ou pedidos de proteção intelectual:**

Salienta-se que o trabalho descrito faz parte do resultado do projeto intitulado “Síntese, Caracterização e Aplicação de Biofilmes de Baixo Custo” do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), os quais demais resultados sobre diversas caracterizações dos biofilmes foram apresentados nos seguintes locais:

Feira Interdisciplinar de Produção Acadêmica (FIPA) 2017 e 2018

Jornada Científica 2017 e 2018

Síntese de biofilmes como uma proposta alternativa à utilização de plásticos convencionais - Fórum de Química Ambiental (FQA), Lavras - MG 2018

Aplicação da superfície de resposta para análise do índice de intumescimento em biofilmes de baixo custo - Fórum de Química Ambiental (FQA), Lavras - MG 2018

Ressalta-se que em todos os locais os quais foram apresentados trabalhos sobre o projeto de pesquisa receberam premiações.