

AValiação DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E DE BARREIRA AO VAPOR D'ÁGUA EM DIFERENTES MÉTODOS DE INCORPORAÇÃO DA CERA EM FILMES DE FÉCULA DE MANDIOCA

Alcinda Nathally Nogueira ¹
Renata Cristina Borges da Silva Macedo ²
Flávio Estefferson de Oliveira Santana ³
Leônia Régia Costa da Silva ⁴
Ricardo Henrique de Lima Leite ⁵

RESUMO

É crescente o interesse por embalagens biodegradáveis, uma vez que as usualmente comercializadas são fabricadas com polímeros sintéticos, resistentes à degradação. Almeja-se também a qualidade e prolongamento da vida de prateleira dos alimentos. Diante dessas demandas, os filmes biopoliméricos se apresentam como potenciais escolhas. Esses filmes são constituídos de polímeros de origem natural, que são pouco efetivos como barreiras à umidade devido a sua natureza hidrofílica. Várias estratégias estão sendo avaliadas para melhorar as propriedades de barreira e resistência a água. Uma dessas estratégias é a adição de lipídios, que torna o sistema mais hidrofóbico. A adesão estável da fase lipídica ao biopolímero é um fator de muitos estudos, pois uma má incorporação pode promover heterogeneidades das propriedades ao longo do filme. Nesse trabalho, foi sintetizado um filme biopolimérico composto por fécula de mandioca e cera de abelha saponificada 50 e 100% e incorporada por métodos distintos: deposição com espalhamento e pulverização de um e dois lados do filme. O objetivo é determinar a metodologia mais eficiente quanto às propriedades ópticas e de barreira ao vapor de água. Os resultados mostraram que a fécula de mandioca e a cera de abelha são componentes favoráveis a fabricação de filme biopolimérico. O filme incorporado por deposição com espalhamento e pulverização de um lado do filme, ambos com cera totalmente saponificada apresentou uma redução de 56% da permeabilidade ao vapor d'água em relação ao controle e uma indicação de incorporação através da tonalidade amarelada do filme, sem contudo, influenciar a opacidade.

Palavras-chave: Filme biopolimérico, cera de abelha, saponificação, amido.

INTRODUÇÃO

Há uma crescente preocupação com os efeitos dos processos de embalagens e armazenamento de alimentos no meio ambiente, uma vez que os polímeros comerciais delongam séculos para serem degradados. Ademais, os consumidores exigem maior qualidade

¹ Mestranda do Curso de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semiárido - UFRSA, nathally7@hotmail.com;

² Mestranda do Programa de Pós-graduação em Ambiente, Tecnologia e Sociedade da Universidade Federal Rural do Semi-Árido - RN, rehmacedo@hotmail.com;

³ Mestrando do Programa de Pós-graduação em Produção Animal da Universidade Federal Rural do Semi-Árido - RN, flavioestefferson@hotmail.com;

⁴ Mestranda do Programa de Pós-graduação em Produção Animal da Universidade Federal Rural do Semi-Árido - RN, leoniaregia@gmail.com;

⁵ Professor orientador: Doutor, Universidade Federal Rural do Semiárido - UFRSA, ricardoleite@ufersa.edu.br.

alimentar e prolongamento da vida útil. Tais demandas causaram um aumento do interesse em filmes ou materiais comestíveis biodegradáveis, feitos a partir de polímeros naturais.

De acordo com o componente principal, os filmes biopoliméricos podem ser divididos em três categorias: hidrocolóides (polissacarídeos e proteínas), lipídeos, e compósitos. Os polissacarídeos são os filmes biopoliméricos mais utilizados (VELICKOVA et al., 2015).

Por ser um polímero de baixo custo e renovável, a fécula de mandioca se torna uma boa opção como polímero natural. Ela é extraída das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas), sendo constituída por uma mistura de dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina. A amilose possui cadeia linear e é responsável pela propriedade filmogênica do amido, enquanto que a amilopectina possui cadeia ramificada. As diferenças de estrutura e peso molecular entre amilose e amilopectina levam a diferenças em suas propriedades moleculares e propriedades de formação de filme (CAZ, 2017)

Devido à natureza hidrofílica dos polissacarídeos, eles não são eficientes como barreira ao vapor d'água, sendo assim, várias estratégias têm sido testadas para melhorar essas propriedades, tais como a inclusão de partícula inorgânica impermeável, reticulação de polímeros, misturas de polímeros com lipídeos hidrofóbicos e produção de filmes em multicamadas lipídicas (VELICKOVA et al., 2015).

Dentre os lipídeos, a cera vem sendo largamente pesquisada, uma vez que é mais resistente ao fluxo de vapor de água do que a maioria dos outros componentes lipídicos. A cera de abelha é especialmente interessante devido a sua composição química que consiste em um alto percentual de ésteres de álcoois e ácido graxos de cadeia longa e uma menor porcentagem de hidrocarbonetos de cadeia longa e ácidos graxos livres (VELICKOVA et al., 2015). Além disso, tem alta dureza, estabilidade, inerte quimicamente e não possui sabor e cheiro impressos (ANGHEL, 2011)

A emulsão óleo em água (O/A) é um dos métodos comumente usados na produção de filmes compostos de matriz estrutural hidrofílica e composto lipídico hidrofóbico, no qual o lípido é disperso na solução de amido gelatinizado antes da moldagem do filme. Durante a secagem desta emulsão, dois tipos de filmes com estruturas físicas bastante diferentes podem ser formados. Um tipo de filme é produzido quando a fase contínua (solução de amido gelatinizado) não consegue estabilizar a emulsão, ocorrendo a separação de fases e a migração do lípido para a superfície do filme, formando uma camada superficial rica em lipídios. O outro tipo de película formado durante a secagem ocorre quando o material lipídico é aleatoriamente

ou uniformemente disperso através da fase contínua de amido gelatinizado (MUSCAT et al., 2014).

Nesse sentido, uma má incorporação do lipídio pode promover fases diferentes na distribuição da solução, ou seja, um biofilme com características ricas em água em determinados pontos e ricas em lipídios em outros pontos, o que geraria ainda, aspectos diferenciados e películas superficiais oleosas (GALUS & KADZIŃSKA, 2015).

Diante desse contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar a melhor metodologia de incorporação da cera de abelha em filmes biopoliméricos à base de fécula de mandioca, quanto às propriedades ópticas e de barreira ao vapor de água.

METODOLOGIA

A fécula de mandioca utilizada foi obtida comercialmente da empresa Primícias do Brasil Alimentos LTDA. A cera de abelha foi adquirida pelos apicultores rurais do município de Severiano Melo-RN. A cera de abelha saponificada foi confeccionada no Laboratório de Processos Químicos da Universidade Federal Rural do Semiárido (UFERSA).

Para a obtenção da fase lipídica, primeiramente foi determinado o Índice de Saponificação (Equação 1), utilizando a norma da ABNT, NBR 15513 como referência.

$$IS = \frac{(V_B - V_A) \times N \times 56,1}{P} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

VB e VA: Volume de HCl (mL) gasto na titulação em branco e na da solução respectivamente;

N: Normalidade corrigida do HCl;

P: massa da amostra de cera (g).

As soluções filmogênicas foram formadas misturando a fécula de mandioca ao glicerol a 70°C em água destilada sob agitação constante por 15 min para obter a gelatinização. Com base no método de casting, os filmes (60 mL) são depositados em uma placa quadrada com 15 cm de largura e 2 cm de profundidade, e então, secos a 50°C em estufa.

As ceras foram incorporadas com 50 e 100% de saponificação pelas seguintes metodologias: em camadas por deposição e espalhamento com espátula de borracha em um lado do filme (D1-50 e D1-100); pulverizada em um lado do filme (P1-50 e P1-100); pulverizada com a quantidade de cera dividida nos dois lados do filme (P2-50 e P2100) e filme

controle (CONT), sem adição de cera de abelha. A Tabela 1 apresenta as composições de cada filme.

Tabela 1 - Composição dos filmes e forma de incorporação da cera em camada

Filmes	Fécula de Mandioca	Glicerol*	Cera de abelha*	Tensoativo	Tipo de camada
CONT	3%	20%	--	--	--
D-50	3%	20%	3%	Cera 50% saponificada	Deposição
D-100	3%	20%	3%	Cera 100% saponificada	Deposição
P1-50	3%	20%	3%	Cera 50% saponificada	Pulverização (1 lado)
P1-100	3%	20%	3%	Cera 100% saponificada	Pulverização (1 lado)
P2-50	3%	20%	3%	Cera 50% saponificada	Pulverização (2 lados)
P2-100	3%	20%	3%	Cera 100% saponificada	Pulverização (2 lados)

*A concentração é calculada em relação a massa seca do biopolímero.

Para mensuração da cor e opacidade, foi utilizado um colorímetro modelo CR 10, Konica Minolta, empregando o sistema CIELAB. No Espaço L*a*b*, o L* corresponde a luminosidade, o eixo a* representa a intensidade da cor verde(-) ao vermelho(+) e o eixo b* diz respeito a cor azul(-) a amarela(+). A Equação 2 abaixo mostra como é calculada a Opacidade.

$$Op = \frac{OPB}{OPW} \times 100 \text{ (Equação 2)}$$

Onde OPB e OPW são a opacidade contra o filme preto e branco respectivamente.

A determinação da permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foi realizada gravimetricamente através da adaptação da norma ASTM E96-95. Foram cortados círculos de 2 cm e colocados em células de permeação contendo 6mL de água destilada, nos quais foram pesadas e mantidas em um dessecador com 10% de umidade e 28 °C. Medições da massa foram retiradas a cada hora, obtendo-se um gráfico cuja parte linear representa a quantidade de vapor de água que se difunde através do filme por unidade de tempo. A equação 3 a seguir mostra como é calculada essa propriedade.

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \text{ (Equação 3)}$$

Em que:

m/ t: Coeficiente angular da reta (g/h);

A: Área do filme (m²).

As análises foram realizadas em triplicata e os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), em que as diferenças entre as médias foram avaliadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância, indicando se os tratamentos eram estatisticamente significativos com o auxílio do programa Statistica® 12.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quimicamente, a cera de abelha constitui uma ampla variedade de classes, contendo uma mistura de ésteres (67%), hidrocarbonetos (14%), ácidos graxos (12%) e álcoois (1%) (SANTOS, 2015). Na saponificação da cera, o sal de ácido graxo formado possui em sua estrutura uma longa cadeia proveniente do ácido graxo que constitui uma parte apolar, enquanto sua extremidade é polar. O Índice de Saponificação da cera de abelha obtido foi de $88,99 \pm 0,66$.

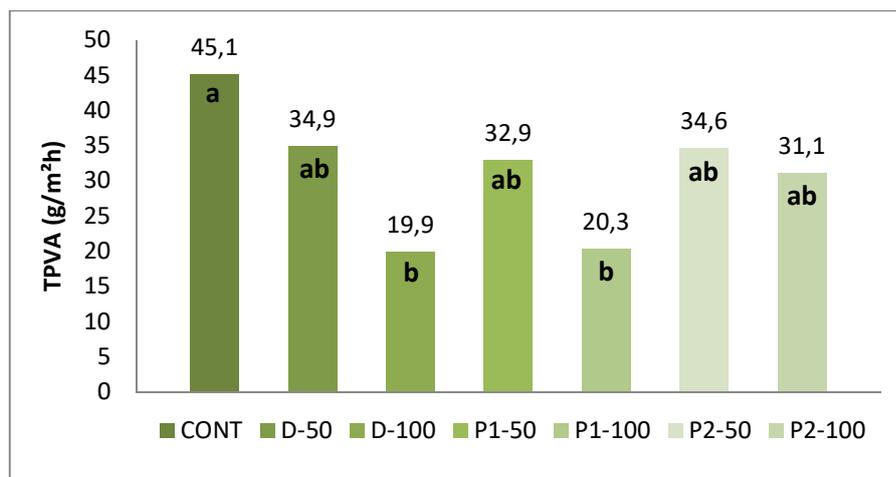
A permeabilidade ao vapor d'água se trata da propriedade que oferece maior interferência na relação transpiração/respiração dos alimentos, sendo correspondente ao aumento da vida útil do alimento. Como pode ser visualizado na Figura 1, os filmes D-100 e P1-100 apresentaram um decréscimo de 56% em relação ao controle. Essa diminuição pode ser explicada pelas interações intermoleculares, de forma que a tensão superficial é reduzida e a cera é efetivamente incorporada.

Os ácidos graxos possuem caráter hidrofílicos e hidrofóbicos, podendo ser facilmente dispersos e capazes de interagir formando ligações de hidrogênio com a cabeça hidrofílica da molécula, o que resulta em uma hidrofobicidade mais contínua em toda a cadeia (WIHODO et. al, 2013). Tais fatores podem ter contribuído para a formação de uma camada mais íntegra.

Além disso, a utilização de um excesso de base, visando a saponificação total da cera resulta em um maior rendimento de ácidos graxos (FREITAS, 2011). Essas condições possivelmente foram as responsáveis pelos melhores resultados obtidos nos tratamentos que foram totalmente saponificados.

As propriedades ópticas dos filmes são relevantes, pois influenciam na apresentação do produto e estão relacionadas à cor, brilho e transparência. No caso desse trabalho, esses parâmetros servem também como indicativo da incorporação da cera.

Figura 1 – Resultados da TPVA dos filmes incorporados com cera de abelha



Nota: Médias com letras diferentes diferem a nível de confiança de 95% pelo teste de Tukey.

Pode-se verificar na Tabela 2 que houve um incremento significativo ($p < 0,05$) nos valores de b^* (cor amarela), L^* e Opacidade nos filmes P2, indicando assim, a presença da cera. No entanto, apesar da maior coloração observada, a cera nesse tipo de tratamento não foi adequadamente adicionada, não apresentando resultados significativos de TPVA.

O filme P1-0 também apresentou diferença relevante em relação ao controle, no entanto, a opacidade não foi afetada de forma significativa com a presença da cera.

O parâmetro a^* não foi afetado em nenhum tipo de tratamento, implicando que a mudança de cor, luminosidade e opacidade estão relacionadas ao parâmetro b^* .

Tabela 2 – Resultados das propriedades de cor dos filmes incorporados com cera de abelha

Filmes	a^*	b^*	L^*	Opacidade
CONT	$-4,16 \pm 0,10^a$	$10,76 \pm 0,05^a$	$81,24 \pm 0,12^a$	$44,21 \pm 0,17^a$
D-50	$-7,38 \pm 1,86^a$	$11,22 \pm 0,10^{ab}$	$81,04 \pm 0,16^a$	$44,30 \pm 0,34^a$
D-100	$-4,82 \pm 1,12^a$	$11,58 \pm 0,24^{ab}$	$80,94 \pm 0,08^a$	$44,31 \pm 0,29^a$
P1-50	$-5,86 \pm 2,04^a$	$11,16 \pm 0,08^{ab}$	$80,96 \pm 0,08^a$	$44,33 \pm 0,43^a$
P1-100	$-5,12 \pm 1,47^a$	$12,20 \pm 0,33^b$	$81,14 \pm 0,10^a$	$45,50 \pm 0,31^a$
P2-50	$-5,18 \pm 1,63^a$	$14,60 \pm 1,36^c$	$79,43 \pm 0,96^b$	$52,53 \pm 1,39^b$
P2-100	$-5,72 \pm 1,77^a$	$14,80 \pm 0,72^c$	$80,02 \pm 0,62^b$	$52,63 \pm 2,29^b$

Nota: Médias com letras diferentes diferem a nível de confiança de 95% pelo teste de Tukey.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação de polissacarídeos como matriz polimérica em filmes oferece novas oportunidades de desenvolvimento de embalagens alternativas aos polímeros sintéticos. No entanto, para a melhoria das propriedades necessárias para a obtenção de um filme resistente a água e ao mesmo tempo com um aspecto visual agradável, é imprescindível uma correta combinação de materiais e de metodologias adequadas que favoreçam a uniformidade.

Através do estudo, foi possível verificar a influência das metodologias de incorporação da cera nas propriedades ópticas e de barreiras ao vapor d'água, sendo dessa forma, mais resistente contra condições de umidade, favorecendo o aumento da vida útil dos alimentos.

O filme incorporado por deposição com espalhamento e pulverização de um lado do filme, ambos com cera totalmente saponificada promoveram os melhores resultados, apresentando uma redução de 56% da permeabilidade ao vapor d'água em relação ao controle e uma indicação de incorporação através da tonalidade amarelada do filme, sem contudo, influenciar a opacidade.

REFERÊNCIAS

ANGHEL, R. M. The influence of wax protection film on apple fruits, in order to maintain their quality during cold storage. *Lucrări științifice*, v. 54, n. 1, p. 87–91, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT - NBR 15513: Cera de carnaúba – Determinação do índice de acidez, índice de saponificação e índice de éster. Rio de Janeiro, 2008

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM - E96/E96M-12: Standard test method for water vapor transmission of materials, *Annual Book of Standards*, 1993.

CAZ, P. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, v. 68, p. 136–148, 2017.

FREITAS, M. M. M. Obtenção de álcoois de cadeia longa a partir de cera de carnaúba.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

GALUS, Sabina; KADZIŃSKA, Justyna. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science and Technology*, v. 45, n. 2, p. 273–283, 2015.

KONICA MINOLTA. Compreendendo o Espaço de Cor CIE L*C*h. 2015. Disponível em: <http://sensing.konicaminolta.com.br/2015/08/compreendendo-o-espaco-de-cor-cie-lch/>. Acesso em 15 de agosto de 2019.

MUSCAT, Delina et al. Understanding the distribution of natural wax in starch-wax films using synchrotron-based FTIR (S-FTIR). *Carbohydrate Polymers*, v. 102, n. 1, p. 125–135, 2014.

SANTOS, K. C. Combinações de análises físico químicas e técnicas analíticas para detecção da parafina à cera de *Apis mellifera* Linnaeus. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

VELICKOVA, E. Characterization of multilayered and composite edible films from chitosan and beeswax. *Food Science and Technology International*, v. 21, n. 2, p. 83–93, 2015.

WIHODO, M.; MORARU, C. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. *Journal of Food Engineering*, v. 114, n. 3, p. 292–302, 2013.