

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME BIODEGRADÁVEL INTELIGENTE À BASE DE AMIDO DE BANANA VERDE E EXTRATO DE *Brassica oleraceae* (REPOLHO ROXO).

Rerisson do Nascimento Alves

Universidade Federal de Campina Grande. Centro de Ciência e Tecnologia Agroalimentar. Pombal, PB.

Karina da Silva Chaves*

Sebastião Moreira dos Santos Junior

Universidade Federal de Mato Grosso. Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde. Barra do Garças, MT.

Bruno Raniere Lins de Albuquerque Meireles

Sthelio Braga da Fonseca

Universidade Federal de Campina Grande. Centro de Ciência e Tecnologia Agroalimentar. Pombal, PB.

Rogério Barbosa da Silva

Universidade Federal de Mato Grosso. Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde. Barra do Garças, MT.

Ricardo Stefani

Universidade Federal de Mato Grosso. Instituto de Ciências Exatas e da Terra. Barra do Garças, MT.

*karinadasilvachaves@yahoo.com.br

RESUMO

O objetivo deste estudo foi desenvolver e caracterizar filme indicador de qualidade de alimentos utilizando amido de banana verde incorporado com extrato de repolho roxo. Os filmes foram desenvolvidos a partir de duas formulações: i) amido de banana sem extrato; ii) amido de banana com extrato. Os filmes foram caracterizados através de análise térmica (TG/DT), ensaio mecânico, espectroscopia por infravermelho (FT-IR), índice de intumescimento e ativação em diferentes pH. Os filmes

apresentaram um perfil similar de perda de massa, indicando pouco efeito da incorporação do extrato à sua estabilidade térmica. A incorporação do extrato vegetal promoveu maior resistência mecânica e menor taxa de intumescimento. FT-IR mostrou que não houve interação do extrato com o biopolímero. O filme de amido apresentou sensibilidade à variação do pH. O uso do amido de banana verde combinado com gelatina e extrato de repolho roxo apresenta potencial aplicação como indicador visual de qualidade de alimentos durante o armazenamento.

Palavras-chave: Embalagens inteligentes. Polímeros naturais. Vida de prateleira.

ABSTRACT

The aim of the study was to develop and characterize food quality indicator film using green banana starch incorporated with purple cabbage extract. The films were developed from two formulations: i) banana starch without extract; ii) banana starch with extract. The films were characterized by thermal analysis (TG/DTA), mechanical assay,

infrared spectroscopy (FT-IR), swelling index and activation at different pH. The films presented a similar profile of mass loss, indicating that extract did not affect thermal stability. The incorporation of the vegetal extract promoted greater mechanical resistance and a lower rate of swelling. FT-IR showed that there was no interaction of the extract with the biopolymer. The starch film showed sensitivity to pH variation. The use of green banana starch combined with gelatin and purple cabbage extract has potential application as a visual indicator of food quality during storage.

Keywords: *Smart packaging. Natural polymers. Shelf life.*

INTRODUÇÃO

A tecnologia de desenvolvimento de embalagens vem buscando não somente o atendimento das funções clássicas de conter, proteger e vender, mas também de interagir com o produto, indicando variações no ambiente interno do produto durante seu transporte e armazenamento. Neste contexto surgem as embalagens inteligentes, que fornecem informações quanto à qualidade do produto, quando comparadas às embalagens convencionais (BRAGA e PERES, 2010).

As embalagens inteligentes atuam no monitoramento das condições do alimento em tempo real, onde a incorporação de indicadores que produzem um sinal como resposta a qualquer alteração das condições iniciais do produto embalado, informando ao fabricante e principalmente ao consumidor sobre a qualidade do produto embalado (DAINELLI et al., 2008; HAN, HO, RODRIGUES, 2005).

No desenvolvimento das embalagens inteligentes, tanto os materiais

poliméricos fósseis quanto os biopolímeros podem ser aplicados. Os biopolímeros são obtidos a partir de fontes renováveis, onde o amido é certamente um dos materiais poliméricos naturais mais versáteis e vem ganhando um espaço cada vez maior na indústria de alimentos, no desenvolvimento de materiais termoplásticos (BELLO-PÉREZ, MONTEALVO, ACEVEDO 2006; BELGACEM e GANDINI, 2008).

Neste contexto, o amido da banana verde tem sido explorado com o intuito de avaliar seu potencial na indústria de alimentos, visto seu baixo custo e suas boas propriedades funcionais (ALMEIDA, 2013).

O uso combinado de polímeros naturais e extratos vegetais como agentes antioxidantes, aromatizantes e pigmentos, vem sendo estudados na elaboração de embalagens ativas ou inteligentes visando à sua aplicação como embalagem para conservação de alimentos frescos ou processados (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010; SILVA-PEREIRA et al., 2015).

A expressão de cor dos extratos vegetais ricos em substâncias químicas indicadoras como por exemplo, as antocianinas, é influenciada por variáveis como, estrutura química, pH, temperatura, copigmentação e presença de oxigênio, fatores que estabelecem cores diferentes que variam de vermelho, rosa-salmão e verde (TORSKAN-GERPOLL e ANDERSEN, 2005). Esta instabilidade de cor das antocianinas torna esses pigmentos úteis para monitorar a qualidade dos alimentos como um sistema de embalagem inteligente (GOLASZ, SILVA, SILVA, 2013). Assim, o presente estudo visou desenvolver uma embalagem indicadora de qualidade de alimentos utilizando o amido de banana verde e extrato de repolho roxo como indicador colorimétrico.

MATERIAL E MÉTODOS

Extração do amido da banana verde

O amido foi obtido pelos métodos descrito por Sánchez-Hernández (1999) e Whistler (1998) com algumas modificações.

Obtenção do extrato de repolho roxo

O extrato foi preparado de acordo com o método descrito por Fuleki e Francis (1968) com algumas modificações.

Preparo dos filmes poliméricos

O amido (2 % m/v) foi disperso em água destilada e submetido a aquecimento de 90 °C por 30 minutos sob agitação. Após o preparo do hidrogel, foram preparadas duas soluções filmogênicas: (i) amido e 0,5 g de glicerol e (ii) amido e 0,5 g de glicerol com adição de 5 % (v/v) de extrato de repolho roxo. As soluções filmogênicas (70 mL) foram colocadas em placas de petri com diâmetro de 90 mm (*casting*) e secos em estufa de ar circulante a 40 °C por 24 a 72 horas. Glicerol foi adicionado em ambos os filmes com a função de agente plastificante.

Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica (TG/DTA) foi realizada no termoanalisador SDT 2960 (TA Instruments). Este sistema é constituído de um comparador de massa horizontal com capacidade máxima de 20 mg e sensibilidade 1 µg, forno capaz de operar no intervalo de temperatura de 25 a 1500 °C e um sistema de termopares controlados pelo *software* Thermal Solution (TA Instruments). Amostras de aproximadamente 5 mg foram pesadas em cadinho α-alumina e aquecidas em um intervalo de 23 a 1000 °C com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar seco

com vazão de 100 mL.min⁻¹. Os dados foram normalizados por meio do programa OriginPro® 8.0.

Propriedades Mecânicas

As medidas dos parâmetros de tração (tensão/deformação) foram determinadas em uma Máquina Universal de Ensaio, modelo WDW e 300E (Time Group Inc) via *software* Win Wdw Versão V1.90, utilizando 5 corpos de prova de cada tipo de filme, seguindo o método descrito na ASTM D1708-10, que é adequado para filmes plásticos com espessura variando de 0,0025 mm a 2,5 mm. A análise foi realizada em quintuplicata. A partir dos resultados foram calculados os parâmetros mecânicos de tensão de ruptura (σ), expressa em MPa, e de tensão de tração máxima (σ_{max}), que é a força máxima obtida no ensaio de ruptura do filme.

Espectroscopia FTIR

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR) dos filmes foi realizada pelo modo de reflexão total atenuada (ATR) entre 4000 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹ com 40 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução utilizando um Espectrofotômetro PerkinElmer (Spectrum 100). Os dados foram normalizados por meio do programa OriginPro® 8.0.

Índice de intumescimento

O índice de intumescimento foi

realizado utilizando corpos de prova de 4 cm² para cada filme, que foram mantidos em dessecador com sílica gel por 7 dias. Após esse período as amostras foram pesadas e submetidas a um processo de imersão em água destilada em intervalos de tempo de 1, 4, 7, 10, 15, 20, 30 minutos. O cálculo do índice de intumescimento foi realizado conforme a metodologia descrita por Wang et al. (2007).

Teste de ativação dos filmes indicadores em diferentes pH

O teste foi realizado de acordo com metodologia descrita por Pereira et al. (2015). Após a mudança de cor dos filmes indicadores, os parâmetros de cor foram determinados, através de colorímetro (MINOLTA), em escala CIELAB. A mudança de cor (ΔE) dos filmes indicadores imersos em diferentes pH foi calculada de acordo com Prietto et al. (2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise termogravimétrica (TG/DTA)

A determinação da estabilidade térmica de filmes desenvolvidos com biopolímeros fornece importantes informações sobre a sua possível aplicação como embalagens para alimentos. Os filmes de amido com e sem indicador apresentaram um perfil de perda de massa similar, indicando pouco efeito da incorporação do extrato à sua estabilidade

térmica (Figura 1). O filme de amido sem indicador apresentou uma perda de massa total de aproximadamente 99,61%, dividida em quatro etapas, relacionadas a perda de água adsorvida (primeira etapa, 40-150°C) e degradação oxidativa (segunda, terceira e quarta etapas, 200-540°C). Na curva de DTA, picos exotérmicos foram associados à terceira e quarta perdas consecutivas e observados entre 365-490°C, devido à degradação do filme (Figura 1A). Com relação ao filme com indicador, este apresentou perdas de massa em temperaturas similares ao filme sem extrato (Figura 1B). A curva TG/DTA deste filme apresentou uma perda de massa de aproximadamente 99,17% dividida em quatro etapas, sendo que a primeira perda de massa atribuída à perda de água adsorvida ocorreu entre 40 e 160°C e a segunda, terceira e quarta perda de massa ocorreram entre 240-540°C. Na curva de DTA, foi observado um maior número de picos exotérmicos entre a terceira e quarta etapa quando comparado ao filme sem extrato. Essa mudança pode ser atribuída ao extrato incorporado ao filme que favoreceu esta diferença de temperatura nessas etapas durante a decomposição oxidativa do filme com extrato.

Propriedades Mecânicas

O ensaio mecânico do filme biopolimérico com e sem indicador estão demonstrados na Tabela 1. O filme

Figura 3 - Análise termogravimétrica dos filmes biopoliméricos. (A) Filme de amido de banana. (B) Filme indicador de amido de banana.

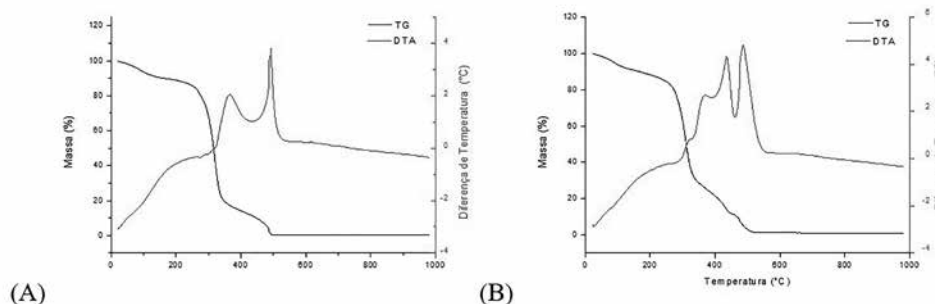


Tabela 1 - Propriedades mecânicas do filme biopolimérico com e sem indicador.

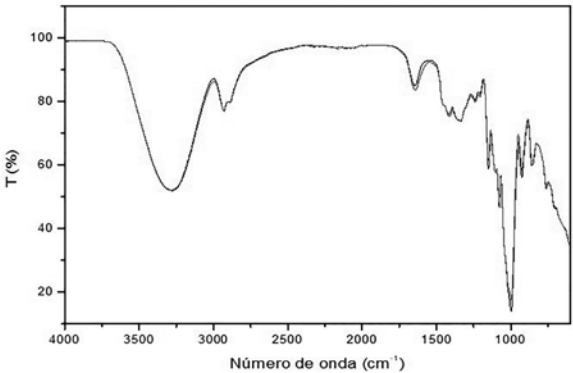
Parâmetros	Amido	Amido indicador
Elasticidade (MPa)	213,42	90,01
Tensão de ruptura (MPa)	3,84	5,63
Deformação de ruptura (%)	21,5	27,23

de amido sem indicador apresentou maior elasticidade quando comparado ao filme de amido com indicador. A diferença observada pode ser relacionada com adição do extrato vegetal que enfraquece as interações intermoleculares formadas pela rede tridimensional do amido, favorecendo a redução do módulo de elasticidade (PRIETTO et al., 2017). Com relação à tensão e deformação de ruptura, o filme de amido com indicador apresentou maior resistência à tração (5,63 MPa), bem como maior alongamento de ruptura com valor de 27, 23%, respectivamente, quando comparado ao filme sem indicador. As antocianinas presentes no extrato vegetal provavelmente desempenharam papel como plastificante e reduziram as interações entre os biopolímeros, resultando diminuição à resistência de tração e aumento na elasticidade e deformação de ruptura (POURJAVAHHER et al., 2017).

Espectroscopia FT-IR

O filme de amido com e sem extrato apresentaram estiramentos de bandas entre 1750 a 1000 cm⁻¹ região de grupos funcionais, tais como, C=O, C-H, N-H variando em função da estrutura química

Figura 1 - Infravermelho dos filmes amido de banana com (--) e sem indicador (--).















dos materiais que compõem o filme (Figura 1). Nesta faixa, observa-se o aparecimento de novos estiramentos que não são evidenciados no filme de amido, mostrando que a gelatina foi incorporada ao filme (Figura 1). As bandas entre 3600 a 3200 cm⁻¹ encontra-se relacionada a presença do grupo OH de ácido carboxílico que apresenta um grupo correspondente C=O em torno de 1700 a 1750 cm⁻¹ (BARBOSA, 2007). Observa-se também em ambas que o extrato de repolho não interagiu com os constituintes do filme de amido.

Comportamento hidrofílico/hidrofóbico dos filmes

A incorporação do extrato proporcionou uma menor absorção de água do filme indicador. O filme sem extrato apresentou uma taxa máxima de intumescimento de 72,65% e o filme com extrato de 71,13% ambos após 15 minutos. Após esse período os filmes tenderam a estabilizar sua taxa de absorção e iniciaram o processo de erosão após 30 e 20 minutos de contato, respectivamente, para o filme de amido sem extrato e o filme de amido com extrato. O aumento inicial dos valores de intumescimento

Tabela 2 - Ativação do filme indicador em diferentes faixas de pH.

Filme indicador amido												
pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Coloração												
a*	19,90	6,50	2,70	2,50	2,30	2,50	2,00	1,80	1,40	1,60	-2,00	-10,30
b*	2,30	2,70	1,90	2,30	3,90	4,60	3,70	4,20	1,00	1,40	3,70	11,60
L*	33,20	37,10	39,10	38,20	37,40	36,80	38,70	40,20	32,00	34,00	32,40	33,70
ΔE	18,10	4,17	1,00	0,00	1,80	2,35	1,56	2,85	6,42	4,51	7,47	12,94

foi relacionado a uma maior retenção de água pela estrutura reticular enfraquecida (TURBIANI e KIECKBUSCH, 2011).

Teste de ativação do filme indicador em diferentes faixas de pH

A ativação colorimétrica do filme indicador em diferentes faixas de pH está apresentada na tabela 2. Este apresentou maior tendência para coloração vermelha, em pH 2 (19,90), e tendência para cor verde em pH 13 (-10,30) para o parâmetro a^* . O parâmetro b^* apresentou cor amarela para todos os pH analisados em maior ou menor intensidade e a luminosidade apresentou valor médio de 36,07 para todos os valores de pH. Na avaliação do ΔE observou-se maiores valores de mudança de cor (ΔE) no pH 2 (18,10) e pH 13 (12,94) indicando que nessa faixa de pH a mudança cor é mais intensa, favorecendo a percepção ao olho humano (TASSANAWAT et al., 2007). Não foi observada alterações de cores evidentes quando imersos nas soluções de pH 4, 6, 7, 8, 11 e mantiveram uma coloração clara nos pH 3, 4, 6, 7, 8, 9 e 11, visto que a mudança de cor é perceptível para o olho humano quando o valor do ΔE é superior a 5 (PRIETTO et al., 2017). Assim, os resultados sugerem um potencial de aplicação dos filmes indicadores para embalagens inteligentes.

CONCLUSÃO

O uso de amido de banana verde no desenvolvimento de embalagens indicadoras de qualidade de alimentos, mostra-se uma alternativa viável para indústria, visto o baixo custo dos materiais, sua alta biodegradabilidade e por ser uma forma simples de indicar a qualidade do alimento ao consumidor.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsa. A Universidade Federal de Mato Grosso, Campus Araguaia e a Universidade Federal de Campina Grande, Campus Pombal pelo apoio na realização das análises.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, MCBM. **Estudo para Fins Industriais das Propriedades Funcionais do Amido Nativo e Modificado Hidro termicamente, provenientes de Banana Verde, variedade "Prata"**. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais), Centro de Ciência e Tecnologia Agroalimentar, Universidade Federal de Campina Grande, PB. 2013. 125 p.

ASTM - American Society for Testing Materials. **Standard test method for tensile properties of plastics by use of microtensile specimens**. In: Annual book of ASTM Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 2010, D1708 a D1710 pp.

BARBOSA, LCA. **Espectroscopia no Infravermelho**. Ed. 1, Viçosa-MG. Editora UFV, 2007, 189 p.

BELLO-PÉREZ, LA; MONTEALVO, MGM; ACEVEDO, EG. **Almidón: definición, estructura y propiedades**. In: LAJOLO, FM e MENEZES, EW, Carbohidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos. Editora da USP, São Paulo, 2006. p.646.

BELGACEM, MN; GANDINI, A. The State of the Art: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Oxford: Elsevier, 2008. p. 1-16.

BRAGA, LR; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão. Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos – B. CEPPA, v.28, n.1, p.69-84, 2010.

DAINELLI, D; GONTARD, N; SPYROPOLOS, D; BEUKEN, EZD; TOBBACK, P. Active and intelligent food packaging:

legal aspects and safety concerns. **Trends in food Science & Technology**, v.19, p.103-112, 2008.

FULEKI, T; FRANCIS, FJ. Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. **Journal of Food Science**, v.33, p.72 e 77, 1968.

GOLASZ, LB; SILVA, J; SILVA, SB. Film with anthocyanins as an indicator of chilled pork deterioration. **Food Science and Technology**, v.33, p.155-162, 2013.

HAN, JH; HO, CHL; RODRIGUES, ET. **Intelligent packaging: Innovations in food packaging**. Baltimore: Elsevier Science & Technology Books. Estados Unidos: Texas, 2005. p. 138-155.

MALI, S; GROSSMANN, MVE; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v.31, p.137-156, 2010.

PEREIRA, VA; DE ARRUDA, INQ; STEFANI, R. Active chitosan/PVA filmes with anthocyanins from *Brassica oleraceae* (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for application in intelligent food packaging. **Food Hydrocolloids**, v.43, p.180-188, 2015.

POURJAVAHER, S; ALMASI, H; MESHKINI, S; PIRSA, S; PARANDI, E. Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleraceae*) extract. **Carbohydrate Polymers**, v.156, p.193-201, 2017.

PRIETTO, L et al. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage. **LWT - Food Science and Technology**, v.80, p.492-500, 2017.

SILVA-PEREIRA, MC; TEIXEIRA, JA; PEREIRA-JÚNIOR, VA; STEFANI, R. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. **LWT - Food Science and Technology**, v.61, p.258-262, 2015.

TASSANAWAT, S; PHANDEE, A; MAGARAPHAN, R; NIHITANAKAU, M; MANUSPIVA, H. **pH-sensitive PP/clay nanocomposites for beverage smart packaging**. In: Proceedings of the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, p. 478-482, 2007.

TORSKANGERPOLL, K; ANDERSEN, OM. Colour stability of anthocyanins

in aqueous solutions at various pH values. **Food Chemistry**, v.89, n.3, p.427-440, 2005.

TURBIANI, FRB; KIECKBUSCH, TG. Propriedades mecânicas e de barreira de filmes de alginato de sódio reticulados com benzoato de cálcio e/ou cloreto de cálcio. **Brazilian Journal Food Technology**, v.14, p.82-90, 2011.

WANG, LC; CHEN, XG; ZHONG, DY; XU, QC. Study on poly (vinyl alcohol)/carboxymethyl-chitosan blend film as local drug delivery system. **Journal of Material Science: Material in Medicine**, v.18, p.1125-33, 2007.

WHISTLER, RL. **Banana starch production**. US Patent 5797985, 1998 Agu 25.



PRODUTOS ARTESANAIS LEGALIZADOS? É PRECISO CAUTELA.

Que tal comer agora em São Paulo um dos melhores queijos de leite cru do mundo, produzido pela família Leite em Araxá, Minas Gerais? Ou uma gama de embutidos trazidos diretamente de pequenos produtores de Gravatá, em Pernambuco? Ou ainda méis de abelhas nativas provenientes do Amazonas ou do Paraná? Mel de abelhas nativas é um dos produtos que poderá transitar pelo País com a nova lei.

Produtos como esses, que circulavam somente em seus Estados de origem por não possuírem selo federal, agora vão poder chegar a São Paulo e a outros lugares apenas com o selo estadual, graças à sanção da Lei dos Artesanais (13.680/18). O texto, que iguala a certificação estadual de produtos artesanais à nacional, acaba com as “fronteiras” dentro do Brasil.

Por conta disso, muitos vendedores e compradores, já estão se organizando para colocar mais produtos à disposição do paulistano. O caminho oposto também já começa a ser trilhado. Heloisa Collins, representante da associação Caminho do Queijo Artesanal Paulista e dona da Capril do Bosque, afirma que no entendimento da entidade os produtos com inspeção estadual já podem ser vendidos em todo o Brasil. “Já estamos ouvindo muitas propostas, nossos queijos podem estar até no Maranhão em breve”.

Mas, se a euforia dos produtores é grande, as incertezas também. Um dos artigos da lei é bastante controverso, pois explicita que os produtos devem ser submetidos “à fiscalização de órgãos de saúde pública dos Estados e do Distrito Federal”, o que na teoria tira essa responsabilidade das mãos do Ministério da Agricultura e das secretarias estaduais, e transfere o trabalho para as vigilâncias sanitárias. Apesar disso, pairam muitas dúvidas no ar entre os agentes reguladores e de fiscalização ouvidos pela reportagem.

Diretor do Centro de Inspeção de Produtos de Origem Animal de São Paulo, César Kruger prega cautela e afirma que as leis estaduais vigentes serão mantidas até que a nova lei federal seja regulamentada, o que pode levar meses. Já o Secretário de Defesa Agropecuária do ministério, Luis Rangel, diz que a Casa Civil deve determinar qual órgão será o responsável pela regulamentação da lei e do selo Arte (que a lei institui). Ele também reitera a intenção da secretaria de se manter atuante no processo. “Nós fazemos políticas de saúde pública ao lidar com segurança do alimento. Espero que esse seja um trabalho construído a várias mãos”, finaliza.

(Paladar, jun 2018)