

INFLUÊNCIA DA PROTEÍNA DE SORO DE LEITE NAS PROPRIEDADES DE BIFILMES COMPOSTOS DE HIDROXIPROPIL-METIL CELULOSE E DE PECTINA

Farayde M. Fakhouri¹, Daniela De G. C. Freitas^{2*}, Fernanda P. Collares-Queiroz¹

¹ Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas-SP

^{2*} Embrapa Agroindústria de Alimentos – Av das Américas 29501 CEP 23020-470 Rio de Janeiro-RJ –
daniela@ctaa.embrapa.br

A preocupação ambiental aliada à necessidade de se diminuir a dependência de polímeros derivados do petróleo tem estimulado pesquisas sobre a utilização de materiais de fontes renováveis, como hidrocolóides e lipídios, para a produção de embalagens flexíveis. O objetivo deste trabalho foi preparar diferentes bioplásticos flexíveis à base de pectina ou hidroxipropil-metil celulose pela técnica de casting e avaliar a adição de proteína de soro de leite nas duas matrizes poliméricas. Os biofilmes foram caracterizados quanto às propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água), mecânicas (resistência mecânica e elongação), solubilidade em água e propriedades físicas (opacidade e espessura). Os biofilmes elaborados com pectina e com hidroxipropil-metil celulose apresentaram um aumento na espessura e uma diminuição do valor da solubilidade e opacidade em função da adição de proteína de soro de leite. A adição da proteína provocou um aumento na permeabilidade ao vapor de água para os biofilmes compostos de pectina e uma redução para os biofilmes compostos com hidroxipropil-metil celulose.

Palavras-chave: biofilmes, filmes biodegradáveis, proteína do soro de leite, hidroxipropil-metil celulose, pectina.

Influence of the whey protein on compounds biofilms of hidroxopropil-methyl cellulose and pectin properties.

The environmental concern coupled with the need to reduce dependence of polymers derived from oil has stimulated research on the use of materials from renewable sources, such as hydrocolloids and lipids for the production of flexible packaging. The aim of this work was preparing different flexible bioplastics based on pectin or hydroxy propyl methyl cellulose by the technique of casting and to evaluate the addition of whey protein in their polymer matrices. The biofilms were characterized on the barrier properties (water vapor permeability), mechanical properties (tensile strength and elongation to break), solubility in water, and physical properties (opacity and thickness). The biofilms produced with pectin and hydroxypropyl methylcellulose showed an increase in thickness and a decrease in the value of the solubility in water and opacity, depending on the addition of whey protein. The addition of protein caused an increase in water vapor permeability of biofilms composed with pectin and a decrease in biofilms composed with hidroxopropil-methyl cellulose.

Keywords: biofilms, films biodegradables, whey protein, hydroxypropyl methylcellulose, pectin.

Introdução

A tendência à preservação ambiental, e a necessidade de utilizar novas fontes de matéria-prima para diminuir a dependência do petróleo, são um grande incentivo para o desenvolvimento e utilização de filmes comestíveis e biodegradáveis, obtidos a partir materiais renováveis.

As propriedades requeridas para as embalagens plásticas dependem principalmente das alterações apresentadas pelo produto a ser protegido e das condições onde o mesmo será armazenado. Quando a aplicação é de embalagens flexíveis para o acondicionamento de alimentos, o bioplástico deve apresentar: (i) boas propriedades sensoriais, de barreira a gases e mecânicas; (ii) suficiente estabilidade bioquímica, físico-química e microbiológica; (iii) estar isento de resíduos tóxicos e ser seguro para o consumo; (iv) possuir uma tecnologia simples de fabricação; (v) não deve ser

poluente, devendo, por fim; (vi) apresentar boa disponibilidade e baixo custo, tanto com relação à matéria-prima quanto ao processo de obtenção (DEBEAUFORT et al., 1998).

Os principais biomateriais naturais para bioplásticos são as proteínas, derivados de celulose, alginatos, pectinas, amido e outros polissacarídeos. A solubilidade em água de filmes de polissacarídeos é vantajosa em situações em que o filme é consumido com o produto, provocando poucas alterações nas propriedades sensoriais do alimento (DONHOWE & FENNEMA, 1994). Filmes comestíveis baseados em proteínas, polissacarídeos ou lipídios, além de aumentarem a qualidade dos alimentos, minimizam cuidados especiais com a embalagem final (CHEN, 1995). As macromoléculas mais utilizadas são as proteínas (colágeno, glúten e zeína) e os polissacarídeos (alginato, pectina, amido e celulose) (KESTER & FENNEMA, 1986). Os biofilmes podem ser simples (elaborados com uma macromolécula), compostos (duas ou mais macromoléculas) ou ainda podem ser formados com duas ou mais camadas. Os compostos apresentam a vantagem de reunir os pontos positivos de cada um.

Para a elaboração de biofilmes são utilizados, além do plastificante e dos polímeros, solventes e um agente regulador de pH, quando necessário. A escolha do plastificante a ser adicionado aos filmes comestíveis deve ser feita de acordo com a compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizado. Além de ter grau alimentício, este plastificante deve ser miscível em macromoléculas, de acordo com Guilbert (1986), para que não haja a separação durante a secagem do filme. Ainda, segundo Mahmmound & Savelo (1992), ele deve ser solúvel no solvente utilizado e ser pouco volátil.

O objetivo deste trabalho foi preparar diferentes bioplásticos flexíveis à base de pectina ou hidroxipropil-metil celulose pela técnica de casting e avaliar a adição de proteína de soro de leite nas propriedades das duas matrizes poliméricas.

Experimental

Materials

Os biopolímeros utilizados para a elaboração dos biofilmes foram: proteína de soro de leite (Simplese Dry 100, CP Kelko, Limeira, Brasil), hidroxipropil-metil celulose (Methocel, Tovani Benzaquen, São Paulo, Brasil) e pectina (Slendid type 200, CP Kelko, Limeira, Brasil). Glicerol (Synth) foi utilizado como plastificante.

Elaboração dos filmes compostos

As soluções filmogênicas de soro de leite e pectina, assim como as soluções filmogênicas de hidroxopropil-metil celulose e soro de leite, foram misturadas, sob agitação magnética nas

proporções 4:1, 1:1 e 1:4 (polímero:SL), sendo posteriormente colocadas em placas de plaxiglass para a elaboração dos biofilmes. Estes foram secos a temperatura de 25°C, por aproximadamente 24h. Após a secagem, os filmes permaneceram em dessecadores mantidos à 25°C e 52 ± 2% de umidade relativa (URE), durante 48h antes do início das análises.

Os filmes produzidos foram caracterizados quanto às suas propriedades: físico-químicas, de barreira, mecânicas, estruturais e térmicas, cujas metodologias de análise são apresentadas a seguir:

Aspecto visual

Foram realizadas análises visuais e táteis, visando a aproveitar somente os filmes homogêneos (com coloração uniforme e que não apresentaram partículas insolúveis de gelatina) e flexíveis (facilidade de manuseio, não apresentando rupturas ou zonas quebradiças).

Espessura

A espessura dos filmes foi determinada com a utilização de um micrômetro (Modelo MDC-25M, Mitutoyo, MFG, Japan), representando a média de 10 medidas aleatórias em diferentes partes do filme.

Solubilidade em água

A solubilidade em água dos filmes foi determinada segundo o método proposto por Gontard et al. (1994). As amostras, em triplicata, foram preparadas recortando-se discos de 2 cm de diâmetro. O peso seco inicial das amostras foi obtido após secagem das mesmas por um período de 24 h à temperatura de 105°C em estufa de circulação e renovação de ar. Após a primeira pesagem, as amostras foram imersas em um recipiente contendo 50 mL de água destilada e colocadas sob agitação suave durante 24 h. Após este período, as amostras solubilizadas foram retiradas e secas à temperatura de 105 °C por mais 24 h, para a obtenção do peso seco final.

Opacidade

A opacidade do filme foi determinada utilizando-se colorímetro Hunterlab (Colorquest II, Faifax, USA). As determinações foram feitas em triplicata após a calibração do colorímetro com um fundo padrão branco e um fundo padrão negro. A opacidade foi determinada através da seguinte equação (HUNTERLAB, 1997):

$$Op = \left(\frac{Op_N}{Op_B} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

Op = opacidade do filme (%);

Op_N = opacidade do filme sobreposto a um fundo negro.

Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada através do método padrão E-96 modificado da ASTM (ASTM, 1980). O filme foi selado com parafina em células de permeação feitas de alumínio, contendo cloreto de cálcio. A selagem garante que toda a migração de umidade ocorra através do filme. As células de permeação foram acondicionadas em dessecadores mantidos a 25°C e 75% URE. O vapor de água transferido através do filme foi determinado pelo ganho de peso do cloreto de cálcio, medido a cada 24 h. O efeito do espaço de ar, como descrito por McHugh & Krochta, (1994) e Gennadios et al. (1994), entre a região debaixo do filme e a superfície do cloreto de cálcio nas células-teste, não foi considerado para o cálculo da taxa de transmissão de vapor de água. Os testes foram realizados em triplicata.

Propriedades mecânicas

A resistência à tração e a porcentagem de alongação na ruptura foram determinadas utilizando um texturômetro TA-XT2 Texture Analyser (SMS, Surrey, UK), operado de acordo com o método padrão ASTM D 882-83, com separação inicial das garras e velocidade do “probe” de 50 mm e 1 mm/s, respectivamente. Os filmes foram recortados em retângulos de 100 mm de comprimento e 25 mm de largura. A força máxima e a extensão no ponto de ruptura foram determinadas. A resistência à tração foi calculada dividindo-se a força máxima pela área seccional do filme (largura do filme x espessura). Dividindo-se os valores de extensão pela separação inicial das garras (50 mm) e multiplicando-se por 100, foi obtida a porcentagem de alongação na ruptura.

Análise dos dados

Os dados foram analisados por Análise de Variância (ANOVA) e teste de médias de Tukey através do programa Statistica® 5.5 (Stasoft, USA) para determinar diferenças entre as propriedades dos filmes no intervalo de 95% de confiança.

Resultados e Discussão

Os biofilmes compostos apresentaram-se visualmente homogêneos. Tanto os biofilmes compostos de pectina (PEC) e soro de leite (SL) quanto os compostos de hidroxopropil-metil celulose (HP) e soro de leite (SL) apresentaram coloração levemente amarelada a olho nu, essa coloração se tornou mais intensa quando ocorreu um aumento da concentração de SL nas misturas. Filmes compostos de

HP e SL na proporção 4:1 apresentaram pequenas bolhas na superfície, estas, porém não ultrapassaram toda a espessura dos biofilmes.

Tanto para os biofilmes compostos de PEC e SL quanto para os compostos de HP e SL o aumento da concentração de SL na mistura provocou um aumento na espessura dos biofilmes. Esta passou aproximadamente de 0,100 para 0,125 para biofilmes compostos de HP e SL. Maior aumento na espessura foi observado para biofilmes contendo PEC e SL, onde o aumento foi de aproximadamente 100% (Figura 1).

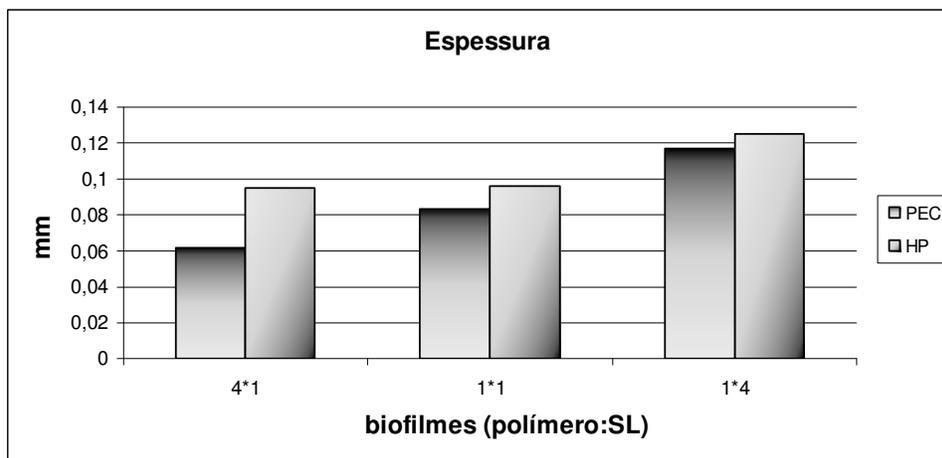


Figura 1 – Espessura dos biofilmes compostos.

A solubilidade em água dos biofilmes diminuiu com a adição de SL nas misturas (Tabela 1). Esta passou de 42,23 para 35,31% para os biofilmes compostos de PEC e SL e de 42,86 para 35,34% para os biofilmes compostos com HP. Os valores de solubilidade em água foram maiores aos encontrados por Fakhouri (2002) em biofilmes simples de gelatina, onde os valores variaram de 14,41 a 24,95% e menores que os encontrados por Tanada-Palmu et al. (2002), em biofilmes compostos de celulose acetato fitalato e glúten de trigo, onde a solubilidade em água foi de 100%.

A permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes foi também influenciada com a adição de SL nas misturas, enquanto que a adição de SL provocou um aumento no valor de permeabilidade de biofilmes compostos de PEC e SL, sua adição provou uma redução significativa em biofilmes compostos de HP e SL (Tabela 1). Como foi dito anteriormente, os filmes compostos de HP e SL na concentração 4:1 apresentaram uma grande quantidade de bolha na superfície, o que pode ter influenciado no valor de permeabilidade ao vapor de água desses filmes. Menores valores de PVA foram observados para biofilmes compostos de PEC e SL na proporção 4:1 (6,19 gmm/m²dkPa) e para biofilmes compostos de HP e SL na proporção 1:4 (5,59 gmm/m²dkPa). Esses valores são

maiores que os encontrados por Briston (1988) e Smith (1986) em filmes de polietileno de alta densidade, onde o valor de PVA foi de 0,02 gmm/m²dkPa.

Tabela 1 – Permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água dos biofilmes compostos

	Filme	Permeabilidade ao vapor de água (gmm/m ² dkPa)**	Solubilidade em água (%)**
PEC/SL	4:1	6,19 ± 0,49 ^c	47,23 ± 3,41 ^a
	1:1	9,86 ± 1,24 ^b	35,43 ± 0,17 ^b
	1:4	9,16 ± 1,59 ^b	35,31 ± 1,04 ^b
HP/SL	4:1	17,23 ± 0,41 ^a	42,86 ± 0,79 ^a
	1:1	12,32 ± 0,24 ^b	36,93 ± 0,57 ^b
	1:4	5,59 ± 0,65 ^c	35,34 ± 1,00 ^b

PEC= pectina; HP= hidroxipropil-metil celulose; SL= soro de leite. **Média e desvio padrão de triplicatas. ^{a-c} Médias com letras iguais não diferem ao nível de 5% (p<0.05).

Filmes elaborados com PEC e SL apresentaram maiores valores de resistência à tração que os elaborados com HP e SL (Figura 2) nas proporções 4:1 e 1:1. Enquanto biofilmes compostos do PEC e SL (4:1) apresentaram valores de resistência a tração de 14,8 Mpa, filmes elaborados com HP e SL na mesma proporção (4:1) apresentaram valores de resistência a tração de 4.83 MPa. Na proporção 1:1 essa diferença foi menos acentuada e na proporção 1:4 esses valores foram semelhantes (5,55 e 5,83 para biofilmes compostos de PEC/ SL e HP /SL, respectivamente). Os valores encontrados foram menores que os encontrados para polietileno de alta densidade, onde a resistência a tração varia de 17,3 a 34,6 Mpa (BRISTON, 1988; SMITH, 1986). Ao contrário da resistência a tração, a alongação dos biofilmes compostos de PEC/SL aumentou quando a proporção de SL foi maior na mistura, a alongação dos biofilmes passou de 3,77 para 9,38%. A adição de SL, no entanto provocou uma diminuição na alongação dos biofilmes compostos de HP e SL, esta passou de 16,82 na proporção 4:1 para 4,62% na proporção 1:4.

A adição de SL nos biofilmes provocou tanto para os biofilmes compostos de PEC/SL quanto para os biofilmes compostos com HP/SL uma diminuição da opacidade (Figura 3). Em geral todos os biofilmes apresentaram um alto valor de opacidade. Maior variação de opacidade foi observada para filmes compostos de HP/SL onde a opacidade passou de 91 para 82%, nos filmes compostos de

PEC/SL, a opacidade passou de 87 para 80%. Esses valores são maiores que os observados para filmes simples de gelatina onde a opacidade foi de 17% (FAKHOURI et al, 2003).

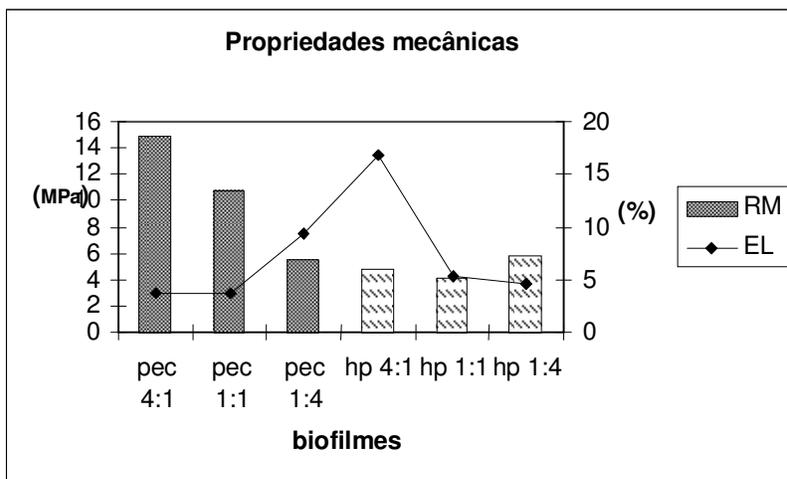


Figura 2 – Propriedades mecânicas dos biofilmes.

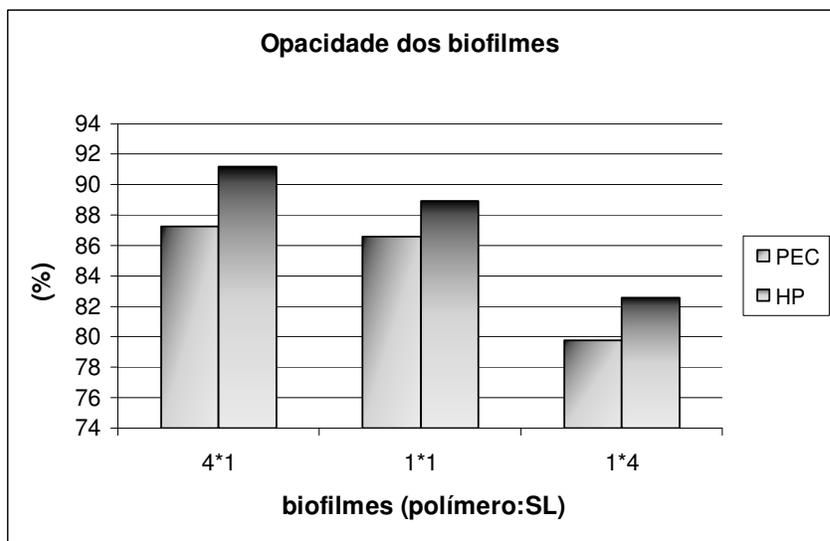


Figura 3 – Opacidade dos biofilmes.

Conclusões

Em geral, os biofilmes compostos com pectina apresentaram maior resistência a tração, sendo mais influenciados pela adição do soro de leite, que causou uma redução nesta propriedade. Por outro lado, esta adição provocou um aumento na alongação destes biofilmes. Os biofilmes elaborados com pectina e com hidroxipropil-metil celulose apresentaram um aumento na espessura e uma diminuição do valor da solubilidade e opacidade em função da adição de proteína de soro de leite. A adição da proteína provocou um aumento na permeabilidade ao vapor de água para os biofilmes

compostos de pectina e uma redução muito acentuada para os biofilmes compostos com hidroxipropil-metil celulose.

Referências Bibliográficas

ASTM. American Society for Testing and Materials (1980). Method E-96: *Standard test methods for water vapor transmission of materials*. In: Annual Book of ASTM Standards. Conshohocken, PA, 1980.

A. Gennadios, T.H. Mchugh, C.L. Weller, J.M. Krochta (1994). *Edible coatings and films based on proteins*. In: Krochta, J. M., Baldwin, E. A., Nisperos-Carriedo, M. (eds). Edible coatings and films to improve food quality. Technomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA.

F. Debeaufort, J.A. Quezada-Gallo, A. Voilley. Edible films and coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. *Critical Reviews in Food Science*, 38: 299-313, 1998.

F. M. Fakhouri; J. A. Batista; C.R.F. Grosso. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis de Gelatina, Triacetina e Ácidos Graxos, *Brazilian Journal of Food Technology*, vol 6, n2, 301-308, jul/dez 2003.

F. M. Fakhouri. Coberturas comestíveis aplicadas na preservação de goiabas in natura (*Psidium guajava* L.), Tese de Mestrado, 2002.

H. Chen. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of Dairy Science*, 78: 2563-2583, 1995.

HUNTERLAB. The color management company. Universal software, version 3.2. Reston, 1997.

I. G. Donhowe, O. Fennema. *Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions and testing methods*. In: Edible coating and films to improve food quality, 1-21. Technomic Pub. Co., Lancaster, PA., 1994.

J. J. Kester, O.R. Fennema. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*, 40: 47-59, 1986.

J. H. Briston,. *Plastic films*, 3ª edição. New York: John Wiley, Inc., 1988.

N. Gontard, S. Guilbert, J. L. Cuq. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 57, 190-199, 1992.

O. B. Smith. Why Extrusion cooking? *Cereal Foods World*, v21, n1, 4-7, 1976.

P. S. Tanada-Palmu; F. M. Fakhouri; C. R. F Grosso. Filmes biodegradáveis: extensão da vida útil de frutas tropicais. *Bioteχνologia: Ciência & Desenvolvimento*, ano 5, n. 26, p. 12-17, maio/junho 2002.

R. Mahmoud, P.A. Savello. Mechanical properties and water vapor transferability through whey protein films. *Journal of Dairy Science*, 75: 942-946, 1992.

S. Guilbert. *Technology and application of edibles films*. In: M. Mathlouthi, Food Packaging and Preservation, Elsevier Applied Science Publishers, N.Y., p 371-394, 1986.

T. H. McHugh; J. M. Krochta,. Permeability properties of edible films. In: KROCHTA, J. M., BALDWIN, E. A., NISPEROS-CARRIEDO, M. (eds). Edible coatings and films to improve food quality. Technomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA, 1994.