

Elaboração e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de *Solanum lycocarpum* St. Hill e Glicerol

Adriana dos Santos Fernandes ¹
Jocielle Conceição de Oliveira Cardoso ²
Jacqueline Nascimento Gomes ³
Diego Palmiro Ramirez Ascheri ⁴

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi a elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de *S. lycocarpum* e glicerol. Os filmes foram submetidos a análises de imagem e microscópica, teste de espessura, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, testes mecânicos e ensaio de biodegradação. Os filmes apresentaram bom aspecto visual e tiveram suas propriedades influenciadas a partir do incremento de glicerol, tornando-se mais flexíveis e menos deformáveis, conforme comprovado pelo módulo de elasticidade, que diminuiu de 706,84 Mpa para 463,60 Mpa com aumento na concentração de glicerol de 5% para 20%. O filme mais espesso (0,123 mm), o mais solúvel (54%) e com maior permeabilidade ao vapor de água ($4,3 \times 10^{-4} \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ KPa}^{-1}$), foi aquele elaborado com 20% de glicerol. O ensaio de biodegradação confirmou a degradação total dos filmes num tempo máximo de 180 dias.

Palavras-Chave: Amido; Filmes Biodegradáveis; Propriedades.

¹ Mestrado em Ciências Moleculares pela Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil. Professora na Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil; e na Secretaria Estadual de Educação, SEE, Brasil. adrianapsf@gmail.com

² Graduação em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, IFG, Brasil. jocielle.c@gmail.com

³ Graduação em andamento em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, IFG, Brasil. jacque.ng@hotmail.com

⁴ Doutorado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil. Professor na Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil. ascheridpr@gmail.com

Vivemos num ambiente onde grande quantidade de plástico, de origem petroquímica é consumida e descartada todos os dias, gerando resíduos, que ocupam um enorme volume em aterros sanitários (Guerra & Cunha 2013; Brasil 2017). Podendo se destacar as embalagens de alimentos, que tem se tornado indispensável para a sociedade, por desempenharem diversas funções importantes tanto para garantia da qualidade do produto, quanto para vendê-lo. Neste contexto, surge a preocupação com o destino final dessas embalagens e com os impactos que elas podem causar no meio ambiente (De Paoli 2008; Mano et al. 2010; Brito et al. 2011; Casarin et al. 2013).

Os plásticos são polímeros, obtidos através de uma reação química denominada polimerização, onde monômeros unem-se, por meio de ligações covalentes, para formarem macromoléculas. Suas características são definidas pelo tamanho da molécula, estrutura química e interações intra e intermoleculares. São sólidos à temperatura ambiente, porém quando submetidos a um aumento de temperatura e pressão podem ser moldados, sendo classificados como termoplástico (Mano et al. 2010; Brito et al. 2011; Casarin et al. 2013; Rahmani et al. 2013).

A dificuldade desses materiais plásticos serem degradados no meio ambiente, se deve ao fato de apresentarem alta massa molar e serem hidrofóbicos, o que dificulta a ação dos microrganismos e de suas enzimas na superfície do polímero. Por esse motivo, os plásticos de origem petroquímica ocasionam graves problemas ambientais, devido ao longo tempo necessário para sua degradação (Mano et al. 2010; Rahmani et al. 2013).

Uma alternativa para minimizar a quantidade de plásticos no meio ambiente seria a incineração, porém a queima inadequada desses materiais pode trazer sérios prejuízos às pessoas e ao meio ambiente, pois alguns tipos de plástico, ao serem queimados, geram gases tóxicos. Como exemplo, pode ser citado o policloreto de vinila (PVC), que ao ser queimado produz ácido clorídrico e dioxinas, que são substâncias altamente tóxicas. O ácido clorídrico acumulado na atmosfera úmida pode cair como chuva ácida e as dioxinas apresentam potencial cancerígeno (De Paoli 2008; Mano et al. 2010; Brito et al. 2011; Casarin et al. 2013).

Desta forma, o uso de materiais plásticos, principalmente embalagens para alimentos, produzidas a partir de materiais biológicos, como matéria-prima, vem crescendo e se aperfeiçoando, destacando-se os filmes biodegradáveis (FB) obtidos de amido (Dai et al. 2015).

O amido é o produto final do processo fotossintético e sua formação ocorre devido a atividade combinatória de algumas enzimas, tanto nas organelas fotossinteticamente ativas, onde o

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

amido é reserva temporária, quanto nos amiloplastos de órgãos de reserva (Geigenberger 2011). Ocorre sob forma de grânulos, que ao microscópio são mais ou menos brilhantes, apresentando forma e dimensões que variam com sua origem botânica (Guerra 2010). A estrutura do grânulo de amido está intimamente ligada ao seu desenvolvimento na célula viva. Nas células vegetais, os grânulos são formados dentro de estruturas especiais denominadas amiloplastos, envolvidos por uma matriz proteica, o estroma (Geigenberger 2011).

Os grânulos de amido são estruturas semicristalinas, compostos de macromoléculas lineares e ramificadas. Essas moléculas formam ligações de hidrogênio, pois estão associadas paralelamente, o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas ou micelares. Quanto à sua estrutura química, o grânulo de amido é formado principalmente por dois polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, cujos teores variam em função da fonte botânica do amido (Schlemmer et al. 2010).

A amilose e a amilopectina são depositadas em camadas sucessivas e se superpõem ao redor de um núcleo chamado hilo. Isto confere ao amido um caráter semicristalino, com regiões mais ordenadas (cristalinas) onde concentra-se a amilopectina, e regiões amorfas, nas quais as cadeias poliméricas estão menos ordenadas, a qual é constituída pela amilose (Bobbio & Bobbio 1995; Guerra 2010).

A amilose é um polissacarídeo composto de unidades de $\alpha(1-4)$ D-glicose unidas em longas cadeias predominantemente lineares, e apresenta a propriedade de absorver até 25 vezes seu peso em água (Bobbio & Bobbio 1995). O peso molecular da amilose é de 105 a 106 u.m.a. (unidades de massa atômica) e com número de resíduos de glicose por molécula estendendo para 500 a 5000 u.m.a. (Beninca et al. 2013). Enquanto a amilopectina é formada por ligações $\alpha(1-4)$ nas porções retilíneas e ligações $\alpha(1-6)$ nas ramificações. De cada 20 a 30 moléculas de glicose ocorre um ponto de ramificação. Essa característica a torna menos susceptível à ação de certas enzimas do que a amilose, o que é um fator importante para explicar a ação de enzimas sobre o amido e sua aplicação em processos industriais. A amilopectina tem peso molecular de 107 a 109 u.m.a., dependendo da fonte botânica (Bobbio & Bobbio 1995).

Segundo Guerra (2010), no amido extraído há também os componentes menores, que podem ser divididos em três categorias: partículas de material, que são fragmentos de material não amiláceo; componentes de superfície, que são materiais associados à superfície de grânulos e que podem ser removidos por procedimentos de extração que não causem rompimento da estrutura granular e, componentes internos, que são materiais localizados dentro da matriz granular e são inacessíveis a extração sem fragmentação do grânulo.

Quando o grânulo de amido é aquecido em excesso de água (>60%), as ligações de hidrogênio presentes nas áreas amorfas são rompidas, permitindo o intumescimento do grânulo, já as ligações fortes, presentes na área micelar, possibilitam que o grânulo permaneça intacto até que estas se rompam em algum ponto. Nessa condição, a expansão dos grânulos torna-se irreversível e a ordem estrutural desaparece, podendo ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda da birrefringência, observada usando-se microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raios X (Garcia et al. 1997; Beninca et al. 2013). Caso os grânulos continuem a se expandir, a amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos, iniciando assim o processo de gelatinização (Denardin & Silva 2009).

Após a gelatinização, as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes (retrogradação). Com isso há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida, podendo o amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis, denominados filmes biodegradáveis (FB) (Bobbio & Bobbio 1995).

Atualmente o amido é usado pelas indústrias de alimentos, de cosméticos, farmacêutica, de papel, têxtil, de petróleo e ainda vem sendo utilizado como material termoplástico na fabricação de embalagens. Segundo Mali et al. (2010), apesar de o amido apresentar características interessantes citadas, os FB confeccionados exclusivamente com amido são pouco flexíveis e quebradiços, desta forma, a introdução de aditivos às matrizes poliméricas é necessária.

Os plastificantes apresentam-se promissores na melhora da qualidade das propriedades dos FB, em geral trata-se uma molécula pequena, de baixa volatilidade e de natureza química similar à do polímero usado na constituição do FB (Da Silva et al. 2012). Os plastificantes mais indicados para serem empregados em filmes de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, que são materiais que interagem com as cadeias de amido através de pontes de hidrogênio (Mali et al. 2010). Com o uso desses aditivos os FB apresentam-se menos quebradiços e, como interferem na associação das cadeias da matriz polimérica, aumentam sua flexibilidade (Da Silva et al. 2012). Assim, a caracterização do material é de suma importância, sendo realizada pela avaliação de propriedades como mecânicas, físicas e de barreira.

Entre as espécies amiláceas utilizadas na elaboração de filmes biodegradáveis merecem destaque milho, batata e mandioca (Mali et al. 2010). No entanto, à competitividade industrial quanto à

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri
utilização desses amidos em diversos setores, como, alimentício e têxtil encarecem seus preços, sugerindo a necessidade de procura por novas fontes.

O amido do fruto de *S. lycocarpum* pode ser obtido a baixo custo e em grandes quantidades (Tabela 01), principalmente em função da abundância do fruto. Estes fatores fazem com que o estudo deste amido seja bastante interessante, sobretudo em relação ao aspecto regional (Silva-Filho et al. 2012). Além disso, trabalhos realizados por Fernandes (2009) e Almeida et al. (2017) avaliaram a possibilidade de uso desse amido na elaboração de FB.

Tabela 01. Teor de amido do fruto de *S. lycocarpum* em diferentes estudos.

REFERÊNCIA	(% DE AMIDO)
Marciano et al. (2001)	94,31
Rocha (2006)	86,12
Rocha et al. (2012)	84,99%

Fonte: Os autores.

Por esse motivo, o presente estudo objetivou avaliar as propriedades dos FB elaborados a partir do amido da fruta de *S. lycocarpum* o que sugeriu futura aplicação em coberturas ou embalagens para alimentos.

MATERIAL E MÉTODOS

O amido de *S. lycocarpum* foi extraído de frutos verdes colhidos no perímetro rural do Município de Anápolis, Goiás. Antes da extração estes foram lavados, descascados, e a polpa foi picada e moída em moinho de facas (Marconi, MA580, Piracicaba, Brasil). O amido, contido na polpa moída, foi extraído por peneiragem sucessiva, usando peneiras de malhas finas e diâmetros entre 0,149 e 0,044 mm. Foi necessária a utilização de metabissulfito de sódio a 5 g L⁻¹, em proporção de 1 kg de massa por 2 L de solução para prevenir o escurecimento do amido, seguido de lavagem com álcool etílico absoluto e secagem em estufa com recirculação de ar forçado (Marconi, MA 030, Piracicaba, Brasil) a 45 °C até peso constante.

Os FB foram elaborados utilizando a técnica de *casting*, segundo Souza et al. (2011), com modificações. As soluções filmogênicas foram preparadas com 2,0 g de amido para 100 mL de água destilada com concentrações de glicerol variando de 5, 10, 15 e 20% em relação à massa de amido. As soluções filmogênicas foram aquecidas em banho-maria com agitação constante até 95 °C para que ocorresse a completa gelatinização do amido. A seguir, 25 g dessa solução foi adicionada em placa Petri de polietileno de 850 mm de diâmetro e conduzidos a secagem a 30 °C em estufa com circulação de ar forçado por 36 h. Os FB foram destacados das placas e acondicionados em saquinhos de celulose até sua posterior utilização.

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

Dos FB foram realizadas análises de imagem e microscópica, determinação da espessura, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, testes mecânicos e ensaio de biodegradação.

Para análise de imagem foi utilizada uma câmera digital Sony Cyber-shot™ (DSC-W630 16.1 mp, China), onde se observaram a aparência e transparência dos FB, por meio de análise visual. As microfotografias foram obtidas em microscópio óptico LEICA (DME, Wetzlar, Alemanha), sob lentes oculares objetivas de 100 X, com auxílio do óleo de imersão tipo A. Para isto, aproximadamente 2 mm² do filme foi recortado e colocado em lâmina histológica umedecida com água destilada e depois coberto com lamínula, onde as imagens foram processadas e analisadas pelo software LAS EZ v. 3.0 (Wetzlar, Alemanha).

A espessura foi realizada em cinco pontos diferentes do filme, utilizando um micrômetro digital (ISOMASTER®, Tesa, Swiss) com precisão de 0,001 mm. A solubilidade em água foi determinada segundo a técnica proposta por Gontard et al. (1994).

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente, de acordo com o método padrão da norma E96-95 descrito na *American Society for Testing and Materials*, com modificações (ASTM 1995). Os filmes cortados em formato circular foram colocados em células de permeação contendo sílica gel previamente seca a 105 °C, gerando um ambiente com 0% de umidade relativa. As células de permeação foram colocadas dentro de um dessecador contendo água destilada a 25 °C, desenvolvendo um ambiente com 100% de umidade relativa. A massa da célula e filme foi monitorada em intervalos de 1 h durante 6 h. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (T_{va}) foi calculada usando-se a Equação 1:

$$T_{va} = \frac{g}{tA} \quad (1)$$

Onde: A é a área de permeação (cm²), g é o ganho de massa (g) e t o tempo total (h). O termo gt^{-1} foi calculado por regressão linear entre os pontos de ganho de massa e tempo, no regime constante.

E, P_{va} foi calculada usando-se a Equação 2:

$$P_{va} = P_{va} \frac{x}{\Delta P} \quad (2)$$

Onde: x é a espessura média dos filmes (mm) e ΔP é a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo sílica gel (0 kPa, a 25 °C) e a água pura (3,17 kPa, a 25 °C).

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

Os testes mecânicos foram realizados baseando-se nos métodos padrões das normas E111 da ASTM (1997), e com modificações. Estes testes foram conduzidos em Máquina Universal de Ensaio (EMIC®, DL 2000, Surrey, Inglaterra) equipada com célula de carga de 50 kg, em sala climatizada à 23 °C e umidade relativa entre 33-45%. Os filmes de dimensão de 1,5 x 3,0 cm foram fixados no aparelho. A distância inicial entre as garras foi de 2,0 cm e a velocidade de tração foi de 1 mm s⁻¹. A tensão na ruptura, calculada através da relação entre a força e a área de seção transversal inicial do filme, e a deformação na ruptura, considerada como deformação linear, foram determinadas diretamente da curva de tensão contra deformação. O módulo de elasticidade foi calculado como sendo a inclinação da região linear na curva de tensão em função da deformação.

Os ensaios de biodegradação foram realizados de acordo com a metodologia proposta pela norma G160-98 da ASTM (1998), com modificações. Os FB foram colocados em béquer entre terra do Cerrado de Anápolis (GO-Brasil). O pH da terra foi monitorado periodicamente e mantido entre 6,5 a 7,5 adicionando-se calcário ou enxofre para alcalinizar ou acidificar, respectivamente. A umidade do solo foi mantida entre 20 a 30% baseada no peso seco da terra. A água perdida durante o experimento devido à evaporação foi compensada com borrifações de água. As amostras enterradas permaneceram em análise por 12 semanas. As amostras degradadas foram cuidadosamente desenterradas, removendo-se o excesso de terra com o auxílio de um pincel, para análise visual através de fotografias.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A *S. lycocarpum* (Figura 01a) é encontrada em vários Estados brasileiros, inclusive Goiás. É uma planta com porte arbustivo, muito ramosa e revestida de densos pelos estrelados, ramos cilíndricos, lenhosos, fistulosos, um pouco tortuosos. O fruto (Figura 01b) é uma baga globosa verde, podendo pesar até 500 g (Gallon et al. 2015). Entre seus nutrientes, Munari et al. (2014), destacam: vitamina C, sacarose, fósforo e ferro, além disso, sua polpa apresenta significativo teor de amido (Figura 01c), que segundo Rocha et al. (2012), é viável de ser extraído e purificado.

Figura 01. *S. lycocarpum* (a) árvore, (b) fruta, (c) amido extraído da fruta.

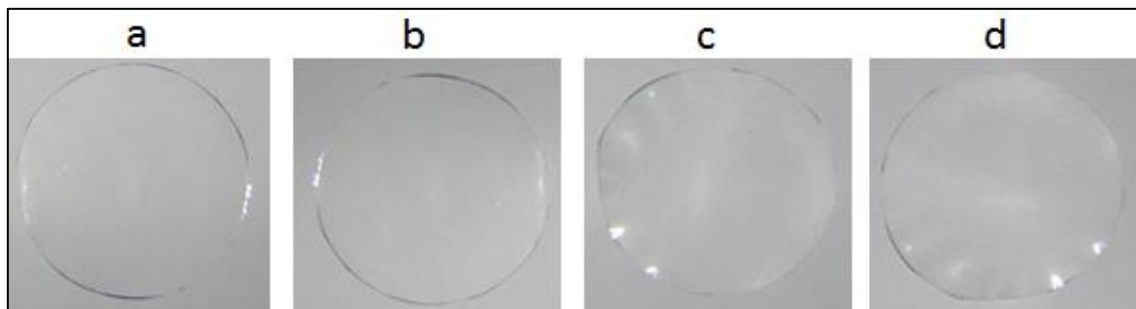


Fonte: Fernandes (2009).

CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os FBs elaborados no presente trabalho apresentaram 12 cm de diâmetro e como pode ser observado na Figura 02, mostraram-se contínuos, com bom aspecto, sem fraturas após a secagem.

Figura 02. Fotografia dos FB de amido de *S. lycocarpum* com diferentes porcentagens de glicerol (a) 5% (b) 10% (c) 15% e (d) 20%.



Fonte: Os autores.

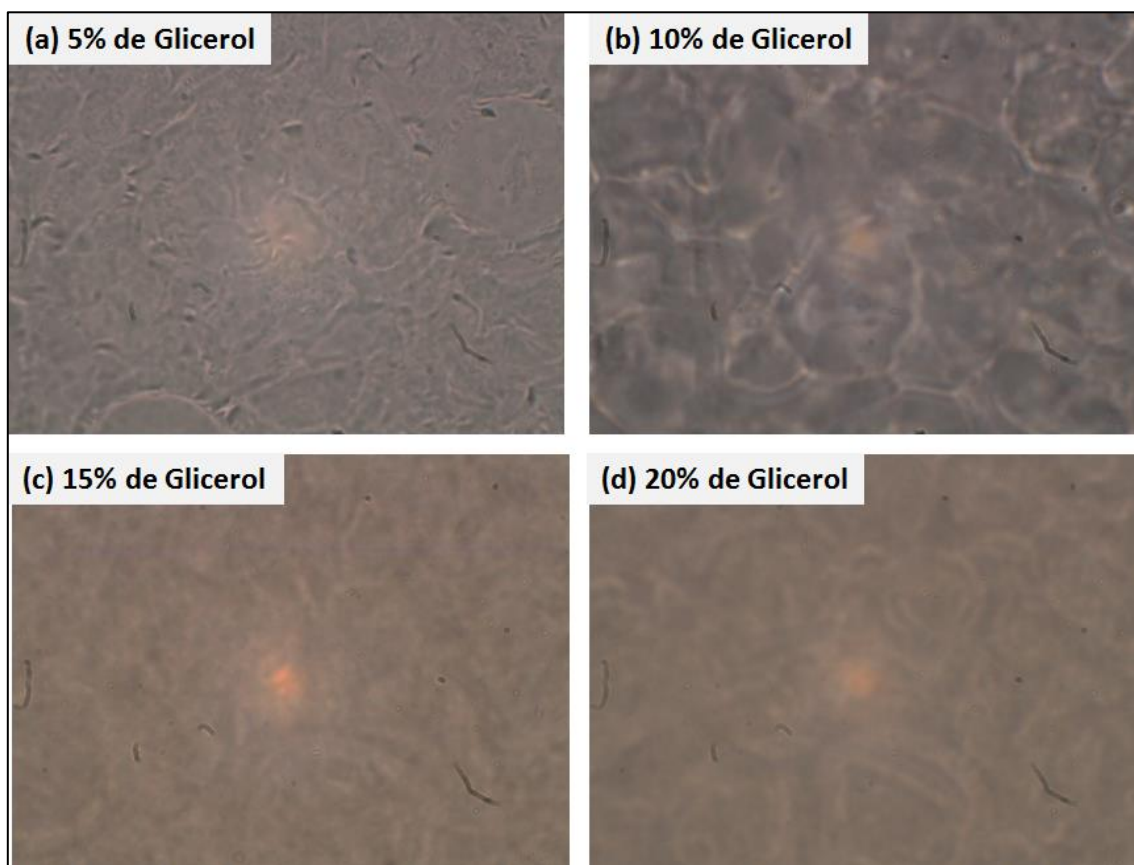
À medida que aumentaram-se a concentração de plastificante, os filmes tornaram mais maleáveis, porém com certa rugosidade, o que não prejudicou o manuseio. Visualmente perceberam-se que a opacidade não foi influenciada para os FB elaborados com até 10% de glicerol. Este fenômeno provavelmente foi ocasionado pelo efeito de diluição provocado pelo glicerol, que é um produto incolor e transparente (Mali et al. 2010). Uma pequena adição de glicerol afetou a sua incorporação na rede de amido, favorecendo a redução das interações intermoleculares e da proximidade das ligações, o que pode ter sido responsável pela redução da opacidade dos filmes (Zavareze et al. 2012). Os FB elaborados com 15% e 20% de glicerol apresentaram-se mais opacos como pôde ser observado pela coloração mais esbranquiçada (Figura 02). Beninca et al. (2013), ressaltaram que, durante o processo de gelatinização do amido, pode ocorrer mudança na coloração da solução, devido à perda da estrutura e cristalinidade dos grânulos de amido, tornando-se a solução, um gel com certa opacidade. Por esse motivo, no presente estudo, os filmes tornaram-se mais opacos. A opacidade é desejada para produtos, que a luz seja fator de deterioração, pois em filme opaco não ocorre transmissão de luz (Zavareze et al. 2012).

Quanto à homogeneidade, nenhum filme apresentou partículas insolúveis visíveis a olho nu, assim como os FB de grãos de quinoa (Farro 2008). Já os estudos realizados por Almeida et al. (2013), ao estudar blendas de celulose bacteriana com fécula de batata, verificaram a presença de partículas insolúveis, que provavelmente foi ocasionada pela presença de celulose bacteriana. Tal fato é bastante indesejável em materiais poliméricos, pois a presença de partículas insolúveis pode afetar as propriedades mecânicas do material.

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

A Figura 03 mostra as fotomicrografias dos FB e revela que os mesmos apresentam superfície rugosa com partículas resultantes da dissolução parcial de grânulos de amido e que lembram os grânulos originais, recebendo a denominação de imagem ou fantasma (Alves 2009). Além disso, o FB elaborado com 5% de glicerol teve ligeiros espaços vazios entre a matriz formada, devido ao processo de elaboração dos FB, como, mistura da suspensão a alta rotação, favorecendo a formação de microbolhas de ar.

Figura 03. Microfotografia dos FBs elaborados com diferentes concentrações de glicerol.



Fonte: Os autores.

A Tabela 02 mostra a espessura média dos FB elaborados em função da concentração de glicerol.

A espessura é definida como a distância perpendicular entre duas superfícies principais do material (Mali et al. 2010) e é um parâmetro que influencia as propriedades dos filmes, sendo necessária para definir a homogeneidade do material e permitir comparação entre as propriedades dos mesmos, tornando importante sua determinação (Dai et al. 2015).

De acordo com a Tabela 02, a espessura dos FB varia com o incremento de glicerol, o que era esperado, pois, Farias et al. (2012), em filmes a base de amido de mandioca, polpa de acerola e glicerol

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

observaram maior influência do plastificante sobre a variação da espessura, acreditando que o plastificante penetra na estrutura do amido formando uma rede mais forte e espessa (Machado et al. 2014). No presente estudo, o FB elaborado com 5% de glicerol foi o menos espesso (0,090 mm) e o FB elaborado com 20% de glicerol, o mais espesso, com 0,123 mm. Fonseca et al. (2016), também estudaram o efeito da adição de glicerol e sorbitol na espessura de FB elaborados com amido de arroz, aveia e milho e também constataram o aumento da espessura com elevação da concentração dos plastificantes. Esses autores atribuíram tais resultados ao maior teor de sólidos secos nos filmes que continham maior concentração de plastificante.

Tabela 02. Espessura dos FB em função da concentração de glicerol.

GLICEROL (%)	ESPESSURA (mm)*
5	0,090 ^a ± 0,002
10	0,105 ^b ± 0,005
15	0,120 ^c ± 0,001
20	0,123 ^d ± 0,001

Fonte: Os autores.

*Médias obtidas de três repetições. Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de 5% pelo Teste de Tukey.

A solubilidade em água média dos FB produzidos no presente trabalho pode ser observada na Tabela 03, onde verificou-se uma menor solubilidade (12,6%), para o FB de menor espessura e uma maior solubilidade (54%), para o FB de maior espessura.

Tabela 03. Solubilidade em água dos FB em função do teor de glicerol.

GLICEROL (%)	SOLUBILIDADE (%)
5	12,6 ^a ± 0,04
10	28,0 ^b ± 0,09
15	41,9 ^c ± 0,14
20	54,0 ^d ± 0,21

Fonte: Os autores.

*Médias obtidas de três repetições. Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de 5% pelo Teste de Tukey.

De acordo com Mali et al. (2010), essa propriedade direciona a aplicação do filme fino como embalagem de produtos alimentícios, onde potenciais aplicações requerem insolubilidade em água para garantir integridade do produto. Porém, em alguns casos, a sua total solubilização em água pode ser benéfica, como nos produtos semiprontos destinados ao preparo sob cozimento. Quando o alimento, entretanto, é líquido ou então exsuda uma solução aquosa, os filmes finos de elevada solubilidade não são indicados. Segundo Dai et al. (2015) alta solubilidade encontrada para alguns tipos de filmes pode ser uma alternativa para a aplicação dos mesmos na cobertura de sementes agrícolas que necessitem de rápida germinação no campo ou como carreadores de aditivos necessários ao crescimento das mesmas.

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

Com relação à permeabilidade ao vapor de água (PVa) para os FB percebe-se um aumento para este parâmetro com a adição de glicerol. A redução da permeabilidade ao vapor de água com a redução do glicerol é um resultado que vem sendo relatado na literatura, pois é comum em filmes ocorrer o aumento da PVa com o aumento da concentração de plastificante higroscópico, possivelmente devido a incorporação de plastificante a rede de amido tornando-a menos densa e, conseqüentemente, mais permeável, facilitando assim a migração de moléculas de vapor de água (Fonseca et al. 2015).

Conforme Tabela 04, pelo teste de Tukey verificaram-se que o FB que apresentou menor PVa foi aquele elaborado com 5% de glicerol ($1,9 \times 10^{-4} \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ KPa}^{-1}$), e os FB elaborados com 10 e 15% de glicerol não apresentaram diferenças significativas, ao nível de 5% de significância, porém o FB elaborado com 20% de glicerol apresentou maior permeabilidade ao vapor de água ($4,3 \times 10^{-4} \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ KPa}^{-1}$).

Tabela 04. PVa dos FB em função do teor de glicerol.

GLICEROL (%)	PVa ($\text{g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ KPa}^{-1}$) $\times 10^{-4}$
5	$1,9^a \pm 0,04$
10	$2,7^b \pm 0,09$
15	$2,8^b \pm 0,14$
20	$4,3^c \pm 0,21$

Fonte: Os autores.

*Médias obtidas de três repetições. Médias com letras iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de 5% pelo Teste de Tukey.

Barbosa et al. (2011) ressaltam que o conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para eventuais aplicações dos filmes em embalagens, porém não é uma propriedade restritiva. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo.

Sobre as propriedades mecânicas dos FB, Mali et al. (2010), afirmam que esses materiais devem ser resistentes à ruptura e à abrasão, para proteger e reforçar a estrutura dos alimentos e, ainda, devem ser flexíveis, para adaptar-se a possíveis deformações sem se romper. No presente estudo observaram-se que, à medida que houve um incremento na concentração de glicerol, os filmes tornaram-se mais flexíveis, e menos deformáveis. Conforme resultados da Tabela 05, para propriedades mecânicas, constataram-se que a tensão na ruptura dos FB variou de $25,33 (\pm 0,05)$ MPa a $2,57 (\pm 0,01)$ MPa e que os FB elaborados com 20% de glicerol requerem maior força (40,01 MPa) para romper o corpo de prova, embora estatisticamente os FB elaborados com 15 e 20% de glicerol não apresentem diferenças significativas, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, para a deformação na

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

ruptura. Este fato confirma que o aumento na concentração de glicerol, favorece uma diminuição da deformação dos FB, atestando a flexibilidade.

Tabela 05. Propriedades mecânicas em função da concentração de glicerol dos FB elaborados com amido de *S. lycocarpum*.

PROPRIEDADE	GLICEROL (%)			
	5	10	15	20
Tensão na ruptura (Mpa)	25,33 ^d ± 0,05	19,70 ^c ± 0,11	3,52 ^b ± 0,09	2,57 ^a ± 0,01
Deformação na ruptura (mm)	2,26 ^b ± 0,14	1,75 ^b ± 0,04	1,36 ^a ± 0,01	1,02 ^a ± 0,03
Força na perfuração (N)	7,15 ^a ± 0,12	8,96 ^b ± 0,22	30,34 ^c ± 0,05	40,01 ^d ± 0,03
Modulo de Young (Mpa)	706,84 ^d ± 0,12	643,14 ^c ± 0,09	556,06 ^b ± 0,15	463,60 ^a ± 0,01

Fonte: Os autores.

*Médias obtidas de três repetições. Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem ao nível de 5% pelo Teste de Tukey.

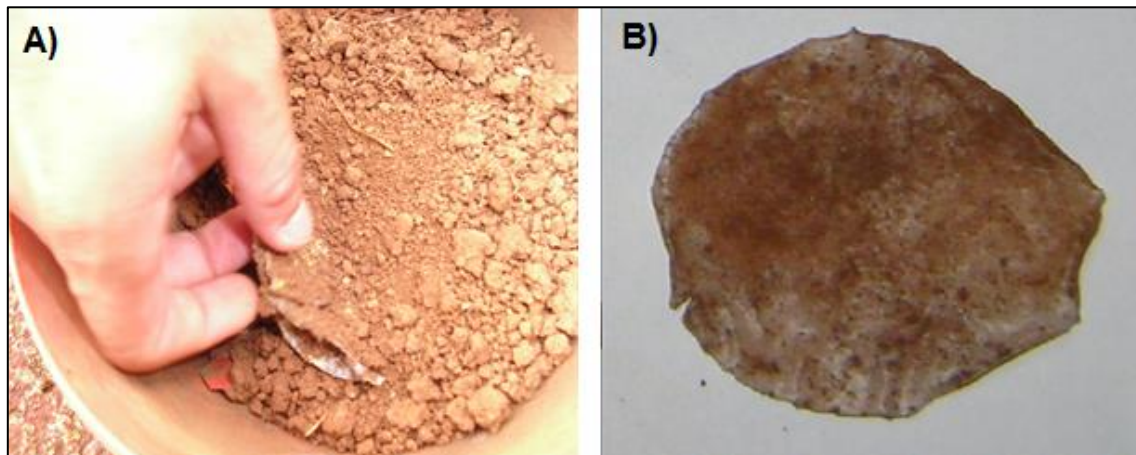
Este fenômeno provavelmente se deve à capacidade do glicerol em reduzir as interações entre cadeias poliméricas, diminuindo assim a resistência do filme e aumentando a flexibilidade (Shen et al. 2010). Este fato pode ser comprovado observando os valores para módulo de Young ou de elasticidade dos FB de amido de *S. lycocarpum*, que diminuiu de 706,84 Mpa para 463,60 Mpa com aumento na concentração de glicerol de 5% para 20% (Tabela 05). Resultados semelhantes também foram relatados por Dantas et al. (2015), para FB de amido de mandioca e glicerol. Já Ziani et al. (2008), que elaboraram filmes de quitosana sem glicerol, verificaram que estes apresentaram menor deformação na tração, e, portanto, mais resistentes. Desta forma, verificaram-se que os FB de amido da fruta de *S. lycocarpum* tornaram-se mais flexíveis com a adição de glicerol, sugerindo sua utilização como embalagem para alimentos, ou até como cobertura para sementes agrícolas, que necessitem de proteção (Fonseca et al. 2015; Mali et al. 2010).

Os FB também foram analisados quanto à sua capacidade de degradação no solo seco. Logo na primeira semana observaram-se mudança na aparência dos FB que se apresentaram mais enrugados e frágeis (Figura 04). Schlemmer et al. (2010), estudando blendas elaboradas com poliestireno e amido de mandioca e glicerol verificou que a degradação de suas amostras era influenciada tanto pelo teor de amido quanto glicerol. No presente estudo, também observaram-se que os FB elaborados com 20% de glicerol começaram a se deteriorar mais rapidamente, entretanto todos os FB degradaram-se totalmente num tempo máximo de 180 dias, período bem inferior quando comparado com polímeros convencionais, que pode demorar centena de anos (Mano 1991).

Os polímeros sintéticos, de uma forma geral derivados do petróleo, não são biodegradáveis, por apresentarem ligações covalentes entre carbonos (C – C), de alta energia e também devido ao tamanho extenso da cadeia molecular, o que impede os microrganismos de atuarem ou os torna

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri incapazes de proceder à metabolização, por isso, esses materiais se acumulam no meio ambiente causando impactos ambientais. Desta forma, os FB elaborados a partir de amido, como os que foram elaborados neste estudo, apresentam vantagem ambiental, pois são facilmente degradados por microrganismos (Mano 1991).

Figura 04. FB de amido de *S. lycocarpum* (a) enterrado em solo seco; (b) após a primeira semana de biodegradação.



Fonte: Os autores.

Mali et al. (2010), ressaltam que alguns filmes de amido de milho já estão sendo comercializados na Europa, como embalagens para produtos de confeitarias e ainda para fins não alimentícios como saco de lixo. Sendo assim, sugerem-se novas pesquisas, quanto a aplicação dos FB da fruta de *S. lycocarpum* em embalagens para alimentos, a fim de verificar sua potencialidade na conservação dos alimentos; ou ainda como cobertura para sementes agrícolas.

CONCLUSÕES

O elevado uso de materiais plásticos, é um problema sério causado pela sociedade moderna, e o descarte inadequado desses materiais pode causar muitos prejuízos ao meio ambiente, por isso, os FB elaborados de fontes renováveis, como amido da fruta de *S. lycocarpum*, apresentam-se promissores, por darem origem um material que pode ser degradado microbiologicamente, em curto prazo, quando comparado aos plásticos convencionais.

Os FB elaborados com amido da fruta de *S. lycocarpum* tiveram suas propriedades, espessura, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, elasticidade, tração e tensão influenciadas pela concentração de glicerol, sendo o filme mais espesso (0,123 mm), o mais solúvel (54%), com maior permeabilidade ao vapor de água ($4,3 \times 10^{-4} \text{ g mm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ KPa}^{-1}$) e mais flexível, adaptando a possíveis deformações, foi aquele elaborado com 20% de glicerol.

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

Filmes com alta solubilidade podem ser uma alternativa para a aplicação dos mesmos na cobertura de sementes agrícolas que necessitem de rápida germinação. E filmes com alta permeabilidade ao vapor de água e flexíveis podem ser utilizados como embalagens de vegetais frescos. Esses resultados mostram a potencialidade de utilização dos FB elaborados com amido da fruta de *S. lycocarpum* e glicerol, principalmente pelo seu caráter biodegradável comprovado pelo ensaio de biodegradação, onde os FB se decomposeram totalmente num período de 180 dias.

Desta forma, sugerem-se continuidade nos estudos de avaliação da utilização dos FB elaborados com amido da fruta de *S. lycocarpum* e glicerol como cobertura para sementes agrícolas e/ou embalagens para alimentos.

REFERÊNCIAS

- Almeida DM, Woiciechowski AL, Wosiacki G, Prestes RA, Pinheiro LA 2013. Propriedades físicas, químicas e de barreira em filme formados por blenda de celulose bacteriana e fécula de batata. *Polímeros*, 23(4):538-546.
- Almeida RR, Caetano LR, Almeida VFR, Alves SMF, Ascheri DPR 2017. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base do amido de milho, fruta-de-lobo e glicerol. In *Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG*, Anápolis. Anais. Universidade Estadual de Goiás, Anápolis.
- Alves JS 2009. *Elaboração e caracterização de filmes finos de amido de milho e parafina*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 120pp
- ASTM (*American Society for Testing and Materials*) 1995. E96-95 - Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia.
- ASTM (*American Society for Testing and Materials*) 1997. E111 - Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus. *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia.
- ASTM (*American Society for Testing and Materials*) 1998. G160-98 - Standard practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial. *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia.
- Barbosa HR, Ascheri DPR, Ascheri JLR, Carvalho CWP 2011. Permeabilidade, estabilidade e funcionalidade de filmes biodegradáveis de amido de caroço de jaca (*Artocarpus heterophyllus*). *Revista Agrotecnologia*, 2(1):73-88.
- Beninca C, Colman TAD, Lacerda LG, Carvalho-Filho MAS, Bannach G, Schnitzler E 2013. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. *Thermochimica Acta*, 552(20):65-69.
- Bobbio PA, Bobbio FO 1995. *Química do processamento de alimentos*. Varela, São Paulo, 151 pp.
- Brasil 2017. *Ministério do meio ambiente*. Portal Eletrônico. Brasília. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/>.

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

Brito GF, Agrawal P, Araújo EM, Mélo TJA 2011. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6(2):127–139.

Casarin SA, Souza-Júnior OF, Agnelli JAM 2013. Avaliação da biodegradação de sacolas plásticas. *Revista Sodebras*, 8(87):26-29.

Da Silva JBA, Pereira FV, Druzian JI 2012. Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Food Science*, 77(6):14-19.

Dai L, Qiu C, Xiong L, Sun Q 2015. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. *Food chemistry*, 174(1): 82–8.

Dantas EA, Costa SS, Cruz LS, Bramont WB, Costa AS, Padilha FF, Druzian JI, Machado BAS 2015. Caracterização e avaliação das propriedades antioxidantes de filmes biodegradáveis incorporados com polpas de frutas tropicais. *Ciência Rural*, 45(1):142–148.

De Paoli MA 2008. *Degradação e estabilização de polímeros*. 2 versão on-line. Chemkeys.

Denardin CC, Silva LP 2009. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, 39(3):945-954

Farias MG, Fakhouri FM, Carvalho CWP, Ascheri JL 2012. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). *Química Nova*, 35(3):546-552.

Farro PCA 2008. *Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa (Chenopodium quinoa willdenow) da variedade "real"*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 303pp.

Fernandes AS 2009. *Extração e caracterização do amido de fruta-do-lobo (Solanum lycocarpum St. Hill) e elaboração de filmes biodegradáveis*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 93pp.

Fonseca LM, Henkes AK, Viana LAN, Galio AF, Moura CM 2016. Avaliação de filmes biodegradáveis de amido de arroz, aveia e milho com diferentes plastificantes In *XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Fortaleza. Anais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

Fonseca LM, Henkes AK, Viana LAN, Moura CM, Galio AF 2015. Produção e caracterização mecânica e de barreira de filmes biodegradáveis de amido de batata-doce. In *VII Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão*, Rio Grande do Sul. Anais. Universidade Federal do Pampa, Rio Grande do Sul.

Gallon ME, Barros BSP, Silva MA, Dias SHM, Alves-da-Silva G 2015. Determination of the anatomics, physical-chemicals and phytochemicals parameters of the *Solanum lycocarpum* A.St.-Hill leaves. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, 17(4):937-944.

Garcia V, Colonna P, Bouchet B, Gallant DJ 1997. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. *Starch/Starke, Weinheim*, 49(5):171-179.

Geigenberger P 2011. Regulation of starch biosynthesis in response to a fluctuating environment. *Plant Physiology*, 155(4):1566-1577.

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

Gontard N, Duchez C, Cuq JL, Guilbert S 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Int. Journal of Food Science and Technology*, 29(1):39-50.

Guerra AJT, Cunha SB 2013. *Impactos ambientais urbanos no Brasil*. Bertrand Brasil, Rio de Janeiro, 418pp.

Guerra PM 2010. *Modificação Química de Amido de mandioca e Blendagem com Poliéster Biodegradável*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 86pp.

Machado BAS, Reis JHO, Silva JB, Cruz LS, Nunes IL, Pereira FV, Druzian JI 2014. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. *Química Nova*, 37(8):1275-1282.

Mali S, Grossmann MVE, Yamashita F 2010. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*, 31(1):137-156.

Mano EB 1991. *Polímeros como Materiais de Engenharia*. Edgard Blucher, São Paulo, 193pp.

Mano EB, Pacheco ÉBAV, Bonelli CMC 2010. *Meio ambiente, poluição e reciclagem*. Blucher, São Paulo, 200pp.

Marciano SC, Maia FJ, Resende BJ, Brunoro MN. 2001. Uso do amido dos frutos da lobeira (*Solanum lycocarpum* St. Hill) por indivíduos diabéticos. *Revista Brasileira de Nutrição Clínica*, 16(1):34-37.

Munari CC, de Oliveira PF, Campos JC, Martins SP, Da Costa JC, Bastos JK, Tavares DC 2014. Antiproliferative activity of *Solanum lycocarpum* alkaloidic extract and their constituents, solamargine and solasonine, in tumor cell lines. *Journal of Natural Medicines*, 68(1):236-241.

Rahmani E, Dehestani M, Beygi MHA, Allahyari H, Nikbin IM 2013. On the mechanical properties of concrete containing waste PET particles. *Construction & Building Materials*, 47(1):1302-1308.

Rocha DA 2006. *Caracterização físico-química e química do polvilho da fruta-de-lobo (Solanum lycocarpum St. Hill)*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 51pp.

Rocha TS, Felizardo SG, Jane J, Franco CML 2012. Effects of annealing on semicrystalline structure of normal and waxy corn starches. *Food Hydrocolloids*, 29(1):93-99.

Schlemmer D, Sales MJA, Resck IS 2010. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 20(1):6-13.

Shen XL, Wu JM, Chen Y, Zhao G 2010. Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocolloids*, 24(1):285-290.

Silva-Filho RR, Torralbo DF, Di-Medeiros MCB, Batista KA, Fernandes KF 2012. Immobilization of lipase in pectin extracted from lobeira fruit (*Solanum lycocarpum* St. Hill). *Biochemistry and Biotechnology Reports*, 1(1):9-14.

Souza CO, Silva LT, Silva JR, Lopez JA, Veiga-Santos P, Druzian JI 2011. Mango and acerola pulps as antioxidant additives in cassava starch bio-based film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(6): 2248-2254.

Adriana S. Fernandes; Jocielle Conceição O. Cardoso; Jacqueline N. Gomes; Diego P. R. Ascheri

Zavareze ER, Halal SLM, Telles CA, Prentice CH 2012. Filmes biodegradáveis à base de proteínas miofibrilares de pescado. *Brazilian Journal of Food Technology*, 15(1):53-57.

Ziani K, Oses J, Coma V, Mate JI 2008. Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. *Lwt - Food Science and Technology*, 41(10):2159-2165.

Elaboration and Characterization of Biodegradable Films of Starch *Solanum lycocarpum* St. Hill and Glycerol

ABSTRACT

The objective of the present study was the elaboration and characterization of biodegradable films of starch of the *S. lycocarpum* and glycerol. The films were submitted to image analysis and microscopic test of thickness, solubility, water vapor permeability, mechanical tests and biodegradation test. The films had good visual appearance and had their properties influenced by the increase of glycerol, becoming more flexible and less deformable, as evidenced by the modulus of elasticity, which decreased from 706.84 Mpa to 463.60 Mpa with increase in concentration of glycerol from 5% to 20%. The thickest film (0.123 mm), the most soluble (54%) and the highest permeability to water vapor ($4.3 \times 10^{-4} \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ KPa}^{-1}$) was the one made with 20% Glycerol. The biodegradation assay confirmed the total degradation of the films in a maximum time of 180 days.

Keywords: Starch; Biodegradable Films; Properties.

Submissão: 18/07/2017

Aceite: 19/12/2018