

11º ENTEC – Encontro de Tecnologia: 16 de outubro a 30 de novembro de 2017

PRODUÇÃO DE BIOPLÁSTICO COM ANTOCIANINA DO REPOLHO ROXO REFORÇADO COM NANOCELULOSE EXTRAÍDA DA FIBRA DA BANANA

TOLEDO, Ana Luiza Oliveira de¹; OLIVEIRA, Gabriella Nara Rodrigues²; SILVA, Luana Torres Garcia³; SANTOS, Nathália Reis⁴; OLIVEIRA, Thaís Teixeira de⁵; SILVEIRA, Valéria da Silva da⁶.

1, 2, 3, 4, 5, 6 Universidade de Uberaba

nathrs01@gmail.com

Resumo

Objetivou-se a criação de filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca reforçados com nanocelulose, utilizando a antocianina do repolho roxo com função de indicador de pH. As proporções de nanocelulose e glicerol foram avaliadas minuciosamente, visto que, estas foram as responsáveis por atribuir as características de resistência e alongação ao bioplástico, onde o melhor resultado obtido enquadrou-se nas proporções de 0,1g de nanocelulose para 0,75g de glicerol. A proporção de 6g de extrato de antocianina também se mostrou adequada. Em contato direto com uma solução básica, notou-se uma mudança instantânea da coloração para um tom azulado. No teste com o alimento, a temperatura ambiente, o peixe foi escolhido devido à alta perecibilidade e a faixa de pH que estes alcançam durante o processo de degradação. A mudança de coloração foi observada nas primeiras 24h. Já nos recipientes sob refrigeração, a coloração dos bioplásticos permaneceu intacta durante os dias observados. Estes resultados demonstram a viabilidade de aplicação do bioplástico desenvolvido.

Abstract

The objective was the creation of biodegradable films based on cassava starch reinforced with nanocellulose, using the anthocyanin of the purple cabbage with function of pH indicator. The proportions of

nanocellulose and glycerol were thoroughly evaluated, since these were responsible for assigning the resistance and elongation characteristics to the bioplastic, where the best result obtained was in the proportions of 0.1g of nanocellulose to 0.75g of glycerol. The proportion of 6 g of anthocyanin extract was also adequate. In direct contact with a basic solution, an instant change from color to bluish tint was noticed. In the test with the food at room temperature, the fish was chosen because of the high perishability and the pH range that they reach during the degradation process. The color change was observed in the first 24 hours. In the containers under refrigeration, the staining of the bioplastics remained intact during the observed days. These results demonstrate the feasibility of application of the developed bioplastic.

Palavras-chave: filmes biodegradáveis. pH. Alongação. Resistência.

1 Introdução

A busca pela diminuição da poluição ambiental intensifica cada vez mais os estudos e criação de embalagens biodegradáveis alternativas (ARENAS, 2012).

Uma das vantagens da utilização de embalagens biodegradáveis é sua alta biodegradabilidade ligada a ação fertilizante da biomassa resultante no processo. Além disso, destacam-se: o processo de fabricação que envolve substâncias atóxicas

11º ENTEC – Encontro de Tecnologia: 16 de outubro a 30 de novembro de 2017

e a utilização de matérias primas provenientes de fontes renováveis e acessíveis (ARENAS, 2012).

A fécula de mandioca, por exemplo, é um tipo de amido que pode ser utilizado como base para a produção de polímeros. É facilmente extraída e resulta em um produto de cor branca sem necessidade da utilização de agentes de clareamento (ARENAS, 2012).

Entretanto, para aumentar a resistência e se tornarem menos quebradiços, é interessante que se faça a incorporação de aditivos as matrizes poliméricas (ARENAS, 2012).

Neste trabalho será utilizada a nanocelulose extraída do pseudocaule da bananeira. Esta é considerada uma fibra natural, constituída basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, polímeros naturais responsáveis pelo reforço das matrizes. Apresenta diversas vantagens por possuir baixo custo, grande disponibilidade, biodegradabilidade, boas propriedades mecânicas e caráter renovável (COSTA, 2013).

Para obter-se a nanocelulose são realizadas algumas etapas para promover o rompimento das cadeias e remover os outros componentes presentes nas fibras, dentre elas: mercerização, branqueamento e hidrólise ácida (COSTA, 2013).

Destaca-se atualmente as chamadas embalagens inteligentes, aquelas que além de proteger o alimento, respondem em tempo real às suas mudanças, dando informações aos consumidores sobre a qualidade do produto embalado. É, sobretudo, uma boa alternativa de avaliação da frescura de carnes e frutos do mar (ARENAS, 2012).

Isto ocorre através da incorporação de indicadores ou sensores que produzem um sinal como resposta a qualquer alteração das condições iniciais da embalagem (ARENAS, 2012). Dentre eles, as

antocianinas, que funcionam como indicadores de pH.

O termo antocianina é de origem grega (*anthos*, uma flor, e *kyanos*, azul escuro). Segundo Degáspari et al. (2004), seu espectro varia do vermelho ao azul ou tons de púrpura, dando coloração à muitas frutas, flores e folhas devido aos pigmentos presentes nos vacúolos celulares. São pigmentos hidrossolúveis devido à presença de grupos funcionais substituintes que podem ligar-se aos seus anéis aromáticos, como por exemplo as hidroxilas, carboxilas e metoxilas (HARBORNE, 1988).

De acordo com Cabrita, Fossen e Andersen (2000 apud Mallmann, 2011), as antocianinas influenciam diretamente no pH pela expressão da cor apresentada após o contato com o meio, devido a substituição dos grupos hidroxilas e metoxilas na molécula. Segundo Mallmann (2011), sua intensidade muda na faixa de pH entre 1 e 12, em que apresentam coloração azulada e menor estabilidade a partir do pH 7 e, coloração avermelhada e alta estabilidade quando em soluções aquosas acidificadas.

O estudo das condições para obtenção das antocianinas é, portanto, indispensável, pois, além do pH, fatores como temperatura, presença de oxigênio e luz, podem alterar a estrutura e a concentração dos pigmentos, afetando diretamente a estabilidade e a coloração. Logo, as condições ácidas, temperatura igual ou inferior a ambiente (25°C) e ausência de oxigênio promovem maior estabilidade de cor das antocianinas (HARBORNE, 1988).

Uma curiosidade a ser destacada é que são encontradas em maior quantidade nas angiospermas, como a berinjela e o repolho roxo. O repolho é uma hortaliça folhosa, com grande versatilidade, não somente pelo seu valor nutritivo. Além disso, é rico de corante natural (FILGUEIRA, 2008). Existe pelo menos 36

11º ENTEC – Encontro de Tecnologia: 16 de outubro a 30 de novembro de 2017

variações de antocianinas no repolho roxo, sendo uma hortaliça mais viável para a extração.

Desse modo, objetiva-se a criação de filmes biodegradáveis a base de amido com antocianina do repolho roxo para acondicionar alimentos pois, a mudança de cor demonstraria a deterioração, visto que, o pigmento faz a embalagem mudar de coloração a medida que o pH do alimento se altera.

2 *Materiais e Métodos*

2.1 *Extração da antocianina*

Os vegetais foram adquiridos no hortifrúti Ideal na cidade de Uberaba (MG) e selecionados visualmente, sem a presença de imperfeições aparentes (MALLMANN, 2011). As folhas do repolho foram separadas, cortadas em pedaços menores e lavadas em água corrente, visando a retirada de impurezas. Após esse processo, estas foram imersas em água natural e levadas ao fogo durante 10 minutos para obtenção do extrato. Em seguida, este foi filtrado, reservado em um recipiente escuro e acondicionado em local fresco, a baixas temperaturas, para evitar a degradação da antocianina (BERNADINO, 2016).

2.2 *Extração da Nanocelulose*

O pseudocaule da bananeira foi adquirido em uma fazenda localizada entre Uberaba e Uberlândia. A fibra foi separada do restante do material, manualmente, sendo seca ao sol por cerca de 3 dias. Posteriormente, a amostra foi moída e peneirada, utilizando-se apenas o material retido na peneira de 35 mesh.

Após esse processo, as fibras passaram por tratamento de mercerização e branqueamento, com solução NaOH 5% (m/v), NaOH 4% (m/m) e H₂O₂ 24% (v/v).

Em seguida, deu-se início ao processo de extração da nanocelulose. A extração foi realizada por hidrólise ácida com ácido sulfúrico concentrado, 60% (m/m), sendo interrompida com água destilada gelada na proporção de 1:5. O extrato foi homogeneizado e centrifugado, separando-se, em seguida, o líquido do produto de fundo. Este processo foi realizado em triplicata, afim de obter-se a maior quantidade de extrato possível.

Todas as reações acima foram ajustadas na proporção de 100mL de solução para cada 5g de fibra (PEREIRA, 2010).

2.3 *Produção do bioplástico*

A formulação do bioplástico foi feita através de amido de mandioca, glicerol e um nanocomposto de alta resistência extraído das fibras do pseudocaule da bananeira, dissolvidos em água destilada e etanol, incorporados com extrato de antocianina de repolho roxo, previamente extraído.

A elaboração dos filmes foi feita a partir do método de casting, o qual consiste em colocar o material sob uma superfície plana lisa, e deixá-lo solidificar-se.

Testaram-se diferentes proporções de nanocelulose (1g; 0,5g; 0,1g; 0,05g) e glicerol (1,5g; 1,125g; 0,75g), incorporando-as a 5g de fécula de mandioca e água destilada até obter 100g de solução filmogênica. Em seguida, cada solução foi homogeneizada com agitação manual e aquecida à temperatura de 50°C por 45s até atingir a gelatinização do amido.

Após o resfriamento natural das soluções, cerca de 3 a 6g do extrato de antocianina de repolho roxo foi incorporado às soluções filmogênicas, e visando diminuir a viscosidade da solução para um melhor resultado no processo de casting, foi adicionado 14,25 g de etanol anidro e

11º ENTEC – Encontro de Tecnologia: 16 de outubro a 30 de novembro de 2017

mediu-se o pH de cada solução obtida. Em seguida, estas foram filtradas utilizando uma peneira. Posteriormente, toda a solução foi disposta em placas de petri e colocada para secar em uma estufa com temperatura aproximadamente de 70°C por 16-20 h.

Antes de realizar as análises o bioplástico foi condicionado em local livre da presença de umidade (ARENAS, 2012).

2.4 Avaliação da atividade indicadora de pH do bioplástico

Para avaliar a funcionalidade do bioplástico frente as mudanças do pH dos alimentos, selecionaram-se duas espécies de peixe para realização dos testes: tucunaré e file de pescada branca. Os peixes foram adquiridos no Mercado Municipal de Uberaba.

Pequenas porções foram colocadas em diferentes recipientes de vidro, onde os bioplásticos foram acondicionados sem contato direto com os peixes. Em seguida, todos os recipientes foram totalmente cobertos com papel filme. Recipientes vazios, também cobertos, foram utilizados como controle.

Realizaram-se dois tipos de testes diferentes para cada espécie de peixe, separadamente. Um dos testes foi feito à temperatura ambiente e o outro sob refrigeração, simulando as condições de armazenamento do mercado a baixas temperaturas.

As mudanças de coloração do bioplástico foram avaliadas no decorrer dos quatro dias seguintes.

3 Resultados e Discussão

O pH final das soluções filmogênicas obtidas ficou em torno de 4 a 5, faixa dentro do pH estabelecido por Arenas (4,3) para melhor visualização da mudança de coloração.

O primeiro teste foi realizado utilizando-se 1g de nanocelulose e 0,75g de glicerol, entretanto o bioplástico apresentou alta rigidez, não sendo possível retirá-lo da placa de petri.

Ao reduzir a quantidade de nanocelulose para 0,5g e 0,1g, mantendo a proporção de glicerol, foi evidenciada a diminuição da resistência do bioplástico em relação ao teste anterior. A proporção de 0,1g ficou mais adequada, pois o bioplástico com 0,5g ainda apresentou uma rigidez significativa. Ambos ficaram quebradiço ao ser retirado da placa.

Utilizando-se 0,05g de nanocelulose para 1,125g de glicerol, o bioplástico apresentou boas condições de alongação, porém sua resistência ficou comprometida.

Segundo os relatos de Costa (2013), a nanocelulose da fibra de licuri foi obtida em suspensão aquosa com uma concentração de 0,0117g/10mL, alcançando-se um aumento da tensão máxima (módulo elasticidade dos filmes) equivalente a 276% para 0,5% de nanocelulose e 110% para o emprego de apenas 0,15% de nanocelulose.

A proporção de 6g de extrato de antocianina mostrou-se adequada, atingindo uma coloração ideal e semelhante à obtida no trabalho desenvolvido por Arenas (Figura 1).

Figura 1: Bioplásticos.



Arenas (2012), utilizou uma concentração de 0,10g de antocianina/ 100g de solução filmogênica. Entretanto, a antocianina foi utilizada em pó, a qual

11º ENTEC – Encontro de Tecnologia: 16 de outubro a 30 de novembro de 2017

apresenta maior concentração de pigmento comparada ao extrato.

Observou-se também que o controle correto da temperatura e do tempo de secagem são fatores determinantes para um bom produto final.

Ao testar, em solução básica, um pedaço do bioplástico obtido com 0,1g de nanocelulose, este adquiriu coloração azulada como esperado, observando-se a presença da estrutura quinoidal. Com o aumento do número de hidroxilas, a coloração da antocianina muda de rosa para azul (Figuras 2 e 3).

O mesmo foi observado nos testes com os peixes. Nas primeiras 24h, já era possível observar mudança na coloração dos bioplásticos contidos nos recipientes à temperatura ambiente com ambos os tipos de peixe. A mudança completa se deu no segundo dia de teste (Figura 4).

Figura 2: Antocianina em meio básico a esquerda e ácido a direita.



Figura 3: Quatro formas de equilíbrio estrutural das antocianinas.

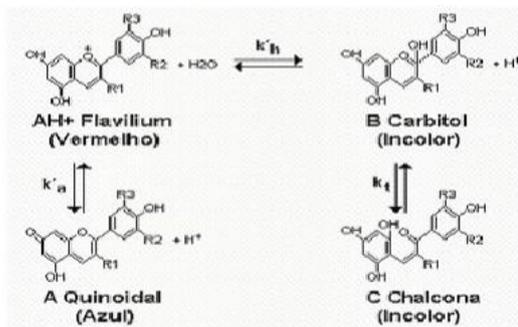
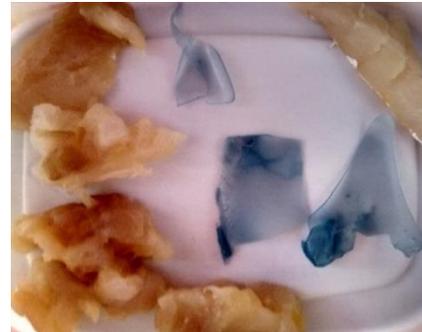


Figura 4: Bioplástico após degradação do file de pescada branca.



Tais modificações são ocasionadas pela decomposição do peixe. Durante este processo de degradação são liberadas aminas voláteis que alcalinizam o meio. Ou seja, a ação das bactérias modifica a concentração de íons de hidrogênio livre e a medida que se observa a alteração de cor dos bioplásticos é possível concluir que o alimento está impróprio para o consumo (pH neutro e alcalino).

Quanto aos recipientes sob refrigeração, a coloração dos bioplásticos permaneceu intacta durante os quatro dias subsequentes (Figura 5). Isto demonstra que os bioplásticos desenvolvidos apresentaram boa funcionalidade.

Figura 5: Bioplástico sob refrigeração após os quatro dias de teste.



O tucunaré e o filé de pescada branca foram escolhidos para teste devido a alta precibibilidade, além da faixa de pH que

11º ENTEC – Encontro de Tecnologia: 16 de outubro a 30 de novembro de 2017

estes alcançam durante o processo de degradação. O pH de ambos pode variar de 6,78 a 8,20, aproximadamente.

4 Conclusão

As características de alongação e resistência são de extrema importância para a produção de um bioplástico de qualidade. Desse modo, foi possível observar que o melhor resultado obtido enquadrou-se nas proporções de 0,1g de nanocelulose para 0,75g de glicerol. A mudança de coloração foi evidenciada com sucesso em todos os testes submetidos, demonstrando a eficiência da antocianina. Conclui-se, portanto, que o bioplástico desenvolvido pode-se tornar uma solução ecologicamente correta para substituir os plásticos comuns, apresentando viabilidade para utilização comercial segundo algumas condições de estocagem.

5 Referências

ALMEIDA, J. C.; SEVERO, D. S.; ARAUJO, A. S.; CORDEIRO, M. A. S.; DEODATO, J. N. V. Obtenção de corante do repolho roxo (*Brassica oleracea*) por dois métodos de extração. **Revista Verde**, Pombal, v.10, n.3, p. 47- 51, jul-set, 2015.

ARENAS, A. M. Z. **Filme biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH**. 2012. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BERNARDINO, A.M.R.; PEREIRA, A. da S. P.; ARARIPE, D.R.; SOUZA, N. A. de; AZEVEDO, R. V. D. de. **Antocianinas – Papel indicador de pH e estudo da estabilidade da solução de repolho roxo**. Universidade Federal Fluminense, 2016.

COSTA, S. S. **Filme de fécula de mandioca e glicerol, reforçados com nanocelulose e ativados com própolis vermelha**. 2013. 126 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão acadêmica**, Curitiba, v.5, n.1, p. 33-40, jan-jun, 2004.

HARBORNE JB, 'Phytochemical methods: A guide to modern technique of plant analysis', Champ man and Hall, London, 1998.

MALLMANN, L. P. **Extração de antocianinas a partir de casca de berinjela (*Solanum melongena*)**. 2011. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

PEREIRA, A. L. S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. 2010. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.