

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE GELANOS E CARBONATO DE CÁLCIO NA FORÇA INFRA-ESTRUTURA DE FILMES COMESTÍVEIS

Karina Lizzeth Pedraza Galván¹
Janaina de Carvalho Alves²
Madian Johel Galo Salgado³
Rafael Emilio González Cuello⁴

RESUMO

A goma gelana em conjunto com elementos ambivalentes como o cálcio apresenta boas características de gelificação o que facilita o desenvolvimento de filmes ativos. O objetivo desse estudo, foi avaliar o efeito da concentração de gelanas e carbonato de cálcio na resistência à ruptura na produção de filmes comestíveis. Os filmes foram obtidos diferentes misturas foram realizadas seguindo um planejamento fatorial de 24. Testes mecânicos foram realizados para medir a porcentagem de alongamento (% E), resistência à tração e área transversal, concluindo que a adição de plastificantes modifica as propriedades funcionais dos filmes de biopolímeros reduzindo as forças intermoleculares e aumentando a mobilidade dessas cadeias, reduzindo sua resistência mecânica e melhorando sua flexibilidade e extensibilidade.

Palavras-chave: Goma Gelana; Filmes comestíveis; Forças Intermoleculares.

INTRODUÇÃO

A implementação de novas tecnologias de embalagem, como filmes comestíveis, tem sido estudada para determinar a capacidade de preservar alimentos e ajudar manter os atributos sensoriais. Além disso, é importante avaliar a matriz pré-formada para apreciar diferentes parâmetros em filmes comestíveis, tais como propriedades mecânicas (FALGUERA, 2011; YANG, PAULSON e NICKERSON, 2010; PAOLICELLI, 2018), o que vai determinar seu campo de uso (WANG et al., 2015). Os filmes biodegradáveis têm muitos benefícios em potencial, como proteção e preservação dos alimentos durante o armazenamento, melhoria da aparência dos alimentos e alívio da poluição ambiental. Eles têm sido amplamente considerados

¹ Mestrando do Curso de Ciências de Alimentos da Universidade Federal da Bahia - UFBA, karipedrazagalvan@hotmail.com;

² Mestrando do Curso de Ciências de Alimentos da Universidade Federal da Bahia - UFBA, janainatostuus@outlook.com

³ Mestrando do Curso de Ciências de Alimentos da Universidade Federal da Bahia - UFBA madiangalo16@gmail.com

⁴ Professor orientador: Doutor em Biotecnologia – Universidad De Cartagena rgonzalezc1@unicartagena.edu.co (85) 3322.3222

como substitutos prospectivos dos filmes feitos à base de polímeros sintéticos (LEE, SHIM e LEE, 2004). Os biopolímeros de matérias-primas agrícolas e outros recursos têm a capacidade de se misturar com outros ingredientes, como plastificantes e aditivos o que vai melhorar a funcionalidade da embalagem (THARANATHAN, 2003). A goma gelana é um heteropolissacarídeo extracelular aniônico produzido pela bactéria *Sphingomonas paucimobilis*. A gelana nativa é conhecida como gelana de alto acil (HA) porque apresenta tanto um grupo acetato (C6) como um grupo glicerol (C2) em seu resíduo de glicose (KUO, MORT e DELL, 1986; MAO, TANG e SWANSON, 2000), quando o gelana HA exposto a tratamento alcalino forte a temperaturas elevadas, os grupos acil hidrolisados e obteve um gelana com baixo teor de acil (LA) (GONZALEZ, PATERNINA e CARRILLO, 2016). No entanto, apenas alguns estudos anteriores empregaram goma gelana, goma xantana ou goma de alfarroba em filmes comestíveis mistos (TELLEZ, RODRIGUEZ e TOTOSAUS, 2018) O objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da concentração de gelanas e carbonato de cálcio na resistência à ruptura na produção de filmes comestíveis.

METODOLOGIA

Para a produção dos filmes, goma gelana com alto teor de acil, baixo acil e glucono- δ -lactona, fornecida pela Modernist pantry (USA), e o glicerol. Foi utilizado um experimento fatorial 2^4 para obter filmes comestíveis; onde os fatores foram as concentrações de goma de gel de alto acil "GGA" (0,25 %; 0,50 %), goma de gel de baixo teor de acil "GBA" (0,25 %; 0,50 %), carbonato de cálcio "CAR" (0,20 %; 0,40 %) e glicerol "GLI" (16,0 %; 30,0 %).

Produção de filmes comestíveis

Filmes comestíveis foram feitos adicionando 42 ml de água destilada em um béquer juntamente com as quantidades pré-definidas de GGA, GGB, CAR e GLI (Tabela 1). As dispersões foram submetidas a aquecimento durante 15 min utilizando uma placa com agitação controlada até atingir uma temperatura de 90 °C e uma aparência homogênea. As amostras foram então deixadas sob aquecimento com temperatura e agitação constante durante 10 min.

Tabela 1. Matriz do planejamento experimental.

Tratamento	GAA (%p/v)	GBA (%p/v)	CAR (%p/v)	GLI (%v/v)
M 1	0,25	0,50	0,20	30,0
M 2	0,50	0,50	0,40	16,0
M 3	0,50	0,25	0,40	16,0

M 4	0,50	0,50	0,40	30,0
M 5	0,50	0,25	0,40	30,0
M 6	0,50	0,25	0,20	16,0
M 7	0,25	0,50	0,20	16,0
M 8	0,25	0,25	0,40	16,0
M 9	0,50	0,25	0,20	30,0
M 10	0,25	0,25	0,40	30,0
M 11	0,25	0,25	0,20	30,0
M 12	0,25	0,50	0,40	30,0
M 13	0,50	0,50	0,20	16,0
M 14	0,25	0,50	0,40	16,0
M 15	0,50	0,50	0,20	30,0
M 16	0,25	0,25	0,20	16,0

Depois foram adicionados 2 ml de solução ao 1% de glucono- δ -lactona até atingir um pH de 4,0. Finalmente, as preparações foram vertidas em placas de Petri estéreis (vidro, corning, 150 mm x 25 mm-Senna) assegurando a uniformidade das películas até a termoformação ser atingida por secagem a 37 °C durante 3 dias.

Testes mecânicos

Os testes de propriedades mecânicas foram realizados seguindo a metodologia de Liling et al. (2016), os filmes obtidos foram cortados em formato retangular, com largura de 26 mm e comprimento de 36 mm; A espessura foi medida com um compasso de calibre Vernier (Stanley-USA) de 0,1 mm de precisão em 3 pontos diferentes do biofilme. Em seguida, a resistência à ruptura foi determinada por ensaios de tração, utilizando um texturômetro Shimadzu modelo EZ-Test EZ-S, utilizando a uma velocidade de separação constante das garras de 30 mm / min até sua ruptura.

A resistência à tração, a área da seção transversal e a porcentagem de alongamento foram calculadas por meio das equações:

$$\text{Equação 1: } RT = F_{m\acute{a}x} / A_t$$

Onde:

RT:

Fmáx:

At:

$$\text{Equação 2: } A_t = a \times e$$

Onde:

At:

a:

e:

$$\text{Equação 3: } \%E = \frac{L_{\text{máx}} - L_0}{L_0} \times 100$$

Onde:

%E:

L_{máx}:

L₀:

DESENVOLVIMENTO

Goma gelana é um polissacarídeo multifuncional com potencial para ser usado em uma ampla gama de produtos com gelificação, textura e estabilização. Tem a peculiaridade de gelificar concentrações mais baixas do que outras polissacarídeos por formação e agregação de hélices induzidas por mono e cátions divalente. As propriedades texturais de suas géis são influenciados pela concentração e tipo de cátions, presença de sequestrante e pH. No caso de íons são necessárias concentrações monovalentes mais velhos para promover a gelificação (NUSSINOVITCH et al., 1990).

Gelana nativa é conhecida como alta acil gelana (GAA) porque tem grupos acetato e glicerato em seu resíduo de glicose. Quando o GAA é exposto a um tratamento alcalino forte a temperaturas elevadas, os grupos acilo são hidrolisados e a baixa acil-gelana (GBA) é obtida. O GBA caracteriza-se por formar géis firmes (GONZÁLEZ et al., 2012) e pela sua natureza aniônica pode formar géis na presença de cátions.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aparecimento De Filmes Comestíveis

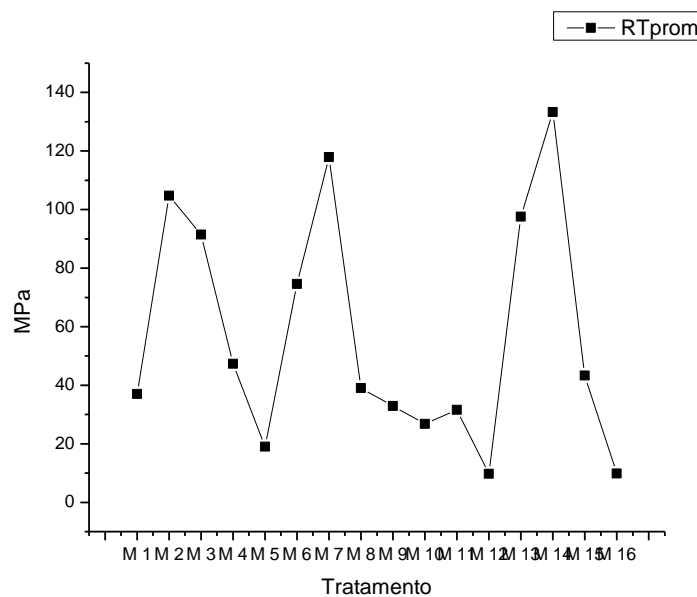
Os filmes apresentaram uma aparência visual homogênea, translúcida, fina e facilmente manipulável, características que resultam das propriedades únicas de cada um dos componentes utilizados. O carbonato de cálcio, por exemplo, é favorável na gelificação da goma gelana, porque o íon cálcio é liberado pela reação de substituição quando o pH diminui devido à presença de glucono-δ-lactona. Glucono-δ-lactona provoca uma redução lenta no pH, dependendo da temperatura da solução e que leva a propriedades de gel diferentes daquelas obtidas usando acidificação direta (YAMAMOTO e CUNHA, 2007) (MORRIS, NISHINARI, e RINAUDO, 2012). Um comportamento semelhante foi descrito por (GONZÁLEZ-CUELLO, PATERNINA e CARRILLO, 2016), ao determinar a resistência à ruptura em filmes terciários, onde a diminuição do pH causada pela presença de ácido cítrico promove a liberação do íon cálcio, afetando diretamente o processo de gelatinização da gelana. Em termos gerais, a goma

de gelana com baixo teor de acil produz geles transparentes e frágeis, enquanto a goma de gelana com elevado teor de acil produz geles elásticos opacos (MORRIS et al., 2012). Nesse sentido, a interação entre altas e baixas acil-gelanas pode formar filmes elásticos, firmes e de alta transparência, sendo melhor em uma maior proporção de acil-gelana (Danalache et al., 2016). Além disso, a incorporação de substâncias plastificantes é necessária para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes (GHERIBI et al., 2018).

Testes Mecânicos E Análise De Ruptura

Os tratamentos 1, 8 e 9 apresentaram valores estatisticamente semelhantes ($36,99 \pm 8,54$ MPa, $39,04 \pm 17,2$ MPa e $32,94 \pm 7,44$ MPa, respectivamente) (Figura 1). Observar-se que os tratamentos 1 e 9 têm concentrações iguais de carbonato de cálcio e glicerol, no entanto, o tratamento 1 apresenta resistência à tração ligeiramente maior do tratamento 9. Entretanto, o tratamento 8 apresentou maior resistência à tração do que os tratamentos com mesma concentração de gelanas e diferentes concentrações de carbonato de cálcio e glicerol. Isso por acontecer por uma maior razão de concentração da goma gelana com baixo acil em relação ao alto acil na mistura, pode formar filmes mais firmes e elásticos (DANALACHE et al., 2016). Além disso, um aumento na concentração de carbonato de cálcio pode aumentar a resistência à tração dos filmes.

Figura 1. Resistência à tração (RT) dos filmes feitos de gelanas e carbonato de cálcio.



Os tratamentos 4 e 15 não apresentaram diferenças estatisticamente significantes ($47,34 \pm 15,5$ MPa e $43,27 \pm 30,8$ MPa, respectivamente). Estas amostras diferem em suas concentrações de carbonato de cálcio, mostrando uma maior resistência à tração. Os tratamentos

10 e 11, exibiram um comportamento semelhante aos tratamentos anteriores, eles não apresentaram diferenças estatisticamente significativas, mas apresentaram valores menores de resistência. ($26,76 \pm 2,48$ MPa e $31,63 \pm 19,6$ MPa, respectivamente). Infere-se que, em alguns casos, existe uma correlação entre a resistência à tração e o aumento na concentração de carbonato de cálcio, sendo afetada por uma maior concentração de glicerol, devido ao fato de ser utilizado menos plastificante apresenta maior resistência mecânica e menor extensibilidade do que um filme com mais plastificante (YANG et al., 2010; DAZA et al., 2018). Quanto às amostras 2, 3, 6, 7 e 13, não apresentaram diferenças estatisticamente significantes entre si ($104,7 \pm 40,2$ MPa, $91,41 \pm 11,6$ MPa, $74,55 \pm 34,5$ MPa, $117,9 \pm 18,5$ MPa e $97,53 \pm 26,7$ MPa, respectivamente).

Um aumento na concentração de GBA e CAR e uma diminuição na concentração de GAA e GLI, mostram maiores valores de resistência à tração entre cada tratamento. Nesse sentido, o tratamento 14 apresentou maior resistência à tração do que os demais ($133,3 \pm 32,0$ MPa). Isto pode ser explicado devido aos efeitos combinados da ligação cruzada do íon cálcio (Ca^{+2}) e a perda do plastificante. Os sítios aniônicos da matriz polimérica podem acomodar Ca^{+2} para aumentar as ligações cruzadas entre as cadeias dos polímeros e estender a resistência mecânica no filme, enquanto o glicerol migra gradualmente na preparação do filme devido a sua alta solubilidade em água, aumentando sua resistência mecânica (YANG, PAULSON, e NICKERSON, 2010).

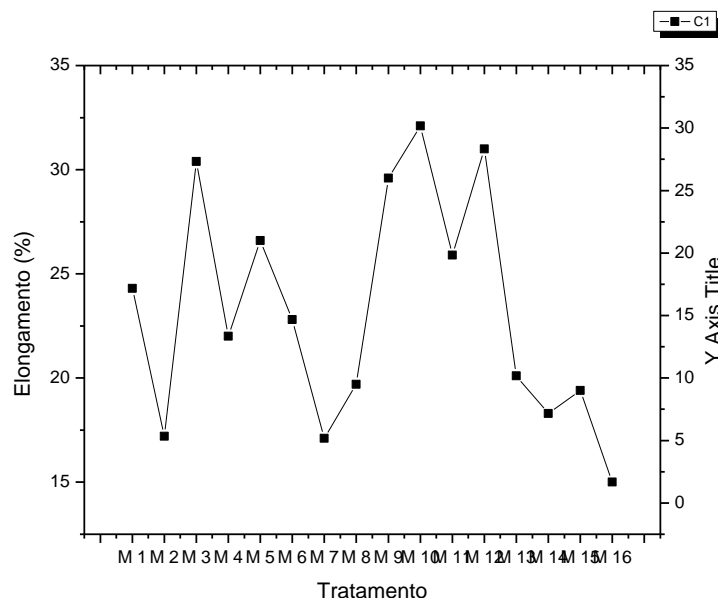
Ao comparar os tratamentos 5 e 16 (Os dois com a mesma concentração de GBA e diferentes concentrações de GAA, CAR e GLI), pode-se observar que possuem valores estatisticamente semelhantes ($19,04 \pm 15,9$ MPa e $9,870 \pm 2,57$ MPa, respectivamente), embora apresentando baixos valores de resistência à tração. Ou seja, a resistência à tração aumenta quando a concentração de CAR aumenta e a concentração de GLI diminui. O efeito do GAA pode influenciar levemente o efeito plastificante do filme devido às suas propriedades de formação de gel, e o Ca^{+2} afeta de acordo com a concentração de CAR. Abaixo do nível crítico de Ca^{+2} , os sítios aniônicos nos polímeros podem acomodar o Ca^{+2} para aumentar as interações entre as cadeias poliméricas e intensificar a resistência mecânica do filme. No entanto, acima do nível crítico de Ca^{+2} , o excesso pode competir por sítios aniônicos e perturbar algumas das ligações cruzadas devido a forças repulsivas (TANG, TUNG e ZENG, 1996; CASSANELLI, NORTON e MILLS, 2017), o que enfraquece a resistência do filme.

O tratamento 12 apresentou menor resistência à tração em relação aos demais tratamentos ($9.740 \pm 3,58$ MPa), quando comparado com o tratamento M14, observou-se que

diferem apenas na concentração de glicerol (30,0% e 16,0%, respectivamente), com a amostra 14 obtendo maior resistência à tração, comportamentos semelhantes aos descritos foram relatados em outros estudos (YANG et al., 2010) eles observaram que a adição de glicerol em altas concentrações em filmes à base de gelana, aumentou sua extensibilidade, mas diminui a resistência mecânica. Isto pode ocorrer porque a incorporação de moléculas de glicerol nos filmes de gelana provavelmente estabelece ligações hidrogênio-glicerol-gelano pela substituição de algumas das ligações hidrogênio-gelano-gelano, resultando em interações diretas entre as cadeias moleculares sendo reduzidas, e a mobilidade segmentar da cadeia aumenta, fazendo com que a resistência mecânica dos filmes diminua e a extensibilidade para melhorar.

Ao comparar os tratamentos 1, 4 e 6 (Figura 2), observa-se que não apresentaram diferenças estatisticamente significantes ($24,3 \pm 1,5\%$, $22,0 \pm 4,3\%$ e $22,8 \pm 7,0\%$, respectivamente), tendo assim, o tratamento 1 apresentou porcentagem maior de alongamento em relação aos demais. Pode-se observar que, embora cada amostra possua em sua composição várias concentrações de seus componentes, um aumento na concentração de glicerol pode aumentar a porcentagem de alongamento.

Figura 2. Alongamento (E%) dos filmes feitos de gelanas e carbonato de cálcio.



Os tratamentos 2, 7 e 14 apresentaram valores estatisticamente semelhantes ($17,2 \pm 1,1\%$, $17,1 \pm 1,9\%$ e $18,3 \pm 1,9\%$, respectivamente) com iguais concentrações de GBA e GLI, variando GAA; o tratamento 14 apresentou uma porcentagem de alongamento ligeiramente

superior em comparação com as outras, devido às propriedades da mistura de gelana e à perda de plastificante acima mencionada.

Ao comparar os tratamentos 5, 9, 11 e 12, pode-se considerar que não apresentaram diferenças estatisticamente significantes entre elas ($26,6 \pm 5,9\%$, $29,6 \pm 1,4\%$, $25,9 \pm 1,7\%$ e $31,0 \pm 2,2\%$, respectivamente).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De um modo geral, pode-se concluir que na maioria dos casos, o aumento na concentração de GLI e a diminuição na concentração de GBA produzem maiores valores percentuais de alongamento entre os tratamentos do presente estudo. A adição de plastificantes modifica as propriedades funcionais dos filmes biopoliméricos, reduzindo as forças intermoleculares e aumentando a mobilidade dessas cadeias, reduzindo sua resistência mecânica e melhorando sua flexibilidade e extensibilidade.

Finalmente, pode-se dizer que os filmes compostos por gelanas e CAR poderiam potencialmente ser usados como um material de embalagem promissor que responde aos requisitos ambientais de embalagens biodegradáveis e biocompatíveis.

REFERÊNCIAS

CASSANELLI, M., NORTON, I., & MILLS, T. Effect of alcohols on gellan gum gel structure: Bridging the molecular level and the three-dimensional network. **Food Structure**, v. 14, p. 112–120, 2017.

DANALACHE, F. et al. Optimisation of gellan gum edible coating for ready-to-eat mango (*Mangifera indica* L.) bars. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 84, p. 43–53, 2016.

DAZA, L. D. et al. Effects of temperature, starch concentration, and plasticizer concentration on the physical properties of ulluco (*Ullucus tuberosus* Caldas)-based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1834–1845, 2018.

FALGUERA, V. et al. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 6, p. 292–303, 2011.

GHERIBI, R. et al. Development of plasticized edible films from *Opuntia ficus-indica* mucilage: A comparative study of various polyol plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 190, p. 204–211, 2018.

GONZÁLEZ-CUELLO, R. E., PATERNINA, L., & CARRILLO, A. Biopelículas Terciarias: Fuerza de Ruptura y Efecto sobre la Vida Útil de Cortes de Tilapia Negra (*Oreochromis niloticus*). **Información Tecnológica**, v. 27, n. 1, p. 33–40, 2016.

KUO, M.-S.; MORT, A. J.; DELL, A. Identification and location of L-glycerate, an unusual acyl substituent in gellan gum. **Carbohydrate Research**, v. 156, p. 173-187, 1986.

LEE, K. Y., SHIM, J., & LEE, H. G. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 251–254, 2004.

LILING, G., DI, Z. et al. Effects of ionic crosslinking on physical and mechanical properties of alginate mulching films. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 259–265, 2016.

MAO, R.; TANG, J.; SWANSON, B. G. Texture properties of high and low acyl mixed gellan gels. **Carbohydrate polymers**, v. 41, n. 4, p. 331-338, 2000.

MORRIS, E. R., NISHINARI, K., & RINAUDO, M. Gelation of gellan – A review. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 2, p. 373–411, 2012.

Nussinovitch, A., Ak, M.M., Normand, M.D. y Peleg M. Characterization of gellan gels by uniaxial compression, stress relaxation and creep. **Journal of Texture Studies** 21, 37-49, 1990.

PAOLICELLI, P. et al. Effect of glycerol on the physical and mechanical properties of thin gellan gum films for oral drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 547, n. 1–2, p. 226–234, 2018.

TANG, J., TUNG, M. A., & ZENG, Y. Compression strength and deformation of gellan gels formed with mono- and divalent cations. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 1, p. 11–16, 1996.

TÉLLEZ R., Erick C.; RODRÍGUEZ H., E.; TOTOSAUS, A. Effect of gellan, xanthan or locust bean gum and/or emulsified maize oil on proteins edible films properties. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, p. 404-412, 2018.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in food science & technology**, v. 14, n. 3, p. 71-78, 2003.

WANG, Y. et al. Transglutaminase-induced crosslinking of gelatin–calcium carbonate composite films. **Food Chemistry**, v. 166, p. 414–422, 2015.

YAMAMOTO, F.; CUNHA, R. L. Acid gelation of gellan: effect of final pH and heat treatment conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 517-527, 2007.

YANG, L., PAULSON, A. T., & NICKERSON, M. T. Mechanical and physical properties of calcium-treated gellan films. **Food Research International**, v. 43, n. 5, p. 1439–1443, 2010.