



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS ATIVOS A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA E AGENTES ANTIMICROBIANOS NATURAIS

Isabela M. Chaud¹ (IC), Mônica H. Okura¹, Carmen C. Tadini² e Ana C. de Souza^{1*}

1 - Departamento de Engenharia de Alimentos, Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM, Uberaba – MG, anacrist_souza@yahoo.com.br

2 - Laboratório de Engenharia de Alimentos, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo - SP

Resumo: Aliado ao fato dos materiais biodegradáveis ainda serem pouco explorados pelas indústrias alimentícias, o objetivo do presente trabalho consistiu na elaboração de filmes biodegradáveis e ativos no âmbito do desenvolvimento tecnológico e sustentável, usando fécula de mandioca e agentes antimicrobianos capazes de inibir a proliferação de microrganismos correntes em produtos de panificação. O uso de cinamaldeído e eugenol provou ser uma alternativa viável para o desenvolvimento de materiais antimicrobianos, pois os filmes elaborados com esses dois agentes antimicrobianos foram colocados em contato com pães e apresentaram efetiva ação antimicrobiana contra os fungos testados. Avaliaram-se as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes elaborados e os resultados mostraram-se promissores para aplicação como embalagens para alimentos.

Palavras-chave: *Material biodegradável, material ativo, fécula de mandioca, cinamaldeído, eugenol*

Development of biodegradable and active materials based on cassava starch and natural antimicrobial agents

Abstract: In concern with technological and sustainable development, the aim of this work was the preparation of active biodegradable packaging based on cassava starch and antimicrobial agents known to inhibit the growth of microorganisms in bread products. The use of cinnamaldehyde and eugenol proved to be a viable alternative to the development of antimicrobial materials since films elaborated with these two antimicrobial agents were placed in contact with breads and showed effective antimicrobial activity against the fungi tested. Mechanical and barrier properties of the films were also evaluated and the results were promising to be applied as food packaging.

Keywords: *Biodegradable material, active material, cassava starch, cinnamaldehyde, eugenol*

Introdução

Dentre as diversas matérias-primas presentes na natureza, o amido vem sendo muito utilizado na produção de materiais biodegradáveis, devido à sua abundância no reino vegetal e à sua elevada degradabilidade. Como fonte de amido, destaca-se o uso da fécula de mandioca [1].

Os amidos possibilitam a obtenção de filmes com boas propriedades mecânicas, no entanto, não fornecem adequada barreira ao vapor de água devido ao seu caráter hidrofílico. Assim, com a finalidade de melhorar a permeabilidade elevada dos filmes biodegradáveis, a produção de bionanocompósitos usando argila montmorillonita provou ser uma opção promissora [2].

Para manter a qualidade e frescor do produto, é necessário selecionar materiais e tecnologias adequadas. Deste modo, as tendências atuais incluem o desenvolvimento de materiais de embalagem que interagem com o alimento, desempenhando um papel ativo na sua preservação [3]. Neste âmbito, têm-se como destaque nas indústrias alimentícias as embalagens ativas antimicrobianas, que consistem em um sistema que pode inibir o crescimento de microrganismos e, assim, aumentar a vida de prateleira de produtos perecíveis e aumentar a segurança dos produtos embalados [4].

Em trabalhos publicados [2, 4], evidenciou-se que o uso de óleos essenciais de cravo e cane-

la na formulação de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca causou prejuízos às propriedades mecânicas e de barreira dos mesmos, devido ao emulsificante adicionado à formulação para facilitar a dispersão dos óleos em solução de base aquosa. Dessa forma, usar no presente trabalho os princípios ativos desses óleos essenciais, eugenol e cinamaldeído, excluiu a necessidade de usar um emulsificante para elaboração de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca, mostrando, assim, ser uma opção viável na tentativa de obter resultados favoráveis de propriedades mecânicas e de barreira, atendendo ao consumidor de alimentos mais exigente em busca de produtos inovadores, seguros e ecologicamente corretos.

Experimental

Materiais

As matérias-primas utilizadas para a elaboração dos materiais biodegradáveis foram fécula de mandioca, glicerol P.A., etanol P.A., argila esmectita sódica montimorilonita, trans-cinamaldeído e eugenol. Os meios de cultura utilizados foram o PDA (*Potato Dextrose Agar*) e o PCA (*Agar Plate Count*). O alimento utilizado para avaliação antimicrobiana dos materiais foi pão de forma (Beliske Panificadora e Confeitaria, localizada em Uberaba/MG).

Elaboração dos filmes biodegradáveis

Os materiais foram elaborados por “*casting*”, no qual os componentes são misturados e aquecidos até a temperatura de gelatinização do amido (72 °C), seguido de secagem sobre suportes durante um período de (18 - 20) h. Após secagem, os materiais foram acondicionados em um dessecador à temperatura ambiente e com umidade relativa próxima a 75 %.

A Tabela 1 mostra as quantidades de cada componente utilizado para elaboração da formulação controle (sem agente antimicrobiano) e das formulações A e B, sendo A a formulação contendo cinamaldeído e B a formulação contendo eugenol.

Tabela 1 – Composição das três formulações avaliadas: controle (sem componente antimicrobiano), A (cinamaldeído) e B (eugenol).

Componentes	Formulação Controle [g]	Formulações A e B [g]
Amido	5	5
Glicerol	0,75	0,75
Argila	0,1	0,1
Antimicrobiano	0	0,3
Água destilada	95	95
Etanol	10	10

Montagem dos sistemas pão de forma/filme antimicrobiano

O potencial antimicrobiano dos materiais biodegradáveis A e B foi avaliado em pães de forma, em duplicata. Os sistemas A e B foram formados por fatias de pão de forma intercaladas com filmes antimicrobianos contendo cinamaldeído (sistema A) e eugenol (sistema B) (Fig. 1) e, em seguida, foram acondicionados em sacos de polietileno para posterior avaliação microbiológica pelo

método de contagem das colônias (UFC/g) [5]. Sistemas controle foram formados por fatias de pão de forma intercaladas com filmes sem agente antimicrobiano (formulação controle) e também foram acondicionadas em sacos de polietileno para posterior avaliação microbiológica. A fim de simular uma contaminação próxima da realidade, fatias de pães de forma foram expostas ao ambiente por um período de (15 – 20) minutos.

Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais biodegradáveis com cinamaldeído e eugenol

Triturou-se 25 g de pão contido em cada sistema e misturou-se com 225 ml de solução salina (0,1%). Esta suspensão foi homogeneizada por 30 s, seguida de diluição seriada até 10^{-4} . Para cada diluição, foi coletado 0,1 ml da amostra e inoculado no meio de cultura (PDA) presente em placas de Petri esterilizadas. As placas foram incubadas a (25 ± 2) °C por 5 dias. A avaliação microbiológica foi realizada, em duplicata, a partir da observação do crescimento de fungos filamentosos em intervalos de tempo pré-determinados. A contagem de colônias presentes nos pães foi realizada a cada 3 dias, sendo que no dia inicial de preparo do sistema de pães intercalados com filmes antimicrobianos, realizou-se uma avaliação microbiológica para verificar a contaminação inicial dos pães de forma.

Propriedades mecânicas e de barreira

De acordo com o método ASTM D882-10 [6], foram avaliadas a resistência máxima à tração ($R_{máx}$) [MPa] e a porcentagem de alongamento na ruptura (E) [%] por teste de tração em texturômetro (TA.XT, Stable Micro Systems). As amostras foram caracterizadas quanto a permeabilidade ao vapor de água (PVA) pela metodologia ASTM E96/E96M-10 [7] e quanto a permeabilidade ao oxigênio segundo metodologia ASTM F192707 [8], no equipamento OXTRAN 2/21 (MOCON). Os testes foram realizados em duplicata.

Resultados e Discussão

Os pães acondicionados junto aos materiais com cinamaldeído (A) e com eugenol (B) foram avaliados microbiologicamente pelo método de contagem das colônias (UFC/g) e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2. Percebe-se que houve efetiva ação antimicrobiana das embalagens comparadas ao controle, o que fica evidenciado na Fig. 1, que mostra a contagem de cada sistema ao longo dos dias. Até o terceiro dia, os antimicrobianos dos sistemas A e B conseguiram inibir o crescimento dos fungos, proporcionando assim maior segurança e qualidade ao alimento. A partir deste período, houve crescimento microbiano nestes sistemas. O cinamaldeído apresentou melhor desempenho antimicrobiano, como também observado em estudos similares [2, 4, 9, 10], pois forneceu menor número de colônias ao longo do tempo.

Tabela 2 – Resultados do teste microbiológico [UFC/g] dos pães contaminados por exposição ao ambiente).

Tempo (dias)	Controle	Formulação A	Formulação B
0	$1,0 \times 10$	-	-
3	$4,5 \times 10$	0	$0,5 \times 10$
7	$4,3 \times 10$	$6,3 \times 10$	$9,0 \times 10$
11	$1,7 \times 10$	$1,0 \times 10$	$1,2 \times 10$

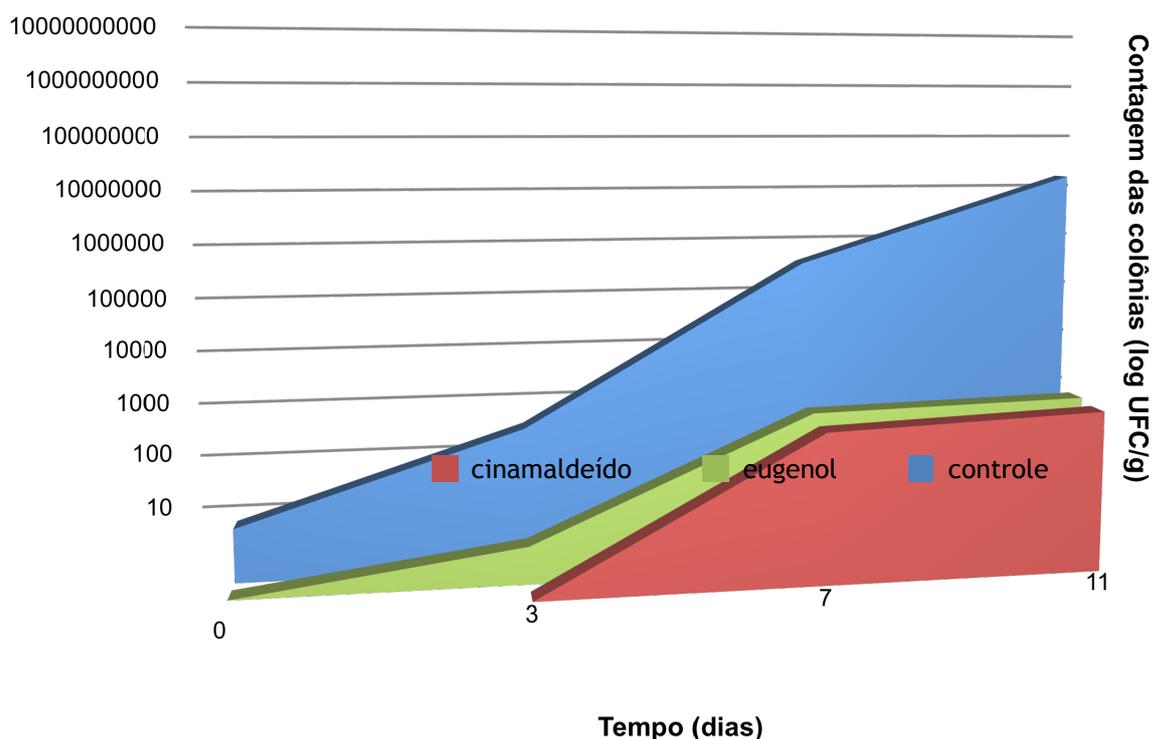


Figura 1 – Crescimento microbiano nos sistemas controle (sem antimicrobiano), A (cinamaldeído) e B (eugenol).

Em relação às propriedades mecânicas e de barreira, os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resistência máxima à tração ($R_{m\acute{a}x}$), Alongamento na ruptura (E), permeabilidade ao vapor de água (PVA) e coeficiente de permeabilidade ao oxigênio ($P'O_2$) das formulações controle, A e B.

Formulação	$R_{m\acute{a}x}$	E	PVA [g·mm·m ₁]	$P'O_2$ [cm]
Controle	7,214 ± 1,106	112,270 ± 3,653	1,44 ± 0,14	22,18 ± 0,02
A	12,401 ± 1,171	116,902 ± 5,890	1,60 ± 0,17	15,39 ± 0,10
B	12,498 ± 1,961	117,128 ± 4,126	1,65 ± 0,05	16,44 ± 0,05

¹Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre os resultados ($P > 0,05$).

A utilização dos antimicrobianos gerou um aumento significativo para $R_{m\acute{a}x}$ comparado ao controle e não houve diferença significativa entre o uso de cinamaldeído e eugenol. Valor menor foi encontrado para $R_{m\acute{a}x}$, sendo de (2,32 ± 0,40) MPa para filmes a base de fécula de mandioca com adição de óleo essencial de canela [2]. Assim, evidencia-se que a substituição do óleo essencial de canela pelo cinamaldeído foi uma opção bem sucedida, uma vez que valores altos de resistência são esperados. Em relação aos valores de E , observou-se que as formulações controle e B apresentam diferença significativa entre elas e ainda que a formulação A não apresenta diferença significativa com as outras duas. Em estudo realizado anteriormente [2], o valor apresentado para a E para filmes

biodegradáveis com adição de óleo essencial de canela foi maior do que os resultados obtidos neste trabalho, $(256,13 \pm 48,57) \%$, mostrando que a incorporação de antimicrobiano leva a materiais com menor ductibilidade.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3 para os ensaios de *PVA*, pode-se observar que não houve diferença significativa entre as formulações, ou seja, a incorporação dos agentes antimicrobianos não influenciou a permeabilidade ao vapor de água dos filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca. Resultado maior para os ensaios de *PVA* de filmes biodegradáveis com adição de óleo essencial de canela foi encontrado [4], sendo de $(9,78 \pm 1,40) \text{g} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$. O que diferencia o resultado do presente trabalho com o do trabalho citado é o fato do trabalho anterior [2] usar emulsificante na elaboração dos filmes com óleos essenciais, pois o mesmo é um agente caracterizado como sequestrante de água, fato que prejudica essa propriedade de barreira. Avalia-se finalmente que, os resultados para este parâmetro foram satisfatórios, proporcionando assim um filme mais eficiente na proteção do alimento, evitando aumento excessivo de umidade no produto.

Em relação aos resultados apresentados na Tabela 3 para $P'O_2$, verifica-se que houve uma diminuição da permeabilidade ao oxigênio para as formulações A e B, relativamente ao controle. Em estudo anterior [2], encontrou-se valor de $(27,50 \pm 0,60) \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ para filmes biodegradáveis com adição de óleo essencial de canela. Este valor está mais próximo do controle e mostra melhor resultado para os filmes elaborados com os princípios ativos deste trabalho. Sendo assim, pode-se afirmar que os filmes com agentes antimicrobianos, cinamaldeído e eugenol, apresentaram melhores resultados para as propriedades de barreira, comparados ao controle. Um menor coeficiente de permeabilidade ao oxigênio implica em um filme que melhor acondicionará o alimento, retardando uma possível oxidação e deterioração do mesmo.

Conclusão

Os materiais biodegradáveis e ativos elaborados neste trabalho apresentaram bom aspecto visual e propriedades de barreira aceitáveis para uso como embalagem para alimentos. O cinamaldeído e o eugenol foram incorporados, com sucesso, à matriz dos filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca, tornando-os, além de biodegradáveis, também ativos e efetivos contra os microrganismos correntes em produtos de panificação.

Agradecimento: Os autores do trabalho agradecem à FAPEMIG pelo financiamento do projeto.

Referências Bibliográficas

1. A. C. Souza; C. Ditchfield; C. C. Tadini in *Innovation in Food Engineering: New techniques and products*, M. L. Passos & C. P. Ribeiro, Eds; CRC Press, Boca Raton, FL, 2010, 511-537.
2. A. C. Souza, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2011.
3. A. C. Souza; R. Benze; E. S. Ferrão; C. Ditchfield; A. C. V. Coelho; C. C. Tadini. *Food Science and Technology*. **2012**, *46*, 110.
4. **A. C. Souza; G. E. O. Goto; J. A. Mainardi**; A. C. V. Coelho; C. C. Tadini. *Food Science and Technology*. **2013**, *54*, 346.
5. **N. Silva; V. C. A. Junqueira; N. F. A. Junqueira**. *Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos*, Varella, São Paulo, 2007.
6. ASTM D882-10. *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*, 2010.
7. ASTM E96/E96M-10. *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*, 2010.

8. ASTM F1927-07. *Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector*, 2010.
9. L. Dhara; A. Tripathi. *European Journal of Integrative Medicine*. 2013, 5, 527.
10. W. X. Du; C. W. Olsen; R. J. Avena-Bustillos; T. H. Mchugh; C. E. Levin; M. Friedman. *Journal of Food Science*. 2009, 74, 372.