

# FILMES BIODEGRADÁVEIS PRODUZIDOS COM POLI(CAPROLACTONA) (PCL) E NANOPARTÍCULAS DE PRATA: EMBALAGENS ATIVAS PARA MAÇÃ

Patrícia Ponce<sup>1\*</sup>, Vânia B. Bueno<sup>2</sup>, Ademar B. Lugão<sup>1</sup>

<sup>1\*</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - São Paulo-SP- patponce@iq.usp.br

<sup>2</sup> Instituto de Química –USP – São Paulo-SP

Novas embalagens têm sido desenvolvidas nos últimos anos como uma resposta às preferências do consumidor por produtos frescos, saborosos e com um tempo de vida prolongado. As embalagens ativas mudam a condição do alimento empacotado de modo a estender seu tempo de vida, melhorar a segurança alimentar ou propriedades sensoriais, mantendo a qualidade do produto embalado<sup>1</sup>. Neste trabalho: (1) desenvolvemos embalagens ativas de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) para o armazenamento de maçãs Fuji à temperatura ambiente; (2) fizemos uma avaliação do efeito da prata como agente bactericida para reduzir a deterioração de maçãs Fuji e (3) estudamos a permeabilidade ao vapor de água e também as propriedades mecânicas dos filmes ativos de PCL. Os filmes de PCL obtidos por *casting* apresentaram boas propriedades mecânicas e potencial aplicação para o uso em embalagens - eles têm características mecânicas similares aos filmes sintéticos utilizados em supermercados para embalar e ensacar alimentos. As frutas embaladas apresentaram uma baixa taxa da perda de massa durante o armazenamento e uma vida útil prolongada em comparação às frutas controle.

**Palavras-chave:** *embalagem ativa, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, PCL, filme biodegradável.*

***Biodegradable films developed from poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL): active packaging for apple.***

Recently, new food-packaging systems have been developed as a response to trends in consumer preferences towards mildly preserved, fresh and tasty food products with a prolonged shelf-life. Active packaging changes the condition of the packaged food to extend shelf-life or improve food safety or sensory properties, while maintaining the quality of the packaged food.<sup>1</sup> In this project we (1) developed an active packaging of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) for stored apples; (2) tested the effect of silver as a bactericidal agent in order to reduce decay of fresh apple and (3) studied the water vapor permeability and also the mechanical properties of the PCL films. PCL films produced by casting process have good mechanical properties and potential application for food packaging. Their mechanical characteristics were similar to those of synthetic films used in supermarkets. The active packaged fruits presented minimum weight loss rate during storage time and an extended shelf life when compared to the control fruits.

**Keywords:** *active packaging, mechanical properties, water vapor permeability, PCL, biodegradable film.*

## Introdução

Embora o Brasil seja o segundo maior produtor de frutas do mundo (com 36 milhões de toneladas anuais, cerca de 10% da produção total), deve-se considerar que nossas exportações são de frutas frescas, um produto de rápida deterioração que necessita de cuidados especiais. Essa característica exige uma logística que envolve serviços de transporte e comercialização que até aqui se mostraram insuficientes no atendimento às necessidades do setor. O transporte entre o ponto de colheita e o ponto de embarque é rodoviário, portanto, caro e lento. Segundo a Embrapa, o índice de perda da fruta entre o produtor e o consumidor final chega a 60% de toda a safra. Isso significa que de cada dez frutas só quatro chegam à mesa do consumidor. As outras seis são descartadas por não

atingirem a qualidade ideal para consumo. A falta de cuidados na fase de comercialização é responsável por aproximadamente 40% de perdas do total de frutas produzidas no país.

Para atender às necessidades do mercado consumidor estão sendo desenvolvidas as embalagens ativas que não só protegem o produto embalado, mas também interagem com ele e respondem com alterações em suas próprias propriedades<sup>2</sup>. São diversas as aplicações das embalagens ativas, dependendo da exigência do produto embalado: redução do nível de umidade (em casos de alto grau de umidade relativa entre o alimento e o ambiente); controle dos níveis de etileno para inibir o amadurecimento e senescência das frutas; liberação de aditivos para prevenir o crescimento de microrganismos como bolores; controle das trocas gasosas com o ambiente, no caso de alimentos frescos; controle de O<sub>2</sub>, no caso de alimentos oxidáveis, entre outros<sup>3-7</sup>.

As embalagens feitas de materiais plásticos convencionais como as de polietileno, polipropileno e de poli (cloreto) de vinila, apesar de possuírem excelentes propriedades mecânicas e de barreira são consideradas não-biodegradáveis, pois são inertes à ação microbiana, demorando centenas de anos para se decompor totalmente, o que gera grandes problemas ambientais.

O poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) é um polímero da família dos poliésteres alifáticos. É hidrofóbico, atóxico, com massa molar média em torno de 2.000 g/mol e totalmente biodegradável. Devido à sua baixa temperatura de fusão (60°C), suas aplicações práticas são limitadas, especialmente em elevadas temperaturas. Vogelsanger et al.<sup>8</sup>, em 2003, estudaram as propriedades mecânicas de filmes de PCL e polihidroxibutirato (PHB) buscando obter materiais flexíveis e biodegradáveis. Os filmes foram obtidos por evaporação de solvente (técnica de *casting*) com boas propriedades mecânicas. No entanto, com base nos resultados das análises térmicas e de microscopia dos filmes obtidos, os autores concluíram que os polímeros de PHB e PCL são imiscíveis. Campos e Franchetti<sup>9</sup>, em 2003, também obtiveram filmes de PCL pelo processo de evaporação de solvente com excelentes propriedades mecânicas.

Este projeto teve como objetivo testar embalagens ativas biodegradáveis de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) para o armazenamento de maçãs Fugi à temperatura ambiente visando o aumento do tempo de vida do produto armazenado. As embalagens ativas continham em sua formulação nanopartículas de prata como agente bactericida para reduzir a deterioração das maçãs. As nanopartículas foram incorporadas à própria composição da embalagem, eliminando: (1) as impressões negativas que os absorvedores em sachês costumam causar aos consumidores e (2) a possibilidade dos agentes ativos causarem, quando incorporados diretamente ao alimento, qualquer sabor ou odor desagradável, ou ainda levarem à modificação na textura do alimento.

## Experimental

1. *Material.* Nitrato de prata (Synth), acetona (Synth), policaprolactona (PCL) (polímero do tipo P-6500 da Solvay de massa molar de 50.000g/mol) e maçãs Fugi adquiridas em supermercado. Todos os materiais foram utilizados sem tratamento prévio.

2. *Métodos.* (1) *Sistema de produção das embalagens ativas.* 1.a) *Incorporação de nanopartículas de prata* - Nanopartículas de prata foram obtidas por meio de uma reação de óxido-redução com nitrato de prata (0,01 mol/L) empregando-se o ácido ascórbico (6,00 mmol/L) como agente oxidante. Esta mistura foi adicionada à solução de PCL (10g) em 100mL de acetona (para a obtenção do filme de PCL). 1.b) *Obtenção dos filmes de PCL* - A solução de prata com PCL (1.a) foi aquecida sob agitação constante, por uma hora até a completa solubilização do PCL (58-60°C). Os filmes foram obtidos por *casting* (desidratação de uma solução filmogênica). Esta solução foi depositada sobre placas de Petri de 15cm de diâmetro, seguida de secagem em estufa com ventilação forçada à temperatura de 60°C por 12 horas. Após a secagem, as placas de Petri foram acondicionadas em dessecador por três dias (temperatura de 24°C e umidade relativa de 60%) para as análises das propriedades mecânicas e de barreira do filme formado. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Philips, modelo XL-30, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retroespalhados. Os filmes também foram caracterizados por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) utilizando um equipamento Shimadzu SSX-550.

(2) *Permeabilidade dos filmes ao vapor de água (PVA).* A permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PCL foi determinada pelo método dessecante com base na norma ASTM F1927-98<sup>10</sup>. As amostras dos filmes, em triplicata, foram pesadas em uma balança semianalítica imediatamente antes da realização dos testes e depois colocadas em células de permeação com sílica em seu interior. As amostras foram acondicionadas em dessecadores contendo água destilada a uma temperatura constante de 25°C, durante sete dias, e pesadas a cada 24 horas. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada por meio da equação (1):

$$PVA = \frac{w * x}{A} (1)$$

Onde: PVA = permeabilidade ao vapor de água; w = quantidade de água absorvida pela amostra (g); x = espessura do filme (mm) e A = área da superfície de contato da amostra

A taxa de permeabilidade ao vapor de água em função do tempo (tPVA) foi calculada por regressão linear das curvas (PVA *versus* Tempo), como mostra a equação 2.

$$tPVA = \frac{w * x}{t * A} \quad (2)$$

Onde: tPVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água (g H<sub>2</sub>O.mm.h<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>); w= quantidade de água absorvida pela amostra (g); x = espessura do filme (mm); A = área da superfície de contato da amostra (cm<sup>2</sup>) e t = tempo (horas).

(3) *Comportamento mecânico dos filmes. Ensaios de perfuração* - os ensaios foram realizados em um texturômetro TA.XT2i, da Stable Micro Systems (Surrey UK), com um probe (sonda cilíndrica) de 3mm de diâmetro. Os filmes foram fixados em um molde com 3,3cm de diâmetro. Os valores de força (F) na ruptura e o deslocamento da sonda (D) na ruptura foram determinados diretamente das curvas de força em função da deformação ( $\Delta l/l_0$ ), calculada por meio da equação 3<sup>11,12</sup>:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\left( \sqrt{D^2 + l_0^2} - l_0 \right) \times 100}{l_0} \quad (3)$$

Sendo que, **D**: deslocamento da sonda na ruptura obtido diretamente das curvas de força vs deslocamento, com o emprego do programa Texture Expert 1.15 (Stable Micro Systems); **l<sub>0</sub>**: comprimento inicial do filme (raio da célula de medida = 2,7 mm).

(4) *Testes de mercado*. Maçãs Fugui foram lavadas com água e hipoclorito de sódio (15 mg/L) para a desinfecção e secas à temperatura ambiente. Os frutos foram divididos em quatro grupos, sendo: frutos sem embalagem (**SE**), frutos acondicionados em embalagens de PCL produzidas por *casting* em laboratório (**PCL**), frutos acondicionados em embalagens de PCL com nanopartículas de prata (**PCL-NP**) também preparadas por *casting* em laboratório e frutos acondicionados na própria embalagem de polietileno (**PE**). A qualidade dos frutos embalados foi determinada por análises de redução da massa fresca (%) e foi calculada pela diferença entre a massa fresca inicial e a massa final após cada período de armazenamento. A vida útil de comercialização do produto embalado foi feita por percepção visual de presença ou não de fungos ou escurecimento da fruta embalada. Quando uma destas situações era observada a fruta era automaticamente descartada.

## Resultados e Discussão

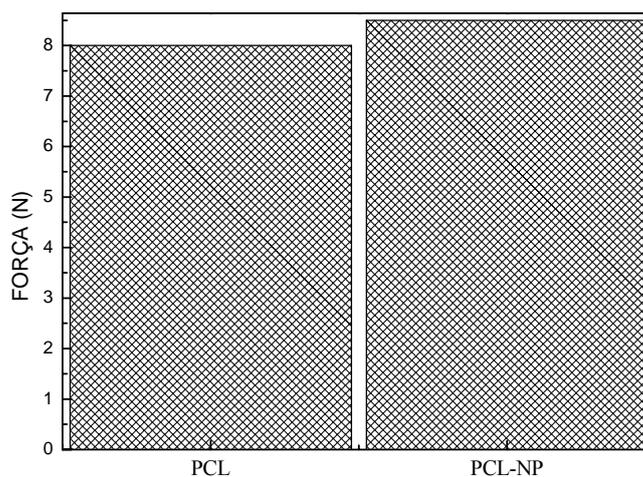
*Propriedades mecânicas e de barreira dos filmes biodegradáveis de PCL com nanopartículas de prata*. Os filmes de poliéster (PCL) produzidos por *casting* mostraram-se bastante transparentes,

flexíveis e de fácil manuseio. Os filmes apresentaram características mecânicas similares aos filmes sintéticos utilizados em supermercados para embalar e ensacar alimentos. Apresentaram-se impermeáveis ao vapor de água, insolúveis em água e totalmente biodegradáveis. Permeáveis a lipídeos, podem vir a melhorar as suas propriedades de barreira com ácido esteárico e palmítico em sua composição<sup>13,14</sup>. Já os filmes de PCL com nanopartículas de prata (PCL-NP) apresentaram-se ligeiramente opacos e um pouco amarelados, indicativo da presença de material nanoparticulado. Suas propriedades mecânicas e de barreira são similares aos filmes sem tratamento. Também se mostraram flexíveis e de fácil manuseio. Para efeito de comparação, determinamos a permeabilidade e a resistência à perfuração de filmes de polietileno (PE) de baixa densidade.

**Tabela 1.** Taxa de permeabilidade ao vapor de água (tPVA) dos filmes de PE, PCL e PCL com nanopartículas de prata (PCL-NP) após sete dias.

Filme	tPVA (gH <sub>2</sub> O.mm.h <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )x10 <sup>-9</sup>		
	Média	Varição (±)	R <sup>2</sup>
PCL-NP	1,610	0,111	0,817
PCL	2,724	0,128	0,823
PE	2,200	0,085	0,898

Espeçura dos filmes: 10µm



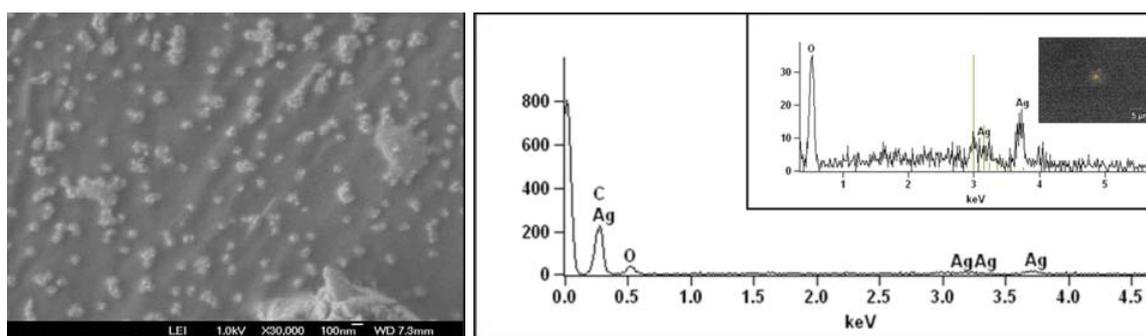
**Figura 1.** Resistência à perfuração dos filmes de PCL (sem tratamento) e PCL-NP (com nanopartículas de prata).

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (tPVA) variou de  $1,610 \times 10^{-9}$  a  $2,724 \times 10^{-9}$  gH<sub>2</sub>O.mm.h<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> para os filmes PCL-NP e PCL, respectivamente (tabela 1). Como pode ser

observado na tabela 1, na presença das nanopartículas de prata os filmes de poliésteres se tornaram menos permeáveis ao vapor de água do que os filmes sem tratamento (PCL e PE). Segundo a literatura, a introdução de nanopartículas acarreta uma queda na permeabilidade dos filmes a gases e líquidos, melhorando o desempenho das embalagens<sup>15</sup>.

Os filmes de PCL e PCL-NP foram menos resistentes à perfuração do que os filmes de PE ( $11.2 \pm 0.8N$ ). Como pode ser observado na figura 1, os filmes de PCL-NP foram mais resistentes à perfuração do que os filmes de PCL, comprovando-se assim a melhora nas propriedades mecânicas dos filmes de PCL com a adição de nanopartículas de prata. Resultados semelhantes foram obtidos por Pogodina et al.<sup>16</sup> em materiais reforçados com nanopartículas de argila. Os autores observaram que a adição de nanopartículas de argila a poliésteres biodegradáveis de poli (ácido láctico) melhorou as propriedades mecânicas e térmicas dos nanobiocompósitos sem comprometimento das propriedades óticas e condições de processamento dos filmes.

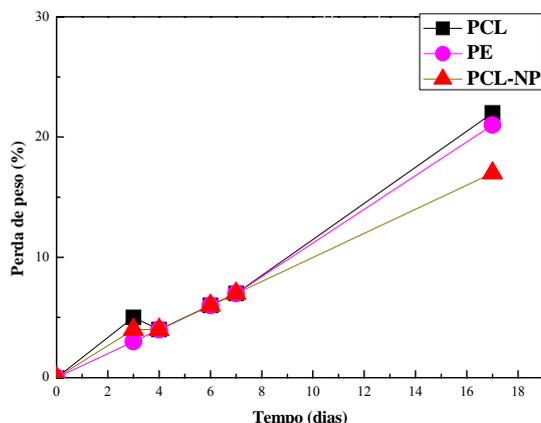
2. *Caracterização dos filmes de PCL-NP por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).* A morfologia das nanopartículas de prata incorporadas aos filmes de PCL é mostrada na Figura 2 por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 2 mostra uma imagem de MEV utilizando um aumento de 30.000 vezes de uma amostra de filme de PCL com prata incorporada utilizando a acetona como carreador. Observando-se a imagem obtida por MEV, nota-se que as nanopartículas de prata foram incorporadas aos filmes de PCL e que o agente redutor utilizado foi capaz de reduzir os íons  $Ag^+$  a  $Ag^0$  sob as condições de reação investigadas neste trabalho.



**Figura 2.** Micrografia e microanálise por energia dispersiva de raios-X de um ponto do filme de PCL contendo nanopartículas de prata (PCL-NP).

3. *Análise de mercado.* As embalagens antimicrobianas são uma alternativa ao uso de conservantes em alimentos, tais como: pães, leites, carnes, queijos e frutas. Os agentes antimicrobianos – substâncias conservantes que inibem o crescimento de microrganismos – em vez de serem

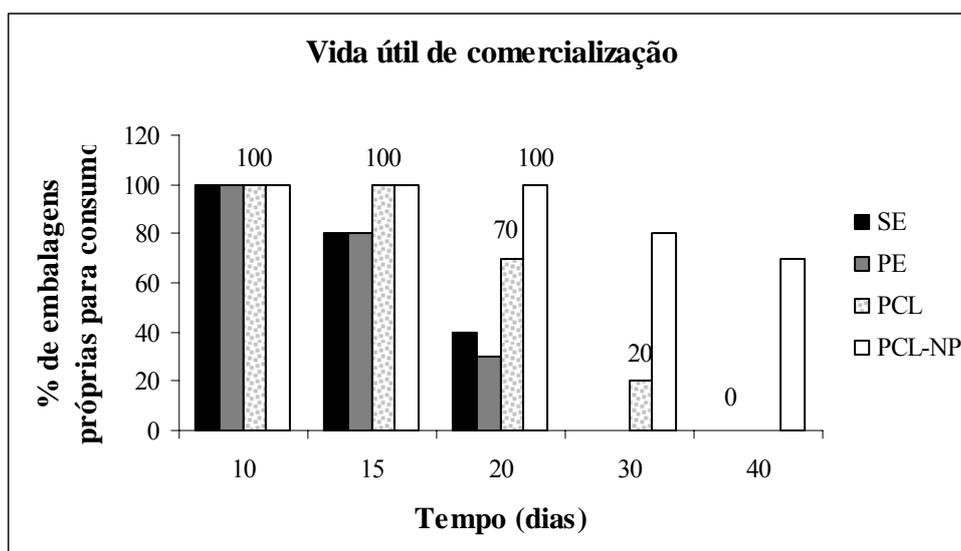
adicionados diretamente ao produto podem ser incorporados à embalagem. As maçãs embaladas foram analisadas por perda de massa fresca e a vida útil de comercialização do produto embalado. Os resultados são apresentados na figura 3 para redução da massa fresca e na figura 4 para a vida útil do produto armazenado.



**Figura 3.** Redução de massa fresca das maçãs armazenadas à temperatura ambiente e embaladas com PE (●), PCL (■) e PCL-NP (▲).

Comparando-se os resultados da redução de massa fresca das maçãs embaladas com filmes de polietileno (PE) e policaprolactona (PCL), ambos sem tratamento, (Figura 3), pode-se observar que os frutos embalados com filme de PE perderam menos massa fresca. Para Lima et al.<sup>17</sup> que avaliaram a ação de diferentes tipos de embalagens (PE e PVC) no armazenamento de mamão minimamente processado, isso se deve à maior dificuldade de ocorrência de trocas gasosas originadas da saturação da atmosfera em termos de umidade relativa e gases ao redor do fruto embalado com PE.

A figura 4 mostra o percentual de embalagens próprias para a comercialização (sem incidência visual de escurecimento e ocorrência de fungos) das maçãs em função do tempo de armazenamento à temperatura ambiente.



**Figura 4.** Vida útil de comercialização de maçãs sem embalagem (SE) e embaladas em filmes de PE, PCL e PCL-NP.

Como podemos observar na figura 4, tanto as maçãs embaladas nos filmes de PE, PCL e PCL-NP como aquelas sem embalagem (SE) permaneceram 100% próprias para consumo até o 10º dia. Pode-se observar também que as maçãs embaladas com os filmes de PCL tiveram sua vida útil superior àquelas embaladas com filmes de PE, pois ainda apresentavam 20% de frutas próprias para o consumo após 30 dias. No entanto, depois do mesmo período não havia mais nenhuma das maçãs embaladas em PE aptas ao consumo.

Isso se explica porque os filmes de PCL ( $t_{PVA} = 2,724 \times 10^{-9} \text{gH}_2\text{O} \cdot \text{mm} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $t_{PVA}$ : taxa de permeabilidade ao vapor de água – tabela 1) são mais permeáveis ao vapor de água do que os filmes de PE ( $t_{PVA} = 2,200 \times 10^{-9} \text{gH}_2\text{O} \cdot \text{mm} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  – tabela 1), permitindo o escape da umidade para o meio externo. O aumento da umidade no interior das embalagens propicia o surgimento de fungos, o que está de acordo com os resultados de Lima et al.<sup>17</sup> que observaram surgimento visual de fungos em mamões minimamente processados e embalados em PE (que são menos permeáveis ao vapor de água do que as embalagens de PVC). Também podemos observar na figura 4 que a prata incorporada aos filmes de PCL (PCL-NP) aumentou o tempo de prateleira da maçã. Depois de 40 dias cerca de 70% das maçãs embaladas em filmes de PCL-NP continuavam próprias para o consumo.

## Conclusões

De acordo com os resultados apresentados acima pudemos concluir que:

1. As embalagens ativas (PCL-NP) foram eficientes na conservação do produto, inibindo o escurecimento e o surgimento visual de fungos por até 40 dias;

2. A adição de nanopartículas foi efetiva para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de PCL.
3. O agente redutor utilizado na incorporação de prata aos filmes de PCL foi capaz de reduzir os íons  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$  sob as condições de reação investigadas neste trabalho.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e IPEN pelo apoio financeiro recebido para esse projeto.

## Referências Bibliográficas

1. N. DeKruif; M. VanBeest; R. Rijk; T. Sipiläinen-Malm; P. Losada; B. DeMeulenaer *Food Addit. Contam.*, 2002, 19, 144.
2. C.I.G.L.Sarantópoulos; R.M.V.Alves; L.M.Oliveira; T.C.Gomes *Embalagens com atmosfera modificada*, Campinas: CETAL/ITAL, 1996, 114.
3. T.P.Labuza, *Food Technol.*, 1996, 50, 68.
4. M.L.Rooney, *Active food packaging*, 1995, 74.
5. T.P.Labuza; W.M.Breene . *J. Food Proc. Preserv.*, 1989, 13, 1.
6. D.Zagory, *Active food packaging*, 1995, 38.
7. H.M.C.Azeredo; J.A.F.Faria; A.M.C.Azeredo, *Ciênc. Tecnol. Aliment.* , 2000, 20, 337.
8. N.Vogelsanger; M.C.Formolo; A.P.T.Pezzin; A.L.S.Schneider; S.A.Furlan; H.P.Bernardo; S.H.Pezzin; A.T.N.Pires; E.A.R.Duek *Mat. Res.*, 2003, 6, 359.
9. A.Campos; S.M.M.Franchetti *Braz. Arch.biol.technol.* 2005, 48.
10. ASTM Standard test method for determination of oxygen gas transmission rate, permeability and permeance at controlled humidity through barrier materials using a coulometric detector. ASTM F1927-98, 2001.
11. E.S. Monterrey-Quintero; P.J.A.Sobral *Pesq. Agropec. Bras.*, 2000, 35, 179.
12. P.J.A. Sobral; F.C. Menegalli; M.D.Hubinger; M.A. Roques *Food Hydrocoll.*, 2001, 15, 423.
13. J.J.Kester; O. Fennema *Food Technol.*, 1986, 40, 47.
14. D.C.Rico-Peña; J.A.Torres *J.Food Science*, 1990, 55, 1468.
15. S.Wang; C.Song; G.X.Chen; T.Guo; J.Liu; B.Zhang; S.Takeuchi *Polym. Degrad. Stabil.*, 2005, 87, 69.
16. N.V.Pogodina; C.Cerclé; L.Avérous; R.Thomann; M.Bouquey; R.Muller *Rheol Acta*, 2008, 47, 543.
17. A.S.Lima; A.L.D.Ramos; P.S.Marcellini; R.A.Batista; A.S.Faraoni *Ver.Bras.Frutic.*, São Paulo: Jaboticabal, 2005; vol.27, 149.