

A INFLUÊNCIA DE AGENTES ATIVOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

Natália Naime^{1*}, Patrícia Ponce¹, Ademar B. Lugão¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, USP, São Paulo-SP

*nnaime@usp.br

As embalagens feitas de materiais biodegradáveis podem ser usadas para reduzir os impactos ambientais causados pelas embalagens convencionais. As embalagens feitas de amido ou fécula, por exemplo, têm boas propriedades mecânicas e um preço competitivo no mercado, porém são totalmente solúveis em água, não oferecendo boa qualidade na estocagem de produtos que eliminem água. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do uso de agentes ativos (cloreto de cálcio, permanganato de potássio e sorbato de potássio) incorporados às embalagens de fécula de mandioca tipo espuma e avaliar suas propriedades mecânicas e de barreira. Os agentes ativos foram capazes de (1) controlar os níveis de umidade no interior da embalagem (cloreto de cálcio), (2) absorver o gás etileno liberado pelas frutas durante o seu amadurecimento (permanganato de potássio) e (3) fornecer propriedades antimicrobianas (sorbato de potássio). O sorbato de potássio e o cloreto de cálcio aumentaram a resistência das espumas à compressão. O cloreto de cálcio, incorporado à embalagem, melhorou as propriedades de barreira da espuma, diminuindo sua absorção em água.

Palavras-chave: *embalagens, ativos, amido, propriedades.*

The influence of active agents on mechanical and barrier properties of biodegradable packaging

The packagings made of biodegradable materials can be used to reduce the environmental impacts caused by conventional packagings. The packagings made from starch, for example, have good mechanical properties and a competitive market price, but are completely soluble in water, not in offering good quality on storage of products that eliminate water. The objective of this study was to evaluate the effect of active agents (calcium chloride, potassium permanganate and potassium sorbate) incorporated into the packaging of cassava starch foam type and evaluate their mechanical and barrier properties. The active agents were able to (1) monitor the levels of humidity inside the package (calcium chloride), (2) absorb the ethylene gas released by fruit during ripening (potassium permanganate) and (3) provide antimicrobial properties (potassium sorbate). The potassium sorbate and calcium chloride increased the resistance to compression of the foams. The calcium chloride, incorporated into the packaging, improved the barrier properties of the foam, reducing its absorption in water.

Keywords: *packagings, assets, starch, properties.*

Introdução

Nos últimos anos o interesse por polímeros biodegradáveis vem crescendo, em nível mundial, para substituir os tradicionais materiais sintéticos não-biodegradáveis.

Visando diminuir o volume de resíduos sólidos nos aterros e os impactos ambientais provocados pelas embalagens plásticas descartadas no meio ambiente, embalagens têm sido desenvolvidas a partir de matérias-primas biodegradáveis. Essas embalagens têm sido elaboradas com matérias-primas vegetais, como o amido e a celulose, recursos abundantes na natureza, possuindo caráter renovável e, em certos casos, custos relativamente baixos^{1,2,3,4}.

De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, situando-se entre os nove primeiros produtos agrícolas do País, em termos de área cultivada, e o sexto em valor de produção. Por ser a mandioca rica em amido, este é o principal produto obtido a partir dela, pois

dele obtém-se o maior número de aplicações e subprodutos, sendo a produção de embalagens alimentícias um bom exemplo de utilização do mesmo.

São usados diferentes métodos na produção de embalagens biodegradáveis a partir de amido ou fécula, são eles: a extrusão, a injeção e a termoprensagem⁵.

Nesse último, que foi o processo utilizado neste trabalho, a mistura (fécula de mandioca e água) é colocada na parte de baixo de um molde aquecido por resistências elétricas instaladas no interior do equipamento (termoprensa). Em seguida, a parte de cima abaixa, de modo a espalhar a massa sobre a superfície do molde^{6,7}.

Com o aquecimento, a água da mistura começa a evaporar e os grânulos da fécula se expandem e gelatinizam – processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica^{8,9,10}. O vapor causa a expansão da massa e todo o molde é preenchido, levando à solidificação do material e conseqüente obtenção da espuma, que pode ser removida, ainda quente, da máquina. Pratos, copos, bandejas, etc., podem ser produzidos dependendo do tipo de molde utilizado.

As embalagens obtidas a partir de espumas de fécula de mandioca têm boas propriedades mecânicas e um preço competitivo no mercado, além de serem totalmente biodegradáveis – levam de 1 a 20 dias para se degradarem sem deixar resíduos, enquanto as embalagens feitas a partir de poliestireno (isopor), por exemplo, podem levar até 150 anos para se decomporem. No entanto, frágeis e totalmente solúveis em água, as embalagens de amido ou fécula não oferecem boa qualidade na estocagem de produtos que eliminem água, como frutas e vegetais.

Os alimentos têm constante atividade biológica e para prolongar a vida-útil de um alimento ou a sua vida-de-prateleira (tempo entre a produção e o consumo) diversos fatores ambientais devem ser controlados, como: oxigênio, umidade e temperatura. O oxigênio pode levar à oxidação de lipídeos e vitaminas e ainda favorecer o crescimento de microrganismos aeróbicos. A umidade favorece o desenvolvimento de microrganismos e escurecimento da fruta. A temperatura é importante para a conservação do alimento. O aumento da temperatura pode provocar a deterioração do produto, reações de oxidação e escurecimento não enzimático do alimento. A embalagem, portanto deve funcionar como uma barreira entre o ambiente externo e o alimento embalado¹¹.

No sentido convencional, uma embalagem aumenta a segurança do alimento de acordo com os seguintes mecanismos: barreiras a contaminações (microbiológicas e químicas) e prevenção de migração de seus próprios componentes para o alimento. Já os sistemas de embalagens ditas “ativas” e/ou “inteligentes” – que interagem de forma desejável com o alimento – devem acumular funções adicionais, entre as quais podem ser destacadas: absorção de compostos que favoreça a

deterioração, liberação de compostos que aumentam a vida-de-prateleira, e monitoramento da vida-de-prateleira do produto¹².

Este trabalho teve como objetivo estudar os efeitos dos agentes ativos cloreto de cálcio, sorbato de potássio e permanganato de potássio, sozinhos e combinados entre si, nas propriedades mecânicas e de barreira de espumas (embalagens) de fécula de mandioca obtidas por termoprensagem e comparar os resultados obtidos àqueles sem a adição de ativos às espumas. O cloreto de cálcio evita a perda de peso do alimento embalado; o sorbato de potássio evita a proliferação dos fungos no alimento; e o permanganato de potássio atua como absorvedor de etileno (gás associado ao escurecimento da fruta).

Experimental

Materiais

- Fécula de mandioca fornecida pela empresa FADEL;
- Poli(álcoolvinílico) fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratórios;
- Cloreto de Cálcio fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratórios;
- Permanganato de Potássio fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratórios;
- Sorbato de Potássio fornecido pela empresa Vetec Química Fina.

Produção das espumas (embalagens) de fécula de mandioca

As espumas de fécula de mandioca foram obtidas por termoprensagem de uma mistura de fécula de mandioca, gel (fécula de mandioca suspensa em água¹³) e aditivos a aproximadamente 190°C. A fécula de mandioca foi suspensa em água (5:100) e aquecida a 80°C, com agitação constante, durante 45 minutos até a completa gelatinização da fécula¹³. Em seguida, essa suspensão foi resfriada, naturalmente, e adicionada à fécula em pó e ao aditivo (plastificante poli(álcoolvinílico) - PVA). O plastificante PVA (1% em peso dos sólidos) foi adicionado à mistura de fécula de mandioca e gel em um misturador de laboratório (capacidade para dois quilos de massa) por 3 minutos, aproximadamente.

Incorporação dos agentes ativos às espumas de fécula de mandioca

As espumas (embalagens) ativas são obtidas pela adição de agentes ativos à mistura de fécula em água. Os agentes ativos: cloreto de cálcio, sorbato de potássio e permanganato de potássio foram adicionados à massa de fécula, gel e plastificante (PVA). Os agentes ativos foram adicionados à mistura de fécula em água na concentração de 1% em peso dos sólidos.

Estabilidade das formulações de espumas

A estabilidade das espumas de fécula de mandioca com e sem agentes ativos, produzidas em laboratório, foi calculada com base na quantidade total de espumas obtidas e na quantidade de espumas formadas com bolhas e/ou rachaduras, representando a perda de produção das mesmas. Assim, para a produção de cada formulação, fez-se o seguinte cálculo:

$$\% \text{ de perda de produção} = \frac{\text{espumas com defeito}}{\text{espumas totais}} \times 100$$

Propriedades mecânicas das espumas – resistência à tração e flexibilidade

Depois de produzidas, as espumas foram acondicionadas por um mês, a 23°C e 60% de umidade relativa, antes dos testes mecânicos. Para as análises de resistência à tração e flexibilidade utilizou-se um texturômetro TA.XT2i da Stable Micro Systems com sonda cilíndrica de 36mm de diâmetro e um apoio anular de 63mm de diâmetro. As amostras de espumas de fécula de mandioca foram cortadas em formato retangular, 10cm x 4cm. Para cada formulação foram utilizadas seis amostras, tirando-se a média no final. Gráficos (formulações *versus* força(N) e formulações *versus* distância(mm)) foram construídos para melhor análise dos resultados. 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 através da equação^{14,15}.

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

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); **l₀**: comprimento inicial do filme (raio da célula de medida = 2,7 mm).

Propriedades de barreira das espumas – solubilidade em água

Depois de produzidas, as espumas foram acondicionadas por um mês, a 23°C e 60% de umidade relativa, antes dos testes de barreira. Nos ensaios de barreira (solubilidade das espumas em água) as amostras de espuma de fécula de mandioca (14x9cm) foram pesadas e imersas em 500mL de água por 10 segundos à temperatura ambiente. Após este período, as amostras foram secas, com auxílio de um pano seco, e pesadas.

A quantidade de água absorvida pela espuma foi calculada segundo a equação:

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{\text{massa}_{(u)} - \text{massa}_{(s)}}{\text{massa}_{(s)}}$$

onde: massa_(u) = massa úmida e massa_(s) = massa seca.

Resultados e Discussão

Os frutos minimamente processados possuem tempo de prateleira menor do que os frutos intactos, pois sofrem uma série de estresse devido às lesões ocorridas durante o período de preparo (descasque e corte), o que acelera o metabolismo devido à destruição da compartimentação de enzimas e substratos, além de proporcionar o escurecimento da fruta^{16,17,18}. Existem algumas maneiras de contornar esses problemas, tais como: adição de agentes que evitam o escurecimento enzimático, a proliferação de fungos e a perda de peso; a utilização de filmes plásticos que modificam a atmosfera a que as frutas estarão submetidas, e o armazenamento das frutas em temperaturas baixas¹⁹. Para aumentar o tempo de vida dos frutos minimamente processados, sem a adição de conservantes ao fruto, decidimos incorporar agentes ativos, capazes de prolongar a vida de prateleira do produto, às embalagens de fécula de mandioca.

Cloreto de cálcio, sorbato de potássio e permanganato de potássio foram adicionados às espumas de fécula de mandioca, formuladas com PVA, como plastificante, para evitar perdas da qualidade do produto embalado, tendo cada aditivo uma função característica sobre o alimento. O cloreto de cálcio é capaz de evitar a perda de peso do alimento embalado; o sorbato de potássio evita a proliferação dos fungos no alimento; e o permanganato de potássio atua como absorvedor de etileno (gás associado ao escurecimento da fruta).

O aspecto visual da espuma sem ativos e das espumas com cloreto de cálcio, sorbato de potássio e permanganato de potássio é apresentado na Figura 1.

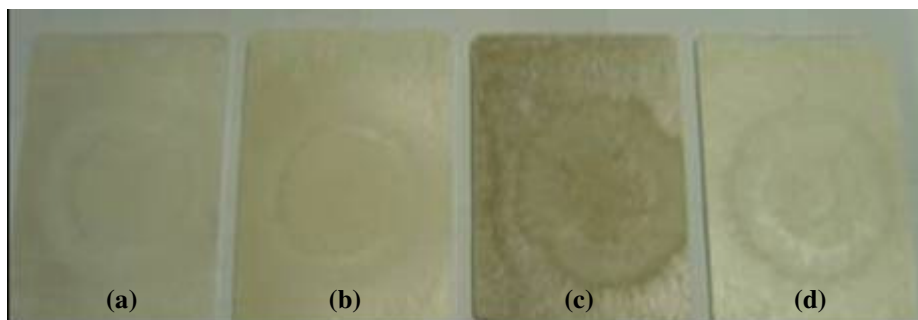


Figura 1 Aspecto visual das espumas de fécula de mandioca com os ativos: cloreto de cálcio (a), sorbato de potássio (b) e permanganato de potássio (c) e sem ativos (d).

Tanto a espuma sem ativos quanto aquelas contendo ativos apresentaram aspecto liso e uniforme, com uma mancha no centro da espuma, decorrente do processo de termoprensagem. A mancha é bem visível na espuma contendo permanganato de potássio (**c**) – única espuma de cor marrom. A espuma sem ativos (**d**) e àquelas contendo os ativos: cloreto de cálcio (**a**) e sorbato de potássio (**b**) são amareladas, apresentando esta última espuma (**b**) cor um pouco mais intensa.

As espumas de fécula de mandioca sem incorporação de agentes ativos foram as mais estáveis de todas as formulações estudadas, sem nenhuma perda de produção (0%), enquanto que as espumas contendo cloreto de cálcio e permanganato de potássio, na mesma formulação, foram as menos estáveis, apresentando 22,2% de perda de produção. Os agentes ativos cloreto de cálcio e sorbato de potássio, incorporados na mesma formulação, mostraram uma perda de produção de 5,56%, o permanganato de potássio 7,69%, o sorbato de potássio 14,3% e o cloreto de cálcio 18,8%.

As espumas contendo os agentes ativos (cloreto de cálcio, sorbato de potássio e permanganato de potássio) foram submetidas a ensaios mecânicos (compressão e flexibilidade) e de barreira (absorção de água) com o objetivo de verificar se a adição destes ativos alterou as propriedades das espumas. Para efeito de comparação, determinamos a força de compressão e a flexibilidade das espumas com apenas um ativo, com diferentes tipos de ativos na mesma espuma, sem a adição de ativos (espuma controle) e do poliestireno expandido (isopor). Os resultados de compressão e flexibilidade do isopor e das espumas com e sem agentes ativos são apresentados na Figura 2. Na Tabela 1 são apresentados os resultados da absorção de água pelas espumas com e sem agentes ativos.

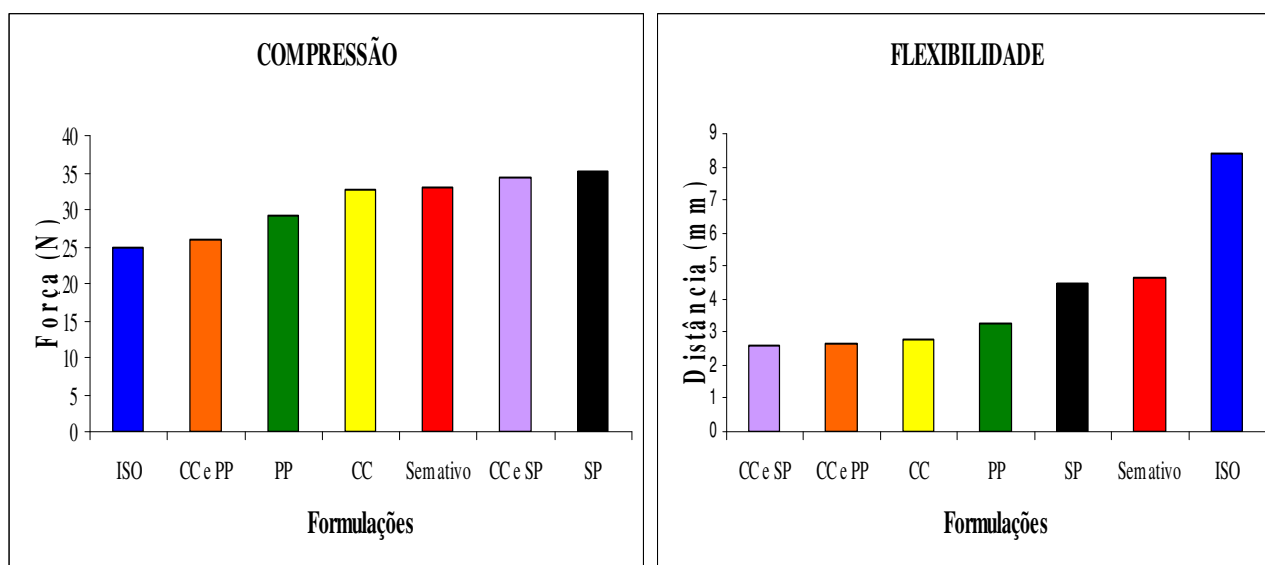


Figura 2 Resistência à compressão e flexibilidade do isopor e das espumas de fécula de mandioca com e sem ativos. ISO = isopor; CC = cloreto de cálcio; SP = sorbato de potássio; PP = permanganato de potássio.

Pode-se observar na Figura 2 que, dentre todas as formulações estudadas, a espuma contendo sorbato de potássio (SP) foi a mais resistente à compressão ($35,17\text{N} \pm 9,716$) e menos flexível ($4,47\text{mm} \pm 2,16$), do que as espumas sem ativos ($4,63\text{mm} \pm 0,39$) e do que o isopor ($8,40\text{mm}$). A incorporação dos ativos: cloreto de cálcio (CC) e permanganato de potássio (PP), sozinhos e combinados entre si – correspondendo às forças de $32,65\text{N} \pm 4,298$ para a espuma contendo CC, $29,23\text{N} \pm 3,944$ para a espuma contendo PP e $26,04\text{N} \pm 6,291$ para a espuma contendo CC e PP na mesma formulação – não contribuiu para o aumento da resistência à compressão em relação às espumas sem ativos ($33,11\text{N} \pm 1,711$). Isso indica que não houve boa adesão entre o agente ativo e a fécula. De acordo com Rabello²⁰, quando não há boa interação entre os componentes surgem vazios na região interfacial o que provoca a fragilização do material.

Quanto à flexibilidade, verifica-se que as espumas com dois agentes ativos incorporados na mesma espuma foram as formulações menos flexíveis – $2,59\text{mm} \pm 0,25$ para a espuma contendo cloreto de cálcio e sorbato de potássio (CC e SP) e $2,66\text{mm} \pm 0,66$ para a espuma contendo cloreto de cálcio e permanganato de potássio (CC e PP) – seguidas daquelas com apenas um ativo (cloreto de cálcio ($2,77\text{mm} \pm 0,56$), permanganato de potássio ($3,27\text{mm} \pm 0,59$) e sorbato de potássio ($4,47\text{mm} \pm 2,16$)). O isopor foi a embalagem menos resistente à compressão ($25,00\text{N}$), porém a mais flexível ($8,40\text{mm}$) de todas as formulações estudadas.

Tabela 1 Resultados da absorção de água pelas espumas de fécula de mandioca com e sem agentes ativos.

Ativos	Teor de umidade (%) ± Desvio Padrão
CC	24,2 ± 0,50
Sem ativos	25,2 ± 0,20
SP	29,1 ± 0,30
PP	31,4 ± 0,20
CC e SP	34,1 ± 1,00
CC e PP	36,1 ± 1,20

*espumas imersas em 500mL de água por 10 segundos à temperatura ambiente; CC = cloreto de cálcio; SP = sorbato de potássio; PP = permanganato de potássio.

O cloreto de cálcio (CC) foi o único agente ativo responsável por diminuir o teor de umidade das espumas de fécula de mandioca (sem ativos). Os demais agentes ativos aumentaram a absorção de água, sendo que as espumas com mais de um ativo na mesma formulação (CC e SP, CC e PP) apresentaram valores maiores de teor de umidade em relação às espumas contendo apenas um ativo.

Em um trabalho prévio, verificou-se que o propionato e o permanganato tiveram influência sobre as propriedades mecânicas, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido²¹.

De acordo com Forsell et al. (1995)²² e Takizawa et al. (2004)²³, o amido sofre oxidação na presença do permanganato de potássio, que vem acompanhada da quebra de ligações glicosídicas, despolimerização do amido e exposição de grupos carbonil e carboxil, alterações estas que são dependentes do grau de oxidação. Quando a oxidação acontece em baixo grau, isto é, com baixas concentrações de agentes oxidantes, como é o caso deste trabalho, as cadeias de amido resultantes apresentam maiores possibilidades de ligações cruzadas entre os grupamentos carbonil e carboxil livres, resultando em géis mais consistentes²⁴, e conseqüentemente, filmes menos susceptíveis à interação com a água e com melhores propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. Porém isso não foi verificado neste trabalho, ou seja, o permanganato de potássio em espumas de fécula de mandioca não melhorou as propriedades mecânicas e de barreira das embalagens.

Conclusões

A adição dos agentes ativos cloreto de cálcio (CC), permanganato de potássio (PP) e sorbato de potássio (SP), sozinhos ou combinados, pouco contribuíram para a melhora das propriedades mecânicas e de barreira das espumas (embalagens) de fécula de mandioca. As espumas com sorbato de potássio e cloreto de cálcio, incorporados na mesma espuma, são mais resistentes à compressão do que as espumas controle (sem agentes ativos).

As embalagens de fécula de mandioca, apesar de menos flexíveis, são mais resistentes à compressão do que o isopor. Já o cloreto de cálcio foi o único ativo estudado neste trabalho responsável por diminuir a absorção de água da espuma.

Logo, considerando as propriedades mecânicas e de barreira estudadas, pode-se afirmar que as embalagens de fécula de mandioca (gel, fécula e plastificante) sem ativos têm boas propriedades mecânicas e podem ser comparadas ao isopor. No entanto, os agentes ativos estudados podem aumentar a vida de prateleira do produto embalado e com isso agregar valor ao produto. Estão em andamento em nosso laboratório, a produção de espumas com diferentes concentrações de agentes ativos com o objetivo de estudar a ação do cloreto de cálcio (CC), do permanganato de potássio (PP) e do sorbato de potássio (SP) na conservação pós-colheita de frutas e legumes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pelo apoio financeiro, ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) por oferecer equipamentos úteis ao projeto, e aos fornecedores de fécula de mandioca – FADEL – e de reagentes – Labsynth e Vetec Química Fina.

Referências Bibliográficas

1. A. L. Da Róz; A. J. F. Carvalho; L. C. Moraes; A. A. S. Curvelo in Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado, RS, 2001.
2. K. N. Matsui; F. D. Larotonda; A. T. N. Pires; J. B. Laurindo; S. S. Paes; D. B. Luiz. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 55, 237-243.
3. N. Soykeabkaew; P. Supaphol; R. Rujiravanit. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 1-11.
4. J. W. Lawton; R. L. Shogren; K. F. Tiefenbacher. *Industrial Crops and products*, 2002, 16, 69-79.
5. T. Hofmann; L. Linke; A. Tsiapouris; A. Ziems. *Chem. Eng. Technol.*, 1998, 21(7), 580-584.
6. C. R. Bastos; D. F. Parra; L. G. Carr; P. Ponce; A. B. Lugão. Patente Invenção IPI: 05/02338-6, 2005.
7. L. G. Carr; P. Ponce; A. B. Lugão; D. F. Parra; C. R. Bastos. Patente Invenção IPI: 06/03932-4, 2006.
8. R. C. R. Souza; C. T. Andrade. *Polímeros*, 2000, 10.
9. A. A. Ragheb; I. A. El-Thalouth; S. Tawfik. *Starch*, 1996, 48, 57.

10. A. Beleia; R. A. Miller; R. C. Hoseney. *Starch*, 1996, 48, 259.
11. C. I. G. L. Sarantopoulos; T. Fernandes. *Boletim Técnico do Centro de Tecnologia de Embalagens*, 2001, 13, 4-6.
12. H. M. C. Azeredo; J. A. F. Faria; A. M. C. Azeredo. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 2000, 20 (3), 337-341.
13. P. A. Bobbio e F. O. Bobbio. *Química de Processamento de Alimentos*, 1984, 189-202.
14. E. S. Monterrey-Quintero; P. J. A. Sobral. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 2000, 35, 179.
15. P. J. A. Sobral; F. C. Menegalli; M. D. Hubinger; M. A. Roques. *Food Hydrocolloids*, 2001, 15, 423.
16. D. S. Bonnas; A. B. Chitarra; M. E. T. Prado; D. Teixeira Júnior. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 2003, 25, 206-209.
17. R. A. Kluge; M. C. D. Vitti; E. Bassetto; A. P. Jacomino. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 2003, 25, 535-536.
18. B. Sarzi; J. F. Durigan. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 2002, 24, 333-337.
19. A. S. Lima; A. L. D. Ramos; P. S. Marcellini; R. A. Batista; A. S. Faraoni. *Revista Brasileira Frutic.*, 2005, 27, 149-152.
20. M. Rabello. *Aditivação de Polímeros*, São Paulo: Editora Artliber, 2000, 242.
21. F. Yamashita; A. Nakagawa; G. F. Veiga; S. Mali; M. V. E. Grossmann. *Brazilian Journal of Food Technology*, 2005, 8, 335-343.
22. P. Forssell; A. Hamunen; K. Autio; T. Suortti; K. Poutanen. *Starch/ Stärke*, 1995, 47, 371-377.
23. F. F. Takizawa; G. O. Silva; F. E. Konkel; I. M. Demiate. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2004, 47, 921-931.
24. Y. J. Wang; L. Wang. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 52, 207-217.