

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

GARDÊNIA MARTINS DE SOUSA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
ATIVOS E APLICAÇÃO NA CONSERVAÇÃO DE MASSA
ALIMENTÍCIA FRESCA**

Goiânia
2012

GARDÊNIA MARTINS DE SOUSA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
ATIVOS E APLICAÇÃO NA CONSERVAÇÃO DE MASSA
ALIMENTÍCIA FRESCA**

Dissertação apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás, como exigência para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Manoel Soares Soares Júnior

Coorientadores: Prof. Dr. Fábio Yamashita

Prof^a. Dr^a. Clarissa Damiani

Goiânia
2012

*À Deus, por Sua Presença constante e forte na minha vida.
Aos meus queridos pais, Aldina e Maurílio, pelo amor incondicional e exemplo de vida.
Às minhas irmãs Kamila e Letícia, pelo carinho e companheirismo.
Aos colegas do mestrado, pelo apoio e momentos de alegria.
Ao Prof. Dr. Manoel, pela possibilidade de iniciar esta trajetória.*

Dedico!

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela realização deste sonho, por me conceder a vida, a saúde e a fé para me conduzir e vencer esta etapa de minha vida. E acima de tudo por iluminar os meus caminhos com boas oportunidades e pessoas especiais que permitiram que eu chegasse até aqui... e também pelos obstáculos que me fizeram crescer.

Aos meus maravilhosos e abençoados pais, Maurílio e Aldina, por todo amor e dedicação que sempre teve comigo, por serem os que mais me apoiam e acreditam na minha capacidade. Sem dúvida foram os que me deram o maior incentivo para conseguir concluir este trabalho. Meu eterno agradecimento pela torcida e pelas orações. Apesar da distância sempre me apoiaram e me fizeram acreditar que nada é impossível.

Às minhas queridas irmãs Kamila e Letícia, pelo carinho e atenção que sempre tiveram comigo, pessoas fundamentais em minha vida.

Aos demais familiares e amigos. O apoio de vocês, mesmo de longe sempre foi importante, apesar de muitas vezes não terem noção do que estou fazendo.

Ao meu “pai científico”, orientador e amigo Prof. Dr. Manoel Soares Soares Júnior, pelos ensinamentos constantes, por me mostrar como trabalhar com competência, dedicação e entusiasmo, pela amizade e por acreditar na minha pessoa. Que um dia eu tenha a honra de tornar-me uma pesquisadora tão boa quanto você: ético, inteligente e perspicaz.

Aos colegas e amigos da melhor turma do PPGCTA “É preciso amar a superfície de resposta como se não houvesse amanhã” (invenção de Webber Tavares), pela verdadeira amizade que construímos, em particular, àqueles que estiveram sempre ao meu lado: Gil, Jean, Fredy, Renata Fleury, Vitória, Madison, Webber, e minhas companheiras de Londrina, Suzane e Célia. Por todos os momentos que passamos, o meu especial agradecimento. Sem vocês essa trajetória não seria tão prazerosa.

Aos professores do Departamento de Ciência e Tecnologia de alimentos da Universidade Estadual de Londrina, pela parceria e realização deste trabalho. Agradeço, de forma especial, ao Prof. Dr. Fábio Yamashita, pela oportunidade de trabalharmos juntos, pelos ensinamentos, incentivo e amizade.

Ao grupo POLIBIOTEC da UEL, pela acolhida e aprendizado: aos professores Fábio Yamashita e Maria Victória Eiras Grossmann, Igor, Talita, Patrícia, Giselle, Mari Shirai... especialmente aos meus anjos da guarda Nelson Heitor Fuzinato, pela amizade e troca de conhecimentos sobre extrusão, à Ju Olivato e Ana Paula Bilck pelo auxílio nas análises de caracterização dos filmes e por estarem do meu lado nos momentos de alegria e de dificuldades.

A todos os colegas e amigos de Londrina: a moçada do Pensionato Mãe de Deus pela torcida e amizade, e à “*tchurma*” do laboratório: Luly, Tiago Madeira, Cleusa, Carol, Mari Curi, Mari Bortholazzi, Marli, Douglas, Tahis Baú, Neusa e Isabelly. Enfim, todos que compartilharam momentos alegres, os *happy hours*, e por me ajudarem nas dificuldades. Meu muito obrigado, de coração!

À empresa Massas Vovó Dê pelo fornecimento das massas de lasanha para o estudo de aplicação dos filmes biodegradáveis.

À UFG, especialmente à Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, por abrigar o PPGCTA e pela oportunidade de realização do mestrado. A todos os professores do Programa pelo conhecimento repassado, que contribuíram para meu crescimento nos aspectos profissional, pessoal e intelectual.

Aos membros da banca, Prof^a. Dr^a. Lyssa Setsuko Sakanaka e Prof. Dr. Cláudio Fernandes Cardoso, por dedicarem seu tempo na leitura e análise da minha dissertação, contribuindo para que este trabalho se torne realmente relevante no mundo científico.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro (PROCAD-NF) e pela concessão de bolsa de pós-graduação, que possibilitou a realização desta pesquisa.

A todos que, de certa forma, contribuíram para realização deste trabalho e torceram por mim.

*“Importa muito, e acima de tudo,
uma firme e determinada determinação
de não parar até chegar à fonte de água viva,
venha o que vier, suceda o que suceder,
custe o que custar, murmure quem murmurar,
quer chegue ao fim, quer morra no caminho,
ou falte coragem para os sofrimentos que nele se encontram.
Ainda que o mundo venha abaixo, havemos de prosseguir”.*

Santa Teresa de Ávila

RESUMO

O presente estudo teve por objetivo produzir e avaliar filmes biodegradáveis ativos, produzidos a partir de blendas de farinha de arroz, poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), glicerol e sorbato de potássio, nas concentrações de 0%, 1%, 3% e 5%, e avaliar sua aplicação, como embalagem ativa em massa alimentícia fresca tipo lasanha. Os filmes biodegradáveis foram produzidos por extrusão-sopro em balão, e intercaladas em massas alimentícias frescas sem conservante, fornecidas por uma empresa de massas, e armazenadas a $7,0 \pm 2,0$ °C. Os filmes foram avaliados quanto às propriedades óticas, de barreira ao vapor de água, mecânicas e microestruturais, sendo as duas últimas realizadas também após aplicação nas massas alimentícias durante 45 dias. Foi feito um estudo de vida útil das massas, por seis semanas, com relação aos aspectos microbiológicos, físicos e químicos, além de quantificar a concentração de ácido sórbico migrada dos filmes biodegradáveis para o produto. Os filmes de blendas de farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato de potássio apresentaram boa processabilidade e permitem a produção de filmes pelo processo de extrusão-sopro em balão em escala piloto com características compatíveis aos dos filmes comerciais. A farinha de arroz mostrou-se um excelente material para a formulação de filmes biodegradáveis, pois é uma matéria-prima de fonte renovável e de baixo custo. A adição de sorbato de potássio na faixa de 1 a 5% não alterou as propriedades mecânicas dos filmes e concentração igual ou superior a 3% de sorbato reduziu a opacidade, porém, elevou a permeabilidade ao vapor de água. A multiplicação microbiana foi inferior nas massas alimentícias contendo ácido sórbico migrado dos filmes. O teor de umidade diminuiu, durante a armazenagem, nas massas intercaladas com filmes contendo sorbato de potássio, em que estes atuaram retendo a água dos produtos. O pH também sofreu redução, em todos os tratamentos, porém, mais acentuado nos tratamentos sem sorbato de potássio, pela fermentação das massas por microrganismos psicrófilos. Este processo fermentativo foi um dos fatores determinantes da vida útil das massas alimentícias. A diferença de cor das massas alimentícias (ΔE) com ácido sórbico foram superiores às intercaladas com filmes sem conservante. A taxa de migração de ácido sórbico dos filmes para as massas alimentícias foi maior nos filmes com 1% de sorbato de potássio. Recomenda-se a adição de 3% de sorbato de potássio em filmes biodegradáveis de farinha de arroz, poli(adipato co-tereftalato de butileno) e glicerol, para aplicação em massa alimentícia fresca tipo lasanha, uma vez que esta concentração é suficiente para garantir a segurança do produto, e promover a extensão de sua vida útil, próximo ao das massas distribuídas comercialmente pela empresa fornecedora, e com menor concentração de ácido sórbico no produto final.

Palavras-chave: embalagem ativa, blenda, extrusão, conservador, massa de lasanha, migração, vida útil.

ABSTRACT

The aim of this study was to produce and evaluate active biodegradable films produced with rice flour, poly(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT), glycerol and potassium sorbate (0%, 1% , 3% and 5%) blends as well evaluate its application as active packaging for conservation of fresh lasagna pasta. Biodegradable films were produced by extrusion process and used to separate fresh pasta layers without preservative supplied by a pasta firm and stored at $7,0 \pm 2,0$ ° C. Films were analysed for optical, water vapor permeability, mechanical and microstructural properties, and the latter two were also carried out after storage of fresh pasta for 45 days. A stability study was performed for six weeks in relation to microbiological, physical, and chemical aspects and to quantify the sorbic acid concentration migrated from biodegradable films to product. Films of rice flour, PBAT, glycerol and potassium sorbate blends showed good processability and allowed the production of films by blowing extrusion technology in pilot scale with compatible characteristics compare to commercial films. Rice flour proved to be an excellent material for the formulation of biodegradable films because it is a raw material from renewable source and low cost. The addition of potassium sorbate at a range of 1-5% didn't affect the mechanical properties of films and concentration of not less than 3% sorbate reduced opacity, however increased the water vapor permeability. The microbial multiplication was lower in fresh pasta containing sorbic acid migrated from the films. The moisture content decreased during the storage of fresh pasta with films containing potassium sorbate in which films retained water from products. The pH reduced in all treatments however more pronounced in the treatments without potassium sorbate due to fermentation process by psychrotrophics . This fermentation process was one of the factors determining fresh pasta shelf life. The color difference of fresh pasta (ΔE) with sorbic acid were superior at fresh pasta without preservative. The migration rate of sorbic acid from the films to fresh pasta was higher at films with 1% potassium sorbate. It is recommended to add 3% of potassium sorbate in biodegradable films of rice flour, poly(butylene adipate co-terephthalate) and glycerol, for conservation of fresh lasagna pasta because this concentration is sufficient to secure product and to promote shelf life extension near to the fresh pasta distributed commercially by the supplier, with the benefit of having lower concentration of sorbic acid in the final product.

Keywords: active packaging, blend, extrusion, preservative, lasagna pasta, migration, shelf life.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição centesimal aproximada do arroz e seus subprodutos	24
Tabela 2	Formulações de PBAT, farinha de arroz, glicerol e sorbato de potássio utilizados para produção de filmes biodegradáveis ativos.....	52
Tabela 3	Permeabilidade ao vapor de água (PVA), opacidade aparente, força máxima (T), alongamento (ϵ) e módulo de Young (Y) de filmes formulados com farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato de potássio.....	57
Tabela 4	Contagens microbiológicas para bolores e leveduras, coliformes a 45 °C, <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Bacillus cereus</i> em massas alimentícias intercaladas nos filmes com 3% e 5% de sorbato de potássio.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química do poli(adipato co-tereftalato de butileno), em que “x” representa a cadeia alifática e “y” a cadeia aromática.....	20
Figura 2a	Estruturas dos grânulos de amido: amilose.....	22
Figura 2b	Estruturas dos grânulos de amido: amipectina.....	22
Figura 3	Estrutura do glicerol.....	26
Figura 4a	Extrusora utilizada na produção dos filmes de farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato de potássio.....	28
Figura 4b	Esquema de uma extrusora monorosca.....	28
Figura 5	Estrutura molecular do ácido sórbico.....	35
Figura 6a	Produção dos fios, resultantes da primeira etapa da extrusão.....	52
Figura 6b	<i>Pellets</i> obtidos pela granulação dos fios.....	52
Figura 6c	Produção dos filmes biodegradáveis ativos pela técnica de balão.....	52
Figura 7a	Filmes biodegradáveis ativos obtidos por extrusão-sopro em balão: FSP0....	56
Figura 7b	Filmes biodegradáveis ativos obtidos por extrusão-sopro em balão: FSP1....	56
Figura 7c	Filmes biodegradáveis ativos obtidos por extrusão-sopro em balão: FSP3....	56
Figura 7d	Filmes biodegradáveis ativos obtidos por extrusão-sopro em balão: FSP5....	56
Figura 8a	Micrografias da superfície dos filmes por MEV: FSP0, antes da aplicação...	59
Figura 8b	Micrografias da superfície dos filmes por MEV: FSP0, aos 45 dias de aplicação.....	59
Figura 8c	Micrografias da superfície dos filmes por MEV: FSP3, antes da aplicação...	59
Figura 8d	Micrografias da superfície dos filmes por MEV: FSP3, aos 45 dias de aplicação.....	59
Figura 9a	Micrografias da fratura dos filmes por MEV: FSP0, antes da aplicação.....	60
Figura 9b	Micrografias da fratura dos filmes por MEV: FSP0, aos 45 dias de aplicação.....	60
Figura 9c	Micrografias da fratura dos filmes por MEV: FSP3, antes da aplicação.....	60
Figura 9d	Micrografias da fratura dos filmes por MEV: FSP3, aos 45 dias de aplicação.....	60
Figura 10a	Gráficos de regressão polinomial para propriedades mecânicas dos filmes, durante aplicação: força máxima.....	62
Figura 10b	Gráficos de regressão polinomial para propriedades mecânicas dos filmes, durante aplicação: alongamento.....	62
Figura 10c	Gráficos de regressão polinomial para propriedades mecânicas dos filmes, durante aplicação: módulo de Young.....	62
Figura 11a	Massas alimentícias frescas, tipo lasanha, após a produção: intercaladas nos filmes biodegradáveis experimentais.....	72
Figura 11b	Massas alimentícias frescas, tipo lasanha, após a produção: intercaladas com filmes de polietileno (tratamento controle).....	72
Figura 11c	Massas alimentícias frescas, tipo lasanha, após a produção: acondicionadas em embalagens laminadas de polietileno/nylon/polietileno e embaladas a vácuo.....	72
Figura 12a	Gráficos de regressão para avaliação microbiológica de psicrotrófilos em massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).....	75
Figura 12b	Gráficos de regressão para avaliação microbiológica de bolores e leveduras, em massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de	

	sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).....	75
Figura 12c	Gráficos de regressão para avaliação microbiológica de coliformes 45 °C, em massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).....	75
Figura 12d	Gráficos de regressão para avaliação microbiológica de <i>Staphylococcus aureus</i> , em massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).....	75
Figura 13	Limosidades na superfície em massa alimentícia experimental.....	76
Figura 14a	Curvas de regressão para umidade das massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).....	79
Figura 14b	Curvas de regressão para pH das massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).....	79
Figura 14c	Curvas de regressão para o parâmetro de cor L^* das massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).....	79
Figura 14d	Curvas de regressão para o parâmetro de cor a^* das massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente) aparente.....	79
Figura 14e	Curvas de regressão para o parâmetro de cor L^* (c), a^* (d), b^* (e) e ΔE (f) das massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).....	79
Figura 14f	Curvas de regressão para ΔE das massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).....	79
Figura 15	Concentração de ácido sórbico migrada (determinada no produto) dos filmes para massa fresca tipo lasanha, durante 40 dias de armazenamento refrigerado a 7 °C.....	82

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 1 REVISÃO DE LITERATURA.....	17
1.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	17
1.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	18
1.2.1 Polímeros biodegradáveis comerciais.....	18
1.2.2 Polímeros de fontes renováveis.....	20
1.2.3 Plastificantes.....	24
1.3 PROCESSAMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA	27
1.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	29
1.4.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	29
1.4.2 Propriedades mecânicas.....	30
1.4.3 Propriedades óticas.....	32
1.4.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	32
1.5 APLICAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS EM MASSA ALIMENTÍCIA.....	33
1.5.1 Embalagens ativas.....	33
1.5.2 Ácido sórbico e seus sais.....	34
1.5.3 Massas alimentícias.....	36
REFERÊNCIAS.....	38
CAPÍTULO 2 FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS PRODUZIDOS COM BLENDA DE FARINHA DE ARROZ E POLI(ADIPATO COTEREFTALATO DE BUTILENO): EFEITO DO SORBATO DE POTÁSSIO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DOS FILMES.....	48
RESUMO.....	48
ABSTRACT.....	48
2.1 INTRODUÇÃO.....	49
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	51
2.2.1 MATERIAL.....	51
2.2.2 MÉTODOS.....	51
2.2.2.1 Produção e aplicação dos filmes.....	51
2.2.2.2 Opacidade aparente.....	53
2.2.2.3 Permeabilidade ao vapor de água.....	53
2.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	54
2.2.2.5 Propriedades mecânicas.....	54
2.2.2.6 Análise estatística.....	55
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
2.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ANTES DA APLICAÇÃO.....	55
2.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ANTES E DEPOIS DA APLICAÇÃO.....	58
2.3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS APÓS APLICAÇÃO.....	61
2.4 CONCLUSÃO.....	63
AGRADECIMENTOS.....	64

	REFERÊNCIAS.....	64
CAPÍTULO 3	APLICAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE FARINHA DE ARROZ, POLI(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO), GLICEROL E SORBATO DE POTÁSSIO NA CONSERVAÇÃO DE MASSA ALIMENTÍCIA FRESCA....	67
	RESUMO.....	67
	ABSTRACT.....	67
3.1	INTRODUÇÃO.....	68
3.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	70
3.2.1	MATERIAL.....	70
3.2.2	MÉTODOS.....	70
3.2.2.1	Produção dos filmes biodegradáveis.....	70
3.2.2.2	Produção das massas alimentícias frescas tipo lasanha.....	71
3.2.2.3	Avaliação microbiológica.....	73
3.2.2.4	Determinação de umidade, pH e parâmetros instrumentais de cor das massas alimentícias.....	73
3.2.2.5	Ensaio de migração do ácido sórbico do filme para a massa alimentícia fresca tipo lasanha.....	73
3.2.2.6	Análise estatística.....	73
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
3.3.1	AVALIAÇÃO MICROBIOLÓGICA.....	74
3.3.2	DETERMINAÇÃO DE UMIDADE, PH E COR DAS MASSAS ALIMENTÍCIAS.....	78
3.3.3	ENSAIOS DE MIGRAÇÃO.....	81
3.3.4	ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL DAS MASSAS ALIMENTÍCIAS EXPERIMENTAIS.....	83
3.4	CONCLUSÃO.....	84
	AGRADECIMENTOS.....	84
	REFERÊNCIAS.....	84
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88

INTRODUÇÃO

Os filmes plásticos são utilizados em larga escala para embalar alimentos por serem disponíveis em grandes quantidades, a baixo custo e com boas características mecânicas e de barreira. Sua ampla utilização relaciona-se com suas vantagens em relação a outros materiais, pois são química e mecanicamente resistentes, leves e podem ser termossoldados ou impressos (THARANTHAN, 2003).

A maior desvantagem dos materiais plásticos sintéticos é o fato de não serem biodegradáveis, e estarem envolvidos em problemas de gerenciamento de resíduos municipais. Estes exigem mais de 100 anos para degradação total, tendo em vista que sua alta massa molar média e hidrofobicidade dificultam a ação dos microrganismos e de suas enzimas na superfície do polímero. Dessa forma, seu uso deveria ser restrito para tentar diminuir problemas ecológicos (ROSA et al., 2004; THARANTHAN, 2003).

A dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas disponíveis tem incentivado pesquisas nacionais e internacionais no sentido de incrementar e/ou desenvolver materiais biodegradáveis com características que permitam a sua utilização em embalagens (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Com isso, a utilização de polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis torna-se uma alternativa, pois podem passar pelo processo de compostagem, que é um processo de deterioração de resíduos por biodegradação, e é considerada a rota mais segura para tratamento de resíduos de embalagens biodegradáveis (DAVIS; SONG, 2006).

Entre os polímeros naturais, o amido tem sido considerado como um dos candidatos mais promissores, principalmente por sua disponibilidade, preço baixo e produção a partir de fontes renováveis. No Brasil, as cinco principais espécies consideradas fontes de amido comercial são o milho, trigo, arroz, batata e mandioca (COSTA, 2008; FAMÁ et al., 2005).

Com o aumento da produção agrícola brasileira, a produção dos resíduos e subprodutos agropecuários tem aumentado, demandando utilização máxima destes recursos naturais de forma sustentável. No beneficiamento do arroz, por exemplo, são produzidos, em média, 14% de grãos quebrados, que posteriormente são classificados em grãos grandes, médios e quirera. Para a indústria arrozeira, este fato é um problema econômico, pois a quirera obtida da separação dos grãos quebrados, por exemplo, representa a quinta parte daquele obtido na comercialização do grão inteiro. Porém, estes subprodutos contém a mesma

composição centesimal média do grão polido inteiro, além de ser uma fonte rica em amido (SILVA; ASCHIERI, 2009), que poderia ser utilizado na produção de biofilmes.

Filmes biodegradáveis à base de amido apresentam baixa permeabilidade a gases (CO_2 e O_2), entretanto, sua limitação está nas propriedades mecânicas inferiores aos dos filmes convencionais e a alta permeabilidade ao vapor de água. Uma alternativa para viabilizar o uso deste biopolímero em embalagens consiste na incorporação de outros materiais que melhorem suas propriedades. A rigidez dos filmes pode ser resolvida com a adição de plastificantes, a exemplo do glicerol, às matrizes poliméricas (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; YU; DEAN; LI, 2006).

A extrusão de filmes é o método usualmente empregado para a elaboração de embalagens a base de polímeros sintéticos. Porém, o amido sozinho é incapaz de formar um filme flexível com propriedades funcionais semelhantes às dos polímeros convencionais, em função do caráter altamente hidrofílico e também das interações fracas de suas moléculas. Uma alternativa é misturá-los com outros polímeros, por exemplo, os poliésteres biodegradáveis alifáticos, que atualmente possuem custo elevado. Assim, é possível associar as propriedades de ambos para o desenvolvimento de um material mais rapidamente biodegradável (SAKANAKA, 2007).

Tradicionalmente, os materiais de embalagens eram selecionados no sentido de ter mínima interação com o alimento que acondicionam, constituindo assim barreiras inertes. Entretanto, nas últimas décadas, diversos sistemas de embalagem têm sido desenvolvidos com o objetivo de interagir de forma desejável com o alimento. As embalagens ativas surgem como uma saída para disponibilizar, ao mesmo tempo, um produto mais saudável e com maior vida útil. Baseadas na liberação gradual de substâncias, elas conferem ao alimento a manutenção da qualidade com menos conservantes químicos, indo ao encontro das expectativas do consumidor (AZEREDO; FARIA; AZEREDO, 2000; ENDO, 2006). Os conservantes, a exemplo do sorbato de potássio, têm sido incorporados em polímeros para produção de embalagens ativas.

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi produzir filmes biodegradáveis ativos, por extrusão-sopro em balão, a partir de farinha de arroz, poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), glicerol e sorbato de potássio. Após a produção, os filmes foram caracterizados quanto às suas propriedades de permeabilidade ao vapor de água, mecânicas, óticas e microestruturais. Também foram utilizados para intercalar massa alimentícia fresca tipo lasanha, e avaliados quanto à taxa de migração do sorbato de potássio do filme ao produto e caracterizados quanto às propriedades mecânicas e microestruturais, após sua

aplicação nas massas alimentícias. Por fim, foi feito um estudo de estimativa da vida útil das massas alimentícias quanto ao desenvolvimento microbiológico e aspectos físicos e químicos.

A redação do presente trabalho foi dividida em capítulos, sendo que no Capítulo 1 – Revisão de Literatura foi feito um estudo teórico sobre os processos de produção de filmes biodegradáveis por extrusão termoplástica, as principais matérias-primas empregadas na sua confecção e suas propriedades funcionais. Este capítulo também faz referência sobre sistemas de embalagens ativas, a incorporação de agentes antimicrobianos em polímeros, tais como o sorbato de potássio, na produção de embalagens para alimentos e definição de massas alimentícias.

Os resultados da caracterização dos filmes e sua aplicação como embalagem ativa de massa alimentícia fresca tipo lasanha estão apresentados, separadamente, nos capítulos 2 e 3. O capítulo 2 refere-se à confecção e caracterização de filmes biodegradáveis de blendas de farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato de potássio, para aplicação como embalagem ativa em massa alimentícia fresca. No capítulo 3, aborda-se o estudo da vida útil de massas alimentícias frescas tipo lasanha, intercaladas nesses filmes.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA

1.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

A conservação de alimentos exige, normalmente, tratamentos físicos, químicos ou a associação deles. Além disso, a utilização de embalagem, rígida ou flexível, é imprescindível. Muitas embalagens flexíveis são feitas com plásticos, utilizados em grande escala na produção de embalagens para produtos alimentícios e utensílios domésticos, além de suas aplicações científico-tecnológicas. A popularização dos plásticos se deve, basicamente, ao seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência e a possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, cores e tamanhos (ROSA; FRANCO; CALIL, 2001; BONA, 2007).

Apesar de os plásticos possuírem excelentes propriedades funcionais, são considerados não biodegradáveis e estão envolvidos em problemas ambientais, pois levam muito tempo para se degradarem, permanecendo praticamente intactos ao longo dos anos (BONA, 2007). A biodegradação consiste na degradação dos materiais poliméricos através da ação de organismos vivos. Segundo a *American Standard for Testing and Methods* (ASTM-D-883), polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis, nos quais a degradação resulta primariamente da ação de micro-organismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Em geral, deriva desse processo dióxido de carbono, gás metano, componentes celulares microbianos e outros produtos (ASTM, 1999).

Desenvolvimentos em ciência e tecnologia, especialmente nas duas últimas décadas, têm aumentado a produção de polímeros sintéticos em todo o mundo. Por ano, aproximadamente 140 milhões de toneladas destes polímeros são produzidos (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010). Os polímeros sintéticos são derivados de fonte de petróleo (não renováveis), tais como poliolefinas, poliésteres e poliamidas, sendo inertes ao ataque imediato de micro-organismos. Essa propriedade implica tempos de degradação da ordem de, no mínimo, 100 anos, ocasionando sérios problemas ambientais (ROSA; FRANCO; CALIL, 2001; ZULLO; IANNACE, 2009).

Com a intenção de substituir, parcialmente, esse tipo de material, estudos vêm sendo realizados com intuito de encontrar materiais com durabilidade em uso e degradabilidade após o descarte. Há um interesse crescente na produção de plásticos biodegradáveis, a partir de polímeros biodegradáveis, que podem ajudar a minimizar o impacto ambiental dos plásticos

sintéticos. No entanto, a produção dos polímeros biodegradáveis ainda apresenta alto custo quando comparada à produção dos polímeros convencionais. Sendo assim, polímeros de origem agrícola, como o amido, podem ser utilizados para formular embalagens biodegradáveis. Apesar de apresentarem propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água inferiores às apresentadas pelos filmes produzidos a partir de polímeros sintéticos convencionais, estes filmes têm despertado interesse em função de suas possibilidades em controlar a migração de oxigênio, dióxido de carbono, etileno e outros gases. A habilidade dos filmes biodegradáveis em estabelecer um equilíbrio das concentrações dos gases na atmosfera interna, promovido pela embalagem, reduz a taxa de respiração dos vegetais, estendendo a vida útil destes produtos (BERTAN, 2003; CHARLES; GUILLAUMEA; GONTARDA, 2008; MORAES, 2009).

1.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA ELABORAÇÃO DE FILMES BIODERADÁVEIS

1.2.1 Polímeros biodegradáveis comerciais

Atualmente, existem vários tipos de polímeros biodegradáveis comercialmente disponíveis, sejam de origem agrícola, sintetizados por processos fermentativos ou por síntese química tradicional. Existem várias classificações para os polímeros biodegradáveis, entre elas a classificação baseada na proposta de Avérous e Boquillon (2004), em que os polímeros biodegradáveis são divididos em duas grandes famílias: os agropolímeros e os poliésteres biodegradáveis.

Os agropolímeros biodegradáveis estão presentes na natureza e são obtidos do fracionamento da biomassa, sendo representados, principalmente, pelos polissacarídeos e proteínas. Já os poliésteres biodegradáveis dividem-se em três grupos, de acordo com o processo de obtenção: produzidos por micro-organismos (fermentação), por via biotecnológica, e aqueles provenientes da indústria petroquímica (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004). O primeiro grupo inclui os polímeros produzidos por via fermentativa, sem que seja necessário outro processo de transformação. Neste grupo estão incluídos os poli(hidroxi-alcenoatos) (PHA), como o homopolímero poli(β -hidroxibutirato) (PHB) e diferentes copoliésteres, tais como poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) ou polihidroxibutirato-co-hidroxihexanoato (PHBHx), conhecido comercialmente como Biopol[®], produzido pela empresa americana Metabolix, polihidroxibutirato-co-hidroxioctonoato (PHBO), e polihidroxibutirato-co-hidroxioctadecanoato (PHBOd). O PHB é um polímero

natural armazenado por bactérias e algas e extraído por fermentação bacteriana (AVÉROUS, 2004). Esta classe de polímeros mostra uma grande variação em suas propriedades, isto é, constituem os materiais rígidos e quebradiços, plásticos com boas propriedades de impacto, até elastômeros resistentes, dependendo do tamanho dos grupos alquilas ramificados e da composição do polímero (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

O grupo de produtos biotecnológicos é formado por aqueles polímeros que envolvem a produção biotecnológica/fermentativa do monômero, entretanto, exigem um processo de síntese ou polimerização convencional. O ácido polilático (PLA) é comercialmente produzido por fermentação de carboidratos por *Lactobacillus sp.*, e os monômeros produzidos são policondensados via seus dímeros cíclicos por quebra e polimerização dos anéis (AVÉROUS, 2004; ZHAO et al., 2005).

A família dos poliésteres derivados de petróleo, que dada sua origem não são provenientes de fontes renováveis, apresentam biodegradabilidade. Estes polímeros são ésteres alifáticos biodegradáveis, por possuírem cadeias carbônicas hidrolisáveis. Se a biodegradação for por meio da ação de enzimas, produzidas por fungos, a cadeia polimérica deve se ajustar aos sítios ativos das enzimas e isto é favorecido pela flexibilidade das cadeias poliméricas alifáticas, o que não ocorre com os poliésteres aromáticos (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

Com exceção da família dos agropolímeros, os polímeros biodegradáveis são poliésteres. Estes poliésteres são biodegradáveis devido à presença, em sua estrutura, da ligação éster. São naturalmente alifáticos, ao contrário dos poliésteres não biodegradáveis, que são aromáticos (KHARE; DESHMUKH, 2006). Os poliésteres biodegradáveis possuem algumas limitações. O polihidroxibutirato (PHB) ainda possui alto custo de produção; o ácido polilático (PLA) possui propriedades muito boas, porém necessita de hidrólise química para sua biodegradação; e as policaprolactonas (PCL) possuem um ponto de fusão baixo (MULLER et al., 1998).

Os poliésteres alifáticos são mais biodegradáveis que os poliésteres aromáticos, mas estes apresentam melhores propriedades mecânicas na maioria das aplicações. Com o objetivo de aliar a biodegradabilidade dos poliésteres alifáticos às boas propriedades de uso dos poliésteres aromáticos, surgiram os copoliésteres alifáticos aromáticos (MULLER et al., 1998), uma vez que foi demonstrado que copoliésteres sintéticos contendo constituintes aromáticos também são degradados por micro-organismos (WITT et al., 2001).

A partir de 1998 um copoliéster alifático-aromático começou a ser comercializado pela empresa alemã BASF com o nome comercial de Ecoflex[®]: o poli(adipato co-tereftalato

de butileno) (PBAT). Este (Figura 1) é obtido pela combinação de 50 mol % de 1,4 butanodiol, 27,8 mol % de ácido adípico, 22 mol % de ácido tereftálico, e pequenas quantidades de diácidos e dióis (MULLER et al., 1998; WITT et al., 2001). O PBAT é um plástico flexível projetado inclusive para confecção de filmes por extrusão, pois apresenta temperatura de fusão entre 110-115 °C (AVÉROUS; FRINGANT, 2001; GU et al., 2008).

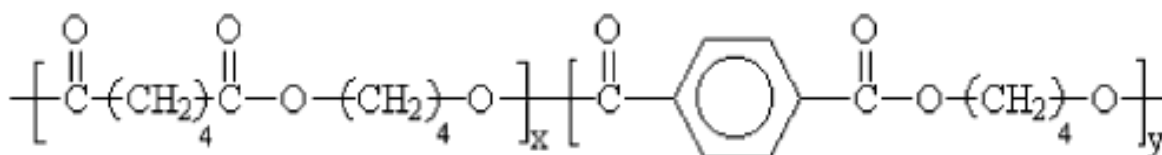


Figura 1. Estrutura química do poli(adipato co-tereftalato de butileno), em que “x” representa a cadeia alifática e “y” a cadeia aromática.

Fonte: Adaptado de Witt et al. (2001).

De acordo com o fabricante (BASF, 2004), o PBAT é um polímero versátil, que permite a fabricação desde filmes extrusados e soprados, até artefatos termomoldados e injetados, para embalar alimentos. Possui ainda potencial para ser combinado ao papel como componente multilaminar e ao amido e a outros polímeros biodegradáveis na formação de blendas poliméricas, além de ser resistente à gordura, umidade e variações de temperatura. Devido à alta resistência a tensão, o PBAT confere boa proteção contra quebras e rachaduras em embalagens (*flex cracking*) (SHI; ITO; KIKUTANI, 2005).

1.2.2 Polímeros de fontes renováveis

Blendas poliméricas contendo quantidades variáveis de amido, proteínas e poliésteres biodegradáveis têm sido estudados como alternativas para substituir plásticos tradicionais na área de embalagens. Os agropolímeros são alternativas para reduzir os custos de produção das blendas, mesclando polímeros de custo elevado e comercialmente disponíveis (PBAT, PBSA) com polímeros de custo reduzido (proteínas e amido) de fontes renováveis (AVÉROUS, 2004; SAKANAKA, 2007; MORAES, 2009).

As proteínas são macromoléculas biológicas compostas por monômeros denominados aminoácidos. Estes contêm na sua estrutura molecular pelo menos um grupo amino primário (-NH₂) e um grupo carboxílico (-COOH). Além disso, cada aminoácido tem uma cadeia lateral (R) característica que influi nas suas propriedades físico-químicas e, portanto, nas propriedades das proteínas da qual toma parte (BOBBIO; BOBBIO, 2003). Nos filmes biodegradáveis, as proteínas interagem não mais intra, mas intermolecularmente, através da

formação de ligações de hidrogênio, pontes dissulfeto e ligações hidrofóbicas formando uma rede. Esta rede, pouco hidratada, constitui então o filme, cujas propriedades são, sobretudo, em função do tipo, das atribuições e da intensidade das ligações estabelecidas (GONTARD, GUILBERT; CUQ, 1991). Na literatura encontram-se trabalhos com produção de biopolímeros a partir de proteínas: zeína (GHANBARZADEH et al., 2007; GHANBARZADEH; OROMIEHI, 2008), glúten (SUN; SONG; ZHENG, 2007; TÜRE; GÄLLSTEDT; HEDENQVIST, 2012), gelatina (CAO; FU; HE, 2007; MARTUCCI; RUSECKAITE, 2010; WANG; AUTY; KERRY, 2010), queratina (MARTELLI et al., 2006; MOORE et al., 2006; ZHANG; YU; CU, 2011), proteínas do soro (HONG; KROCHTA, 2006; CAO; FU; HE, 2007; RAMOS et al., 2012), entre outros.

Quimicamente, o amido é composto de elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio, a uma proporção de 6:10:5, conduzindo à fórmula molecular monomérica $C_6H_{10}O_5$. Constitui a mais importante reserva de nutrição de todos os vegetais superiores ocorrendo, principalmente, em sementes, tubérculos, rizomas e bulbos. Ocorre também em algas e, pelo fato de ser facilmente hidrolisado e digerido, é um dos elementos mais importantes na alimentação humana (BOBBIO; BOBBIO, 2003; FAMÁ et al., 2005). O amido é armazenado nas plantas na forma de grânulos e as variações de tamanho, forma, associações e composição (glicosídeos, umidade, lipídeos, proteínas e minerais) são dependentes de sua origem botânica (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; HOOVER et al., 2010).

Pela legislação brasileira (BRASIL, 2005), os amidos são os produtos amiláceos extraídos de partes comestíveis de cereais, raízes e rizomas. Sendo que amidos extraídos de tubérculos, raízes e rizomas podem ser designados de fécula. Suas propriedades funcionais dependem da sua fonte botânica, mas também são afetadas por outros fatores como modificações químicas, composição do sistema, pH e força iônica do meio (FAMÁ et al., 2005).

O grânulo de amido é uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, em diferentes proporções, em função da origem botânica. A cadeia de amilose (Figura 2a) é constituída de ligações α -1 $\rightarrow$ 4, e no espaço apresenta conformação helicoidal. A amilopectina (Figura 2b), além de ligações α -1 $\rightarrow$ 4, possui em sua cadeia ligações do tipo α -1 $\rightarrow$ 6 (5 a 6%), que dão à molécula um aspecto de cadeia ramificada (COPELAND et al., 2009).

As propriedades do amido variam de acordo com a razão entre amilose e amilopectina. Em amidos derivados de cereais, a percentagem de amilopectina pode variar entre 72 a 82% e a percentagem de amilose entre 18 e 33%. A maioria dos amidos contém entre 20 e 25% de amilose. No entanto, novas técnicas de melhoramento genético foram desenvolvidas para

modificar o teor de amilose e amilopectina em amidos de cereais, com teores de amilopectina acima de 80% (amido ceroso), e de amilose variando de 50 a 70%, nestes casos, representando menos de 1% da produção total de cereais. Estas modificações provocam alterações morfológicas dos grânulos de amido, mudanças na temperatura de gelatinização, e no aumento da resistência à hidrólise ácida e enzimática (HUNG et al., 2008; JIANG et al., 2010).

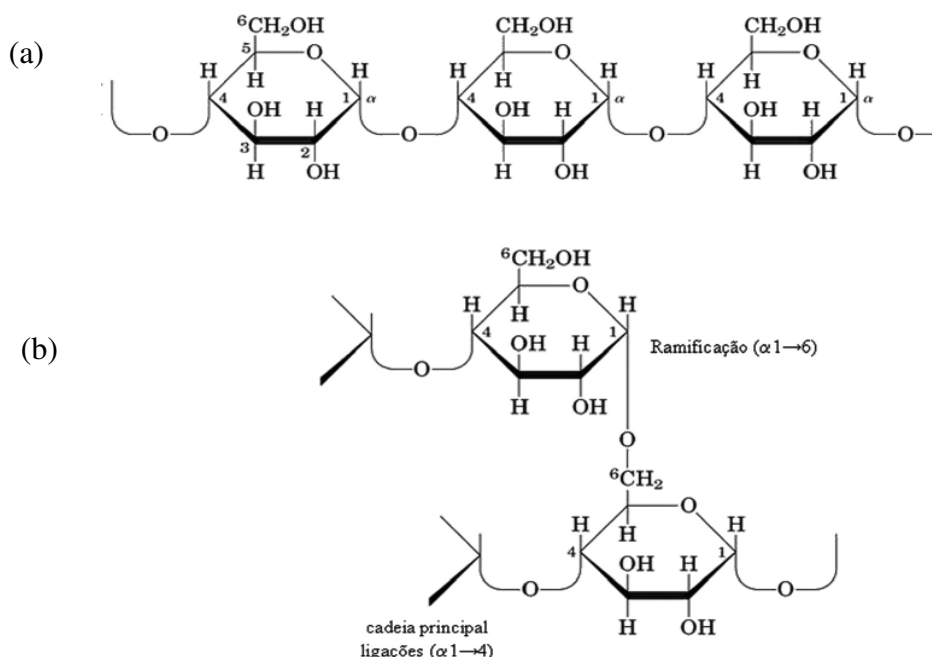


Figura 2. Estruturas dos grânulos de amido: amilose (a) e amilopectina (b).

Fonte: adaptado de Nelson e Cox (2002).

Os grânulos de amido têm uma propriedade bem conhecida, chamada birrefringência, ou seja, a capacidade de desviar a luz polarizada incidente sobre o grânulo. Isto ocorre pela presença de regiões mais ordenadas (regiões cristalinas), formadas pelas partes lineares das moléculas de amilopectina, que possuem estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre agrupamentos hidroxila. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações de amilopectina (SOUZA; ANDRADE, 2000).

Muitas das propriedades funcionais do amido são exibidas somente após a ruptura da sua estrutura, que ocorrem por aquecimento em meio aquoso (STEENEKEN; WOORTMAN, 2009). O aquecimento em meio aquoso provoca o inchamento dos grânulos até seu rompimento, onde as ligações de hidrogênio da região amorfa são rompidas. Ocorre a lixiviação de moléculas de amilose e amilopectina para fora do grânulo, provocando destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades, como na

cristalinidade. A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é chamada de temperatura de gelatinização (SOUZA; ANDRADE, 2000).

O amido, além de ser empregado nas indústrias de alimentos, cosméticos, fármacos, de papéis e têxteis vem sendo utilizado também como material termoplástico em aplicações tais como embalagens, potes para plantio, pratos e talheres descartáveis (WANG; PÁDUA, 2003). Portanto, o amido é uma alternativa viável para embalagens, devido à sua biodegradabilidade, baixo custo e alta disponibilidade.

Amido é o maior constituinte dos grãos de cereais, incluindo o arroz polido, seguido por quantidades menores de proteínas, lipídios, fibras e cinzas. O conteúdo de amilose da maioria dos cereais, e do arroz pode ser classificado como baixo (10-20%), intermediário (20-25%) e alto (25-33%), podendo variar entre 7-33% em relação ao conteúdo de amido nas diferentes cultivares de arroz, porém o componente majoritário é formado de amilopectina (ARAÚJO; SOUZA; MANILO, 2003; SILVA, 2007). As farinhas dos cereais possuem composição mais heterogênea que, por exemplo, as féculas, geralmente mais ricas em amido. Durante o beneficiamento dos cereais são produzidos subprodutos e resíduos que poderiam ser aplicados na formulação de plásticos biodegradáveis.

No beneficiamento do arroz, as principais etapas são o descascamento, do qual se extrai cerca de 20% de casca, seguida pelas etapas de brunimento e polimento, onde é retirado, parcial ou totalmente, o embrião e a maior parte do pericarpo que recobre o grão. Dessa etapa resulta o farelo que representa aproximadamente 8% da massa do arroz integral. Em seguida, procede-se a etapa de separação das frações de grãos quebrados e inteiros, ao redor de 14% e 58%, respectivamente, do peso total do grão. Para finalizar, é realizada a separação das frações dos grãos quebrados em grandes, médios e quirera (PAIVA, 2008). Considera-se grão quebrado, o pedaço de arroz que fica retido na peneira de 1,6 mm de diâmetro e apresenta comprimento inferior a três quartas partes do comprimento mínimo da classe a que pertence. Enquanto que a quirera é a parte que vaza na referida peneira (BRASIL, 1989).

A geração de grãos quebrados durante o beneficiamento está relacionada com o desenvolvimento de estresse e pressão no interior do grão devido à absorção de umidade, levando à formação de fissuras e rachaduras que, geralmente, resultam na quebra do grão durante o beneficiamento (LIMBERGER et al., 2008). Durante o beneficiamento do arroz são produzidos em média 14% de grãos quebrados. Para a indústria arroseira, este fato é um problema econômico, tendo em vista que o valor econômico da quirera representa a quinta parte daquele obtido na comercialização do grão inteiro. Porém, este subproduto contém a

mesma composição centesimal média do grão inteiro, além de ser uma fonte rica em amido (SILVA; ASCHIERI, 2009), que poderia ser utilizado para diminuir os custos de filmes de poliésteres biodegradáveis e amido. A composição centesimal do arroz integral, polido e seus subprodutos podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição centesimal aproximada do arroz e seus subprodutos.

	Integral (g.100 g ⁻¹)	Polido (g.100 g ⁻¹)	Farelo (g.100 g ⁻¹)	Casca (g.100 g ⁻¹)	Farinha (g.100 g ⁻¹)
Umidade	12,2	13,2	14,0	14,0	11,6
Proteínas	7,3	7,2	13,1	2,4	6,9
Lipídios	1,9	0,3	17,4	0,6	1,1
Cinzas	1,2	0,5	8,2	17,5	0,7
Fibra Alimentar*	4,8	1,6	26,5	28,0	0,5
Carboidratos**	77,4	78,8	47,3	65,5	79,7
Energia (kcal)	360	358	437	298	354

*O grupo das fibras alimentares foi apresentado separado dos carboidratos.

**A quase totalidade dos carboidratos é constituído de amido.

Fonte: Vieira (2007).

O amido não é um polímero termoplástico verdadeiro. Seus filmes são pouco flexíveis, quebradiços e apresentam baixa maquinabilidade, ou seja, se adequam com dificuldade aos processamentos convencionalmente utilizados para a produção de embalagens. Sendo assim, a introdução de aditivos às matrizes poliméricas é necessária para melhorar as propriedades mecânicas destes filmes. Na presença de um plastificante, altas temperaturas (90-180 °C), cisalhamento (extrusão) se fundem e fluem, permitindo seu uso em equipamentos de injeção e sopro, igualmente como ocorrem nos plásticos sintéticos (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; VILPOUX; AVEROUS, 2003).

1.2.3 Plastificantes

Os plastificantes são, geralmente, moléculas pequenas e pouco voláteis, que são adicionados aos polímeros de alto peso molecular para amolecê-los, para diminuir seu ponto de fusão durante o processamento e para lhe conferir uma flexibilidade ou extensibilidade semelhante a da borracha (DUFRESNE; MATHEW, 2002). O amido natural apresenta ponto de fusão acima de sua temperatura de degradação, sendo necessário adicionar um plastificante para diminuir sua temperatura de fusão para realizar seu processamento (DA RÓZ et al., 2006). A adição de plastificantes em blendas de amido e poliésteres, incluindo o PBAT, na produção de filmes biodegradáveis, é bastante vantajosa, pois aumenta a sua elasticidade, devido ao enfraquecimento das interações intermoleculares entre as cadeias destes polímeros,

que confere maior flexibilidade a estes materiais (MALI et al., 2005; CHANG; KARIM; SEOW, 2006).

Em polímeros sintéticos, os plastificantes hidrofóbicos são extensivamente usados. Em contraste, os plastificantes usados com amido devem ser mais polares permitindo melhor compatibilidade com o polissacarídeo hidrofílico. Entre os plastificantes mais comuns empregados em filmes amiláceos incluem o glicerol, o sorbitol, a sacarose, a uréia e o polietilenoglicol, materiais estes que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes (LOURDIN; RING; COLONNA, 1998; GENNADIOS, 2002; MALI et al., 2004). Outro efeito é na propriedade de barreira dos filmes, com o aumento da hidrofiliidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados, já que a maioria dos plastificantes empregados em filmes de amido tem caráter hidrofílico (MULLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

Existem três hipóteses importantes para explicar o fenômeno da plastificação. A primeira relata que o plastificante atua como um lubrificante interno, que reduz o atrito intermolecular existente entre as cadeias, permitindo maior mobilidade das mesmas. Uma segunda hipótese baseia-se no efeito de solvatação dos sítios polares das cadeias poliméricas, reduzindo a atração intermolecular. E a terceira hipótese considera que o movimento das moléculas plastificantes, com baixa massa molar, aumenta o volume livre do polímero, permitindo maior espaço para o movimento das cadeias (STEVENS, 1993).

Os plastificantes são, geralmente, adicionados na proporção de 10 a 60 g.100 g⁻¹ de matéria seca, dependendo do grau de rigidez do material (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). No entanto, dependendo da concentração em que são empregados, podem causar um efeito chamado antiplastificante, isto é, ao invés de aumentar a flexibilidade e hidrofiliidade, podem causar um efeito contrário (GAUDIN et al., 1999; 2000). Geralmente, isto ocorre quando são empregadas pequenas concentrações de plastificante (abaixo 20 g.100 g⁻¹ amido), então o plastificante interage com a matriz polimérica, mas não está em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular, fenômeno também dependente das condições de armazenamento (LOURDIN et al., 1997).

Dentre os plastificantes, o mais utilizado em filmes biodegradáveis é o glicerol. Quimicamente, o glicerol (Figura 3) é um tri-álcool com três carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém, normalmente, quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol. É um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímicas. A presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol

é responsável pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica, possuindo uma molécula altamente flexível que forma ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

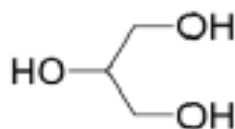


Figura 3. Estrutura do glicerol.

Fonte: Beatriz, Araújo e Lima (2011).

Tradicionalmente o glicerol é produzido por saponificação dos óleos, gorduras ou sebos, utilizando lixívias alcalinas, sendo obtido como subproduto na fabricação de sabão, no entanto, esse processo tem sido menos utilizado em nível industrial, devido à substituição do sabão por detergentes. A sua obtenção pode ser a partir de propeno e óxido de propileno, derivados do petróleo, por cloração a altas temperaturas entrou em declínio, devido à formação de subprodutos prejudiciais ao meio ambiente, como a acroleína. Outra via de sua obtenção é a hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador a alta pressão e temperatura (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

No entanto, plantas de produção de glicerol estão fechando e as que utilizam glicerol como matéria-prima estão sendo abertas como resultado do grande excedente de glicerol obtido como coproduto da produção de biodiesel. Além disso, devido às diferentes possibilidades de aplicações do glicerol na indústria, vem aumentando o número de pesquisas para a sua produção por via fermentativa a partir de fontes renováveis de energia, cujos resultados destas pesquisas têm sido patenteados (MORRISON, 1994; WANG et al., 2001). As principais matérias-primas empregadas na produção sustentável do glicerol são os açúcares (melaços de cana e de beterraba, e caldo de cana), amido (mandioca, cereais e batatas) e celulose (madeira, bagaço da cana-de-açúcar, e palhas de trigo e de arroz) (LÓPES; REVILLA; MUNILLA, 1999).

1.3 PROCESSAMENTO DE FILMES BIODERADÁVEIS POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA

Diversas pesquisas têm sido realizadas com combinações de biopolímeros de amido e polímeros sintéticos, dentre elas a produção de filmes por processo de *casting*, que consiste na secagem de uma solução formadora de filme sobre um suporte (TAPIA-BLACIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2005). Muitos trabalhos reportam a produção e caracterização de filmes de amido por *casting* (MALI et al., 2002, 2004; 2005; 2006; PARRA et al., 2004; ALVES et al., 2007; SILVEIRA et al., 2007; GALDEANO et al., 2009). Entretanto, demanda muito tempo, espaço e etapas. Sendo assim, a extrusão é uma alternativa de processamento de embalagens biodegradáveis, devido à rapidez, por requerer menos espaço e menor número de etapas de produção em comparação ao método de *casting*, e por ser o método como é produzida grande parte dos filmes comerciais (COSTA, 2008).

A extrusão termoplástica é uma operação termomecânica de ampla aplicação, utilizada no processamento de materiais poliméricos como plásticos, e também no processamento de alimentos como *snacks* e cereais matinais, análogos de carnes e queijo, amidos modificados, alimentos instantâneos, no processamento de rações animais e na modificação de amidos para diferentes fins (WANG; PÁDUA, 2003; VAN DEN EINDE et al., 2004; DING, 2005).

O processo de extrusão é fundamentado na mistura e transporte de materiais por meio de uma rosca sem-fim, em aquecimento contínuo, com conversão da energia mecânica em energia térmica, sendo versátil e de baixo custo. Além disso, o fato do processo ocorrer sem a utilização de grande quantidade de água, apresenta a vantagem de não gerar efluentes, assim considerado de baixo impacto ambiental (SCAPIM, 2009). No processo de extrusão, a rosca tem a capacidade de fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. É devido ao movimento, e consequentemente cisalhamento sobre o material, que a rosca única gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros. Outra parte da energia é obtida de aquecedores externos (MANRICH, 2005).

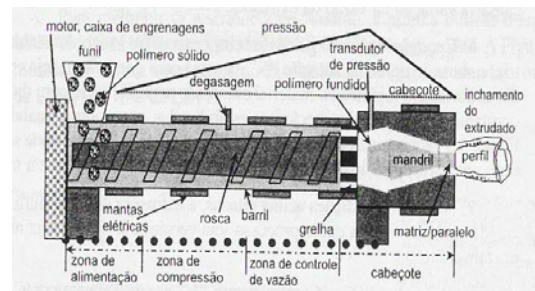
O extrusor é um equipamento constituído basicamente de um canhão ou cilindro (zona de alimentação, zona de compressão, zona de controle de vazão), cabeçote, parafuso ou rosca e motor (Figura 4a). O alimentador deve ser equipado com agitador ou rosca, a fim de manter um fluxo contínuo de alimentação e permitir um bom funcionamento do equipamento. A rosca é a parte mais importante do extrusor e sua geometria influencia grandemente o processo. Assim como a composição da matéria-prima, as variáveis do processo como temperatura, configuração e velocidade da rosca, tamanho e forma da matriz, podem ser

controladas com objetivo de submeter o material a diferentes condições de pressão e cisalhamento (ROSA et al., 2004; DING, 2005).

O cilindro pode ser dividido em três partes: zona de alimentação, de compressão e de alta pressão (Figura 4b). Na zona de alimentação ou de transporte de sólidos, o material é introduzido no cilindro de extrusão. Na zona de compressão, o composto sofre todo o processo de plastificação e homogeneização. Na zona de alta pressão ou cisalhamento é produzida a máxima compactação, e sob as condições desenvolvidas de temperatura e pressão, o material é expulso através da matriz (RODOLFO JÚNIOR; NUNES; ORMANJI, 2002).



(a)



(b)

Figura 4. (a) Extrusora utilizada na produção dos filmes de farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato de potássio, e (b) esquema de uma extrusora monorosca (MANRICH, 2005).

O funil é a peça responsável pela alimentação da extrusora, sendo que o material pode ser alimentado na forma de pó, grânulo ou pellet. O canhão e a rosca devem possuir comprimento suficiente para geração de pressão e transmissão de calor, de modo a promover a plastificação do polímero. O canhão é a peça que recebe aquecimento externo. A rosca tem a missão de comprimir, cisalhar e homogeneizar o polímero. Ao final da rosca deve haver uma restrição para gerar pressão, podendo ser a própria matriz ou uma grelha, com ou sem telas filtrantes. Essa pressão evita que o material saia distorcido, ou espiralado, devido ao movimento da rosca (COSTA, 2008).

Para a confecção de filmes por extrusão, são utilizadas matrizes anelares. Nessas matrizes a massa é separada por uma peça central, o mandril, que faz com que a massa seja espalhada na forma anelar. Pelo centro do mandril ocorre a injeção de ar, responsável pela expansão do tubo de polímero (COSTA, 2008).

Ao contrário do que acontece em filmes obtidos por *casting*, filmes obtidos por extrusão podem apresentar um comportamento anisotrópico. Dessa forma, as propriedades de tensão no sentido do processamento (longitudinal) do balão podem diferir das do sentido de expansão (transversal) do balão (SAKANAKA, 2007).

1.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODÉGRADÁVEIS

1.4.1 Permeabilidade ao vapor de água

O transporte de gases e vapores através da embalagem envolve as etapas: sorção na superfície da embalagem, solubilização do permeante, difusão ou movimentação das moléculas através do material ocasionado pela ação de um gradiente, desorção e evaporação na outra face da embalagem (SARANTÓPOULOS et al., 2002; LAROTONDA et al., 2005).

A permeabilidade é resultado dos efeitos combinados da difusão e solubilidade, representando a taxa de transporte da molécula permeante. É definida como uma propriedade do par filme/permeado (vapor de água, oxigênio e gás carbônico), em condições definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial (MCHUGH; KROCHTA, 1994; DUFRESNE; MATHEW, 2002).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) para produtos embalados, cuja deterioração física ou química esta relacionada ao equilíbrio do seu conteúdo de umidade com o ambiente, é de grande importância para a manutenção ou extensão da vida útil. Quando o amido é um dos polímeros que constitui a embalagem, devido ao seu forte caráter hidrofílico, a avaliação da permeabilidade ao vapor de água é uma análise essencial já que para muitos produtos o aumento no teor de umidade pode limitar o seu tempo de vida útil. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados (ARVANITOYANNIS et al., 1998; SIRACUSA et al., 2008; SCAPIM, 2009).

A determinação da PVA é uma análise gravimétrica que refere-se ao produto da taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) pela espessura do filme, dividido pelo gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do material. Entretanto, este dado isolado não fornece informações sobre os mecanismos de transporte de vapor através do filme. Além disso, filmes constituídos por amido, que tem caráter hidrofílico, a PVA pode-se alterar em função dos

valores das umidades absolutas, para um mesmo gradiente de umidade relativa. Em filmes de polímeros convencionais, como são hidrofóbicos, isso não acontece (SCAPIM, 2009).

A barreira de vapor de água é quantificada pelo coeficiente de PVA, que indica a quantidade de vapor de água que permeia um material de embalagem por unidade de área e tempo em ($\text{Kg.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) (SIRACUSA et al., 2008).

Teoricamente, segundo a lei de difusão de Fick e a lei de sorção de Henry, a taxa de permeabilidade ao vapor de água deve variar com o inverso da espessura do filme e a PVA deve ser constante (CUQ et al., 1996). Chen (1995) afirmou que a PVA variou exponencialmente com a espessura dos filmes e Mali et al. (2002) observaram que a PVA, diminuiu linearmente com o aumento da espessura dos filmes de amido de cará.

Segundo Park, Chinnam e Shewfelt (1994), a PVA pode variar com a espessura dos filmes biodegradáveis devido às mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz hidrofóbica, que afetam a estrutura dos filmes e provocam tensões internas que podem influenciar a permeação. A PVA tende a aumentar com a adição de plastificantes hidrofílicos. Vários autores estudaram o efeito dos plastificantes sobre a PVA de filmes biodegradáveis. Bertuzzi, Armanda e Gottifredi (2007) observaram um aumento linear da PVA com o aumento da concentração de glicerol em filmes de amido de milho obtidos por *casting*. O mesmo comportamento foi relatado por Mali et al. (2004) para filmes de amido de cará e Alves et al. (2007) para filmes de amido de mandioca. Brandelero, Yamashita e Grossmann (2010), que produziram filmes extrusados de PBAT e amido de mandioca, obtiveram valores de PVA entre $5,7$ e $24,2 \times 10^{-6} \text{ g.(m.dia.Pa)}^{-1}$, em função de diferentes gradientes de umidade relativa mantidos em 30% a 25°C. Para condições semelhantes de ensaio, Costa (2008) determinou a PVA para filmes de amido de mandioca e PBAT, e encontrou valores entre $2,96$ e $12,4 \times 10^{-6} \text{ g.(m.dia.Pa)}^{-1}$ em filmes com 50% de amido; e entre $1,45$ a $17,5 \times 10^{-6} \text{ g.(m dia Pa)}^{-1}$ para filmes com 80% de amido de mandioca. Estes valores são superiores ao do PBAT, cuja PVA é de $0,18 \times 10^{-6} \text{ g.(m.Pa.dia)}^{-1}$, quando armazenados em ambientes de 0 e 50% de umidade relativa de equilíbrio (URE) (BASF, 2004).

1.4.2 Propriedades mecânicas

A utilização de biopolímeros como embalagem exige que estes materiais sejam resistentes à ruptura e abrasão, de forma a permitir que o alimento mantenha sua integridade e proteção durante o manuseio e transporte e, ao mesmo tempo, mantenham sua flexibilidade para se adaptar a eventuais deformações do produto sem que ocorra dano mecânico (MALI et al., 2002; SARANTÓPOULOS et al., 2002; VICENTINI, 2003). Estas características, que

determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, geralmente são avaliadas através de ensaios onde se obtém um perfil de tensão-deformação (CUQ et al., 1996).

Neste sentido, uma limitação dos filmes de amido é que os mesmos apresentam menor flexibilidade, quando comparados aos filmes sintéticos, pois o amido gelatinizado apresenta fortes ligações polares que o torna quebradiço. Este problema é parcialmente resolvido pela incorporação de um agente plastificante que atua entre as cadeias do polímero, promovendo um enfraquecimento das forças intermoleculares e permitindo que as mesmas aumentem sua mobilidade (MALI et al., 2005; CHANG; KARIM, SEOW, 2006; FOLLAIN et al., 2006). As propriedades mecânicas de embalagens biodegradáveis dependem da composição química de polímeros biodegradáveis, compatibilidade entre os polímeros e aditivos e parâmetros de processamento do material (GONTARD; GUILBERT, 1996).

A incorporação destes plastificantes, se por um lado contribui para o aumento da flexibilidade, por outro acaba diminuindo a resistência mecânica dos filmes, além de modificar sensivelmente outras propriedades (KROTCHA; BALDWIN; NISPEROS-CARRIEDO, 1994; AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001; SEVIO, 2003; MALI et al., 2005), principalmente alterações na temperatura de transição vítrea (T_g). Os plastificantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, resultando assim em materiais com menores T_g . O decréscimo da T_g se reflete nas propriedades mecânicas, em que se pode perceber um decréscimo da força na perfuração e o aumento da deformação dos filmes nesta situação (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

Segundo Van Soest e Vliegenthart (1997), materiais termoplásticos de amido e glicerol recristalizam, porém, este processo de rearranjo molecular pode ser acelerado quando são armazenados em temperaturas acima da sua T_g característica. As implicações práticas da recristalização são o decréscimo da permeabilidade aos gases (MAIA; PORTE; SOUZA, 2000), da PVA e o aumento da rigidez dos materiais. Tal fato se deve porque um número maior de interações acontece e reforça as ligações de hidrogênio entre as cadeias do amido (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000).

Existem análises para determinar a tensão na ruptura, a porcentagem de alongamento na ruptura e o módulo elástico dos filmes utilizados como embalagem. Valores destas propriedades mecânicas podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes filmes, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (CANEVAROLO JR., 2003). O ensaio para determinação das propriedades de

tração de um filme flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (elongação) (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Resistência máxima à tração é a relação entre a força máxima de tração e a área da seção transversal inicial do corpo de prova. A porcentagem de elongação é a relação percentual entre a elongação do corpo-de-prova e seu comprimento inicial. Módulo de Young está diretamente relacionado com a rigidez dos filmes, sendo calculado pela relação entre a tensão de tração e a deformação na região elástica da curva de tração versus deformação (SARANTÓPOULOS et al., 2002; CANEVAROLO JR., 2003; 2006).

1.4.3 Propriedades óticas

A embalagem é frequentemente a única forma de exposição do produto ao consumidor antes de sua compra (MARSH; BUGUSU, 2007). Dessa forma, os materiais escolhidos na confecção de embalagens desempenham um papel fundamental no *marketing* das mercadorias. As propriedades óticas de filmes estão relacionadas à opacidade (transparência), cor e brilho. A cor e o brilho de uma embalagem estão geralmente relacionados à imagem do produto. A opacidade desempenha também um papel muito importante, uma vez que determinados produtos, principalmente alimentícios, estão suscetíveis à fotodegradação ou fotoxidação, fazendo com que a embalagem seja uma importante ferramenta de barreira à ação da radiação ultravioleta (COSTA, 2008).

1.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A estrutura e microestrutura dos plásticos estão intimamente ligadas com a composição e processo de formação dos materiais, sendo estas as principais determinantes das propriedades dos mesmos. A metodologia mais empregada na caracterização de materiais é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), devido às várias características desta técnica, que permite o estudo de estruturas superficiais ou internas. As imagens têm alta profundidade de foco, que significa a obtenção de diferentes relevos da superfície. São imagens tridimensionais e, portanto, mais fácil de interpretar que as imagens de projeção da microscopia de transmissão; produz imagens de alta resolução e métodos simples de preparação das amostras e obtenção de imagens (CANEVAROLO JR, 2003).

Em misturas de polímeros, é essencial o estudo das características morfológicas do produto final, uma vez que a maioria das suas propriedades, especialmente as mecânicas,

depende destas características (MATZINOS et al., 2002) e tal estudo pode ser feito através da MEV.

1.5 APLICAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS EM MASSA FRESCA ALIMENTÍCIA

1.5.1 Embalagens ativas

A indústria alimentícia procura sempre desenvolver produtos com qualidade e segurança para atender a um mercado consumidor cada vez mais exigente. Assim, além da aplicação de boas práticas higiênicossanitárias, é necessário também o acondicionamento do produto em embalagens adequadas para proteger e conservar o alimento durante as fases de estocagem e comercialização (MORAES et al., 2007).

O material para embalagem geralmente é selecionado no sentido de ter a mínima interação com o alimento que acondiciona, constituindo, assim, uma barreira inerte. No entanto, tem-se destacado o desenvolvimento de diversos sistemas de embalagem que têm, como objetivo, uma interação positiva entre o produto, a embalagem e o ambiente – denominadas embalagens ativas, de maneira a prolongar a vida útil ou para conferir algumas características desejáveis (LABUZA, 1996; AZEREDO; FARIA; AZEREDO, 2000; YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005).

Embalagens ativas são conceitos inovadores e que podem ser definidos como um modelo, em que o material de embalagem, o produto e a interação entre eles prolongam a vida útil ou melhoram as propriedades sensoriais, enquanto mantém a qualidade do alimento ali acondicionado (SUPPAKUL et al., 2003). Devido à interação intencional da embalagem com o alimento e/ou seu meio, esta tecnologia apresenta novos desafios quanto à avaliação de sua segurança, em comparação à embalagem tradicional. Tudo isto se deve à migração de substâncias da embalagem para o alimento, à incorreta utilização da mesma por causa de insuficiente instrução e à operação ineficaz (ROSCA; VERGNAUD, 2007).

Nas últimas décadas, têm-se intensificado o desenvolvimento de embalagens com atividade antimicrobiana. A tecnologia baseia-se no fato de que, na maioria dos alimentos sólidos e semissólidos, o crescimento microbiano é superficial, daí um maior contato entre o produto e o agente antimicrobiano. A liberação de aditivos por embalagens ativas aumenta a segurança do consumidor, já que esses compostos, ao invés de diretamente adicionados ao alimento, são liberados gradualmente, mantendo-se presentes em menores quantidades e

apenas onde sua presença é requerida, a saber, na superfície do produto (GONTARD, 1997; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2004).

Existe grande disponibilidade de substâncias aprovadas para serem utilizadas nos alimentos e que atuam sobre micro-organismos. Porém, na escolha do antimicrobiano deve-se considerar o tipo de alimento, método de processamento, armazenamento e micro-organismo envolvido, bem como outras propriedades, tais como solubilidade, constante de dissociação (pKa), níveis tóxicos e reatividade química do composto antimicrobiano (JAY, 2005). Diferentes compostos de uma mesma classe podem diferir na atividade antimicrobiana, bem como em suas propriedades físicas e químicas. Frequentemente, a forma salina dos ácidos orgânicos é mais solúvel em água e é a forma preferida para situações em que a solubilidade em água é importante (ARAÚJO, 2001).

Dentre os conservantes utilizados em alimentos, os ácidos orgânicos e seus sais (sorbatos, benzoatos e propionatos) merecem destaque, por possuírem alta solubilidade, baixa interferência no sabor e baixo nível de toxicidade, sendo utilizados para inibir o crescimento microbiano e aumentar a vida útil de alimentos (SILVEIRA et al., 2007).

A atividade antimicrobiana dos ácidos fracos é atribuída à sua forma não dissociada, portanto, o pKa é utilizado na predição de sua eficiência no alimento. A fração não dissociada de certos ácidos orgânicos lipofílicos (sorbico, benzóico e propiônico) afeta o micro-organismo por ser prontamente solúvel na membrana celular, que é um fluido lipoprotéico. Esses ácidos se difundem através da membrana, se ionizam no interior da célula e acidificam o meio intracelular, modificando a permeabilidade da membrana celular e impedindo o desenvolvimento das atividades microbianas (ARAÚJO, 2001).

1.5.2 Ácido sórbico e seus sais

O ácido sórbico ou ácido 2,4-hexadienóico ($PM = 112,3 \text{ g.mol}^{-1}$ e $pKa = 4,80$) (Figura 5) foi descoberto em 1859, em Londres, pelo químico alemão A.W. Von Hofmann, através do seu isolamento, a partir de óleo de *Sorbus aucuparia*, um fruto de cor amarela, nativo do norte da Europa e bastante utilizado na produção de sucos e geleias (KÄHKÖNEN et al., 1999).

Somente no final da década de 30, suas propriedades antimicrobianas e de conservação de alimentos foram descobertas, simultaneamente, na Alemanha e nos Estados Unidos por E. Miller e C. M. Gooding, respectivamente. Na década de 40, foi verificado o mecanismo de atividade antimicrobiana do ácido sórbico e o seu potencial de aplicação como aditivo em alimentos. O mesmo tornou-se disponível comercialmente, como agente conservante em alimentos nas décadas de 1950 e 1960. A primeira aplicação em larga escala

do ácido sórbico e seus sais foi como agente antibotulínico em produtos cárneos, na década de 1970, especialmente na combinação com nitritos redutores, para inibição da produção de nitrosaminas (SOFOS; BUSTA, 1994).

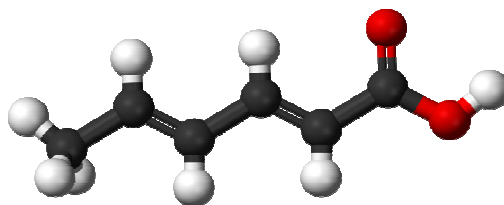


Figura 5. Estrutura molecular do ácido sórbico.

Fonte: Lück, Jager e Raczek (2000).

Esse ácido orgânico é um ácido graxo insaturado de cadeia curta, em que o grupo carboxila é altamente reativo e pode formar vários sais e ésteres. As duplas ligações conjugadas do ácido sórbico também são reativas e podem influenciar na atividade antimicrobiana e na segurança e qualidade de produtos alimentícios (WEDZICHA; BROOK, 1989).

O ácido sórbico é o único ácido orgânico não saturado permitido como conservante em alimentos. É comumente usado sob a forma de sais de cálcio, sódio ou potássio, cujas solubilidades são muito maiores que a do ácido (JAY, 2005), e considerado pela Food and Drug Administration (FDA) como GRAS (*generally recognized as safe*). O sorbato de potássio, por exemplo, é comercializado na forma de pó ou grânulos e possui um potencial antimicrobiano de 74%, quando comparado com seu respectivo ácido (SOFOS; BUSTA, 1994). Por apresentar sabor neutro, constitui um importante conservador em sucos de frutas, essências, refrigerantes, frutas secas, queijos, carnes etc., possuindo amplo espectro de ação sobre fungos filamentosos e leveduras (DAVIDSON, 2000). Entre as bactérias inibidas por sorbatos incluem-se: *Staphylococcus aureus*, *Salmonella* spp., coliformes totais e termotolerantes, e bactérias psicrotróficas deteriorantes, como *Pseudomonas* spp. (JAY, 2005).

Apesar do ácido propiônico e seus sais serem bastante utilizados na conservação de massa alimentícia fresca, os sorbatos também tem sido empregados, por sua eficiência na inibição da multiplicação de fungos e bactérias e na prevenção da contaminação da farinha de trigo por aflatoxinas. Concentrações de 0,05 a 0,10% de ácido sórbico são adequadas na conservação de produtos de pastelaria, tais como massas de pastel, lasanha e pizzas. O sorbato

de potássio aumenta a vida útil de massas frescas, especialmente quando utilizado em combinação com propionato de cálcio (GIRÓN et al., 1988; SOFOS; BUSTA, 1994).

Como os demais ácidos fracos, o ácido sórbico apresenta atividade antimicrobiana na forma não dissociada, sendo geralmente ineficaz em alimentos com $\text{pH} > 6,5$. É mais eficiente que o ácido benzóico em pH entre 4,0 e 6,0, e em pH 4,0, 86% do composto não está dissociado, enquanto que em pH 6,0, somente 6% encontra-se nessa forma (JAY, 2005).

Por ser considerado substância GRAS, o ácido sórbico e seus sais têm sido incorporados em polímeros para produção de embalagens ativas. No entanto, podem afetar as propriedades físicas (QUINTAVALLA; VICINI; 2002) e mecânicas (HAN, 2000) dos filmes obtidos. Han e Floros (1998) observaram decréscimo na transparência do filme de polietileno, com adição de concentrações variando de 1,0% a 3,0% de sorbato de potássio, porém não houve mudança significativa nas propriedades de tensão. O sorbato de potássio pode alterar as propriedades mecânicas de filmes de amido, pela sua atuação como plastificante (FLORES et al., 2010), bem como pela sua interação com as moléculas de amido. A natureza destas interações depende do tipo de amido, bem como da concentração e características químicas do conservante (MANSOUR; GUTH, 1968; DUCKOVA; MANDAK, 1981). Vários estudos comprovaram a melhora nas propriedades mecânicas dos filmes incorporados com sorbato de potássio (FAMÁ et al., 2005; FLORES et al., 2007; 2010).

A difusão da substância antimicrobiana do material da embalagem para o alimento, e a sua partição na interface também são parâmetros que influenciam na potencialidade de aplicação do sistema de embalagens ativas (CHOI et al., 2001).

1.5.3 Massas alimentícias

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), massas alimentícias são definidas como produtos obtidos de farinha de trigo (*Triticum aestivum* L.) e/ou outras espécies do gênero *Triticum* e/ou derivados de trigo durum (*Triticum durum* L.) e/ou derivados de outros cereais, leguminosas, raízes e/ou tubérculos resultantes do processo de empasto e amassamento mecânico sem fermentação. Massa fresca ou úmida refere-se ao fato de ser ou não o produto submetido à secagem parcial. A massa fresca deverá apresentar umidade máxima de 35% (b.u.). Já a massa alimentícia seca é o produto que durante a elaboração é submetido a processo de secagem, de forma que o produto final apresente umidade máxima de 13,0% (b.u.) (BRASIL, 2005).

O consumo de massas alimentícias, incluindo a do tipo lasanha, vem se expandindo no Brasil e está definitivamente incorporado à culinária brasileira, servindo como prato principal

ou complemento, em muitas combinações, com alto índice de aceitabilidade. De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria de Massas Alimentícias (ABIMA, 2010), o Brasil é o terceiro maior produtor de massas alimentícias do mundo, atrás apenas da Itália e dos Estados Unidos, revelando assim a necessidade destes produtos trazerem informações adequadas e esclarecedoras para os consumidores. A simplicidade do processo de produção, aliada ao seu fácil manuseio, custo relativamente baixo e estabilidade durante o armazenamento, fizeram com que as massas alimentícias tivessem seu consumo popularizado nas mais diversas regiões do mundo (MENEGASSI; LEONEL, 2006).

As massas frescas, devido à sua composição e, principalmente, pelo alto teor de umidade, são produtos que estão sujeitos ao desenvolvimento de uma ampla variedade de micro-organismos, podendo se deteriorar e mesmo constituir risco à saúde pública. Exigem-se cuidados especiais com relação à comercialização da massa fresca, a qual contamina-se facilmente, o que pode ocorrer por diversas causas: presença de contaminantes nas matérias-primas, exposição a um ambiente contaminado, contato com equipamentos e utensílios inadequadamente sanitizados e falta de uma higiene rigorosa dos manipuladores (SILVEIRA et al., 2007).

De acordo com a Resolução RDC n° 12, da ANVISA (BRASIL, 2001), as massas alimentícias frescas devem obedecer ao seguinte padrão microbiológico: coliformes termotolerantes (45 °C) de até $1,0 \times 10^2$ NMP.g⁻¹, ausência de *Salmonella* spp. em 25 g de amostra, estafilococos coagulase positiva e *Bacillus cereus* de, no máximo, $5,0 \times 10^3$ UFC.g⁻¹. A Portaria n° 451 (BRASIL, 1997), revogada pela RDC n° 12, previa a contagem de fungos filamentosos e leveduras. Hoje, a verificação do crescimento desses micro-organismos não é obrigatória no Brasil.

Em geral, os conservantes químicos, principalmente ácidos orgânicos e seus sais (sorbatos, benzoatos e propionatos), são utilizados para inibir o crescimento microbiano e aumentar a vida útil de massas alimentícias frescas, juntamente com o uso da refrigeração, visto que esses produtos são embalados sem tratamento térmico (SILVEIRA et al., 2007). A ANVISA regulamenta o uso de ácido sórbico e seus sais na concentração máxima de 0,1%, como ácido sórbico, para utilização em massa fresca (BRASIL, 1999).

REFERÊNCIAS

- ABIMA – Associação Brasileira das Indústrias de Massas Alimentícias. Disponível em: <<http://www.abima.com.br>>. Acesso em: 10 jun 2010.
- ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 78, p. 941-946. 2007.
- ARAUJO, E. S.; SOUZA, S. R.; MANILO, S. F. Características morfológicas e moleculares e acúmulo de proteína em grãos de variedades de arroz do Maranhão. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 11, p. 1281-88, 2003.
- ARAUJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. Viçosa: Editora UFV, 2001, 335p.
- ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 36, p. 89-104, 1998.
- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. F. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 26, p. 56-62, 2007.
- ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard terminology relating to plastics – D 883, **Annual book of ASTM**, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1999.
- AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: a review. **Journal of Macromolecular Science**, New York, v. C44, n. 3, p. 231-274, 2004.
- AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.56, p.111-122, 2004.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. **Polymer Engineering and Science**, Stanford, v.41, n.5, p.727-734, 2001.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. B. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. **Polymer**, London, v. 42, p. 6565-6572, 2001.
- AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; AZEREDO, A. M. C. Embalagens ativas para alimentos. **Ciência e Tecnologia de alimentos**, Campinas, v. 20, n. 3, p. 337-341, 2000.
- BASF. **Product information Ecoflex F BX 7011**, 2004. Disponível em: <<http://www.basf.de/ecoflex>>. Acesso em: 7 dez 2011.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 02, p. 306-319, 2011.
- BERTAN, L.C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. 2003. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- BERTUZZI, M. A.; ARMANDA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 82, p. 17-25, 2007.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P. **Introdução à química de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Livraria Varela, 2003, 238p.

BONA, J. C. **Filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 82, p. 1102-1109, 2010.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria n° 451, de 19 de setembro de 1997. Princípios gerais para o estabelecimento de critérios e padrões microbiológicos para alimentos. Brasília, DF: **Diário Oficial da União**, 28 de janeiro de 1997.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n° 385, de 05 de agosto de 1999. Regulamento Técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para categoria de alimentos 6 – cereais e produtos de/ou à base de cereais. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 1999.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n° 12, de 02 de janeiro de 2001. Regulamento Técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n° 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Brasília, DF: **Diário Oficial da União**, 23 de setembro 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 01, de 04 de janeiro de 1989. Regulamento técnico que aprova o roteiro e os critérios para uniformização da classificação do arroz. Brasília, DF: **Diário Oficial da União**, 01 de fevereiro 1989.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2° edição. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CAO, N.; FU, Y.; HE, J. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. **Food hydrocolloids**, Oxford, v.21, p.1153-1162, 2007.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties on tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 20, p. 1-8, 2006.

CHARLES, F.; GUILLAUME, C.; GONTARDA, N. A. Effect of passive and active modified atmosphere packaging on quality changes of fresh endives. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 48, p. 22-29, 2008.

CHEN, H. Functional properties and application of edible films made of milk protein. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 78, p. 2563-2583, 1995.

CHOI, J. H.; PARK, J. M.; PARK, H. J.; LEE, D. S. Migration of preservative from antimicrobial polymer coating into water. **Food Science and Biotechnology**, Seoul, v.10, n.3, p. 327-330, 2001.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, p. 1527-1534, 2009.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2008. 90p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Rheological models for the mechanical properties of myofibrillar protein-based films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.44, p.1116-1122, 1996.

DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6. 2001. Gramado. **Anais...**, Gramado, p. 1544-1547, 2006.

DAVIDSON, P. M. Antimicrobial compounds. In: FRANCIS, F. J. **Encyclopedia of Food Science and Technology**. New York: John Wiley & Sons, v. 1, p. 63-75, 2000.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 23, p. 147-161, 2006.

DING, Q. The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-based expanded snacks. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 66, p. 283-289, 2005.

DUCKOVA, K.; MANDAK, M. Interaktion modifizierter staken mit sorbinsäure. **Pharmazie**, Berlin, v. 36 (H9), p. 634–635, 1981.

DUFRESNE, A.; MATHEW, A.P.; Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, Washington, v 3, p. 609-617, 2002.

ENDO, E. **Densenvolvimento e avaliação de filme ativo na conservação de batata (*Solanum tuberosum* L.) minimamente processada**. 2006. 73f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v.38, p.631-639, 2005.

FDA. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2002. **Bacteriological analytical manual**. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~eban/ban-4html>>. Acesso em: 09 jul 2010.

FOLLAIN, S.; MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B.; WALTER, C. Simulation of soil thickness evolution in a complex agricultural landscape at fine spatial and temporal scales. **Geoderma**, Amsterdam, v. 133, p. 71–86, 2006.

FLORES, S. K.; FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. **Food Research International**, Barking, v. 40, p. 257-265, 2007.

FLORES, S. K.; COSTA, D; YAMASHITA, F.; GERSCHENSON, L. N.; GROSSMANN, M. V. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 30, p. 196-202, 2010.

- GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M.V.E.; MALI, S.; BELLO-PEREZ, L. A.; GARCIA, M. A.; ZAMUDIO-FLORES, P. B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 29, p. 492-498, 2009.
- GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 52, n. 4, p. 118-124, 2000.
- GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J. L.; COLLONA, P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, London, v.29, p.273-284, 1999.
- GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSSEL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.43, p.33-37, 2000.
- GENNADIOS, A. **Protein – Based films and coatings**. London: CRC Press, 2002.
- GHANBARZADEH, B.; MUSAVI, M.; OROMIEHIE, A.R.; REZAYI, K.; RAD, E. R.; MILANI, J. Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. **Food Science and Technology**, London, v. 40, p. 1191-1197, 2007.
- GHANBARZADEH, B.; OROMIEHI, A. R. Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein: barrier, mechanical properties and AFM analysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 43, p. 209-215, 2008.
- GIRÓN, L.M.; AGUILAR, G.A.; CÁCERES, A.; ARROYO, G.L. Anticandidal activity of plants used for the treatment of vaginitis in Guatemala and clinical trial of a *Solanum nigrescens* preparation **Journal of Ethnopharmacology**, Amsterdam, v. 22, p. 307–313, 1988.
- GONTARD, N. Active packaging. In: SOBRAL, P. J. A.; CHUZEL, G. **Workshop sobre biopolímeros**, Pirassununga, FZEA, p. 23-27, 1997.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, Chicago, v.58, n.1, p. 206–211, 1991.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. **Journal of Food Science**, Chicago, v.58, n.1, p. 206-211, 1993.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da SBCTA**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 3-15, 1996.
- GU, S. Y.; ZHANG, K.; REN, J.; ZHAN, H. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymer**, Barking, v. 74, n. 1, p. 79-85, 2008.
- HAN, J. H. Antimicrobial food packaging. **Food Technology**, Chicago, v. 54, n. 3, p. 56-65, 2000.
- HAN, J. H.; FLOROS, J. D. Simulating diffusion model and determining diffusivity of sorbate potassium through plastics to develop antimicrobial packaging films. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 22, p. 107-122, 1998.

- HONG, S.; KROCHTA, J. M. Oxygen barrier performance of whey-protein-coated plastic films as affected by temperature, relative humidity, base film and protein type. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, p. 739-745, 2006.
- HOOVER, R.; HUGHES, T.; CHUNG, H. J.; LIU, Q. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, Barking, v. 43, p. 399-413, 2010.
- HUNG, P. H.; MAEDA, T.; MISKELLY, D.; TSUMORI, R.; MORITA, N. Physicochemical characteristics and fine structure of high-amylose wheat starches isolated from Australian wheat cultivars. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 71, p. 656-663, 2008.
- JAY, J. M. **Microbiologia de Alimentos**. 6. edição. Porto Alegre: Artmed, 2005. 712 p.
- JIANG, H. X.; CAMPBELL, M.; BLANCO, M.; JANE, J. L. Characterization of maize amylose-extender (ae) mutant starches Part II: Structures and properties of starch residues remaining after enzyme hydrolysis at boiling-water temperature. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 80, p. 1-12, 2010.
- KÄHKÖNEN, M. P.; HOPIA, A. I.; VUORELA, H. J.; RAUHA, J.; PIHLAJA, K.; KUJALA, T. S.; HEINONEN, M. Antioxidant Activity of plant extracts containing phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 47, p. 3954-3962, 1999.
- KHARE, A. DESHMUKH, S. Studies toward producing eco-friendly plastics. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, London, v. 22, p. 193- 210, 2006.
- KROCHTA, J., BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. **Edible Coating and Films to Improve Food Quality**. Technomic Pub Co., Lancaster, 1994.
- LABUZA, T. P. An introduction to active packaging for foods. **Food Technology**, Chicago, v. 50, n. 4, p. 68-71, 1996.
- LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N., SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B. Hígroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 71, p. 394-402, 2005.
- LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review. **Polish Journal of Environment Studies**, Olsztyn, v. 19, n. 2, p. 255-266, 2010.
- LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T.; COMARELA, C. G.; DALPIEVE, L. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p 84-88, 2008.
- LÓPES, F. D; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. Glicerol. In: **Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia**. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, p. 393-397, 1999.
- LOURDIN, D.; COIGNARD, H.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticized concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, London, v. 38, p. 5401-5406, 1997.
- LOURDIN, D.; RING, G. S.; COLONNA, P. Study of plasticizer-oligomer and plasticizer polymer interactions by dielectric analysis: maltose-glycerol and amylose-glycerol-water systems. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v.306, p.551-558, 1998.
- LÜCK, E.; JAGER, M.; RACZEK, N. Sorbic Acid. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim : Wiley-VCH, 2000.

- MAIA, L. H.; PORTE, A.; SOUZA, V. F. de. Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira à umidade e o oxigênio. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 18, n. 1, p. 105-128, 2000.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.50, p.379- 386, 2002.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking: v.56, p.129-135, 2004.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 19, p. 157-164, 2005.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 75, p. 453-460, 2006.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.
- MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- MANSOUR, Z.; GUTH, E. Complexing behaviour of starches with certain pharmaceuticals. **Journal of Pharmaceutical Science**, Washington, v. 57, p. 404–411, 1968.
- MARSH, K.; BUGUSU, B. Food packaging: roles, materials, and environmental issues. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 72, n.3, p. R39-R55, 2007.
- MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; PAES, S. S.; GANDOLFO, C.; LAURINDO, J. B. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films . **Food Science and Technology**, London, v. 39, p. 292-301, 2006.
- MARTUCCI, R. A.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradable three-layer film derived from bovine gelatin. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 99, p. 377-383, 2010.
- MATZINOS, P.; TSERKI, V.; KONTOYIANNIS, A.; PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 77, p. 17-24, 2002.
- MCHUGH, T. A.; KROCHTA, J. M. Sorbitol vs glycerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 42, p.841-846, 1994.
- MENEGASSI, B.; LEONEL, M. Análises de qualidade de uma massa alimentícia mista de mandioquinha-salsa. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**. Botucatu, v. 2, p.27-36, 2006.
- MOORE, G. R. P.; MARTELLI, S. M.; GANDOLFO, C.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 20, p. 975-982, 2006.
- MORAES, A. R. F.; GOUVEIA, L. E. R.; SOARES, N. F. F.; SANTOS, M. M. S.; GONÇALVES, M. P. J. C. Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano na

conservação de manteiga. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27(supl.), p. 33-36, ago. 2007.

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MORRISON, LR. Glycerol. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: Wiley, p. 921-932, 1994.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.72, p.82-87, 2008.

MULLER, R. J.; WITT, U.; RANTZE, E.; DECKWER, W. D. Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v.59, p.203-208, 1998.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger: Princípios de bioquímica**. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 2002. 978p.

OLIVEIRA, L. M.; OLIVEIRA, P. V. L. Revisão: Principais Agentes Antimicrobianos Utilizados em Embalagens Plásticas. **Brazilian Journal of Food Science and Technology**, Campinas, v. 7, n. 2, p. 161-165. 2004.

PAIVA, A. P. **Estudo tecnológico, químico, físico-químico e sensorial de barras alimentícias elaboradas com subprodutos e resíduos agroindustriais**. 2008. 143f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

PARK, H. J.; CHINNAN, M. S.; SHEWFELT, R. L. Edible coating effects on storage life and quality of tomatoes. **Journal of Food Science**, Chicago, v.59, n. 3, p. 568-570, 1994.

PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 58, p. 475-481, 2004.

QUINTAVALLA, S.; VICINI, L. Antimicrobial food packaging in meat industry. **Meat Science**, Barking, v. 62, p. 373-380, 2002.

RAMOS, O. L.; SILVA, S. I.; SOARES, J. C.; FERNANDES, J. C.; POÇAS, M. F.; PINTADO, M. E.; MALCATA, F. X. Features and performance of edible films, obtained from whey protein isolate formulated with antimicrobial compounds. **Food Research International**, Barking, v. 45, p. 351-361, 2012.

RODOLFO JÚNIOR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2002.

ROSA, D. S.; FRANCO, L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; PEDROSO, A. G.; CALIL, M. R. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly(ϵ – caprolactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 24, p. 663-670, 2004.

ROSCA, I. D.; VERGNAUD, J. M. Problems of food protection by polymer packages. **Journal of Chemical Health and Safety**, Shannon, v. 14, p.14–20, 2007.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. 123p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SARANTÓPOULOS, C. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SCAPIM, M. R. S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão**. 2009. 139f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

SEVIO, L. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido, gelatina pelo processo de extrusão – Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SHI, X. Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, London, v. 46, p.442–450, 2005.

SILVA, E. M. M. **Produção de macarrão pré-cozido à base de farinha mista de arroz integral e milho para celíacos utilizando o processo de extrusão**. 2007. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, R. F.; ASCHIERI, J. L. R. Extrusão de quirera de arroz para uso como ingrediente alimentar. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 12, n. 3, p.190-199, 2009.

SILVEIRA, M. F. A.; SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M.; ANDRADE, N. J.; BOTREL, D. A.; GONÇALVES, M. P. J. Active film incorporated with sorbic acid on pastry dough conservation. **Food Control**, Guilford, v. 18, p. 1063-1067, 2007.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 19, p. 634-643, 2008.

SOFOS, J. N.; BUSTA, F. F.; Sorbic acid and sorbates. In: DAVIDSON, P. M.; BRANEN, A. L. (Ed.). **Antimicrobials in foods**, 2. Ed., University of Idaho, p. 49-94, 1994.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v.10, n.1, p.24-30, 2000.

STEENEKEN; P. A. M.; WOORTMAN; A. J. J.; Superheated starch: A novel approach towards spreadable particle gels. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, p. 394–405, 2009.

STEVENS, M. Polymer additives. Part I. Mechanical property modifiers. **Journal of Chemical Education**, Easton, v. 70, n.6, p.444-447, 1993.

SUN, S.; SONG, Y.; ZHENG, Q. Morphologies and properties of thermo-molded biodegradable plastics based on glycerol-plasticized wheat gluten. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 21, p. 1005-1013, 2007.

- SUPPAKUL, P.; MILTZ, J.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S. W. Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 2. 2003.
- TAPIA-BLACIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, Chicago, v. 67, p. 215-223, 2005.
- TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, London, v. 39, p. 151-165, 2004.
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v.14, p.71-78, 2003.
- TÜRE, H.; GÄLLSTEDT, M.; HEDENQVIST, M. S. Antimicrobial compression-moulded wheat gluten films containing potassium sorbate. **Food Research International**, Barking, v. 45, p. 109-115, 2012.
- VAN DEN EINDE, R. M.; AKKERMANS, C.; VAN DER GOOT, A. J.; BOOM, R. M. Molecular breakdown of corn starch by thermal and mechanical effects. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, p. 415-422, 2004.
- VAN SOEST, J. J. G.; Vliegenthart, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequence for material properties. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v. 15, p. 208-213, 1997.
- VICENTINI, N. M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. 2003.198f. Tese (Doutorado em Agronomia) Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.
- VIEIRA, C. R. **Extração, hidrólise e remoção de fenilalanina das proteínas de farinha de arroz**. 2007. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas: Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americana**, São Paulo: Fundação Cargill, v. 3, p. 499-529. 2003.
- WANG, L.; AUTY, M. A. E.; KERRY, J. P. Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate. **Journal Food Engineering**, Essex, v. 96, p. 199–207, 2010.
- WANG, Y.; PÁDUA, G. W. Tensile properties of extruded zein sheets and extrusion blow films. **Macromolecular Material and Engineering**, Weinheim, v. 288, n. 11, p. 886-893, 2003.
- WANG, Z. X; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B. A. Glycerol production by microbial fermentation: a review. **Biotechnology Advances**, New York, v. 19, p. 201-223, 2001.
- WEDZICHA, B. L.; BROOK, M. A. Reaction of sorbic acid with nucleophiles: Preliminary studies. **Food Chemistry**, London, v. 31, p. 29–40, 1989.
- WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEGERG, I.; DECKWER, W. D.; MÜLLER, R. J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, Oxford, v.44, p.289-299, 2001.

YAM, K.; TAKHISTOV, P. T.; MILTZ, J. Intelligent Packaging: Concepts and Applications. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 70, n. 1, 2005.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 31, p. 576-602, 2006.

ZHANG, H.; YU, Y. CU, S. Multilayer fluorescent thin films based on keratin-stabilized silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 384, p. 501-506, 2011.

ZHAO, J. H.; WANG, X. Q.; ZENG, J.; YANG, G.; SHI, F. H., YAN, Q. Biodegradation of poly(butylenes succinates-co-butylene adipate) by *Aspergillus versicolor*. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 90, p. 173-179, 2005.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, Barking: v. 77, p. 376-383, 2009.

CAPÍTULO 2 – FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS PRODUZIDOS COM BLENDS DE FARINHA DE ARROZ E POLI(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO): EFEITO DO SORBATO DE POTÁSSIO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DOS FILMES

RESUMO

O objetivo do trabalho foi produzir e caracterizar filmes biodegradáveis de farinha de arroz, poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), glicerol e sorbato de potássio, para aplicação como embalagem ativa de massa alimentícia fresca tipo lasanha. Os filmes foram avaliados quanto às propriedades óticas, de barreira ao vapor de água, mecânicas e microestruturais, sendo as duas últimas realizadas também após aplicação como embalagem de massa fresca durante 45 dias a 7 °C. As blends de farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato de potássio apresentaram boa processabilidade e permitiram a produção de filmes pelo processo de extrusão-sopro em escala piloto. A adição de sorbato de potássio, em concentrações de 1 a 5% não alterou as propriedades mecânicas dos filmes, sendo que concentração maior ou igual a 3% de sorbato reduziu a opacidade, porém, elevou a permeabilidade ao vapor de água. Os filmes podem ser utilizados como embalagem ativa para massas frescas alimentícias, pois continuam íntegros e manuseáveis após aplicação. A farinha de arroz mostrou-se um excelente material para formulação de filmes biodegradáveis, pois é uma matéria-prima de fonte renovável e de baixo custo. A adição de sorbato de potássio não afetou o processo de extrusão, podendo ser utilizado na produção de embalagens para aplicação em alimentos.

Palavras-chave: Filme biodegradável; embalagem ativa; PBAT; extrusão; conservador; massa alimentícia fresca.

ABSTRACT

The aim of this study was to produce and characterize biodegradable films from rice flour, poly(butylenes adipate co-terephthalate) (PBAT), glycerol and potassium sorbate for conservation of fresh lasagna pasta. Films were analyzed for optical, water vapor permeability, mechanical and microstructural properties and the latter two were also carried out after storage of fresh pasta for 45 days. Films of rice flour, PBAT, glycerol and potassium sorbate blends showed good processability and allowed the production of films by blowing extrusion technology in pilot scale. The addition of potassium sorbate at a range of 1-5% didn't affect the mechanical properties of films and concentration of not less than 3% sorbate reduced opacity, however increased the water vapor permeability. Films can be used as active packaging fresh pasta, fair and manageable as they continue after application. Rice flour was proved an excellent material for the formulation of biodegradable films because it is a raw material for renewable and low cost. The addition of potassium sorbate didn't affect the extrusion process and may be used in the production of antimicrobial active packaging application.

Key-words: biodegradable film; active packaging; PBAT; extrusion; preservative; fresh pasta.

2.1 INTRODUÇÃO

A ampla utilização dos filmes plásticos como embalagens de alimentos é devido ao fato de serem química e mecanicamente resistentes, leves, termossoldáveis, com capacidade de serem impressos e disponíveis em grandes quantidades a baixo custo. A maior desvantagem dos materiais plásticos é que eles não são biodegradáveis, gerando poluição ambiental, portanto, seu uso deveria ser restrito para tentar reduzir problemas ecológicos (THARANTHAN, 2003).

Por esta razão, há um interesse crescente na utilização de polímeros biodegradáveis que podem ajudar a minimizar o impacto ambiental dos plásticos sintéticos. Existem muitas fontes de plástico biodegradável, como os polímeros naturais. Polímeros sintéticos são derivados de petróleo (fonte não renovável), enquanto polímeros como os polissacarídeos e proteínas, estão disponíveis em grandes quantidades a partir de fontes renováveis anualmente (ZULLO; IANNACE, 2009).

Os materiais a base de amido se destacam entre os materiais oriundos de fontes renováveis, sendo utilizados para a produção de filmes, objetos moldados por injeção e expandidos (DAVIS; SONG, 2006). Em arroz beneficiado, o teor de amido pode chegar a até 90% de seu peso seco, sendo o seu maior constituinte, mas também há quantidades menores de proteínas, lipídios, fibras e cinzas (ARAÚJO; SOUZA; MANILO, 2003). Durante seu beneficiamento, são produzidos em média 14% de grãos quebrados. Este fato é um problema econômico para a indústria arroseira porque o valor da quirera representa apenas a quinta parte daquele obtido na comercialização do grão inteiro. Por outro lado, este subproduto é uma fonte rica em amido (aproximadamente 88%) (LIMBERGER et al., 2008).

O desenvolvimento de embalagens, a partir de blendas de amido e poliésteres biodegradáveis, produzidas por extrusão-sopro em balão permite a obtenção de materiais com propriedades mecânicas e de processabilidade melhores que os de amido puro. Apesar dos poliésteres empregados apresentarem valores comerciais acima dos polímeros convencionais, as blendas podem ser consideradas economicamente viáveis, já que o amido tem um custo mais baixo, além de poderem ser produzidos em escala industrial, ao contrário dos filmes contendo apenas amido (MALI; GROSSMAN; YAMASHITA, 2010).

Processos térmicos e mecânicos produzem materiais essencialmente amorfos, pela quebra da estrutura semicristalina do amido. Esta modificação pode ser alcançada durante a extrusão. Com a utilização de um plastificante, aquecimento e mistura dos componentes, o

amido se transforma em um material termoplástico (LIU et al., 2009). Agentes plastificantes, tais como glicerol, sorbitol e polietilenoglicol, mono, di ou oligossacarídeos, ácidos graxos, lipídios e derivados são normalmente utilizados para melhorar a flexibilidade e extensibilidade dos filmes.

Tecnologias de embalagem ativa, com ênfase em aplicação de antimicrobianos, têm sido especialmente consideradas (SUPPAKUL et al., 2003). Particularmente, filmes antimicrobianos e coberturas vêm sendo empregados como uma alternativa eficiente no controle de contaminação em alimentos. O ácido sórbico e seus sais de potássio, por exemplo, têm sido incorporados em polímeros para produção de embalagens ativas.

O ácido sórbico, ou ácido 2,4-hexadienóico, é um ácido graxo insaturado de cadeia curta, em que o grupo carboxila é altamente reativo e pode formar vários sais e ésteres. É o único ácido orgânico não saturado permitido como conservador em alimentos. É comumente usado sob as formas de sais de cálcio, sódio ou potássio, cujas solubilidades são muito maiores que a do ácido (JAY, 2005), e considerado pela Food and Drug Administration (FDA) como GRAS (*generally recognized as safe*). O ácido sórbico e seus sais são amplamente empregados em sucos de frutas, essências, refrigerantes, frutas secas, queijos, carnes etc., possuindo amplo espectro de ação sobre fungos filamentosos, leveduras e bactérias (DAVIDSON, 2000). Estudos de Flores et al. (2007; 2010), ao produzirem filmes de amido de mandioca, goma xantana e sorbato de potássio, por extrusão, comprovaram a eficiência do sorbato no controle da população de *Zygosaccharomyces bailii* e sua atuação como barreira externa contra a contaminação por leveduras.

Além de conferir propriedades antimicrobianas aos filmes, o sorbato de potássio pode alterar suas propriedades mecânicas, pela sua atuação como plastificante (FLORES et al. 2010), bem como pela interação com o amido. A natureza destas interações depende do tipo de amido, bem como da concentração e características químicas do conservador (MANSOUR; GUTH, 1968; DUCKOVA; MANDAK, 1981). Vários estudos comprovaram a melhora nas propriedades mecânicas, nos filmes incorporados com sorbato de potássio (FAMÁ et al., 2005; FLORES et al., 2007; 2010).

Visto o exposto, o objetivo deste estudo foi produzir e caracterizar filmes ativos biodegradáveis, por extrusão-sopro, a partir de farinha de arroz, poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), glicerol e sorbato de potássio. Avaliou-se o efeito do sorbato de potássio sobre as propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, opacidade e características microestruturais dos filmes, antes e após sua utilização como embalagem ativa de massas de alimentícias frescas, durante 45 dias sob-refrigeração.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 MATERIAL

Foram utilizados para a produção dos filmes, poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) - Ecoflex-F[®] (BASF, Alemanha), farinha de arroz (SL Alimentos, Brasil), glicerol grau técnico (Dinâmica, Brasil) e sorbato de potássio grau alimentício (Chenco Indústria e Comércio Ltda., Brasil). A aplicação destes filmes foi feita em massa fresca tipo lasanha, fornecida pela empresa Massas Vovó Dê Indústria de Produtos Alimentícios Ltda. (Londrina, Brasil).

2.2.2 MÉTODOS

2.2.2.1 Produção e aplicação dos filmes

Os componentes da formulação (farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato) foram misturados manualmente, à temperatura ambiente e posteriormente extrusados em duas etapas. Na primeira etapa, as formulações foram extrusadas em extrusora dupla rosca (BGM, modelo D-20, Brasil), com cinco zonas de aquecimento, roscas de 20 mm de diâmetro e 700 mm de comprimento e acionamento por motor elétrico de 4 kW. Utilizou-se um perfil de temperatura de 90, 120, 120, 120 e 120 °C e velocidade da rosca de 150 rpm, condições estas definidas em testes preliminares, matriz circular com 5 orifícios de 2 mm cada, para formação dos perfis cilíndricos (Figura 6a), que foram cortados em granulador, na forma de *pellets* (Figura 6b), de dimensões 3 x 4 mm, aproximadamente.

Na segunda etapa, os *pellets* foram novamente extrusados, em extrusora monorosca de laboratório (BGM, modelo EL-25, Brasil) com rosca de diâmetro de 25 mm e comprimento de 700 mm; matriz circular de 50 mm de diâmetro, com sistema de ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento. Os filmes foram produzidos por extrusão-sopro em balão (Figura 6c), utilizando-se o perfil de temperatura de 90, 120, 120 e 130 °C e velocidade da rosca de 40 rpm. A espessura dos filmes foi controlada, durante o processo, por meio do ajuste do fluxo de ar, mantendo o diâmetro do balão em torno de 200 mm.

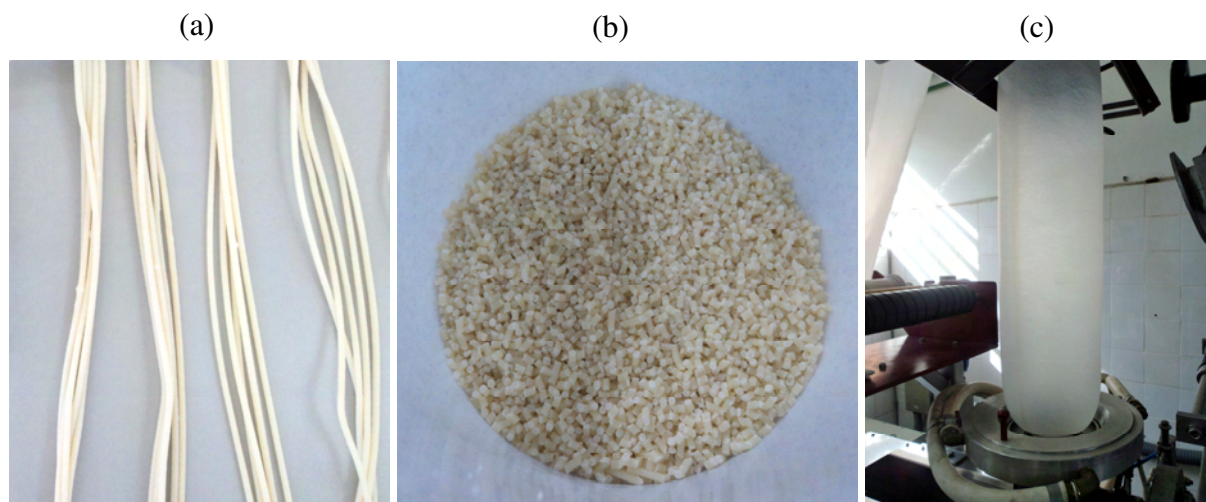


Figura 6. (a) Produção dos fios, resultantes da primeira etapa da extrusão; (b) *pellets* obtidos pela granulação dos fios; (c) produção dos filmes biodegradáveis ativos pela técnica de extrusão-sopro.

Foram elaboradas diferentes blendas para a produção dos filmes, em que as concentrações de PBAT e farinha de arroz foram fixadas em 47 e 40 (g.100 g⁻¹), respectivamente (SOARES JÚNIOR et al., 2010), e variaram-se as do conservador sorbato de potássio e glicerol (Tabela 2), substituindo parte deste pelo conservador, uma vez que ambos atuam como plastificante de filmes (FLORES et al. , 2010).

Tabela 2. Formulações de PBAT, farinha de arroz, glicerol e sorbato de potássio utilizados para produção de filmes biodegradáveis ativos.

Formulação	Concentração dos Componentes (g. 100 g ⁻¹)			
	PBAT	Farinha de arroz	Glicerol	Sorbato de Potássio
FSP0	47	40	13	-
FSP1	47	40	12	1
FSP3	47	40	10	3
FSP5	47	40	8	5

Os filmes foram utilizados com embalagem ativa de massa fresca alimentícia tipo lasanha (37,5% de umidade) sem conservadores, com dimensões 160 mm de comprimento e 110 mm de largura, produzida por processo de laminação. Os filmes foram cortados no sentido longitudinal do processo de extrusão. Intercalaram-se os filmes biodegradáveis ativos (90 ± 15 µm de espessura) e as massas frescas alimentícias tipo lasanha (2,0 mm de espessura), que foram acondicionadas em embalagens laminadas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e nylon (2 camadas de PEBD e uma de nylon, com 15 µm de espessura cada), seladas a vácuo (660 mmHg), e armazenadas a 7,0 ± 2,0 °C por 45 dias.

2.2.2.2 Opacidade aparente

A opacidade dos filmes foi determinada utilizando um colorímetro (BYK Gardner, Espectro-guide 45/0, Alemanha), sob ângulo visual de 10° e iluminante D₆₅ (luz do dia). A opacidade da amostra (Y) foi calculada como a relação entre a opacidade da amostra colocada sobre o padrão preto (Y_P) e a opacidade da amostra colocada sobre o padrão branco (Y_B), conforme Equação 1.

$$Y = \frac{Y_B}{Y_P} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Uma vez que as amostras não possuem a mesma espessura, a opacidade aparente foi dividida pela espessura de cada amostra para que pudessem ser feitas as devidas comparações. As determinações foram realizadas em triplicata e os resultados obtidos expressos em escala de 0 a 1%.µm⁻¹.

2.2.2.3 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada para a condição 25 °C/75% UR (ASTM, 1997), por método gravimétrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM E 96-95 (ASTM, 1995). Os corpos-de-prova foram pré-acondicionados em dessecador, com solução saturada de MgNO₃ (53 ± 2% UR) e temperatura de 23 ± 2 °C, durante 72 h. Cada amostra de filme foi fixada em cápsula de alumínio, com 60 mm de diâmetro interno, com graxa de silicone, para garantir que a migração da umidade ocorra somente através do filme. No interior de cada cápsula foi inserida solução saturada de MgCl₂, sendo as mesmas armazenadas em dessecador a 23 ± 2 °C, com solução saturada de NaCl (75% UR), para manter o gradiente de umidade relativa.

As cápsulas foram pesadas a cada 12 h durante cinco dias, em balança analítica (Marconi, AL500C, Brasil), com resolução de 10⁻⁴ g. Os dados de ganho de peso (*m*) obtidos foram graficados em função do tempo (*t*), em dias e, da reta obtida por regressão linear, foi determinado o coeficiente angular e calculada a TPVA, em g.(m².dia)⁻¹, conforme equação 2.

$$TPVA = \frac{m}{t \times A} \quad (\text{Equação 2})$$

na qual m/t é o coeficiente angular da reta (regressão linear) e A a área de permeação (m^2). Em seguida, a permeabilidade ao vapor de água (PVA), em $\text{g} \cdot (\text{m} \cdot \text{dia} \cdot \text{Pa})^{-1}$, foi calculada utilizando-se a Equação 3.

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{p_s \times (UR_1 - UR_2)} \quad (\text{Equação 3})$$

na qual e é a espessura média dos filmes (m), p_s a pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio, UR_1 a umidade relativa no interior do dessecador e UR_2 a umidade relativa no interior da cápsula. Todas as determinações foram realizadas em duplicata.

2.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As análises da microestrutura da superfície e da fratura dos filmes foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura. Foram feitas análises antes e após 45 dias de utilização como embalagem de massa fresca alimentícia, tipo lasanha. As amostras secas foram revestidas de ouro em *sputter coater* (BAL-TEC, SCD 050, Liechtenstein), e as micrografias foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (FEI, Quanta 200, Japão).

2.2.2.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas em texturômetro (Stable Micro Systems, TA.XT2i, Inglaterra), segundo metodologia da *American Society for Testing and Material* - ASTM D882-02 (ASTM, 2002), antes e após aplicação dos filmes na massa de lasanha, a cada 15 dias, por 45 dias. Dez amostras de cada formulação foram cortadas, com 50 mm de comprimento e 20 mm de largura, no sentido longitudinal do fluxo de produção dos filmes, e ajustadas às garras pneumáticas do equipamento. Os testes foram conduzidos à velocidade de $0,8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, e distância inicial entre as garras foi de 30 mm. As seguintes propriedades de tração foram determinadas: tensão na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young, ou módulo de elasticidade (MPa). Antes das análises, as amostras foram condicionadas durante 48 h em dessecadores de vidro, com solução saturada de MgNO_3 e temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme ASTM D618-00 (ASTM, 2001).

2.2.2.6 Análise estatística

Os experimentos foram conduzidos utilizando-se delineamento inteiramente casualizado, com quatro tratamentos e cinco repetições. Os resultados obtidos antes e após a aplicação dos filmes em massa de lasanha foram submetidos à análise de regressão polinomial quadrática, enquanto os resultados PVA e opacidade aparente foram analisados por ANOVA e Teste Tukey, ao nível de significância de 5%, utilizando-se o aplicativo Statistica 7.0 (STATSOFT, 2004). Os gráficos e equações obtidos por regressão, para as propriedades mecânicas, foram obtidos, utilizando-se o software Microcal Origin 6.0 (MICROCAL SOFTWARE, 2000).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ANTES DA APLICAÇÃO

Os parâmetros selecionados para o processo de extrusão possibilitaram a obtenção de filmes de PBAT, farinha de arroz, glicerol e sorbato de potássio. Os filmes (Figura 7) apresentaram-se bastante flexíveis, com boa manuseabilidade e resistência ao rasgo; os que contêm sorbato apresentaram leve rugosidade e pequena variação da tonalidade amarela, sendo este comportamento também observado por Flores et al. (2010). Este amarelecimento dos filmes pode ser explicado pela degradação parcial do sorbato pelas altas temperaturas empregadas no processo de extrusão, que provavelmente favoreceu a ocorrência da reação de Maillard entre o grupo carboxila do sorbato de potássio e a matriz do filme, neste caso com a farinha de arroz (CAMPOS; ALZAMORA; GERSCHENSON, 1997; HAN; FLOROS, 1998).

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes variou de $5,0$ a $9,5 \times 10^{-6}$ g.(m.dia.Pa)⁻¹, sendo que os com sorbato de potássio apresentaram valores 24% a 90% maiores que o tratamento FSP0 (Tabela 3). Estes valores foram superiores aos encontrados em polímeros sintéticos, tais como polietileno de baixa densidade, cuja PVA foi de $8,6 \times 10^{-10}$ g.(m dia Pa)⁻¹ (ARVANITOYANNIS et al., 1998). Flores et al. (2007; 2010) estudaram filmes de amido de mandioca e sorbato de potássio e encontraram valores de $5,3 \times 10^{-5}$, e de $3,2$ a $5,5 \times 10^{-5}$ g.(m dia Pa)⁻¹, respectivamente. Já Olivato et al. (2011) encontraram valores de PVA de $5,45 \times 10^{-6}$ g.(m.dia.Pa)⁻¹, em filmes extrusados de amido de mandioca, PBAT e glicerol (10% m/m). Os mesmos autores acrescentaram 1% de ácido cítrico (agente compatibilizante), em substituição

ao glicerol e obtiveram valor de $3,6 \times 10^{-6} \text{ g. (m.dia.Pa)}^{-1}$ para PVA, inferior aos obtidos no presente estudo para os filmes com sorbato de potássio.

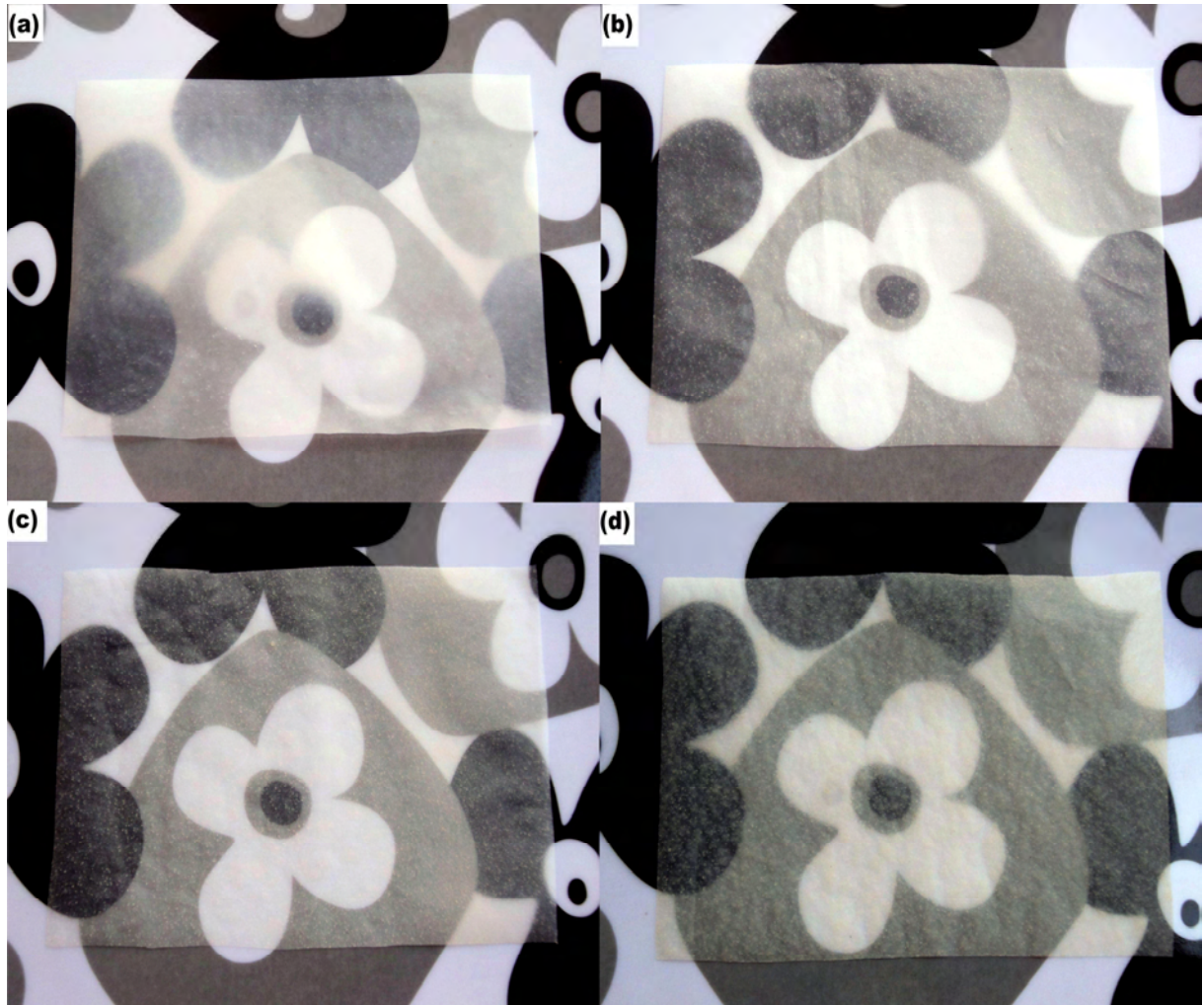


Figura 7. Filmes biodegradáveis ativos obtidos por extrusão-sopro: (a) FSP0; (b) FSP1; (c) FSP3; (d) FSP5.

Os filmes FSP3 e FSP5 apresentaram valores de PVA mais elevados em relação a FSP0 e FSP1, que não diferiram entre si. Concentrações de sorbato de potássio a partir de 3% foram suficientes para modificar a estrutura da matriz polimérica de amido e PBAT (Figuras 8c e 9c), devido à presença de porosidades, favorecendo a sorção de água e o aumento da PVA (ALVES et al., 2007; DAI et al., 2010).

Filmes a base de amido geralmente apresentam certa opacidade e ao serem misturados com outros materiais, como os plastificantes, sofrem reações que podem resultar em mudanças de cor e na transparência (WANG; WHITE; POLLAK, 1993), conforme observado no presente trabalho (Figura 7). A opacidade também pode ser resultado da variação de temperatura na matriz da extrusora. O aumento da temperatura na matriz favoreceu a saída de

água da blenda, na forma de vapor, provocando expansão e formação de pequenas bolhas de ar, o que aumentou a opacidade do filme. Portanto, as condições de processo e os componentes da blenda influenciam a opacidade dos filmes. Em filmes produzidos por extrusão-sopro, o alongamento biaxial do material fundido favoreceu a formação de zonas cristalinas, que podem reduzir a transparência dos filmes (OLIVATO et al., 2011), o que provavelmente também ocorreu nesta pesquisa.

Tabela 3. Permeabilidade ao vapor de água (PVA), opacidade aparente, força máxima (T), alongamento (ϵ) e módulo de Young (Y) de filmes formulados com farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato de potássio.

Tratamento*	FSP0	FSP1	FSP3	FSP5
PVA x 10 ⁶ [g.(m.dia.Pa) ⁻¹]	5,0 ± 0,5 ^b	6,2 ± 0,6 ^b	9,5 ± 0,5 ^a	8,2 ± 0,3 ^a
Opacidade Aparente (%.µm ⁻¹)	0,74 ± 0,02 ^a	0,71 ± 0,09 ^{ab}	0,58 ± 0,02 ^{bc}	0,56 ± 0,06 ^c
T (MPa)	7,1 ± 1,0 ^a	6,5 ± 0,9 ^a	6,2 ± 0,4 ^a	6,5 ± 0,8 ^a
ϵ (%)	297 ± 37 ^a	291 ± 45 ^a	288 ± 20 ^a	294 ± 51 ^a
Y (MPa)	89 ± 14 ^b	139 ± 22 ^a	126 ± 20 ^a	125 ± 11 ^a

*Filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (FSP0, FSP1, FSP3 e FSP5, respectivamente).

^{a,b,c}Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem ao nível de 5% pelo Teste de Tukey.

Neste trabalho, o efeito do sorbato de potássio foi significativo para opacidade. O menor valor de opacidade foi observado na formulação com percentual de sorbato de potássio de 5% (Tabela 3). A compactação das cadeias do polímero (Figura 9a), devido à ausência ou baixa concentração de sorbato de potássio (até 1%) para interagir com as cadeias de amido, dificultou a passagem de luz pela matriz do filme, e resultou em filmes mais opacos. No entanto, estes filmes apresentaram zonas opacas em algumas regiões, resultado da incompleta fusão do material e, provavelmente, alguma cristalinidade residual. Este fenômeno também foi observado por Thunwall, Boldizar e Rigdahl (2006), em filmes extrusados de amido de batata.

Quanto às propriedades mecânicas, a adição do conservador não alterou a tensão máxima (T) e alongamento (ϵ) (Tabela 3) dos filmes antes da aplicação, confirmando que o sorbato interagiu com os demais componentes da blenda durante a extrusão, atuando como plastificante. Valor semelhante de tensão máxima foi encontrado por Garcia et al. (2011), que produziram filmes extrusados de amido de mandioca, PBAT, glicerol e ácido cítrico (3%

m/m), cujo valor médio foi de 7,15 MPa. Olivato et al. (2011) obtiveram valores de tensão máxima, alongamento e módulo de elasticidade, de 6,63 MPa, 149,67% e 55,21 MPa, respectivamente, para filmes de amido de mandioca/PBAT/glicerol, valores inferiores ao filme com farinha de arroz, PBAT e glicerol (FSP0) da presente pesquisa. O acréscimo de sorbato de potássio resultou em filmes mais rígidos, confirmado no aumento ao redor de 50% do módulo de Young, em relação ao tratamento sem conservador. A capacidade do sorbato de potássio de plastificar e aumentar a rigidez do filme, concomitantemente, também foi observada nos estudos de Flores et al. (2007; 2010).

2.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ANTES E DEPOIS DA APLICAÇÃO

As mudanças nas superfícies e nas fraturas dos filmes, ao longo da sua aplicação como embalagem de massa fresca alimentícia tipo lasanha, podem ser observadas nas Figuras 8 e 9. Foram escolhidas as micrografias das amostras FSP0 e FSP3, que apresentaram menor e maior valor de PVA, respectivamente. No geral, a presença de sorbato teve grande influência sobre a microestrutura dos filmes. Pelas micrografias de superfície pode-se observar boa homogeneidade e coesão do tratamento FSP0, antes e depois da aplicação (Figuras 8a e 8b). A matriz polimérica contendo conservador sem mostrou menos homogênea, apresentando maior aspereza e presença de aglomerados globulares de amido (Figuras 8c e 8d), mas não caracterizando uma separação de fases.

A Figura 9 mostra micrografias da fratura dos tratamentos FSP0 e FSP3, antes e aos 45 dias de sua aplicação em massa de lasanha. O tratamento FSP0 apresentou estrutura compacta, sem formação de poros e fissuras (Figura 9a), ao contrário do tratamento com conservador (Figura 9c), que apresentou alguns orifícios, o que fundamenta a maior permeabilidade deste material. A rugosidade observada nas micrografias das fraturas dos filmes contendo sorbato provavelmente foi causada pela menor interação entre o amido e o PBAT, pela presença do conservador na matriz polimérica.

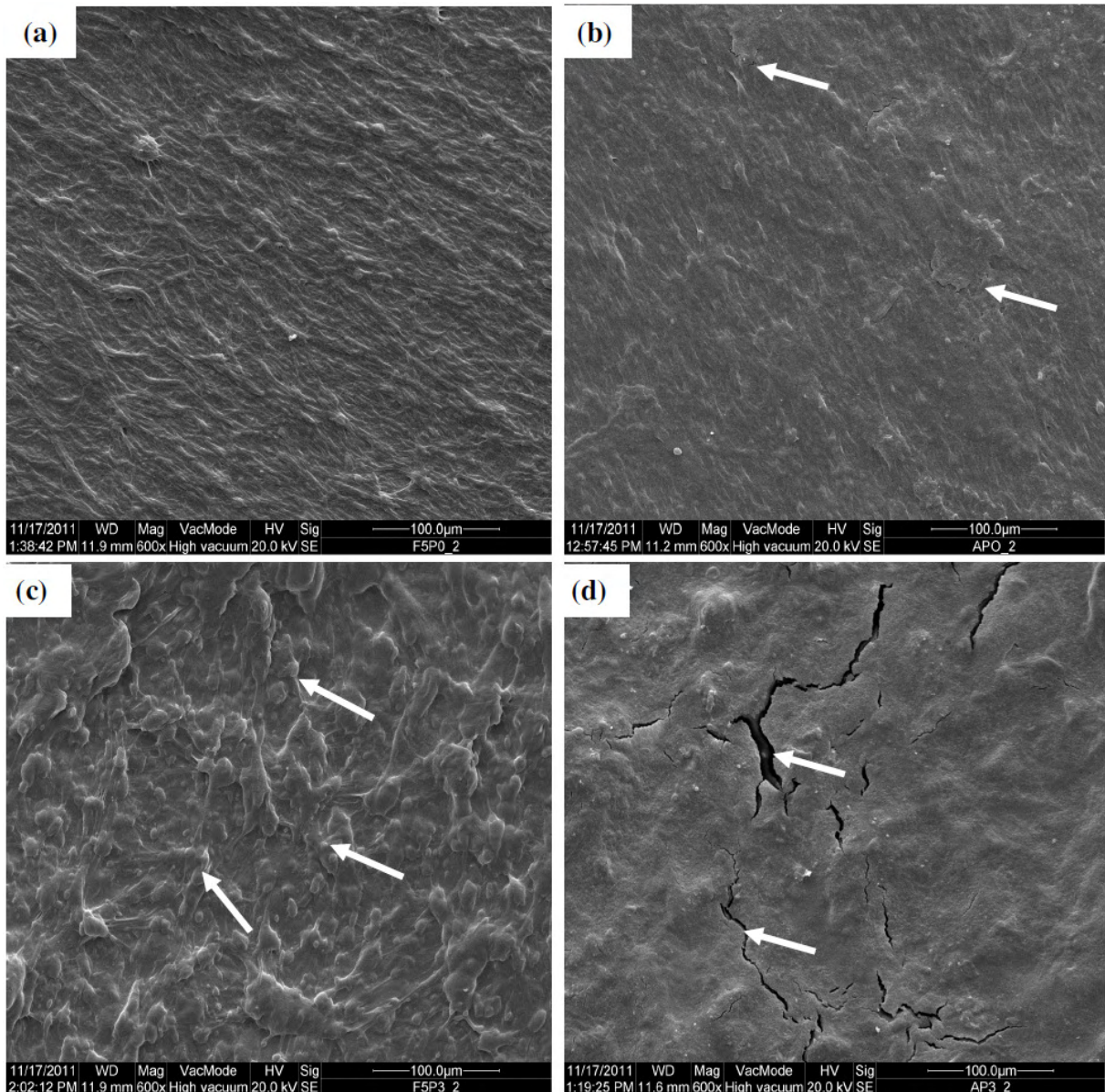


Figura 8. Micrografias da superfície dos filmes por MEV: (a) FSP0, antes da aplicação; (b) FSP0, aos 45 dias de aplicação; (c) FSP3, antes da aplicação; (d) FSP3, aos 45 dias de aplicação. Magnitude de 600x.

Tanto as micrografias de superfície quanto as de fratura mostraram que a amostra FSP0, após 45 dias de aplicação, sofreu pouca alteração, apresentando estrutura compacta, com poucas rachaduras e orifícios (Figuras 8b e 9b). O mesmo não ocorreu com o FSP3, que apresentou rachaduras bastante profundas e muitos orifícios (Figuras 8d e 9d). Isto pode ser atribuído à perda de sorbato de potássio, pela sua migração para a superfície da massa de lasanha, gerando perda parcial de massa do filme e formação de orifícios/rachaduras, após sua remoção para as análises. A perda de água proveniente da secagem natural dos filmes durante o armazenamento provavelmente também contribuiu para estas alterações. Estudos de Flores

et al. (2007; 2010) confirmam esta hipótese, pois a solubilidade dos filmes produzidos aumentaram significativamente, quando o sorbato estava presente nos mesmos.

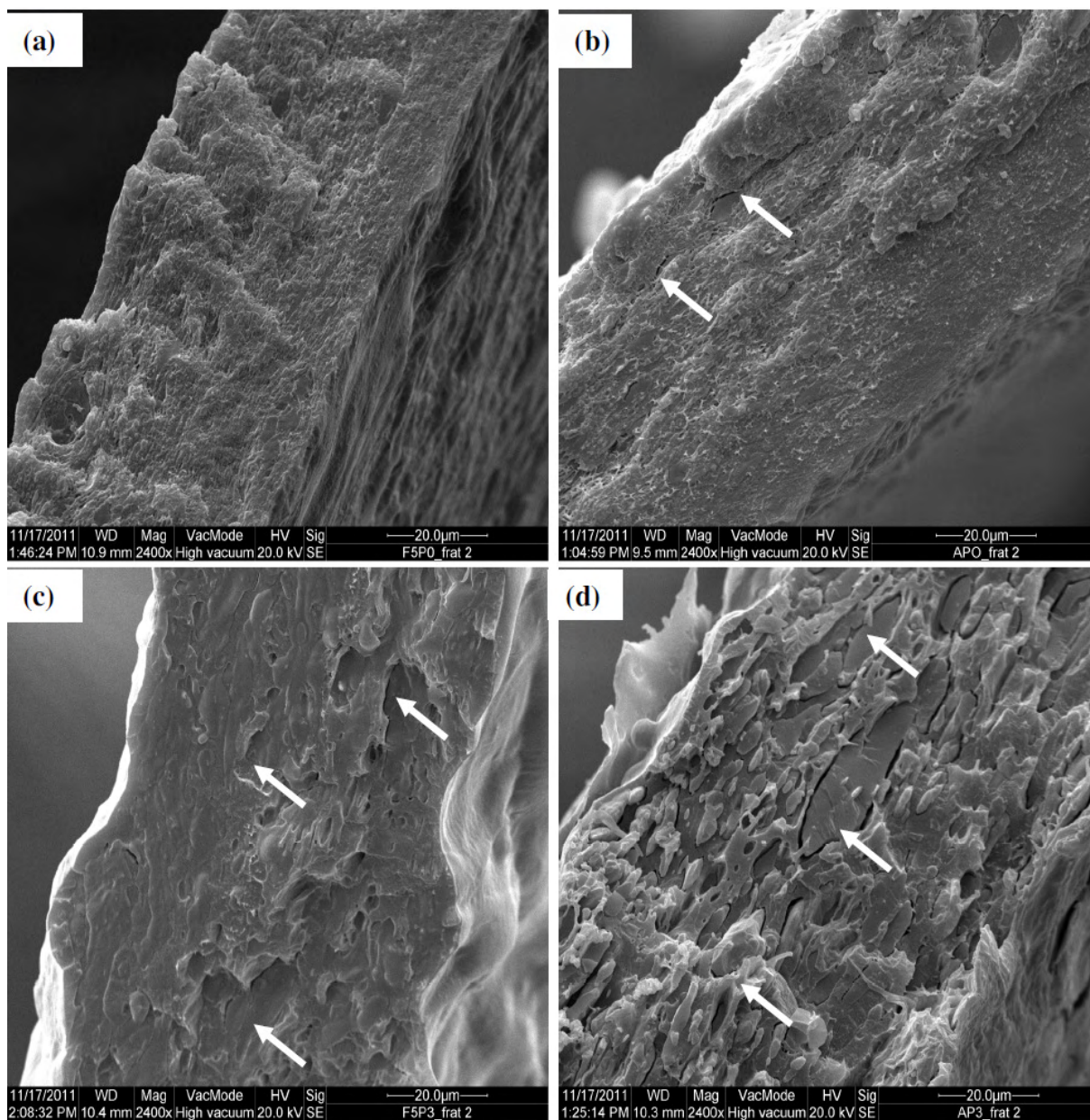


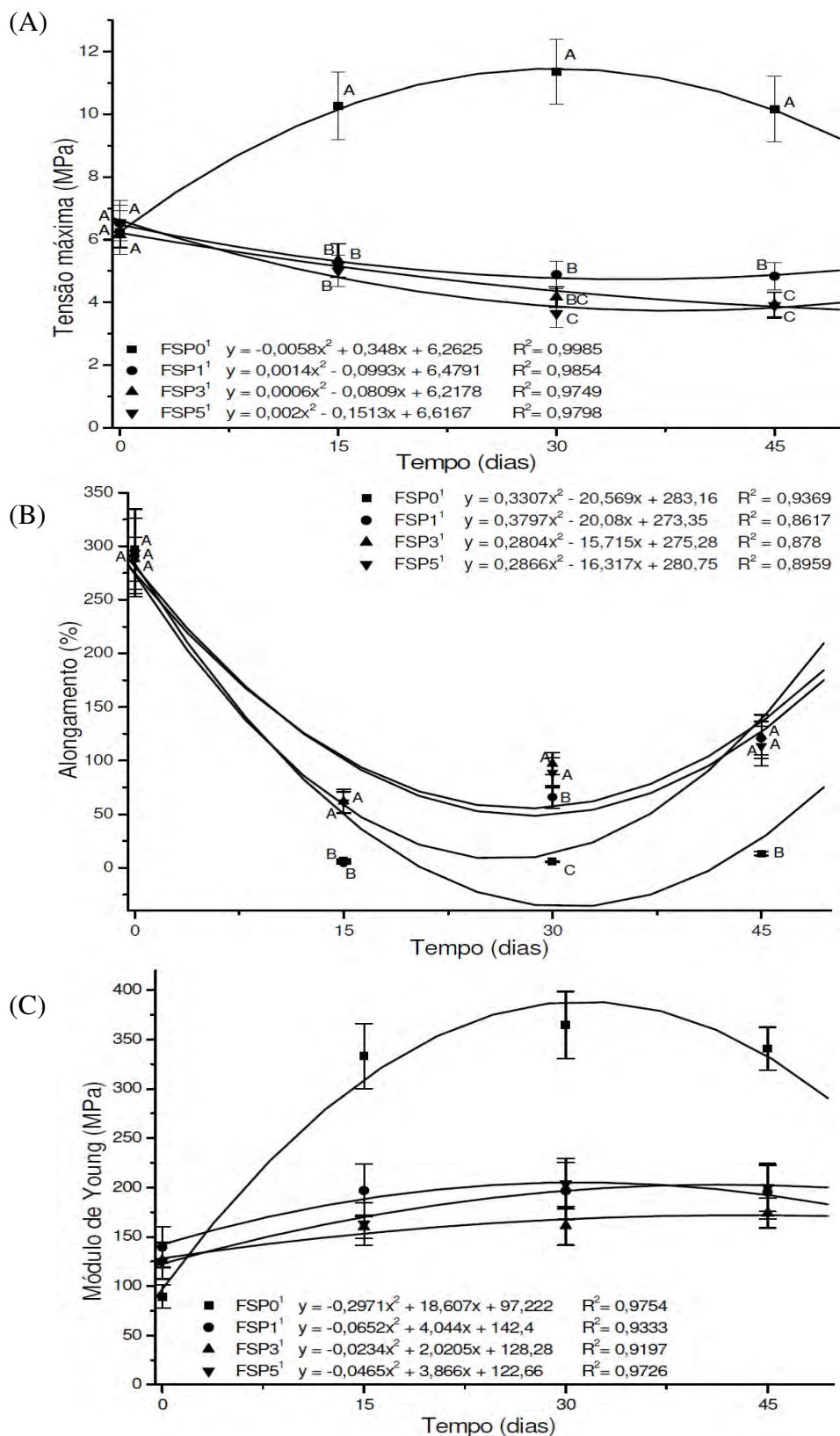
Figura 9. Micrografias da fratura dos filmes por MEV: (a) FSP0, antes da aplicação; (b) FSP0, aos 45 dias de aplicação; (c) FSP3, antes da aplicação; (d) FSP3, aos 45 dias de aplicação. Magnitude de 2400x.

2.3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS APÓS APLICAÇÃO

A caracterização das propriedades mecânicas de filmes por tração fornece informações importantes sobre sua flexibilidade e força, e prediz o potencial de aplicação comercial dos mesmos. Por meio dos gráficos de regressão (Figura 10), pôde-se observar o comportamento dos filmes quanto às suas propriedades mecânicas em função do tempo de armazenagem, quando utilizados como embalagem ativa de massa fresca alimentícia tipo lasanha, mantida sob-refrigeração.

Grande capacidade de remoção de água da massa foi observada nos filmes com o conservante, efeito oposto observado pelo filme FSP0, que mesmo úmido, não foi capaz de remover umidade da massa. Este aumento de umidade dos filmes foi relatado por Flores et al. (2010), e Famá et al. (2005) em filmes de amido de mandioca e sorbato de potássio, produzidos por *casting*. Uma hipótese para este fenômeno seria a modificação das cadeias de amido pelo sorbato de potássio, cujos grupos hidroxila livres interagiram com as moléculas de água oriundas das massas alimentícias (SOLOMONS; FRYHLE, 2001; ALVES et al., 2007).

No geral, os modelos de regressão foram significativos ($p \leq 0,05$) para todos os tratamentos, em todas as propriedades de tração. Os filmes do tratamento FSP0, nos primeiros 15 dias de armazenamento apresentaram aumento da força máxima e do módulo de Young (Figuras 10a e 10c) no tratamento FSP0, na ordem de 65% e 273%, respectivamente, provavelmente pela retrogradação do amido dos filmes biodegradáveis e pela umidade liberada das massas alimentícias. A partir desse período os valores destas propriedades mantiveram-se constante até o 45º dia. Também houve redução de 98% no alongamento (Figura 10b), até o 15º dia de armazenagem, e posterior estabilização dos valores após este período, até o 45º dia. Este comportamento pode ser justificado pela recristalização das cadeias de amilose e amilopectina do amido amorfo, devido ao longo período de armazenamento, à baixa temperatura de estocagem dos filmes e ao aumento de umidade dos filmes, quando em contato com as massas de lasanha, levando a mudanças de suas propriedades mecânicas, tais como aumento da rigidez e redução do alongamento dos filmes (VAN SOEST et al., 1996; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997). Houve um decréscimo da tensão máxima dos filmes (Figura 10a), de todos os tratamentos contendo sorbato de potássio, provavelmente pela hidrólise das cadeias dos polímeros, que ocorre de forma aleatória principalmente nas regiões amorfas, sob condição de alta umidade (KIM; KIM, 2008), promovida pela interação glicerol/sorbato/água.



A, B, C Letras iguais no mesmo dia não diferiram entre si a 5% de probabilidade de erro pelo teste Tukey.

¹ Significativo a 1% de probabilidade

Figura 10. Curvas de regressão polinomial para propriedades mecânicas dos filmes, durante aplicação: (a) tensão máxima (MPa); (b) alongamento (%); (c) módulo de Young (MPa).

Todos os filmes apresentaram redução do alongamento (Figura 10b), até 15 dias de armazenagem. As imagens microeletrônicas do FSP3 confirmaram esta redução pela presença de orifícios e rachaduras na matriz do polímero (Figuras 8d e 9d). Uma redução mais acentuada pôde ser verificada nos tratamentos FSP0 e FSP1, após 15 dias de aplicação, em torno de 98%, para ambos os filmes.

No mesmo período, os tratamentos FSP3 e FSP5 sofreram redução de, aproximadamente, 79% no alongamento. Do 15° até o 45° dia, os filmes com 1% de sorbato de potássio apresentaram aumento de quase 30 vezes no alongamento, e de 100% em FSP3 e FSP5. Isto pode ser explicado pela higroscopicidade do amido e dos plastificantes (glicerol/sorbato de potássio), para alcançarem o equilíbrio com a água absorvida das massas de lasanha. A plastificação possibilita maior mobilidade das cadeias e menor interação molecular, resultando em aumento do espaçamento entre as cadeias poliméricas, melhorando o deslizamento e aumentando o alongamento (LAWTON, 1996; MALI et al., 2005), fato também verificado neste trabalho. Houve aumento significativo no módulo de elasticidade de todos os filmes após 45 dias de armazenagem, porém, de forma mais acentuada nos filmes do tratamento FSP0 do que nas demais, devido à estrutura mais compactada deste, como confirmado pelas micrografias. Além disso, o alongamento dos filmes com sorbato foram maiores do que nos filmes sem o conservador, o que significa que o sorbato de potássio continuou atuando como plastificante, mesmo após aplicação.

2.4 CONCLUSÃO

A blenda de farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato de potássio apresentou boa processabilidade e permitiu a produção de filmes pelo processo de extrusão-sopro em escala piloto. A adição de sorbato de potássio na faixa de 1% a 5% não alterou as propriedades mecânicas dos filmes. Concentração igual ou superior a 3% de sorbato reduziu a opacidade, porém, elevou a permeabilidade ao vapor de água. A farinha de arroz mostrou-se um excelente material para formulação de filmes biodegradáveis, pois é uma matéria-prima de fonte renovável e de baixo custo. A adição de sorbato de potássio não afetou o processo de extrusão, podendo ser este utilizando na produção de embalagens para aplicação em alimentos.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro (Projeto PROCAD-NF) e pela concessão da bolsa de mestrado, e a FAPEG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 78, p. 941-946. 2007.
- ARAUJO, E. S.; SOUZA, S. R.; MANILO, S. F. Características morfológicas e moleculares e acúmulo de proteína em grãos de variedades de arroz do Maranhão. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 11, p. 1281-1288, 2003.
- ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 36, p. 89-104, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for water vapor transmission of material – E 96-95, **Annual book of ASTM**, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions – E 104-85. **Annual book of ASTM**, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1997.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard practice for conditioning plastics for testing – D 618-00. **Annual book of ASTM**, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting – D 882-02. **Annual book of ASTM**, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 2002.
- CAMPOS, C. A.; ALZAMORA, S. M.; GERSCHENSON, L. N. Sorbate destruction and non-enzymatic browning in model aqueous systems. **Food Science and Technology International**, London, v. 3, p. 405-411, 1997.
- DAI, H.; CHANG, P. R.; GENG, F.; YU, J.; MA, X. Preparation and properties of starch-based film using N,N-bis(2-hydroxyethyl) formamide as a new plasticizer. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 79, p. 306-311, 2010.
- DAVIDSON, P. M. Antimicrobial compounds. In: FRANCIS, F. J. **Encyclopedia of Food Science and Technology**. New York: John Wiley & Sons, v. 1, p. 63-75, 2000.
- DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 23, p. 147-161, 2006.

- DUCKOVA, K.; MANDAK, M. Interaktion modifizierter stärke mit sorbinsäure. **Pharmazie**, Berlin, v. 36 (H9), p. 634–635, 1981.
- FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v.38, p.631-639, 2005.
- FLORES, S. K.; FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. **Food Research International**, Barking, v. 40, p. 257-265, 2007.
- FLORES, S. K.; COSTA, D.; YAMASHITA, F.; GERSCHENSON, L. N.; GROSSMANN, M. V. E. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 30, p. 196-202, 2010.
- GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; DALL'ANTONIA, L. H.; BARRETO, V. J. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, p. 1507-1510, 2011.
- HAN, J. H.; FLOROS, J. D. Modelling the change in colour of potassium sorbate powder during heating. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 33, p. 199-203, 1998.
- JAY, J. M. **Microbiologia de Alimentos**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005. 712 p.
- KIM, H. S.; KIM, H. J. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 93, p. 1544-1553, 2008.
- LAWTON, J. W. Effect of starch type on the properties of starch containing films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 29, p. 203-208, 1996.
- LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T.; COMARELA, C. G.; DALPIEVE, L. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 84-88, 2008.
- LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 34, p. 1348-1368, 2009.
- MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 60, p. 283-289, 2005.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.
- MANSOUR, Z.; GUTH, E. Complexing behaviour of starches with certain pharmaceuticals. **Journal of Pharmaceutical Science**, Washington, v. 57, p. 404–411, 1968.
- MICROCAL SOFTWARE. **Microcal Origin - versão 6.0**. Northampton: Microcal Software, Inc. 2000.
- OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; NOBREGA, M. M.; SCAPIM, M. R. S.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Compatibilisation of starch/poly(butylene adipate co-terephthalate) blends in blown films. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 46, p. 1934-1939, 2011.
- SOARES JÚNIOR, M. S. S.; SOUSA, G. M.; GROSSMANN, M. V. E.; SARANTOPOULOS, C.; DEL PINO, A. B.; CALIARI, M. Permeabilidade ao vapor de água

de filmes biodegradáveis de farinha de arroz, poli (butileno adipato co-tereftalato) e glicerol produzidos por extrusão. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FOOD EXTRUSION, 2., 2010, Rio de Janeiro. **Anais..** EMBRAPA, 2010, 1 CD-ROM.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**, v. 1, 7. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.

STATSOFT. **Statistica for Windows - Computer program manual**. Tulsa: Statsoft Inc., 2004.

SUPPAKUL, P.; MILTZ, J.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S. W. Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, p. 408-420, 2003.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v.14, p.71-78, 2003.

THUNWALL, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Extrusion processing of high amylose potato starch materials. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 65, p. 441-446, 2006.

VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 5, n. 1, p. 11-22, 1996.

VAN SOEST, J. J. G; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v. 15, n. 6, p. 208- 213, 1997.

WANG, Y. J.; WHITE, P.; POLLAK, L. Physicomechanical properties of starches from mutant genotypes of the Oh43 inbred line. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 70, n. 2, p. 199-203, 1993.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 77, p. 376-383, 2009.

CAPÍTULO 3 - APLICAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE FARINHA DE ARROZ, POLI(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO), GLICEROL E SORBATO DE POTÁSSIO NA CONSERVAÇÃO DE MASSA ALIMENTÍCIA FRESCA

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a vida útil de massa alimentícia fresca tipo lasanha, intercaladas com filmes extrusados de blendas de farinha de arroz, poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), glicerol e sorbato de potássio, além de quantificar a concentração de ácido sórbico migrado dos filmes para o produto. Os resultados da análise microbiológica obtidas no tempo inicial apresentaram-se dentro dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira e a multiplicação microbiana foi inferior nas massas alimentícias contendo ácido sórbico migrado dos filmes. A presença de limosidade na superfície das massas alimentícias foi um dos fatores determinantes da vida útil das mesmas. O teor de umidade diminuiu, durante a armazenagem, nas massas intercaladas com filmes contendo sorbato de potássio, em que estes atuaram retendo a água dos produtos. Recomenda-se a adição de 3% de sorbato de potássio em filmes biodegradáveis de farinha de arroz, poli(adipato co-tereftalato de butileno) e glicerol, para aplicação em massa alimentícia fresca tipo lasanha, pois esta concentração é suficiente para promover a extensão de sua vida útil e com menor concentração de ácido sórbico no produto final.

Palavras-chave: Embalagem ativa, lasanha, ácido sórbico, migração, vida útil, estabilidade.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the shelf life of fresh lasagna pasta separate with layers of extruded films of rice flour, poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT), glycerol and potassium sorbate blends and quantifying concentration of sorbic acid migrated to the product. Results of microbiological analysis obtained at baseline were within standards established by Brazilian legislation and microbial multiplication was lower in fresh pasta containing sorbic acid migrated from the films. Presence of slime on the pasta surface was one of the determinants of their shelf life. Moisture content decreased during storage of fresh pasta with films containing potassium sorbate in which films retained water from product. Recommended by addition of 3% of potassium sorbate in biodegradable films of rice flour, PBAT and glycerol for conservation of fresh lasagna pasta because this concentration is sufficient to promote shelf life extension and less concentration of sorbic acid in the final product.

Key-words: active packaging; lasagna; sorbic acid; migration; shelf life; stability.

3.1 INTRODUÇÃO

Polímeros de fontes renováveis, bastante utilizados nas indústrias de alimentos, têm sido testados como matéria-prima na produção de um novo tipo de embalagem, mais sustentável e com funcionalidades específicas, tais como controle de umidade, gases e migração de aditivos e/ou nutrientes. Dentre os polímeros de fontes renováveis, o amido, o maior constituinte dos grãos de cereais, inclusive no arroz polido, é utilizado na confecção de filmes biodegradáveis (LIU; KERRY; KERRY, 2005; CUTTER, 2006).

As farinhas dos cereais possuem composição mais heterogênea que as féculas, que são geralmente mais ricas em amido. Durante o beneficiamento do arroz são produzidos, em média, 14% de grãos quebrados. Para a indústria arroseira, este fato é um problema econômico, tendo em vista que o valor da quirera representa a quinta parte daquele obtido na comercialização do grão inteiro, embora esse subproduto possua composição centesimal média semelhante à do grão inteiro (SILVA; ASCHIERI, 2009).

A mistura de dois ou mais polímeros diferentes é denominada blenda. Estas são preparadas com objetivo de melhorar as propriedades dos produtos, reduzir custos e obter produtos com características diferenciadas. O poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um copoliéster biodegradável, alifático aromático obtido por síntese química, no qual possui nome comercial de Ecoflex[®] (BASF, Alemanha), e possui potencial para ser combinado ao amido e a outros polímeros biodegradáveis na formação de blendas poliméricas (BASF, 2004; SHI; ITO; KIKUTANI, 2005). A farinha de arroz, obtida a partir de grãos quebrados, poderia ser utilizada para diminuir o custo de filmes de blendas de poliésteres biodegradáveis e farinha de arroz, pois o custo do PBAT é quase quinze vezes superior que o da farinha de arroz.

Do ponto de vista de segurança alimentar, as substâncias antimicrobianas utilizadas no desenvolvimento de filmes ativos devem ser aprovadas para uso em alimentos devido à sua migração (WENG; CHEN; CHEN, 1999). Substâncias reconhecidas como GRAS (*generally recognized as safe*), tais como os ácidos sórbico, propiônico e seus sais, nisina e outros, também foram incorporados em polímeros na produção de filmes antimicrobianos. O ácido sórbico e seus sais, por exemplo, são bastante empregados em filmes ativos por serem efetivos contra bolores, leveduras e bactérias (SOFOS; BUSTA, 1994; JAY, 2005). Várias pesquisas sobre a incorporação de agentes conservadores na matriz de filmes biodegradáveis têm sido realizadas como, por exemplo, produção de filmes de κ -carragena (CHOI et al.,

2001), carboximetil celulose (SAYANJALI; GHANBARZADEH; GHIASSIFAR, 2011), proteína de soro de leite (OZDEMIR; FLOROS, 2001), amido de mandioca (HAN; FLOROS, 1998; FLORES et al., 2007, 2010), celulose (SILVEIRA et al., 2007; MORAES et al., 2011), glúten (GUILLARD et al., 2009), quitosana (QUATTARA et al., 2000), proteína e nisina (DAWSON et al., 2003; GROWER; COOKSEY; GETTY, 2004),

Os conservadores químicos são utilizados para inibir o crescimento microbiano e aumentar a vida útil de massas alimentícias frescas, juntamente com o uso da refrigeração, visto que esses produtos são embalados sem tratamento térmico (SILVEIRA et al., 2007). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Brasil regulamenta o uso de ácido sórbico e seus sais na concentração máxima de 0,1%, como ácido sórbico (BRASIL, 1999), para utilização em massa fresca.

Massas alimentícias são definidas como produtos obtidos de farinha de trigo (*Triticum aestivum* L.) e/ou outras espécies do gênero *Triticum* e/ou derivados de trigo durum (*Triticum durum* L.) e/ou derivados de outros cereais, leguminosas, raízes e/ou tubérculos resultantes do processo de empasto e amassamento mecânico sem fermentação. Massa fresca ou úmida refere-se ao fato de ser ou não submetida à secagem parcial. A massa fresca deverá apresentar umidade máxima de 35% (b.u.). Já a massa alimentícia seca é o produto que durante a elaboração é submetido ao processo de secagem, de forma que o produto final apresente umidade máxima de 13,0% (b.u.) (BRASIL, 2005).

As massas alimentícias frescas, devido à sua composição e, principalmente, pelo alto teor de umidade, estão sujeitas ao desenvolvimento de ampla variedade de micro-organismos, podendo se deteriorar e mesmo constituir risco à saúde pública. Portanto, exigem-se cuidados especiais com relação à comercialização das massas alimentícias frescas, as quais contaminam-se facilmente, o que pode ocorrer por diversas causas, como presença de contaminantes nas matérias-primas, exposição ao ambiente contaminado, equipamentos e utensílios inadequadamente sanitizados e falta de higiene rigorosa dos manipuladores (SILVEIRA et al., 2007). As massas alimentícias frescas devem obedecer ao seguinte padrão microbiológico: coliformes de origem fecal de até $1,0 \times 10^2$ NMP.g⁻¹, ausência de *Salmonella* spp. em 25 g de amostra, estafilococos coagulase positiva e *Bacillus cereus* de, no máximo, $5,0 \times 10^3$ UFC.g⁻¹ (BRASIL, 2001).

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar e determinar a vida útil de massa alimentícia fresca tipo lasanha, intercaladas nos filmes extrusados de farinha de arroz, poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), glicerol e sorbato de potássio (sistema de embalagem ativa), com relação aos aspectos microbiológicos, físicos e químicos, e quantificar

a concentração de ácido sórbico migrada dos filmes biodegradáveis para a massa alimentícia fresca.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 MATERIAL

Foram utilizados para produção dos filmes, poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) - Ecoflex-F[®] (BASF, Alemanha), farinha de arroz (SL Alimentos, Brasil), glicerol grau técnico (Dinâmica, Brasil) e sorbato de potássio grau alimentício (Chenco Indústria e Comércio Ltda., Brasil). A aplicação destes filmes foi feita em massa fresca tipo lasanha, fornecida pela empresa Massas Vovó Dê Indústria de Produtos Alimentícios LTDA. (Londrina, Brasil).

3.2.2 MÉTODOS

3.2.2.1 Produção dos filmes biodegradáveis

Os componentes da formulação (farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato) foram misturados manualmente, à temperatura ambiente e posteriormente extrusados em duas etapas. Na primeira etapa, as formulações foram extrusadas em extrusora dupla rosca (BGM, D-20, Brasil), com cinco zonas de aquecimentos, roscas de 20 mm de diâmetro e 700 mm de comprimento e acionamento por motor elétrico de 4 kW. Utilizou-se um perfil de temperatura de 90, 120, 120, 120 e 120 °C e velocidade da rosca de 150 rpm, matriz circular com 5 orifícios de 2 mm cada, para formação dos perfis cilíndricos, que foram cortados em granulador, na forma de pellets, de dimensões 3 x 4 mm, aproximadamente.

Na segunda etapa, os *pellets* foram novamente extrusados, em extrusora monorosca de laboratório (BGM, EL-25, Brasil) com rosca de diâmetro de 25 mm e comprimento de 700 mm; matriz circular de 50 mm de diâmetro, com sistema de ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento. Os filmes foram produzidos por extrusão-sopro em balão, utilizando-se o perfil de temperatura de 90, 120, 120 e 130 °C e velocidade da rosca de

40 rpm. A espessura dos filmes foi controlada, durante o processo, por meio do ajuste do fluxo de ar, mantendo o diâmetro do balão em torno de 200 mm.

Foram elaboradas diferentes blendas para produção dos filmes, em que as concentrações de PBAT e farinha de arroz foram fixadas em 47 e 40 (g.100 g⁻¹), respectivamente (SOARES JÚNIOR et al., 2010), e variaram-se as do conservador sorbato de potássio, de 0%, 1%, 3% e 5% (m/m), e glicerol, substituindo parte deste pelo conservador, uma vez que ambos atuam como plastificante de filmes (FLORES et al. , 2010).

3.2.2.2 Produção das massas alimentícias frescas tipo lasanha

As massas alimentícias (Figura 11) foram produzidas pelo processo de laminação. À farinha de trigo enriquecida com ferro e ácido fólico foram misturados ovos, sal, água e fécula de mandioca. Após a mistura dos ingredientes, seguiu-se a etapa de amassamento e posterior moldagem.

As massas alimentícias foram laminadas por dois rolos de aço inox e as folhas obtidas foram cortadas em longas tiras. Moldes de aço inox foram utilizados para dar o formato desejado à massa, cuja dimensão foi de 160 mm de comprimento, 110 mm de largura. Em seguida, as massas alimentícias passaram por um processo de pré-cozimento, em água a 98 °C por 2 min, e imediatamente removidas para serem embaladas. A espessura final obtida após o pré-cozimento das massas alimentícias foi de 2 mm.

Após a produção, as unidades de massa alimentícia fresca foram intercaladas aos filmes biodegradáveis ativos produzidos (90 µm ± 10 µm de espessura) (Figura 11). As massas tipo lasanha fresca não foram adicionadas de qualquer tipo de conservante. Como controle, as unidades de massa alimentícia sem conservador foram intercaladas com filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), normalmente utilizados pela empresa (20 µm de espessura) (Figura 11b). Todas as massas foram acondicionadas em embalagens laminadas de PEBD e nylon (camadas de PEBD/nylon/PEBD, com 15 µm de espessura cada), seladas a vácuo (660 mmHg) (Figura 11c) e armazenadas sob-refrigeração a 7,0 ± 2,0 °C, para realização das análises. Portanto, o estudo de vida útil foi realizado nas massas alimentícias frescas tipo lasanha, intercaladas com os filmes de polietileno, e com os filmes biodegradáveis com 0, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (tratamentos Controle, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente). As amostras foram embaladas com 25 folhas por pacote, e as análises destrutivas realizadas semanalmente, durante 42 dias.

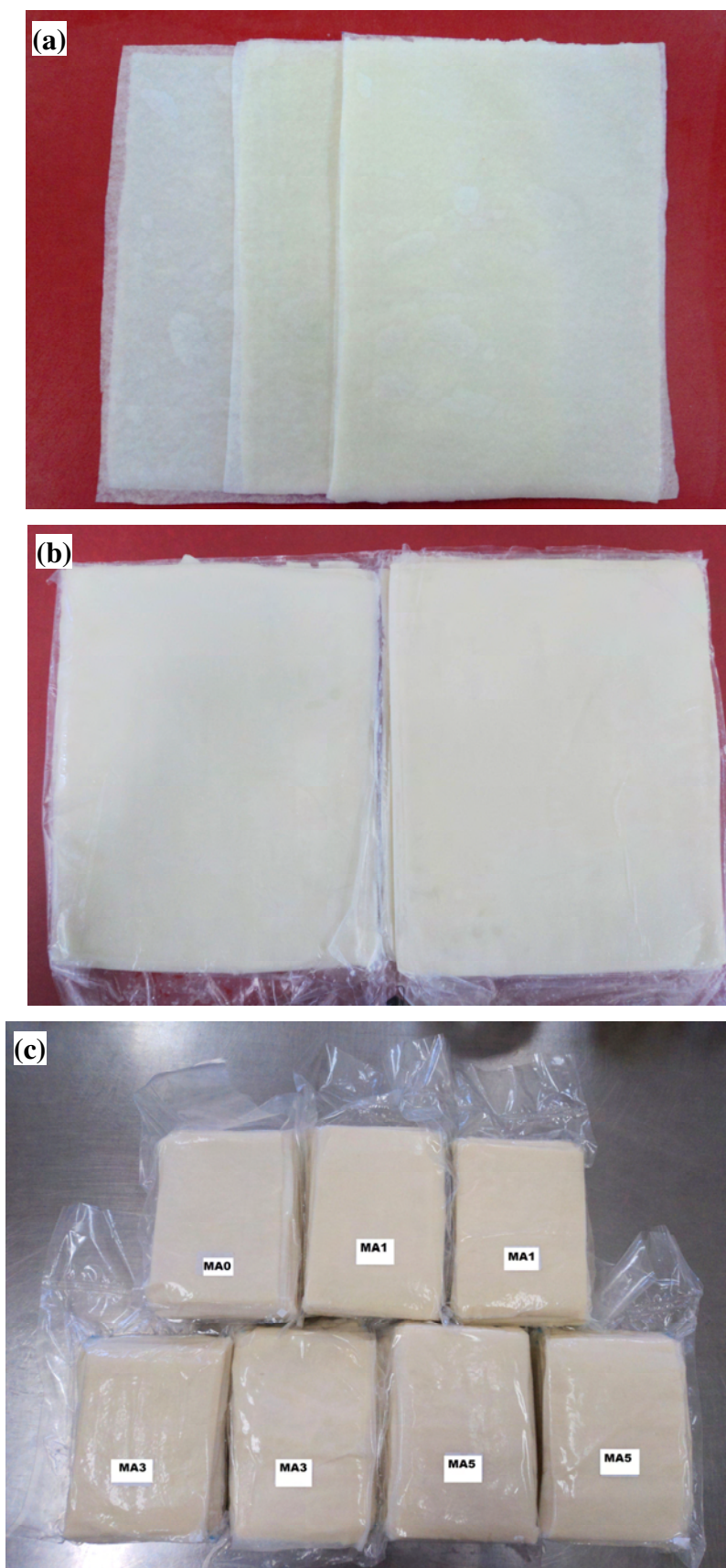


Figura 11. Massas alimentícias frescas tipo lasanha, após a produção: (a) intercaladas com filmes biodegradáveis experimentais, (b) intercaladas com os filmes de PEBD (controle) e (c) acondicionadas em embalagens laminadas de PEBD e nylon e embaladas a vácuo.

3.2.2.3 Avaliação microbiológica

As massas experimentais foram analisadas quanto à contagem de bolores e leveduras, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, psicrotófilos, e número mais provável para coliformes termotolerantes. As análises foram realizadas, em triplicata, segundo as técnicas descritas pela APHA (2001) e FDA (2002).

3.2.2.4 Determinação de umidade, pH e parâmetros instrumentais de cor das massas alimentícias

O teor de umidade das massas (b.u.) foi estabelecido, por secagem em estufa (Nova Técnica, NT-510) a 105 °C. O pH foi determinado em potenciômetro digital (Hanna Instruments, H18514, EUA). Os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* foram mensurados em colorímetro (BYK Gardner, Espectro-guide 45/0, Alemanha) operando no sistema CIE, no qual o parâmetro L^* corresponde à luminosidade, a^* é a coordenada cromática verde-vermelho e b^* o amarelo-azul. As amostras foram tomadas em diferentes pontos das lasanhas frescas e foi feito cálculo da diferença de cor (ΔE) entre as amostras no início e ao longo da armazenagem, de acordo com a equação 1. Todas as análises foram realizadas conforme metodologia da AOAC (1995), em triplicata.

$$\Delta E = \sqrt{(L_t^* - L_0^*)^2 + (a_t^* - a_0^*)^2 + (b_t^* - b_0^*)^2} \quad (\text{Equação 1})$$

Na qual: L_0^* , a_0^* , b_0^* são os parâmetros de cor no início da armazenagem e L_t^* , a_t^* , b_t^* , após tempo t de estocagem.

3.2.2.5 Ensaio de migração do ácido sórbico do filme para a massa alimentícia fresca tipo lasanha

As massas de lasanha foram analisadas, quanto à migração de ácido sórbico do filme para a massa, após 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 12, 20, 30 e 40 dias de armazenamento. O conteúdo de ácido sórbico foi determinado de acordo com a AOAC (1995), pelo método de oxidação.

3.2.2.6 Análise Estatística

Os experimentos foram conduzidos utilizando-se delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos (incluindo o controle), em quatro repetições. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de regressão, utilizando-se o aplicativo

Statistica 7.0 (STATSOFT, 2004), e para os gráficos e equações obtidas, utilizou-se o software Microcal Origin 6.0 (MICROCAL SOFTWARE, 2000).

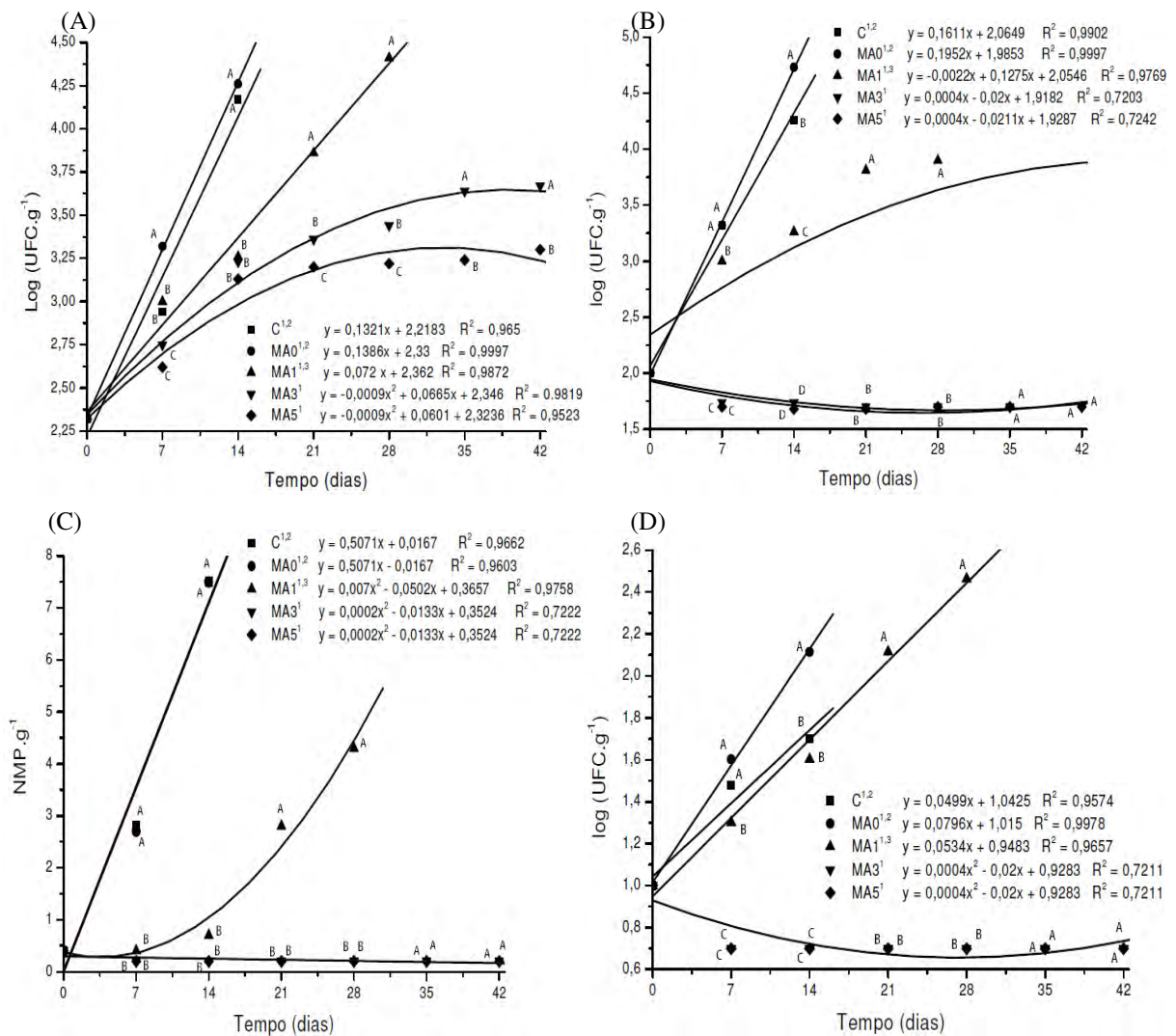
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 AVALIAÇÃO MICROBIOLÓGICA

Os resultados das análises microbiológicas, obtidos no tempo inicial, se apresentaram dentro dos padrões da legislação vigente (BRASIL, 2001) (Figura 12). Os gráficos de regressão obtidos mostraram que as massas alimentícias intercaladas nos filmes biodegradáveis com sorbato de potássio apresentaram menor desenvolvimento microbiano do que as intercaladas sem o conservador. De maneira geral, os modelos de regressão foram significativos ($p \leq 0,05$) em todos os tratamentos, para todos os micro-organismos estudados.

Já as massas alimentícias intercaladas com os filmes biodegradáveis contendo 3% e 5% de sorbato de potássio apresentaram resultados semelhantes (Figura 12) e estabilização dos resultados médios, pela inibição da multiplicação microbiana, quando as massas alimentícias frescas foram intercaladas com os filmes, cuja concentração de sorbato de potássio foi igual ou superior a 3%.

No 9° e 8° dia, observaram-se alterações de odor e de textura, com surgimento de limosidades superficiais (Figura 13), nos tratamentos controle e nas massas alimentícias intercaladas nos filmes biodegradáveis sem sorbato de potássio, respectivamente, sendo então descartadas. Estas alterações foram ocasionadas pela rápida multiplicação de micro-organismos psicrotrófilos, de quase 1,0 ciclo log, para as massas alimentícias intercaladas com filmes sem sorbato de potássio (9° dia), e de 0,6 ciclo log, no tratamento controle, no 8° dia de estudo. Houve, no 14° dia de estocagem, um aumento de 2,0 ciclo log em ambos os tratamentos (Figura 12a). Os psicrotrófilos, do gênero *Leuconostoc* e *Pediococcus spp.*, sintetizam altos níveis de polissacarídeos, principalmente dextranas, formando uma camada viscosa, e favorecida por baixas temperaturas (JAY, 2005). Além disso, juntamente com os bolores e leveduras, fermentam a glicose e outros açúcares produzindo ácido e gás, o que provavelmente ocorreu neste estudo.



A, B, C, D Médias com letras iguais, no mesmo tempo, não diferem ao nível de 5% pelo Teste de Tukey.

¹ Significativo a 1% de probabilidade

² Os tratamentos Controle e MA0 apresentaram deterioração a partir do 9º e 8º dia de aplicação, respectivamente, o que impossibilitou a continuação do estudo de vida útil, após este período.

³ O tratamento MA1 apresentou deterioração a partir do 18º dia de aplicação, o que impossibilitou a continuação do estudo de vida útil, após este período.

NMP.g⁻¹: Número mais provável por grama de amostra.

UFC.g⁻¹: Unidades formadoras de colônia por grama de amostra.

Figura 12. Gráficos de regressão para avaliação microbiológica de psicrotrófilos (a), bolores e leveduras (b), coliformes 45 °C (c) e *Staphylococcus aureus* (d), em massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).

As massas alimentícias intercaladas nos filmes contendo 1% de sorbato de potássio sofreram aumento de 1,65 ciclo log, somente no final do 21º dia de estocagem, mostrando-se mais eficiente do que os tratamentos sem o ácido sórbico. No 18º dia apresentou sinais de deterioração, sendo também descartada. O ácido sórbico, mesmo não inibindo a multiplicação de psicrotrófilos, diminuiu a taxa de crescimento deste micro-organismo e, nas massas alimentícias intercaladas com filmes contendo 3% e 5%, esta redução foi mais acentuada, não diferindo significativamente entre si, durante armazenagem. Somente foram observadas alterações de odor e textura após o 38º dia, para as massas frescas intercaladas com filmes contendo 3% de sorbato e, no 40º dia, para os de 5%.

A legislação brasileira não define padrões microbiológicos para psicrotrófilos em massas alimentícias frescas (BRASIL, 2001). No presente estudo foi possível estabelecer um limite microbiológico, em função das alterações de odor e textura observadas nas massas, durante estocagem sob-refrigeração. Estima-se que contagens de, no máximo, $2,0 \times 10^3$ UFC.g⁻¹ (3,3 ciclo log) deste micro-organismo podem garantir a qualidade e o consumo seguro de massas alimentícias frescas.



Figura 13. Limosidades na superfície em massa alimentícia experimental no 9º dia de estocagem sob-refrigeração ($7,0 \pm 2,0$ °C).

Quanto à contagem de bolores e leveduras (Figura 12b e Tabela 4), a presença de ácido sórbico nas massas contribuiu para redução da taxa de crescimento destes micro-organismos, no tratamento com 1% de sorbato de potássio, em relação às massas alimentícias sem o conservante, e para inibição, nas intercaladas nos filmes biodegradáveis de 3% e 5% de sorbato de potássio. Até o 7º dia de armazenamento, as massas alimentícias sem ácido sórbico não diferiram significativamente entre si, e apresentaram aumento superior a 1,3 ciclo log,

enquanto que nas massas alimentícias frescas intercaladas nos filmes com 1% de sorbato de potássio este aumento foi de 1,75 ciclo log ao 28º dia de armazenamento. Houve efeito de conservação contra bolores e leveduras na presença de ácido sórbico e a concentração ideal ocorreu nas massas alimentícias quando estas foram embaladas em filmes de concentrações igual ou superior a 3% de sorbato de potássio.

O índice de coliformes a 45 °C nos tratamentos sem ácido sórbico não diferiram significativamente entre si ($p > 0,05$), havendo aumento no número mais provável, em mais de 18 vezes, no 14º dia (Figura 12c). Já nas massas alimentícias intercaladas em filmes biodegradáveis com 1% de sorbato de potássio, este aumento foi em mais de 10 vezes, apenas no 28º dia de estocagem, e nas intercaladas com filmes de 3% e 5% de sorbato de potássio, houve inibição na multiplicação deste micro-organismo (Tabela 4).

Tabela 4. Contagens microbiológicas para bolores e leveduras, coliformes a 45 °C, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus* nas massas alimentícias intercaladas nos filmes com 3% e 5% de sorbato de potássio.

Tratamento	Análises	Início	21dias	42 dias	Legislação*
MA3	Bolores e leveduras (UFC. g ⁻¹)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	Não referenciado
	Coliformes 45° C (NMP.g ⁻¹)	0,4	< 0,3	< 0,3	1,0 x 10 ²
	<i>Staphylococcus aureus</i> (UFC.g ⁻¹)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	5,0 x 10 ³
	<i>Bacillus cereus</i> (UFC.g ⁻¹)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	5,0 x 10 ³
MA5	Bolores e leveduras (UFC. g ⁻¹)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	Não referenciado
	Coliformes 45° C (NMP. g ⁻¹)	0,4	< 0,3	< 0,3	1,0 x 10 ²
	<i>Staphylococcus aureus</i> (UFC. g ⁻¹)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	5,0 x 10 ³
	<i>Bacillus cereus</i> (UFC. g ⁻¹)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	< 1,0 x 10 ² (est.)	5,0 x 10 ³

* Padrões Microbiológicos para Alimentos – RDC nº 12 de 2001 da Anvisa (BRASIL, 2001).

NMP.g⁻¹: Número mais provável por grama de amostra.

UFC.g⁻¹: Unidades formadoras de colônia por grama de amostra.

Concentrações iguais ou superiores a 3% de sorbato nos filmes mostraram-se eficiente contra *S. aureus* (Tabela 4). Nos demais tratamentos houve um ligeiro crescimento, de menos de 0,5 ciclo log (Figura 12d). Em relação ao *Bacillus cereus*, não houve multiplicação deste patógeno durante o tempo de estocagem das massas alimentícias, para todos os tratamentos, mantendo-se menores que 1,0 x 10² UFC.g⁻¹. Isto pode ser atribuído à boa qualidade da farinha de trigo utilizada na produção das mesmas, e da destruição deste micro-organismo

presente na farinha de arroz, pelas altas temperaturas empregadas na extrusão, durante a produção dos filmes biodegradáveis.

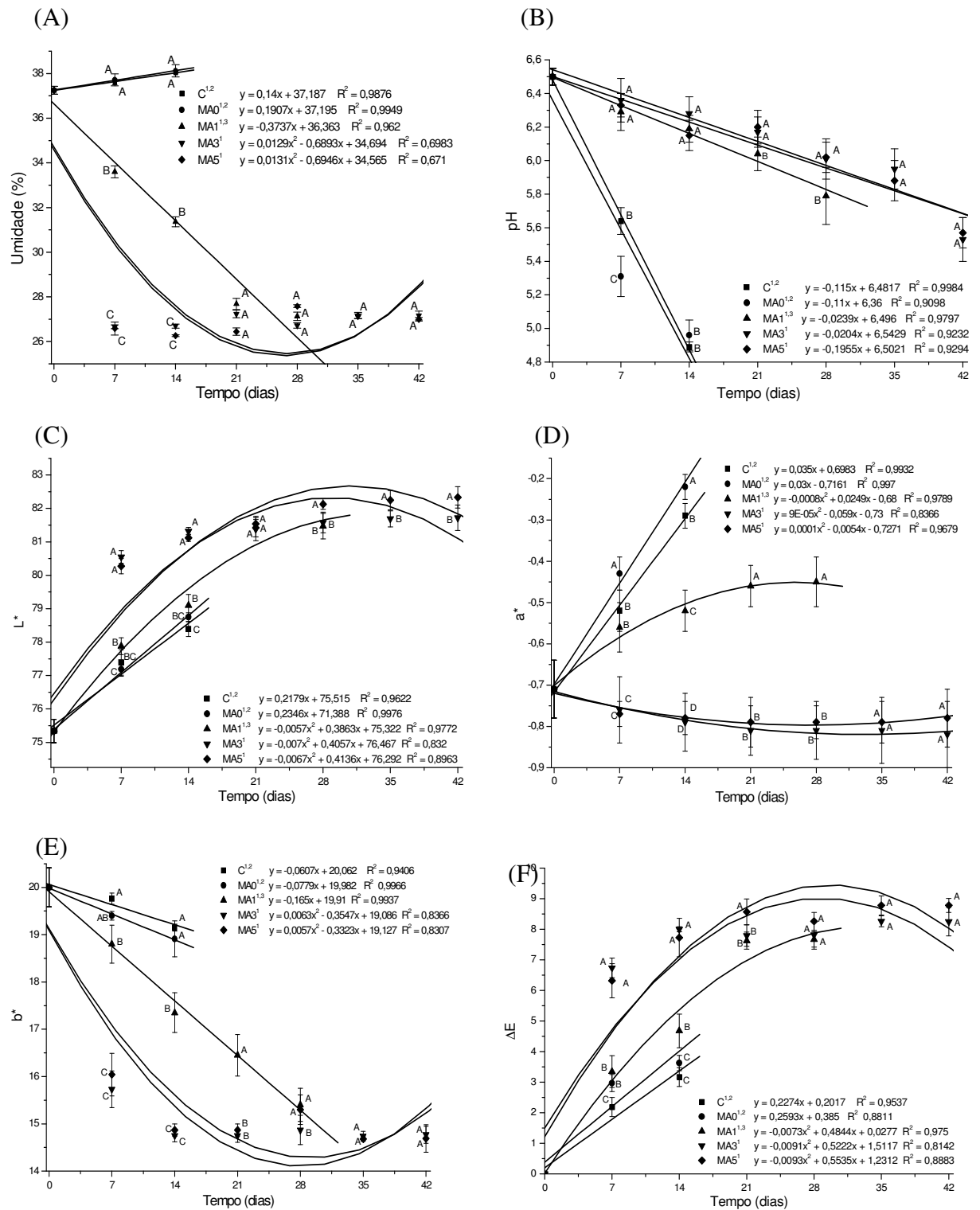
O ácido sórbico migrado dos filmes para as massas exerceu um papel importante na redução das alterações provocadas por micro-organismos, sendo que a adição mínima de 3% de sorbato de potássio nos filmes mostrou-se ideal para sua aplicação em massas de lasanha, sendo efetivo no controle das bactérias e fungos estudados. Diversas pesquisas com aplicação de filmes ativos em alimentos mostram sua eficiência no controle ou inibição do crescimento microbiano. Silveira et al. (2007) e Moraes et al. (2011) comprovaram a eficiência de filmes de acetato de celulose e ácido sórbico, produzidos pelo método *casting*, contra a multiplicação de psicrótrofilos, *Staphylococcus* spp., bolores e leveduras, e *Salmonella*. Moraes et al. (2007) demonstraram que filmes ativos incorporados com ácido sórbico foram efetivos contra o desenvolvimento de fungos filamentosos e leveduras em manteigas.

3.3.2 DETERMINAÇÃO DE UMIDADE, PH E COR DAS MASSAS ALIMENTÍCIAS

O teor inicial de umidade das massas foi próximo de 37% (Figura 14a), por não terem sido submetidas à drenagem e secagem parcial. As massas alimentícias, após serem produzidas, foram embaladas imediatamente após o pré-cozimento.

Os modelos de regressão foram significativos ($p \leq 0,05$) para todos os tratamentos avaliados. As massas alimentícias frescas intercaladas com filmes de polietileno, e com filmes biodegradáveis sem sorbato de potássio sofreram pequeno aumento no teor de umidade, cerca de 2%, até o 14º dia, sendo que ambos não diferiram significativamente entre si durante a estocagem. Já as massas alimentícias acondicionadas com filmes contendo sorbato sofreram reduções significativas no teor de umidade. Observou-se que nesses tratamentos, os filmes apresentaram-se bastante úmidos, devido à migração de umidade das massas para os mesmos.

As massas alimentícias intercaladas em filmes com 1% de sorbato de potássio sofreram redução gradual de umidade, chegando ao 28º dia com perda de 28% do valor inicial. O mesmo percentual de perda de umidade foi alcançado pelas amostras de massas alimentícias intercaladas com os filmes contendo 3% e 5% de sorbato de potássio, após a primeira semana de armazenamento. A umidade nestes tratamentos também não diferiu significativamente entre si, mantendo-se constante, desde a primeira semana até o 42º dia de armazenamento a 7 °C.



A, B, C Médias com letras iguais, para o mesmo tempo, não diferem ao nível de 5% pelo Teste de Tukey.

¹ Significativo a 1% de probabilidade

² Os tratamentos Controle e MA0 apresentaram deterioração a partir do 9° e 8° dia de aplicação, respectivamente, o que impossibilitou a continuação do estudo de vida útil, após este período.

³ O tratamento MA1 apresentou deterioração a partir do 18° dia de aplicação, o que impossibilitou a continuação do estudo de vida útil, após este período.

Figura 14. Curvas de regressão para umidade (a), pH (b) e dos parâmetros de cor L^* (c), a^* (d), b^* (e) e ΔE (f) das massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas com os filmes de polietileno de baixa densidade e com os filmes biodegradáveis com 0%, 1%, 3% e 5% de sorbato de potássio (C, MA0, MA1, MA3 e MA5, respectivamente).

Estes resultados indicaram que a perda de umidade relacionou-se com a presença de sorbato de potássio nos filmes, que pode ter promovido uma modificação das cadeias de amido, cujos grupos hidroxila livres interagiram com as moléculas de água oriundas das massas alimentícias (SOLOMONS; FRYHLE, 2001; ALVES et al., 2007). O aumento de umidade dos filmes também foi relatado por Flores et al. (2010), e Famá et al. (2005) em filmes de amido de mandioca e sorbato de potássio, produzidos pelo método *casting*.

Em todos os tratamentos o tempo de estocagem afetou o pH ($p \leq 0,05$). As maiores reduções ocorreram nos tratamentos sem o ácido sórbico, em torno de 14% para as massas intercaladas nos filmes de polietileno, e 20% para os filmes biodegradáveis sem sorbato de potássio, aos 7 dias de estocagem (Figura 14b). No 14º dia de estocagem, ambos os tratamentos apresentaram valores de pH próximos a 4,9. Esta queda no pH pode ser atribuída à fermentação das massas por micro-organismos psicrótrófilos (JAY, 2005), com perceptível alteração do odor das massas alimentícias. Nos demais tratamentos, a redução do pH foi gradual e inferior aos tratamentos sem o ácido sórbico, chegando à 11% de redução no 28º dia, nas massas alimentícias intercaladas com os filmes com 1% de sorbato de potássio, e 14% nas intercaladas com os filmes de 3% e 5% de sorbato de potássio, aos 42 dias de vida útil. Esta queda do pH pode ser atribuída, inicialmente, à acidificação das massas pela migração de ácido sórbico, e posteriormente, à deterioração química e microbiana. O efeito do ácido migrado na massa alimentícia foi importante, mesmo sendo inevitável a sua deterioração, devido às características intrínsecas do produto como alta umidade e presença de psicrótrófilos, permitindo prolongar a sua durabilidade e adiar as possíveis alterações.

Quanto aos parâmetros instrumentais de cor, as regressões foram significativas para todos os tratamentos ($p \leq 0,05$). A partir do 28º dia, as massas alimentícias frescas tipo lasanha, intercaladas com filmes contendo 3% e 5% de sorbato de potássio apresentaram estabilização destes parâmetros, até o final do armazenamento. A luminosidade (L^*) aumentou em função do tempo de armazenamento, para todos os tratamentos ($p \leq 0,05$) (Figura 14c). Este parâmetro foi afetado ao longo do tempo de estocagem, pois as massas alimentícias foram submetidas ao processo de pré-cozimento, que possivelmente inativou as polifenoloxidasas, naturalmente presentes na farinha de trigo, evitando seu escurecimento enzimático. Além disso, a diminuição de umidade nas massas contendo ácido sórbico pode ter contribuído para o aumento da luminosidade, pois com a perda de água, pode ter ocorrido perda de sólidos solúveis das massas alimentícias, que as tornaram mais claras (CARINI et al., 2009). A massa seca é naturalmente mais clara que a úmida.

Todos os tratamentos apresentaram valores de a^* negativos, porém próximos de zero, ou seja, da neutralidade. A massa alimentícia controle e as intercaladas com os filmes biodegradáveis de 0% e 1% de sorbato de potássio apresentaram aumento significativo do parâmetro a^* (Figura 14d). O aumento deste parâmetro se deu, provavelmente, em decorrência das reações oxidativas, que ocorreram tanto pela incorporação de oxigênio na etapa de homogeneização dos ingredientes durante a produção, quanto na do armazenamento das massas alimentícias. No entanto, as massas alimentícias intercaladas com filmes de 3% e 5% de sorbato de potássio apresentaram ligeira redução dos valores do parâmetro a^* .

Em relação à coordenada b^* , todos os tratamentos sofreram redução significativa (Figura 14e). As massas alimentícias tipo lasanha intercaladas com os filmes biodegradáveis com sorbato de potássio apresentaram maior redução desta coordenada de cromaticidade, em relação aos tratamentos sem o conservante ($p \leq 0,05$). Porém, de forma mais acentuada, em concentrações igual ou superior a 3% de sorbato de potássio, cuja redução foi de, aproximadamente, 30% para as massas alimentícias intercaladas com filmes biodegradáveis de 3% e 5% de sorbato de potássio, aos 42 dias de aplicação. A justificativa se deve à solubilização dos carotenoides, um pigmento lipossolúvel presente no grão e na farinha de trigo (PRABHASANKAR; RAO, 1999), pelo ácido sórbico migrado dos filmes para as massas alimentícias, que também é lipossolúvel, contribuindo para a redução dos valores da coordenada b^* .

A diferença de cor (ΔE), que reflete a influência das variáveis L , a^* , e b^* , conjuntamente, variou significativamente de 10 a 30% (Figura 14f), influenciadas pelo tipo de filme utilizado, e pelo tempo de armazenamento das massas alimentícias. As que foram embaladas nos filmes biodegradáveis, contendo sorbato de potássio apresentaram maiores valores de ΔE , em decorrência, principalmente, da perda de pigmentos e do maior tempo de armazenamento. Apesar de todos terem apresentando variações na ΔE , pelo aspecto visual, estas variações não puderam ser perceptíveis, sendo que as massas experimentais de lasanha continuaram apresentando tonalidade clara, conforme se avançou o tempo de estocagem, apesar do surgimento de limosidades superficiais.

3.3.3 ENSAIOS DE MIGRAÇÃO

Todos os filmes apresentaram comportamento característico de embalagem ativa, com liberação gradual do conservante para a massa de lasanha, até atingir o equilíbrio (Figura 15). O filme com 1% de sorbato de potássio (85 μm de espessura) apresentou taxa de liberação de

ácido sórbico para as massas alimentícias de $6,52 \text{ mg.dia}^{-1}$, alcançando o máximo de liberação (equilíbrio) no 5º dia de estocagem. Já os filmes biodegradáveis com 3% e 5% de sorbato de potássio (95 e 93 μm de espessura, respectivamente) obtiveram a máxima liberação do conservante no 10º dia de estocagem, e apresentaram taxa de migração de ácido sórbico de, aproximadamente, $5,08$ e $5,11 \text{ mg.dia}^{-1}$, respectivamente. A rápida migração de ácido sórbico nos filmes com 1% de sorbato de potássio, em relação aos filmes com 3% e 5% de conservante, pode ser justificada pela menor espessura destes filmes, que facilitou a interação da água contida nas massas alimentícias na matriz polimérica dos filmes, e dissolveu parte do ácido sórbico, além desta ser facilitada pela presença de glicerol.

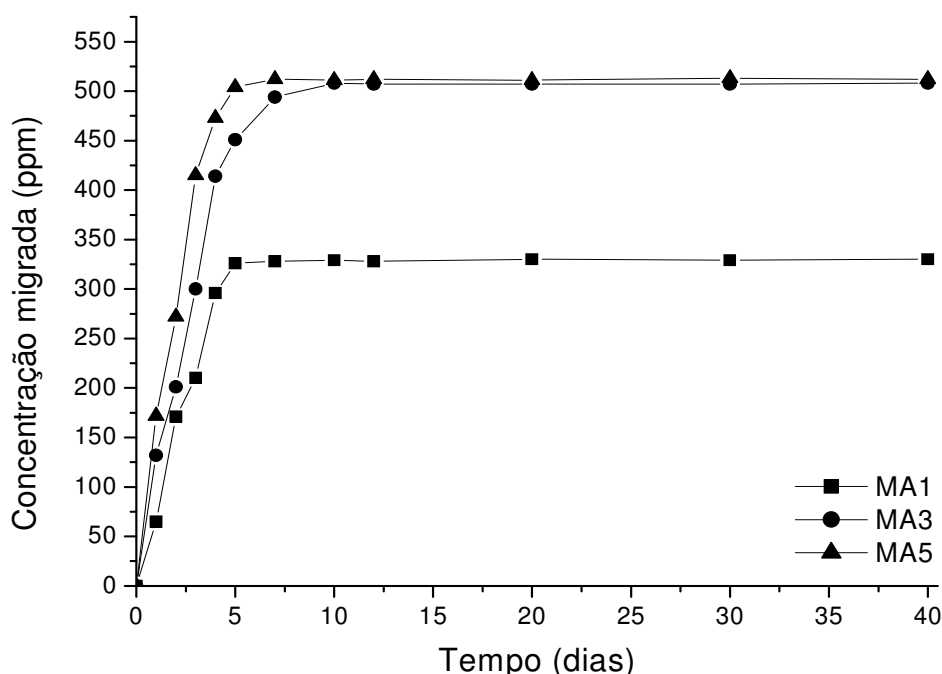


Figura 15. Concentração de ácido sórbico migrada (determinada no produto) dos filmes para massa fresca tipo lasanha, durante 40 dias de armazenamento refrigerado a 7°C

Observou-se que o processo de extrusão contribuiu para a destruição de grande parte do sorbato adicionado aos filmes, fenômeno que pode ser atribuído às altas temperaturas empregadas no processo e à interação do aditivo com os demais componentes do filme. Para o filme com 1% de sorbato de potássio, a migração de ácido sórbico para as massas alimentícias frescas foi de 32,62 mg, o que representou quase 97% de perda. Já os filmes com 3% e 5% de sorbato de potássio apresentaram massa migrada de 50,75 e 51,08 mg, respectivamente, apresentando perda aproximada de 98%, para ambos, no conteúdo de sorbato de potássio incorporado na matriz dos filmes. As massas alimentícias frescas tipo lasanha intercaladas

com os filmes ativos apresentaram concentração de ácido sórbico abaixo do limite de 0,1% permitido pela legislação (BRASIL, 1999).

Após o período de estocagem, as massas alimentícias frescas intercaladas com filmes de 1% de sorbato de potássio apresentaram a menor concentração do conservador (0,033%), enquanto as que foram intercaladas com filmes biodegradáveis de 3% e 5% de sorbato de potássio apresentaram as maiores concentrações (0,050%). Estas concentrações encontradas foram inferiores até mesmo para as massas comercializadas pela empresa fornecedora (0,09% de sorbato e propionato de potássio), em que o ácido sórbico foi adicionado diretamente na massa. É importante também ressaltar que a vida útil das massas alimentícias com maiores concentrações de ácido sórbico (3% e 5% de sorbato de potássio) foi semelhante à da massa de lasanha comercializada pela empresa fornecedora, de acordo com os resultados das análises microbiológicas, mas com menores concentrações de ácido sórbico migradas para o produto. Sendo assim, é viável a aplicação de filmes, com concentrações de sorbato de potássio a partir de 3%, na conservação de massas de lasanha.

3.3.4 ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL DAS MASSAS ALIMENTÍCIAS EXPERIMENTAIS

Com os resultados do presente estudo, foi possível estipular o tempo limite de estocagem das massas alimentícias frescas tipo lasanha. A presença de limosidade na superfície das massas foi um dos fatores de deterioração das massas experimentais, sendo este determinante na estipulação de sua vida útil. Sendo assim, para os tratamentos sem ácido sórbico, inferiu-se que as massas podem ser consumidas com segurança, por sete dias, se armazenadas à temperatura de 7,0 °C. As massas alimentícias intercaladas com filmes biodegradáveis contendo 1% de sorbato de potássio possui a durabilidade de aproximadamente 15 dias, inferior à metade do tempo estipulado para as massas alimentícias distribuídas comercialmente pela empresa fornecedora, porém com concentração de ácido sórbico quase três vezes inferior no produto final. Já as intercaladas nos filmes com 3% e 5% de sorbato de potássio apresentaram características bastante semelhantes, podendo ser consumidas, com segurança, em até 35 dias, levando em conta os aspectos físicos, químicos e microbiológicos.

3.4 CONCLUSÃO

A utilização de filmes biodegradáveis com sorbato de potássio apresentou-se como uma alternativa que garante a segurança microbiológica das massas alimentícias frescas tipo lasanha e evita o consumo excessivo de aditivos. O sorbato de potássio adicionado nos filmes biodegradáveis foi efetivo contra bolores e leveduras, coliformes a 45 °C, *S. aureus* e *B. cereus*, além de reduzir a taxa de crescimento de psicrótrofos. O tempo limite de estocagem das massas alimentícias estudadas baseou-se no surgimento de limosidades superficiais, produzidas por micro-organismos psicrótrofos, a partir da contagem de $2,0 \times 10^3$ UFC.g⁻¹. Houve redução de umidade nas massas contendo ácido sórbico, proporcional ao aumento da migração do mesmo. Recomenda-se a incorporação de 3% de sorbato de potássio na produção filmes biodegradáveis de farinha de arroz, PBAT, e glicerol, como substituto dos filmes plásticos sintéticos, para aplicação em massas alimentícias frescas tipo lasanha, pois esta concentração é suficiente para promover a extensão da vida útil das mesmas.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro (Projeto PROCAD-NF) e pela concessão da bolsa de mestrado, e a FAPEG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 78, p. 941-946. 2007.
- AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**. 16.ed. Washington: AOAC, 1995.
- APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Compendium of methods for the microbiological examination for foods**. Washington: 2001.
- BANWART, G. J. **Basic Food Microbiology**. 3. ed. Westport: AVI, 1983.
- BASF. **Product information Ecoflex F BX 7011**, 2004. Disponível em: <<http://www.basf.de/ecoflex>>. Acesso em: 8 dez. 2011.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria n° 451, de 19 de setembro de 1997. Princípios gerais para o estabelecimento de critérios e padrões microbiológicos para alimentos. Brasília, DF: **Diário Oficial da União**, 28 de janeiro de 1997.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n° 385, de 05 de agosto de 1999. Regulamento Técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para categoria de alimentos 6 – cereais e produtos de/ou à base de cereais. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 1999.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n° 12, de 02 de janeiro de 2001. Regulamento Técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n° 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Brasília, DF: **Diário Oficial da União**, 23 de setembro 2005.

CARINI, E.; VITTADINI, E.; CURTI, E.; ANTONIAZZI, F. Effects of different shaping modes on physico-chemical properties and water status of fresh pasta. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 93, p. 400-406, 2009.

CHOI, S. U. S.; ZHANG, Z. G.; YU, W.; LOCKWOOD, F. E.; GRULKE, E.A., 2001. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspension. **Applied Physics Letters**, New York, v. 79, p. 2252–2254, 2001.

CUTTER, C. N. Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. **Meat Science**, Barking, v. 74, p. 131-142, 2006.

DAWSON, P. L.; HIRT, D. E.; RIECK, J. R.; ACTON, J. C.; SOTTHIBANDHU, A. Nisin release from films is affected by both protein type and film-forming method. **Food Research International**, Barking, v. 36, p. 959-968. 2003.

FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v. 38, p. 631-639, 2005.

FDA. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2002. **Bacteriological analytical manual**. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~eban/ban-4html>>. Acesso em: 09 jul 2010.

FLORES, S. K.; FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. **Food Research International**, Barking, v. 40, p. 257-265, 2007.

FLORES, S. K.; COSTA, D.; YAMASHITA, F.; GERSCHENSON, L. N.; GROSSMANN, M. V. Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science and Engineering C**, Lausanne, v. 30, p. 196-202, 2010.

GROWER, J. L.; COOKSEY, K.; GETTY, K. J. Development and characterization of an antimicrobial packaging film coating containing nisin for inhibition of *Listeria monocytogenes*. **Journal of Food Protection**, Des Moines, v. 67, p. 475–479, 2004.

GUILLARD, V.; ISSOUPOV, V.; REDL, A.; GONTARD, N. Food preservative content reduction by controlling sorbic acid release from superficial coating. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 10, p. 108–115, 2009.

HAN, J. H.; FLOROS, J. D. Simulating diffusion model and determining diffusivity of sorbate potassium through plastics to develop antimicrobial packaging films. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 22, p. 107-122, 1998.

JAY, J. M. **Microbiologia de Alimentos**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005. 712 p.

LANDGRAF, M. Microrganismos indicadores. In: FRANCO, B. D. G. M; LADGRAF, M. **Microbiologia dos alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1996. cap. 3, p. 27-31.

LIU, L.; KERRY, J. F.; KERRY, J. P. Section of optimum extrusion technology parameters in the manufacture of edible/biodegradable packaging films derived from food-based polymers. **Journal of Food Agriculture Environment**, Helsink, v. 3, p. 51-58, 2005.

MICROCAL SOFTWARE. **Microcal Origin - versão 6.0**. Northampton: Microcal Software, Inc. 2000.

MORAES, A. R. F.; GOUVEIA, L. E. R.; SOARES, N. F. F.; SANTOS, M. M. S.; GONÇALVES, M. P. J. C. Desenvolvimento e avaliação de filme ativo antimicrobiano na conservação de manteiga. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27 (supl.), p. 33-36, 2007.

MORAES, A. R. F.; VIDIGALI, M. C. T. R.; SOARES, N. F. F.; MORAES, L. P.; MELO, N. R.; GONÇALVES, M. P. J. Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano aromatizado para aplicação em massa de pastel. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 41, p. 537-543, 2011.

OZDEMIR, M.; FLOROS, J. D. Analysis and modeling of potassium sorbate diffusion through edible whey protein films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 47, p. 149-155, 2001.

PRABHASANKAR, P.; RAO, P. H. Lipids in wheat flour streams. **Journal of Cereal Science**, London, v. 30, p. 315-322, 1999.

QUATTARA, B.; SIMARD, R. E.; PIETTE, G.; BÉGIN, A.; HOLLEY, R. A. Difusion of acetic and propionic acids from chitosan-based antimicrobial packaging films. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 65, p. 768-773, 2000.

SAYANJALI, S.; GHANBARZADEH, B.; GHIASSIFAR, S. Evaluation of antimicrobial and physical properties of edible film based on carboxymethyl cellulose containing potassium sorbate on some mycotoxigenic *Aspergillus* species in fresh pistachios. **Food Science and Technology**, London, v. 44, p. 1133-1138, 2011.

SHI, X. Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, London, v. 46, p.442-450, 2005.

SILVA, R. F.; ASCHIERI, J. L. R. Extrusão de quirera de arroz para uso como ingrediente alimentar. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 12, n. 3, p.190-199, 2009.

SILVEIRA, M. F. A.; SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M.; ANDRADE, N. J.; BOTREL, D. A.; GONÇALVES, M. P. J. Active film incorporated with sorbic acid on pastry dough conservation. **Food Control**, Guildford, v. 18, p. 1063-1067, 2007.

SOARES JÚNIOR, M. S. S.; SOUSA, G. M.; GROSSMANN, M. V. E.; SARANTOPOULOS, C.; DEL PINO, A. B.; CALIARI, M. Permeabilidade ao vapor de água de filmes biodegradáveis de farinha de arroz, poli (butileno adipato co-tereftalato) e glicerol produzidos por extrusão. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FOOD EXTRUSION, 2., 2010, Rio de Janeiro. **Anais.. EMBRAPA**, 2010, 1 CD-ROM.

SOFOS, J. N.; BUSTA, F. F.; Sorbic acid and sorbates. In: DAVIDSON, P. M.; BRANEN, A. L. (Ed.). **Antimicrobials in foods**, 2. ed., University of Idaho, p. 49-94, 1994.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**, v. 1, 7. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.

STATSOFT. **STATISTICA for Windows - Computer program manual**. Tulsa: Statsoft Inc., 2004.

WENG, Y. M.; CHEN, M. J.; CHEN, W. Antimicrobial food packaging materials from poly(ethylene-co-methacrylic acid). **Food Science and Technology**, London, v. 32, p. 191–195, 1999.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Filmes produzidos a partir de blendas de farinha de arroz, PBAT, glicerol e sorbato de potássio para aplicação como embalagem ativa em massa alimentícia fresca tipo lasanha, apresentam numerosas vantagens, dentre elas por serem biodegradáveis, por apresentarem boa processabilidade e por oferecer segurança e qualidade ao produto final. Diante de diversas pesquisas sobre o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis ativas, pouco se é explorado comercialmente, principalmente por não existir um sinergismo entre a pesquisa realizada em institutos e universidades e as indústrias alimentícias.

Podem-se garantir os filmes do presente trabalho como embalagem perfeita? No ponto de vista ambiental e de processo seria uma embalagem perfeita, porém ainda não preenche todas as características necessárias às embalagens, devido à maior permeabilidade ao vapor de água destes materiais, em relação aos plásticos convencionais. Entretanto, apresentam grande potencial na substituição de filmes sintéticos na conservação de massas alimentícias frescas. Pesquisas sobre filmes biodegradáveis ativos são necessárias no sentido de produzir materiais com melhores propriedades funcionais e com boa aplicabilidade em alimentos, além de contribuir na diminuição do consumo de plásticos que ameaçam a vida no planeta.

Sugere-se a continuação desta pesquisa para determinação da vida-útil efetiva das massas alimentícias, através de avaliação sensorial, uma vez que este trabalho já apresenta um levantamento dos aspectos físicos, químicos e microbiológicos das mesmas, quando intercaladas com os filmes biodegradáveis.