

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM ALIMENTOS  
CAMPUS DE CAMPO MOURÃO

ANDREA FERRAZ DOS SANTOS

**PRODUÇÃO DE FILMES ATIVOS A BASE DE AMIDO E ZEÓLITA  
MODIFICADA COM PRATA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2014

ANDREA FERRAZ DOS SANTOS

**PRODUÇÃO DE FILMES ATIVOS A BASE DE AMIDO E ZEÓLITA  
MODIFICADA COM PRATA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Tecnologia em Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientadora: Profa. Dra. Marianne Ayumi Shirai.

Co-orientadora: Profa. Dra. Fernanda Vitória Leimann.

CAMPO MOURÃO

2014



Ministério da Educação  
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL  
DO PARANÁ  
Campus Campo Mourão  
Departamento Acadêmico de Alimentos



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **PRODUÇÃO DE FILMES ATIVOS A BASE DE AMIDO E ZEÓLITA MODIFICADA COM PRATA**

**por**

**ANDREA FERRAZ DOS SANTOS**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 5 de Agosto de 2014 como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Profa. Dra. Marianne Ayumi Shirai  
Orientador

---

Profa. Dra. Fernanda Vitória Leimann  
Co-Orientador

---

Prof. Dr. Manuel Salvador Vicente  
Plata Oviedo

---

Prof. Dr. Odinei Hess Gonçalves

---

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no Departamento Acadêmico de Alimentos da UTFPR Campus Campo Mourão.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e pela fé, por ter me proporcionado chegar a este feito, vencendo todas as dificuldades.

Agradeço aos meus pais Adenilson dos Santos e Alice Ferraz dos Santos por terem me conduzido e me apoiarem todo tempo.

A minha orientadora profa. Dra. Marianne Ayumi Shirai, por ter me passado seu conhecimento, me orientar em todos os momentos, pela sua compreensão e paciência, por ter contribuído significativamente para essa vitória.

A minha co-orientadora Profa. Dra. Fernanda Vitória Leimann pela sua participação e colaboração.

Ao Silvio José, pela sua colaboração, seu apoio, persistência, positividade e responsabilidade, por ter disponibilizado grande parcela do seu tempo me ajudando.

Agradeço aos queridos Andressa Ferraz dos Santos, Alessandra Ferraz dos Santos e Mateus Gonzales Domiciano, por estarem ao meu lado nos momentos certos e incertos, por me ajudarem em todo esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabio Yamashita da Universidade Estadual de Londrina por ceder o espaço e os equipamentos para a realização das análises deste trabalho.

Muito obrigada a todos!

SANTOS, ANDREA F. Produção de filmes ativos a base de amido e zeólita modificada com prata. 44 f. Trabalho de conclusão de curso – Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2014.

## RESUMO

Um dos desafios da indústria de embalagens é a produção de filmes que utilizem como matéria-prima biopolímeros que sejam ao mesmo tempo biodegradáveis e derivados de fonte renovável. Neste contexto, o amido se destaca como potencial matéria-prima devido à sua abundância e baixo custo. Para manter a qualidade microbiológica e sensorial dos alimentos, a tendência atual inclui o desenvolvimento de embalagens que além de atuarem como uma barreira a agentes externos, também interagem com o alimento desempenhando um papel ativo na sua conservação. O objetivo deste trabalho foi produzir filmes ativos biodegradáveis de amido de mandioca adicionados de zeólita Clinoptilolita modificada com prata e avaliar as propriedades mecânicas, a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e a atividade antibacteriana. A adição de zeólita modificada com prata conferiu aos filmes maior rigidez, diminuiu a elongação na ruptura, reduziu a hidrofobicidade a partir da redução dos valores de PVA e proporcionou atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. A modificação da zeólita com prata não causou alterações significativas em sua estrutura morfológica, pois os filmes contendo as mesmas concentrações de zeólita não modificada apresentaram propriedades mecânicas e PVA similares. Com este trabalho concluiu-se que o uso da zeólita modificada com prata na concentração de 0,1 % foi mais viável, pois os filmes apresentaram atividade antimicrobiana, além de a zeólita ter atuado como agente de reforço da matriz de amido e ter auxiliado na redução da PVA.

**Palavras-chaves:** Filmes biodegradáveis. Agente antimicrobiano. Zeólita modificada. Propriedades mecânicas. Propriedades de barreira.

SANTOS, ANDREA F. Production of active films based of starch and silver modified zeolite. 2014. 44 f. Trabalho de conclusão de curso – Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2014.

### **ABSTRACT**

One of the challenges of the packaging industry is the production of films using biopolymers that are biodegradable and derived from renewable sources. In this context, starch is a potential feedstock because of its abundance and low cost. With the objective to maintain the microbiological and sensory quality of the foods, the current trend includes the development of active packaging that act as barrier to external agents and also interact positively with food, helping in their conservation. The aim of this work was to produce active biodegradable films using cassava starch and silver modified zeolite, and evaluate their mechanical properties, water vapor permeability (PVA), and antimicrobial activity. The addition of silver modified zeolite increased the films stiffness, decreased the elongation at break, reduced the hydrophilicity from the reduction of PVA values, and conferred antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Modification of zeolite with silver caused no significant changes in their morphological structure, because in the films containing the same concentrations of unmodified zeolite, the mechanical properties and PVA were equal. It was possible to conclude that the use of silver modified zeolite at concentration of 0.1% was more feasible, because in addition to provide antimicrobial activity, zeolite have acted as a reinforcing agent in starch matrix, and decreased the PVA.

**Key-words:** Biodegradable films. Antimicrobial agent. Modified zeolite. Mechanical properties. Barrier properties.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA AMIOSE. ....	15
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA AMILOPECTINA. ....	16
FIGURA 3. FILMES DE AMIDO INCORPORADOS COM ZEÓLITA E ZEÓLITA MODIFICADA. ....	29
FIGURA 4. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA DOS FILMES DE AMIDO ADICIONADOS DE ZEÓLITA E ZEÓLITA MODIFICADA COM PRATA. ....	32
FIGURA 5. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES DE AMIDO ADICIONADOS DE ZEÓLITA E ZEÓLITA MODIFICADA COM PRATA. A E B = CONTROLE; C E D = Z 0,1%; E E F Z 0,5%; G E H Z+Ag 0,1%; I E J Z+Ag 0,5%... ..	34
FIGURA 6. FORMAÇÃO DE HALO DE INIBIÇÃO PARA OS MICRORGANISMOS <i>STAPHYLOCOCCUS AUREUS</i> (S. A) E <i>ESCHERICHIA COLI</i> (E. C).....	36

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - FORMULAÇÕES DOS FILMES DE AMIDO CONTENDO ZEÓLITA. ....	23
TABELA 2 - COR INSTRUMENTAL DOS FILMES DE AMIDO ADICIONADOS DE ZEÓLITA E ZEÓLITA MODIFICADA COM PRATA. ....	28
TABELA 3 – VALORES MÉDIOS DE ESPESSURA E DENSIDADE DOS FILMES DE AMIDO CONTENDO ZEÓLITA E ZEÓLITA MODIFICADA COM PRATA. ....	30
TABELA 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE AMIDO CONTENDO ZEÓLITA E ZEÓLITA MODIFICADA COM PRATA. ....	31



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

MEV.....	Microscopia Eletrônica de Varredura
T.....	Resistência Máxima à Tração
$\epsilon$ .....	Elongação na ruptura
MY.....	Módulo de Young
PVA.....	Permeabilidade ao Vapor de Água

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>14</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>15</b>
3.1	O AMIDO	15
3.2	ZEÓLITA MODIFICADA COM PRATA	16
3.3	FILMES DE AMIDO	18
3.4	FILMES INCORPORADOS COM ZEÓLITA MODIFICADA COM PRATA	20
<b>4</b>	<b>MÉTODOS E PROCEDIMENTOS</b>	<b>22</b>
4.1	LOCAL DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO	22
4.2	MATERIAL	22
4.3	INCORPORAÇÃO DOS ÍONS DE PRATA NA ZEÓLITA	22
4.4	ELABORAÇÃO DOS FILMES	22
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	23
4.5.1	Espessura	23
4.5.2	Densidade	24
4.5.3	Medida de cor instrumental	24
4.5.4	Propriedades Mecânicas	24
4.5.5	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	25
4.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
4.5.7	Análise Microbiológica	26
4.5.8	Análise dos Dados	27
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>28</b>
5.1	MEDIDA DE COR	28
5.2	DENSIDADE E ESPESSURA	29
5.3	PROPRIEDADES MÊCANICAS	30
5.4	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)	31
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	33

5.6	ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	35
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>38</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>39</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias de plásticos por muito tempo procuraram desenvolver materiais que fossem cada vez mais duráveis e resistentes para proporcionar alta vida útil nas embalagens em geral. Porém, com o tempo foram surgindo preocupações com o meio ambiente em função do descarte desses materiais que geravam grande acúmulo de lixo (MOTA, 2009).

Para minimizar este problema, existe a possibilidade da utilização de filmes biodegradáveis e o amido é um dos materiais que pode participar de sua elaboração, pois é biodegradável e ao mesmo tempo proveniente de fonte renovável (HENRIQUE; CEREDA E SARMENTO, 2008).

Os filmes à base de amido são transparentes, fáceis de processar, fornecem boa barreira contra oxigênio e dióxido de carbono, são biodegradáveis e compatíveis com a maioria dos materiais. Entretanto, a grande limitação destes materiais está nas propriedades mecânicas inferiores e na alta permeabilidade ao vapor de água que eles apresentam, quando comparado aos filmes sintéticos convencionais. (ARENAS, 2012 e GONTARD et al., 1993).

Tradicionalmente, a embalagem deve ajudar na manutenção da qualidade do alimento até seu estado final de processamento. No sentido convencional, ela deve aumentar a segurança do alimento de acordo com os mecanismos de barreiras de contaminações e prevenção de migração de seus próprios componentes para o alimento. A embalagem normalmente deve ser inerte para o produto empacotado, mas para que essa embalagem tenha potencial para contribuir à qualidade, retenção e proteção é preciso um melhor estudo desta (ROONEY, 2005; AZEREDO, 2000).

Para manter a qualidade microbiológica e sensorial dos alimentos, a tendência atual inclui o desenvolvimento de embalagens ativas que além de atuarem como uma barreira a agentes externos, também interagem com o alimento desempenhando um papel ativo na sua conservação (ROBERTSON, 2006). Neste sentido, zeólitas que possuem atividade antibacteriana quando modificadas com íons de prata, vem sendo incorporados em diversos materiais poliméricos destinados à fabricação de embalagens para alimentos em países como Japão e Estados Unidos. Estas embalagens são produzidas em escala comercial, mas são

feitas com polietileno ou polipropileno que são polímeros sintéticos não biodegradáveis (MORAES, 2009; LLORENS, et al., 2012).

Neste trabalho a zeólita foi impregnada com íons prata e foi incorporada em filmes biodegradáveis de amido com a intenção de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água, além de conferir aos mesmos, atividade antimicrobiana frente a microrganismos patogênicos geralmente encontrados em alimentos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho foi modificar a zeólita com nitrato de prata e avaliar a sua aplicação na produção de filmes biodegradáveis de amido de mandioca.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar a Zeólita com nitrato de prata pela técnica de troca iônica;
- Incorporar a Zeólita modificada com prata em filmes de amido produzidos pela técnica de *casting*;
- Avaliar as propriedades mecânicas, microestruturais e de barreira ao vapor de água;
- Avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes frente aos microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O AMIDO

O amido é um carboidrato encontrado em abundância na natureza, só competindo em quantidade com a celulose. Apresenta-se na forma de grânulos com formato e tamanho dependentes da sua fonte botânica. Devido as suas propriedades físico-químicas e funcionais exclusivas, este carboidrato tem grande importância nos mais diversos setores industriais (FRANCO et al., 2001).

O amido é constituído basicamente de duas frações, amilose e amilopectina (98-99% peso seco). Estes dois componentes diferem entre si quanto ao peso molecular, ao grau de polimerização e a disposição no interior do grânulo (TESTER et al., 2004).

A amilose é formada por uma cadeia predominantemente linear de unidades de  $\alpha$ -D-glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$  (1-4). Apresenta estrutura helicoidal,  $\alpha$ -hélice, formada por pontes de hidrogênio entre os radicais hidroxilas das moléculas de glicose, capaz de absorver até 25 vezes seu peso em água. Na presença de iodo, sua estrutura cora-se de azul, cuja intensidade da cor é diretamente proporcional à quantidade de amilose. Sua estrutura é apresentada na Figura 1 (THOMAS E ATWELL, 2012).

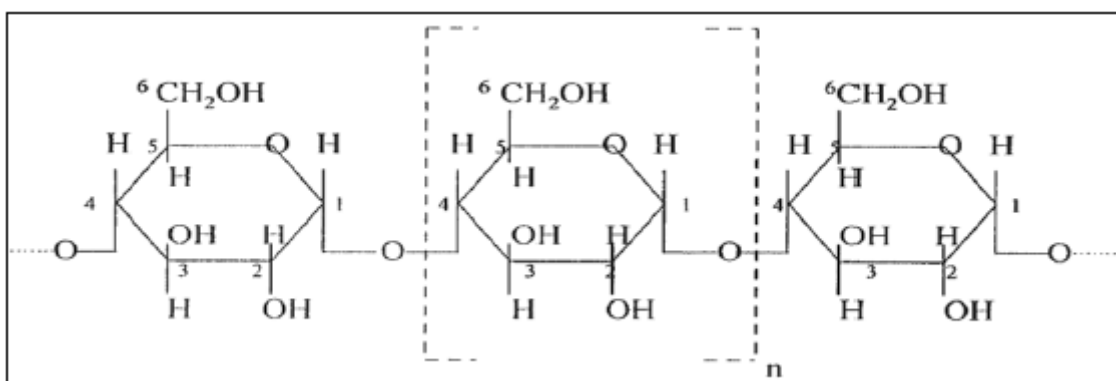


Figura 1. Representação da estrutura da amilose.  
Fonte: THOMAS E ATWELL (2012).

A amilopectina (Figura 2) é um polímero altamente ramificado, menos hidrossolúvel do que a amilose, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações ( $\alpha$  1-4) e as ramificações em ( $\alpha$  1-6). Constitui aproximadamente 80% dos

polissacarídeos existentes no grão de amido (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

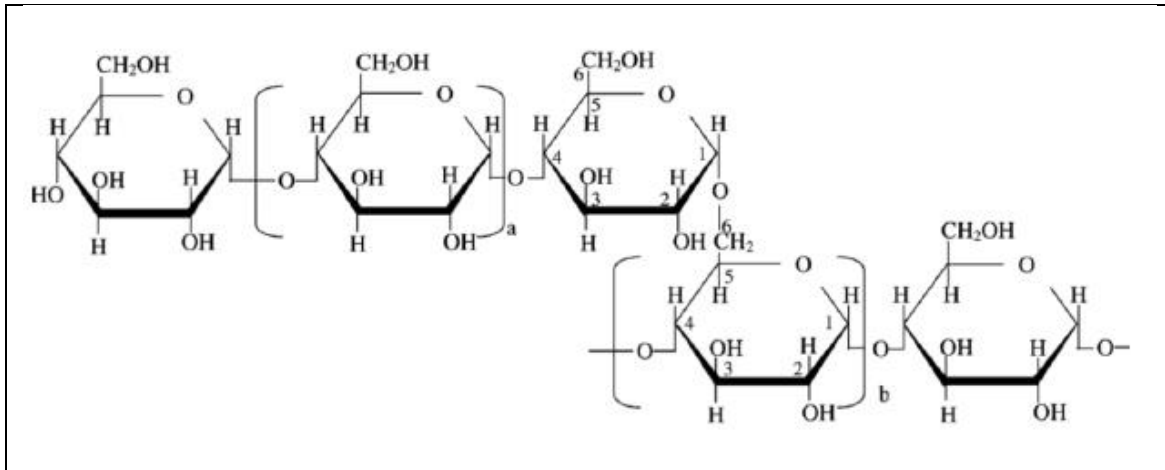


Figura 2. Representação da estrutura da amilopectina.

Fonte: TESTER; KARKALAS; QI (2004).

O amido de mandioca também é conhecido como fécula, polvilho doce ou goma e pode ser definido como um carboidrato que é extraído da raiz da mandioca. Apresenta-se como um pó branco, inodoro e sem sabor, utilizado como ingrediente gerador de uma série de produtos em diversas áreas de atividade industrial (ARIENTE et al., 2005).

Apesar do amido e da fécula possuírem a mesma estrutura química, pode-se distinguir os dois devido ao fato de a fécula ser obtida de matérias-primas subterrâneas, enquanto que o amido tem uma definição mais geral, pois pode ser obtido de qualquer parte da planta (CEREDA, 2005).

A proporção de amilose e amilopectina no amido está associada à sua fonte botânica, sendo que para o amido de mandioca são relatados na literatura teores de amilose que variam de 16 a 24% e de amilopectina que variam de 76 a 84% (TORAL et al., 2002; HOOVER, 2001; DEFLOOR; DEHING; DELCOUR, 1998).

### 3.2 ZEÓLITA MODIFICADA COM PRATA

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais rígidas, formadas por tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , de constituição  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co, \text{etc.}$ ), ligados entre si por meio de átomos de oxigênio (LUZ, 1995; LUNA e



SCHUCHARDT, 2001). Naturalmente as zeólitas são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas. Dentre essas se incluem: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita (LUZ, 1995).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita para outra (LUZ, 1995).

Um dos produtos mais discutidos e estudados são as zeólitas onde íons de sódio são substituídos por íon de prata, conferindo atividade antimicrobiana ao material. Elas apresentam poros que permitem a retenção, no interior de sua rede cristalina, de moléculas de dimensão inferiores às dimensões de seus poros e cavidades, criando um fenômeno de absorção seletiva. Os íons de prata são absorvidos pelas células microbianas que interrompem a atividade enzimática das células (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2004; BRODY; STRUPINSK; KLINE, 2001; FERREIRA et al., 2012).

A boa permutabilidade dos íons de prata na zeólita pode ser explicada pela polaridade elevada de íons de prata. A carga eletrostática da estrutura da zeólita é capaz de polarizar os íons de prata de modo que se transformem em dipolos direcionando sua carga positiva para extremidade carregada da estrutura (PHELIVAN et. al., 2005). O processo de liberação do íon de prata do material zeolítico é composto de três processos: difusão da água no composto, reação entre as moléculas de prata e água formando íons de prata e a migração dos íons de prata através do composto que conduz à liberação do agente ao ambiente da embalagem. O portador do material pode ser eficaz acelerando a difusão das moléculas de água e a migração dos íons de prata através de matriz do polímero (RADHESHKUMAR; MUNSTEDT, 2006; MATSUMURA et. al., 2003).

Segundo MATSUMURA et al. (2003), FENG (2000) e YAMANAKA (2005), o mecanismo da ação bactericida ocorre primeiramente pelo contato da bactéria com a zeólita contendo prata. Os íons da prata são absorvidos pelos microrganismos, inibindo suas enzimas essenciais necessárias para produção do ATP. Essa ação igualmente inclui a plasmólise e o rompimento parcial da membrana citoplasmática e o rompimento da membrana exterior. YAMANAKA (2005) afirma ainda que a ação do íon de prata deve principalmente pela interação com o citoplasma da célula.

Ferreira et al. (2012) modificaram zeólitas do tipo X e Y com prata e avaliaram a atividade antimicrobiana frente a bactérias *Escherichia coli* e *Bacillus subtilis* e fungos e leveduras *Candida albicans* e *Saccharomyces cerevisiae*, respectivamente. Os autores concluíram que os fungos e as leveduras foram menos sensíveis à ação da zeólita modificada com prata do que as bactérias. Entretanto, concentrações de zeólita acima de 0,5 mg/mL apresentaram 100% de eficiência antimicrobiana para todos os microrganismos estudados.

Vários outros estudos sobre a modificação com prata da zeólita tanto natural como sintética relatam que estas, quando impregnadas com aproximadamente 5% de prata, apresentaram atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus* sem causar alterações significativas na estrutura cristalina da zeólita, sendo assim, considerado como um agente antimicrobiano em potencial para ser aplicado na produção de embalagens ativas para alimentos (AWUAH et al., 2007; BOSCHETTO et al., 2012).

### **3.3 FILMES DE AMIDO**

Os filmes a base de amido são transparentes, fáceis de processar, fornecem boa barreira contra oxigênio e dióxido de carbono, são facilmente biodegradáveis e compatíveis com a maioria dos materiais, o que facilita a mistura na sua elaboração. Suas principais desvantagens são a alta permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água e resistência mecânica baixa quando comparado com filmes convencionais (SOUZA; DITCHFIELD; TADINI, 2010).

Existe um interesse muito grande na utilização de filmes compostos essencialmente por amido, devido à sua biodegradabilidade e por ser derivado de fonte renovável (VILPOUX; AVEROUS, 2003; MALI et. al., 2004; 2005; FAMÁ et. al, 2005). O processo para obtenção de filmes a partir do amido é baseado na técnica

denominada de *casting*, na qual são feitas dispersão, solubilização e gelatinização do amido em um solvente, geralmente água, com formação de uma solução filmogênica.

Os filmes se formam depois que a solução é aplicada sobre um suporte e é seca para evaporação do solvente. Após a gelatinização térmica dos grânulos com excesso de água, amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes (MALI et. al, 2004).

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar geis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986). A capacidade do amido gelatinizado de formar filmes está associada ao rompimento de sua estrutura semicristalina, permitindo que haja a formação de uma matriz polimérica homogênea e amorfa (MORAES, 2009).

Os filmes constituídos somente de amido são quebradiços, devido à alta força intermolecular. Com isso, as propriedades mecânicas dos filmes somente à base de amido são de baixa qualidade (baixa resistência mecânica), o que os tornam insatisfatórios para algumas aplicações, como sua utilização para embalagens, por exemplo (TÁPIA-BLÁCIDO et al., 2004; GHANBARZADEH et al., 2010).

Desta forma é necessária a adição de plastificantes na formulação para permitir a manuseabilidade e aumentar a flexibilidade. Estes aditivos reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas. Também atuam diminuindo possíveis descontinuidades e zonas quebradiças (GONTARD et al., 1993). Para os filmes a base de amido, os plastificantes mais empregados são os poliois, como glicerol e sorbitol, porém os efeitos provocados pelo glicerol são mais acentuados que os provocados pelo sorbitol (MALI et al., 2005; CHANG; KARIM; SEOW, 2006; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Na literatura encontra-se reportados diversos trabalhos sobre a produção de filmes de amido de diferentes fontes pela técnica de *casting* tais como: cará (MALI et al., 2002, 2004, 2005), milho (REDDY; YANG, 2010), mandioca (ALVES et al., 2007;

MALI et al., 2005; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2008), batata (LOURDIN et al., 1997), aveia (GALDEANO et al., 2014), banana verde (PELISSARI et al., 2013) entre outros.

### **3.4 FILMES INCORPORADOS COM ZEÓLITA MODIFICADA COM PRATA**

As embalagens antimicrobianas abrangem todas as técnicas de embalagem usadas para controlar o crescimento microbiano em um produto alimentício. Estas incluem os materiais da embalagem, as películas e os revestimentos comestíveis, que contêm os agentes antimicrobianos e igualmente as técnicas que modificam a atmosfera dentro da embalagem (CHA; CHINNAN, 2004).

Os filmes antimicrobianos são divididos em dois grupos, onde no primeiro o agente migra para a superfície do produto, enquanto no segundo não é necessária a migração do produto para eles serem efetivos contra o crescimento microbiano superficial. Nos dois casos ocorre a necessidade de contato intenso entre o produto e o agente antimicrobiano (VERMEIREN et. al., 2002; SUPPAKUL et. al., 2003).

Em países como Japão e Estados Unidos a zeólita modificada com prata é um antimicrobiano comumente incorporado em diversas matrizes poliméricas, que são destinados para produção de embalagens de alimentos (FERNÁNDEZ et al., 2010). Algumas zeólitas modificadas com prata encontram-se disponíveis no mercado como o Zeomic, Apacider, Aglon, Bactekiller e Novaron (PEHLIVAN et al., 2005).

A atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus epidermis*, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* foram reportados em compósitos poliméricos de policloreto de vinila (ZAMPINO et al., 2008), poliuretano (KAMISOGLU et al., 2008), filmes de polietileno de baixa densidade (BOSCHETTO et al., 2012) e filmes de poli(ácido láctico) (FERNÁNDEZ et al., 2010) adicionados de zeólita modificada com prata.

Embora já esteja disponível uma variedade de relatos sobre a incorporação de zeólita modificada com prata em filmes poliméricos, não foi encontrado nenhum trabalho relatando a aplicação desta em filmes de amido. Assim como as nanoargilas, a zeólita quando adicionada e bem distribuída em um filme de amido pode formar caminhos tortuosos na matriz polimérica dificultando a passagem de água pelo filme, e conseqüentemente, diminuir a permeabilidade ao vapor de água (FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011).

Além do efeito positivo sobre as propriedades de barreira, os filmes de amido contendo zeólita modificada com prata podem atuar na inibição de microrganismos patogênicos.

## **4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS**

### **4.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO**

Este trabalho foi realizado nos Laboratórios de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Campo Mourão. Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório do Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, Brasil. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no laboratório de microscopia da Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

### **4.2 MATERIAL**

O amido de mandioca utilizado no desenvolvimento dos filmes da marca Katu (Nova Esperança – PR) foi adquirido no comércio da cidade de Peabiru – PR. A zeólita utilizada foi do tipo Clinoptilolita em pó fabricada pela Zeocel (PORTUGAL), doada pela empresa brasileira Celta Brasil LTDA (São Paulo, Brasil) com granulometria de 325. O glicerol utilizado foi da marca Dinâmica (Diadema, São Paulo).

### **4.3 INCORPORAÇÃO DOS ÍONS DE PRATA NA ZEÓLITA**

A incorporação da prata na zeólita foi realizada por troca iônica, segundo a técnica utilizada por Boschetto et al. (2012). Foram pesados na balança semi-analítica (Marconi, modelo AL500C Piracicaba – SP, Brasil) três gramas de zeólita, que foi adicionada em 50 mL de uma solução aquosa de nitrato de prata a 5% (p/v). Esta mistura foi mantida a uma temperatura de 40°C por 16 horas sob agitação magnética. Após, a zeólita modificada foi filtrada a vácuo e seca em estufa (Cienlab, Campinas – SP, Brasil) a 100°C por 24 horas.

### **4.4 ELABORAÇÃO DOS FILMES**

Os filmes foram produzidos em triplicata pela técnica de *casting*, segundo descrito por Mali et al. (2005), no qual utilizou-se uma concentração de 3% de amido (p/p). A concentração de glicerol foi de 20g de glicerol/100g de amido. Foram feitas 5

formulações com concentrações de zeólita (Z) e zeólita modificada com prata (Z. Ag) de 0, 0,1% e 0,5%, substituindo a quantidade de amido e glicerol conforme a Tabela 1. As concentrações de zeólita selecionadas para aplicação nos filmes foram com base no estudo prévio de BEHRENSCHSEN (2014). As amostras foram denominadas da seguinte forma: controle; Z 0,1%; Z 0,5%; Z. Ag 0,1%; Z. Ag 0,5%.

**Tabela 1 - Formulações dos filmes de amido contendo zeólita.**

Formulação	Amido e Glicerol (%) <sup>*</sup>	Zeólita(%)	Água (%)
Controle	3	0	97
Z 0,1%	2,9	0,1	97
Z 0,5%	2,5	0,5	97
Z. Ag 0,1%	2,9	0,1	97
Z. Ag 0,5%	2,5	0,5	97

\* Concentração de glicerol: 20 g de glicerol/ 100 g de amido

Os compostos foram pesados, misturados em um béquer e submetidos a agitação de 10.000 rpm por 10 minutos em um ultra-turrax (marca IKA, modelo T25 digital, Campinas - SP, Brasil). As soluções foram aquecidas em chapa aquecedora marca Solab (Piracicaba - SP, Brasil) até a temperatura de 80°C para a gelatinização do amido, em constante agitação. As soluções gelatinizadas foram despejadas em formas revestidas com teflon (25 cm x 37 cm) e levadas à estufa de secagem com circulação de ar (Cienlab, Campinas – SP, Brasil) a 40°C por 12 horas. Depois de prontos, os filmes foram armazenados em sacos plásticos devidamente fechados para evitar a absorção de umidade.

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

### 4.5.1 Espessura

Foram cortados em dimensões de 5 x 2 cm dez corpos de prova de cada formulação de filme, sendo medida a espessura com um micrômetro digital, marca Starrett (São Paulo, Brasil) com resolução de 0,001mm. Foram medidos 3 pontos aleatórios sobre a superfície de cada corpo de prova e o resultado final foi a média das medidas dos 10 corpos de prova.

#### 4.5.2 Densidade

Foram cortadas as amostras em dimensões de 20 x 20 mm e mantidas por 10 dias em dessecador contendo sílica gel para remoção da umidade. As amostras foram pesadas na balança semi-analítica marca Marconi, modelo AL500C (Piracicaba – SP, Brasil), a densidade foi calculada através da Equação 1.

$$d = \frac{m}{v} = \frac{m}{e.A} \text{ (Equação 1)}$$

Onde:

d = densidade (g/cm<sup>3</sup>)

m = massa do filme (g)

A = área do filme (cm<sup>2</sup>)

e = espessura do filme (cm)

#### 4.5.3 Medida de cor instrumental

Os parâmetros da coloração consistem em três parâmetros que são os valores de *L*, *a* e *b*. O valor de *L* varia de 0 a 100, designando a transição de cor do preto (0) ao branco (100). Os valores de *a* e *b* são a transição do meio verde para vermelho e azul para amarelo, respectivamente (PEHLIVAN et. al, 2005). O valor médio da diferença de cor ( $\Delta E$ ) foi calculado entre a amostra controle e as amostras adicionadas de zeólita e zeólita modificada com prata de acordo com a Equação 2.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \text{ (Equação 2)}$$

Os filmes das cinco formulações foram cortados em formato circular com 60 mm de diâmetro. A análise foi feita em duplicata para cada formulação utilizando-se o colorímetro Mini Scan Ez da Hunterlab.

#### 4.5.4 Propriedades Mecânicas

Os testes de tração foram feitos em texturômetro da marca Stable Micro Systems, modelo TA XTplus (Inglaterra), conforme os métodos e normas da



American Society for Testing and Material (ASTM D-882-00, 2001). As amostras cortadas nas dimensões de 50 x 20 mm foram condicionadas em dessecadores contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio com Umidade Relativa (UR) de 53% pelo período de 48 horas a 25°C para serem analisadas. Os filmes foram ajustados às garras pneumáticas do equipamento e a distância estabelecida entre as garras foi de 30 mm e a velocidade de tração de 0,8 mm/s. Para cada tratamento foram preparados 10 corpos-de-prova. As propriedades determinadas foram resistência máxima a tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade ou de Young (MPa).

#### 4.5.5 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada por método gravimétrico, conforme a ASTM E-96-00 (2000). Os filmes cortados em formato circular com 60 mm de diâmetro foram previamente condicionado sob UR de 53% durante 48 horas a 25°C. Em seguida, foram fixados na cápsula de alumínio, vedada nas extremidades com graxa de silicone e presos hermeticamente com os anéis para garantir que a migração de umidade ocorresse através do filme. O interior da cápsula foi previamente preenchido com solução de cloreto de magnésio P.A. (Synth, Diadema – SP, Brasil) (33% UR) e o sistema foi condicionado em dessecador contendo solução salina de cloreto de sódio P.A. (F. Maia, São Paulo – SP, Brasil) (75% UR) a 25°C.

Sucessivas pesagens foram realizadas a cada 2 horas, por um intervalo de tempo de 24 horas. O ganho de massa ( $m$ ) foi plotado em função do tempo ( $t$ ) sendo determinado o coeficiente angular através da equação da reta obtida por regressão linear e a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) calculada através da Equação 3:

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \text{ (Equação 3)}$$

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada a partir da Equação 4:

$$PVA = \frac{(TPVA \times e)}{p_s \times (UR_1 - UR_2)} \text{ (Equação 4)}$$

Onde:

PVA = Permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )

e = Espessura média do corpo-de-prova (m)

$P_s$  = Pressão de saturação de vapor a temperatura do ensaio (Pa)

$UR_1$  = Umidade relativa dentro do dessecador (%)

$UR_2$  = Umidade relativa dentro da Cápsula (%)

TPVA = Taxa de permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )

m = Ganho de massa de água (g)

t = Tempo (s)

A = Área de permeação do corpo de prova ( $\text{m}^2$ )

#### 4.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microestrutura dos filmes foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (Philips, modelo FEI Quanta 200, Japão) do laboratório de microscopia da Universidade Estadual de Londrina. As amostras foram previamente secas em dessecador contendo sílica gel por 14 dias e após este período foram fraturadas em nitrogênio líquido e fixadas sobre *stubs* com fitas de carbono. As amostras foram recobertas com ouro em um *Sputter Coater* (BAL-TEC, modeloSCD-050, Balzers, Liechtenstein) e em seguida foram visualizadas em microscópio eletrônico de varredura, com potência de aceleração de 20 kV, para análise da superfície e da área de fratura. A magnitude de observação foi de 1600x para área de fratura e de 800x para superfície.

#### 4.5.7 Análise Microbiológica

Para esta análise, inicialmente, as bactérias *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva) e *Escherichia coli* (Gram-negativa) foram reativadas em caldo Müller Hinton a 35°C, até alcançar ou exceder a turbidez de uma solução padrão McFarland de 0,5. Placas de ágar Müller-Hinton, previamente preparadas, foram então inoculadas em superfície com 0,1mL da suspensão de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* ( $10^8$  UFC/mL) e discos de 5 mm de diâmetro dos filmes foram colocados sobre a superfície das placas, sendo as mesmas incubadas a 37°C por 24 horas. Após este período as placas foram analisadas, observando-se a formação de halos de inibição.

O diâmetro dos halos foi medido com o auxílio de uma régua e os resultados expressos em milímetros. Os testes foram realizados em triplicata para todos os filmes.

#### **4.5.8 Análise dos Dados**

Os resultados obtidos foram avaliados por análise de variância (ANOVA) pelo programa STATISTICA 7 e as médias dos tratamentos comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância ( $p < 0,05$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 MEDIDA DE COR

Todos os filmes apresentaram boa processabilidade, foram facilmente removidos das formas logo após o processo de secagem, não sofreram rupturas ou fraturas e apresentaram fácil manuseio, como mostra na Figura 3.

Para avaliar a coloração dos filmes foram determinados os parâmetros L, a e b com auxílio do colorímetro e os resultados encontram-se na Tabela 2. Visualmente, os filmes controle e Z 0,1% apresentaram-se transparentes (Figura 3) e conforme aumentou-se a concentração de zeólita o filme obteve uma coloração mais amarelada, como foi o caso do filme Z 0,5%, explicando os maiores valores dos parâmetros a e b.

Já os filmes com zeólita modificada com prata (Z. Ag 0,1% e Z. Ag 0,5%) obtiveram uma coloração marrom, sendo mais escura conforme maior foi a concentração de zeólita com prata. Essa avaliação corrobora com os valores de L, onde o controle apresentou maior valor (91,10) diferente de Z. Ag 0,5% que teve o menor L (42,16), tendendo para o escuro. O escurecimento foi mais intenso nos filmes contendo zeólita modificada com prata, devido à oxidação dos íons prata. Os valores de  $\Delta E$  calculados também confirmam a diferença de cor promovida pela adição de zeólita nos filmes e principalmente da zeólita modificada com prata, que apresentou maior valor de  $\Delta E$  (49,48).

**Tabela 2 - Cor instrumental dos filmes de amido adicionados de zeólita e zeólita modificada com prata.**

Amostras	L	a	b	$\Delta E$
Controle	91,10 $\pm$ 0,947 <sup>a</sup>	-0,94 $\pm$ 0,007 <sup>d</sup>	1,89 $\pm$ 0,205 <sup>e</sup>	
Z 0,1%	89,34 $\pm$ 0,332 <sup>a</sup>	-0,95 $\pm$ 0,014 <sup>d</sup>	4,75 $\pm$ 0,056 <sup>d</sup>	3,36
Z 0,5 %	82,12 $\pm$ 0,162 <sup>d</sup>	-0,57 $\pm$ 0,063 <sup>c</sup>	13,19 $\pm$ 0,148 <sup>a</sup>	9,08
Z. Ag 0,1 %	78,32 $\pm$ 0,410 <sup>c</sup>	3,11 $\pm$ 0,049 <sup>b</sup>	11,91 $\pm$ 0,014 <sup>b</sup>	16,74
Z. Ag 0,5 %	42,16 $\pm$ 0,523 <sup>b</sup>	3,74 $\pm$ 0,162 <sup>a</sup>	7,50 $\pm$ 0,480 <sup>c</sup>	49,48

<sup>a,b,c,d</sup> Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5% ( $p < 0,05$ ).

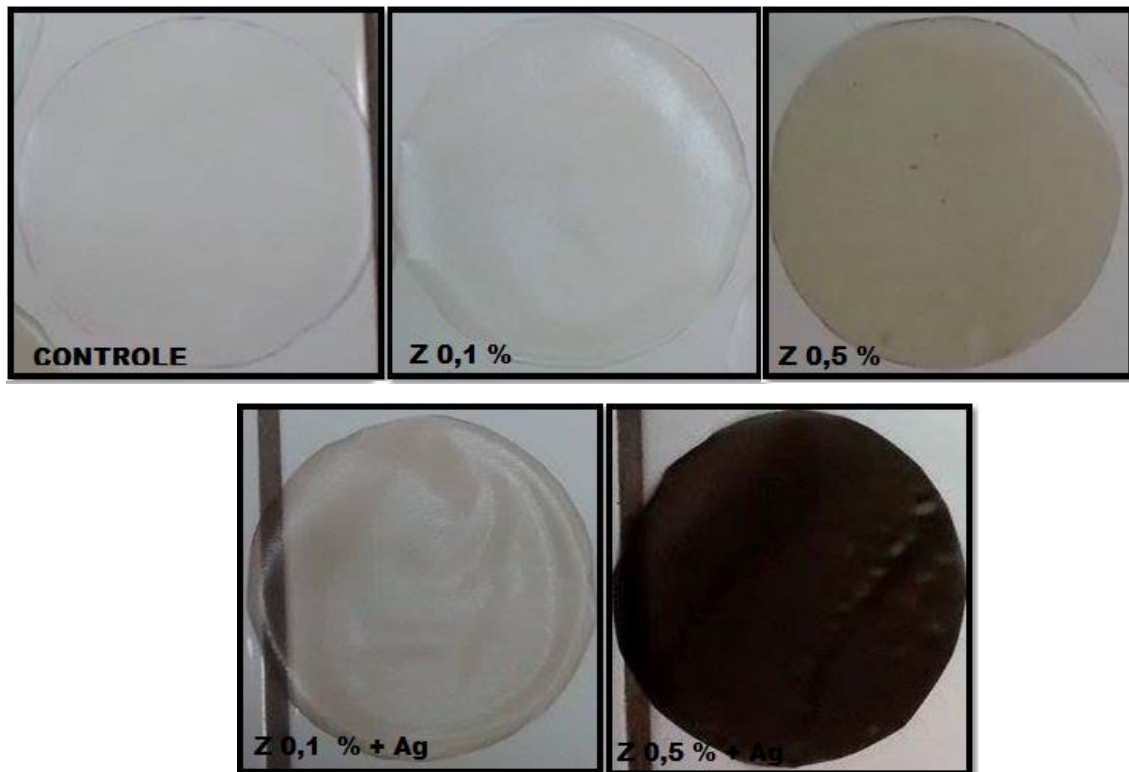


Figura 3. Filmes de amido incorporados com zeólita e zeólita modificada.  
Fonte: Autoria própria.

## 5.2 DENSIDADE E ESPESSURA

Os valores médios de espessura e densidade dos filmes encontram-se na Tabela 3. As espessuras dos filmes variaram de 114 a 128  $\mu\text{m}$  e não apresentaram diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ), indicando um controle adequado do conteúdo de solução filmogênica depositada nas formas. Variações na espessura de um material implicam em problemas no seu desempenho mecânico e perda de barreira, que comprometem o desempenho da embalagem. Valores de espessura próximos ao presente trabalho foram encontrados em filmes de amido de mandioca contendo zeólita (BEHRENCHSEN, 2014) e em filmes de amido adicionados de propionato de cálcio e permanganato de potássio (YAMASHITA et al., 2005).

**Tabela 3 – Valores médios de espessura e densidade dos filmes de amido contendo zeólita e zeólita modificada com prata.**

Amostras	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
Controle	128 $\pm$ 11 <sup>a</sup>	1,43 $\pm$ 0,003 <sup>a</sup>
Z 0,1%	113 $\pm$ 6 <sup>a</sup>	1,28 $\pm$ 0,004 <sup>a</sup>
Z 0,5%	121 $\pm$ 8 <sup>a</sup>	1,09 $\pm$ 0,002 <sup>b</sup>
Z. Ag 0,1%	119 $\pm$ 6 <sup>a</sup>	1,37 $\pm$ 0,006 <sup>a</sup>
Z. Ag 0,5%	114 $\pm$ 2 <sup>a</sup>	1,02 $\pm$ 0,003 <sup>b</sup>

<sup>a,b</sup> Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5% ( $p < 0,05$ ).

Com relação à densidade, a adição de 0,5% de zeólita diminuiu significativamente o seu valor. O tipo de estrutura polimérica, o peso molecular e as interações entre os componentes presentes no filme devem ser considerados para esta propriedade (PELISSARI et al., 2013). É possível que a concentração de 0,5% de zeólita foi excessiva e que esta não foi adequadamente dispersa na matriz contínua de amido, formando agregados que tornou a estrutura polimérica mais aberta e assim menos densa. Pehlivan et al. (2005) verificaram que a adição de zeólita reduziu a densidade em filmes de polipropileno (PP), devido à formação de pequenos poros ao redor da zeólita dispersa na matriz de PP.

Ao avaliar o efeito da modificação da zeólita com prata, verificou-se que este fato não interferiu de forma significativa, pois os valores de densidade dos filmes foram iguais para as mesmas concentrações de zeólita.

### 5.3 PROPRIEDADES MÊCANICAS

A partir do teste de tração determinou-se a resistência à tração (T), o módulo de Young (MY) e a elongação na ruptura ( $\mathcal{E}$ ). As propriedades de tração são úteis para identificação e caracterização de filmes, com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais (SARANTÓPOULOS, et. al., 2002).

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que houve um aumento significativo para a resistência a tração (T) com a incorporação de zeólita nas formulações. Com relação à concentração de zeólita e à modificação desta com prata, estes fatores não interferiram nos valores de T.

**Tabela 4 - Propriedades mecânicas dos filmes de amido contendo zeólita e zeólita modificada com prata.**

<b>Amostras</b>	<b>T(MPa)</b>	<b>MY(MPa)</b>	<b>ε (%)</b>
<b>Controle</b>	3,7 ± 0,6 <sup>b</sup>	87 ± 23 <sup>c</sup>	81,2 ± 46,7 <sup>a</sup>
<b>Z 0,1%</b>	10,1 ± 0,9 <sup>a</sup>	345 ± 14 <sup>b</sup>	14,1 ± 1,9 <sup>b</sup>
<b>Z 0,5 %</b>	10,9 ± 0,5 <sup>a</sup>	505 ± 82 <sup>a</sup>	1,5 ± 0,5 <sup>c</sup>
<b>Z. Ag 0,1 %</b>	11,3 ± 0,9 <sup>a</sup>	398 ± 29 <sup>b</sup>	12,2 ± 1,9 <sup>b</sup>
<b>Z. Ag 0,5 %</b>	12,8 ± 0,8 <sup>a</sup>	621 ± 33 <sup>a</sup>	1,6 ± 0,3 <sup>c</sup>

T = Resistência máxima à tração; MY = Módulo de Young; ε = Elongação na ruptura.

<sup>a, b, c</sup> Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5% ( $p < 0,05$ ).

Conforme aumentou-se a quantidade de zeólita houve elevação significativa no módulo de Young (MY), deixando os filmes mais rígidos, e decréscimo na elongação na ruptura. Comportamento similar foi observado por Plotegher e Ribeiro (2013) em filme de amido incorporado com zeólita e sílica coloidal, Belibi et al. (2013) em filmes de amido de mandioca contendo nanocristais de zeólita.

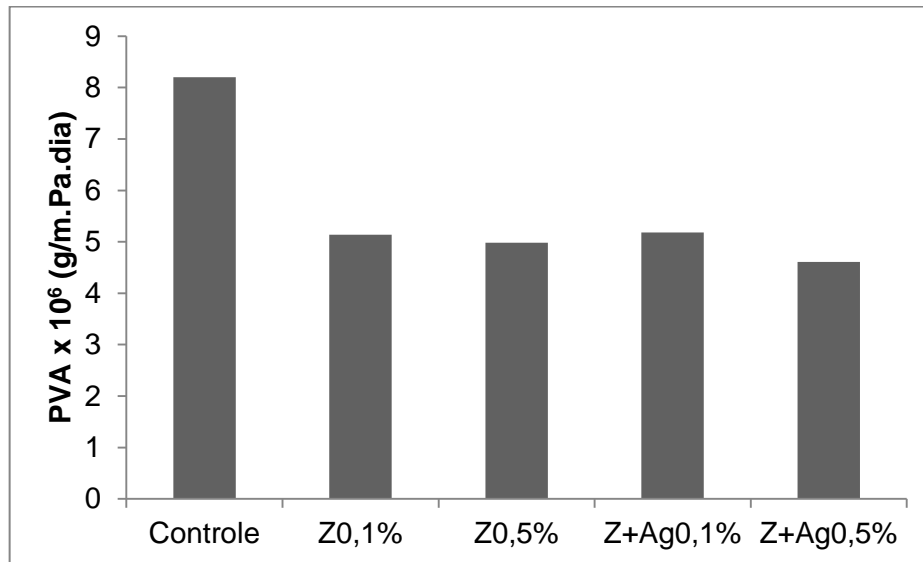
Outro fator observado foi de que a modificação da zeólita com prata pela técnica de troca iônica não interferiu nas propriedades mecânicas, confirmando o fato de que a modificação com prata não causa alterações na estrutura ou morfologia da zeólita conforme relatado em outros estudos (BOSCHETTO et al., 2012; FERREIRA et al., 2012).

O aumento na rigidez dos filmes, em decorrência da adição de zeólita, pode se explicar pelo fato da zeólita dispersa na matriz interagir por ligações de hidrogênio com o amido e assim restringir a mobilidade das cadeias (CHIVRAC et al., 2008). Pode-se considerar também que houve um efeito sinérgico entre o glicerol e a zeólita, diminuindo a sua disponibilidade para plastificar o amido (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011).

#### **5.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)**

Os resultados de PVA dos filmes estão apresentados na Figura 4. A incorporação de zeólita em filmes de amido causou uma redução de aproximadamente 40% na PVA. Entretanto, o aumento na concentração de zeólita e também a modificação desta com prata não causou mudanças significativas na PVA e os valores variaram de 4,6 a 5,2 x 10<sup>-6</sup> g/m.Pa.dia. Behrenchsen (2014) e Plotegher e Ribeiro (2013) conseguiram uma redução média de 20% na PVA em

filmes de amido contendo zeólita. Os autores também concluíram que em maiores concentrações de zeólita o efeito sobre a PVA foi diminuído.



**Figura 4. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido adicionados de zeólita e zeólita modificada com prata.**

Fonte: Autoria própria.

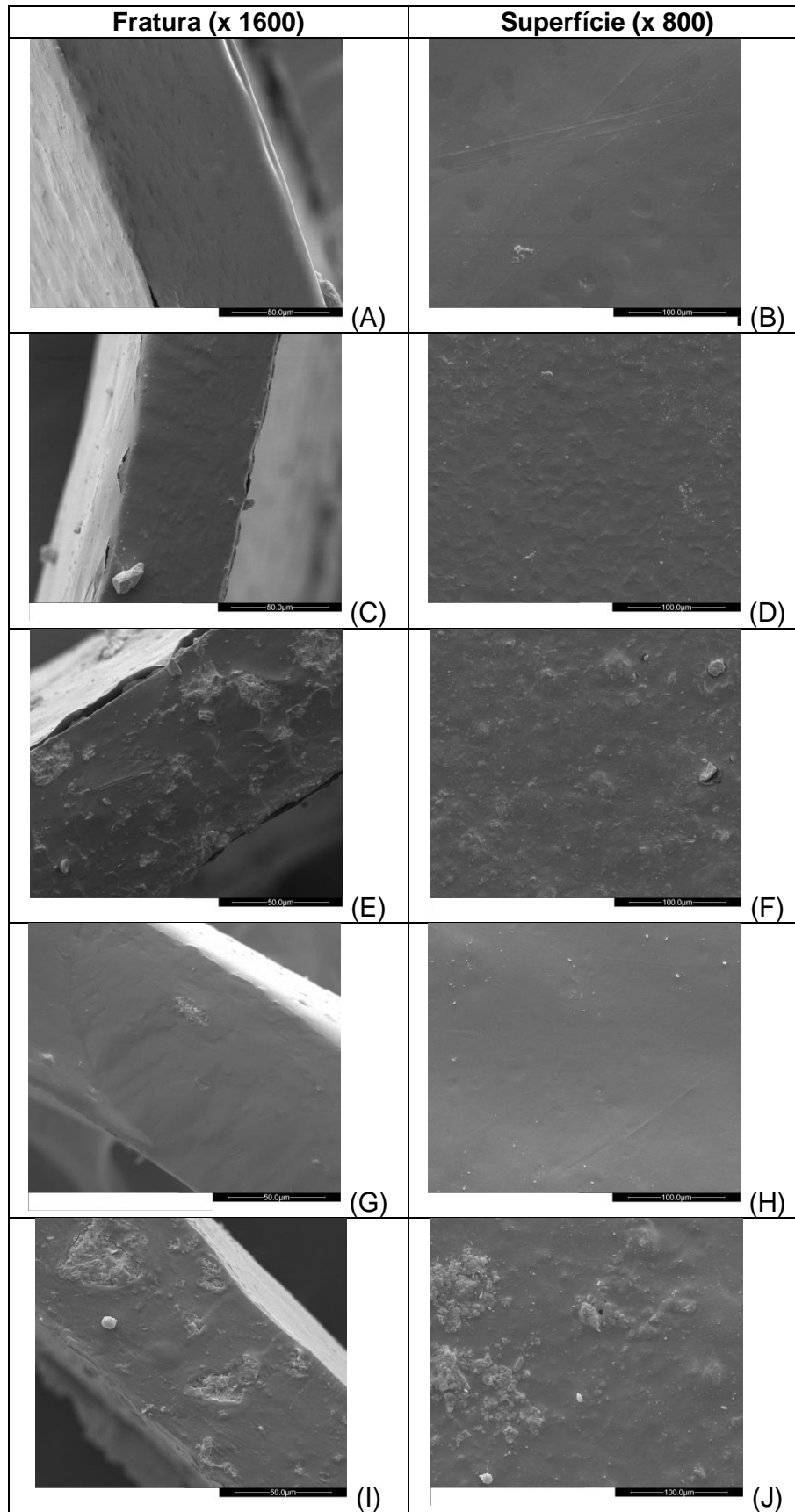
O efeito de redução da PVA observado neste estudo está relacionado com a distribuição das partículas de zeólita na matriz polimérica que podem ter criado caminhos tortuosos que dificultaram a passagem de vapores, diminuindo a permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Alguns relatos sugerem que quanto maior a tortuosidade do sistema, melhor a propriedade de barreira do material (FARIA, VERCELHEZE e MALI, 2012; WEISS et al., 2006).

Uma comparação precisa dos resultados de PVA é dificultada porque a transferência de vapor de água é fortemente influenciada por vários fatores como fonte botânica do amido, sua proporção de amilose e amilopectina, cristalinidade, tipo e quantidade de plastificante empregado na formulação do filme, umidade relativa de condicionamento dos filmes e gradiente de umidade relativa empregado na determinação da PVA (CHIVRAC et al., 2010). Apesar disso, valores próximos ao presente estudo foram reportados em filmes de amido de mandioca contendo nanocristais de beta zeólita (BELIBI et al., 2013) e filmes de amido contendo zeólita (BEHRECHSEN, 2014).



## 5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microestrutura dos filmes foi avaliada por MEV e as imagens da superfície e da fratura encontram-se na Figura 5. A formulação controle apresentou superfície e fratura lisa, homogênea e compacta. Nas imagens dos filmes Z 0,1% e Z. Ag 0,1% é possível notar a presença de algumas partículas de zeólita na fratura e a superfície tornou-se levemente rugosa. Diferente das demais, nas imagens de fratura das amostras Z 0,5% e Z. Ag 0,5% verifica-se nitidamente a partículas de zeólita de diferentes tamanhos dispersas na matriz de amido. Como consequência a superfície ficou bastante rugosa, quando comparada com o controle, com alguns aglomerados de zeólita.



**Figura 5.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de amido adicionados de zeólita e zeólita modificada com prata. A e B = Controle; C e D = Z 0,1%; E e F Z 0,5%; G e H Z+Ag 0,1%; I e J Z+Ag 0,5%.

## 5.6 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

A Figura 6 mostra os halos de inibição do crescimento dos microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* dos filmes incorporados com zeólita modificada com prata e o crescimento microbiano nos demais filmes.

Os testes realizados com o controle e com os filmes incorporados apenas com a zeólita, com concentrações de 0,1 % e 0,5% não apresentaram atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, ocorrendo o crescimento acentuado destas sobre a superfície dos filmes.

Contudo, os filmes produzidos com a zeólita modificada com prata nas concentrações de 0,1% e 0,5% apresentaram halo de inibição de aproximadamente 1 cm, tanto para *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva) como para *Escherichia coli* (Gram-negativa), confirmando que a atividade antimicrobiana exercida foi devido à presença dos íons prata na estrutura zeolítica que foi liberada gradualmente para o meio onde se encontrava os microrganismos.

A atividade antimicrobiana da zeólita modificada com prata frente a *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* também foi relatada em filmes de poli(ácido láctico) (FERNÁNDEZ et al., 2010) e filmes de polietileno (BOSCHETTO et al., 2012).

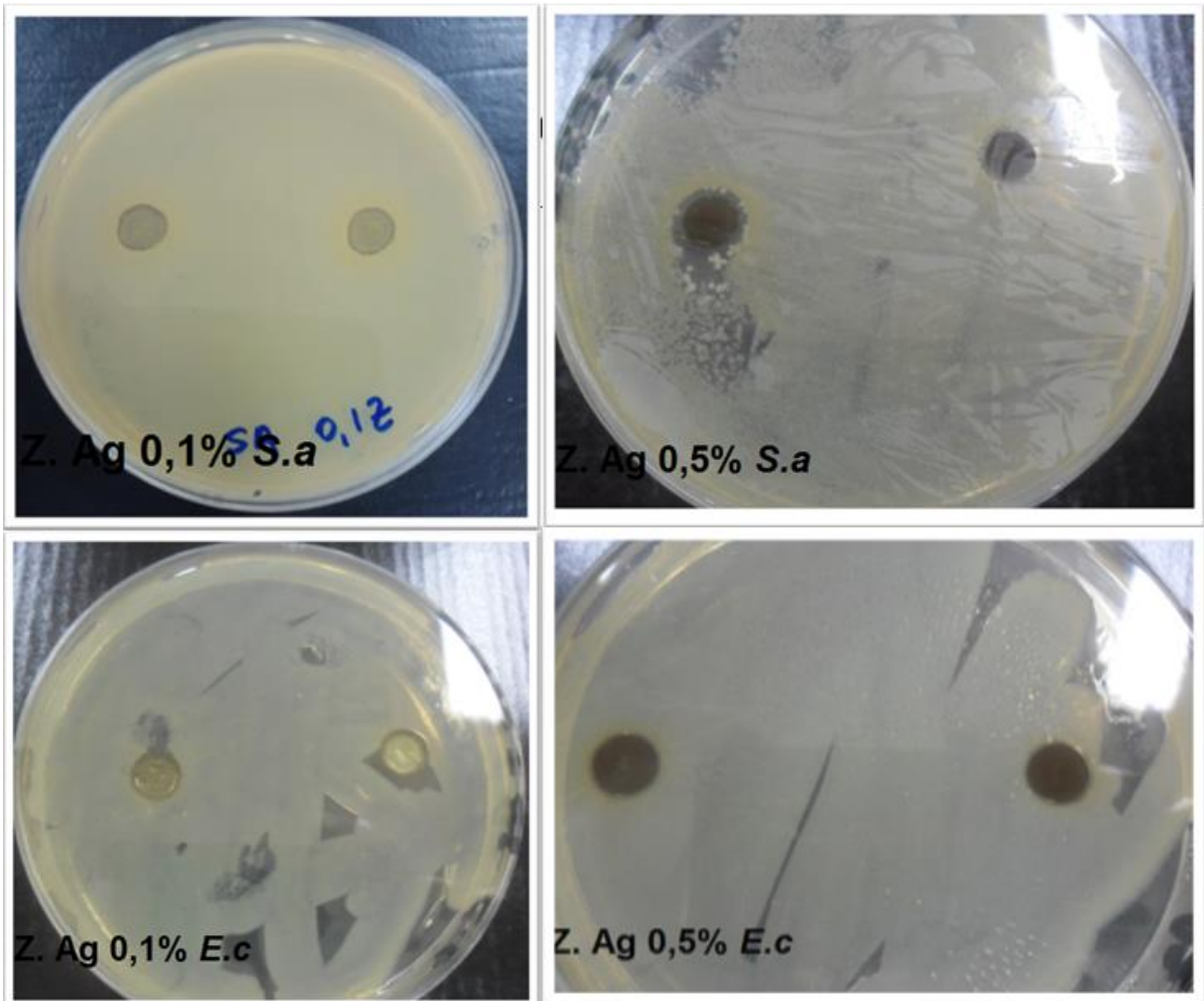


Figura 6. Formação de halo de inibição para os microrganismos *Staphylococcus aureus* (S. a) e *Escherichia coli* (E. c).

Fonte: Autoria própria.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível elaborar filmes de amido de mandioca incorporados com zeólita e zeólita modificada com prata, pelo método de *casting*.

Os filmes de amido com zeólita modificada proporcionou resultados satisfatórios como agente antimicrobiano, formando o halo inibitório para os microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Os filmes apresentaram-se também mais resistentes e rígidos, com o aumento da zeólita e zeólita modificada a partir do aumento dos valores de resistência a tração e módulo de Young. Entretanto houve uma diminuição no poder de alongação na ruptura e na PVA.

Portanto, pode-se concluir que a concentração de 0,1% de zeólita modificada com prata é o ideal para se obter um filme com melhores propriedades de barreira ao vapor de água e mecânicas, com boa coloração e atividade antimicrobiana.

O filme de amido de mandioca incorporado com zeólita modificada com prata teria uma boa aplicabilidade na produção de filmes plásticos ativos para embalar alimentos de baixa umidade, auxiliando na sua conservação.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, seguem algumas sugestões que podem servir para realização de trabalhos futuros:

- Analisar a quantidade de prata que foi impregnada na zeólita e também no filme de amido;
- Avaliar menores concentrações de zeólita modificada na produção dos filmes biodegradáveis;
- Determinar cristalinidade dos materiais e estudar a migração de prata em diferentes meios.

## 8 REFERÊNCIAS

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELEIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 941 – 946, 2007.

ARENAS, A. M. Z. **Filme Biodegradável à Base de Fécula de Mandioca Como Potencial Indicador de mudança de pH.** – Ed. Rev. São Paulo, 2012.

ARIENTE, M. et al. Competitividade na indústria de fécula de mandioca: estudo exploratório. **Revista FAE**, Curitiba, v. 8, n. 2, p. 53-60, jul./dez. 2005.

AWUAH, B. K.; WILLIAMS, C.; KENWARD, M. A.; KENWARD, I.R. Antimicrobial action and Efficiency of Silver-Loaded Zeolite X. **Journal of Applied Microbiology**, p. 1364 - 5072, 2007.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F; AZEREDO, A. M. C. Embalagens Ativas Para Alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 3, p. 337 – 341, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheet.** ASTM D882-00. Philadelphia, 9 p., 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test methods for water vapor transmission of materials** ASTM E 96-00. Annual Book of ASTM Standards. 2000.

BEHRENSSEN, L. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido incorporados com zeólita.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

BELIBI, P. C.; DAOU, T. J.; NDJAKA, J. M. B.; MICHELIN, L.; BRENDLÉ, J.; NSOM, B.; DURAND, B. Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films reinforced by synthetic zeolite and beidellite. **Journal of Food Engineering**, v. 115, p. 339 – 346, 2013.

BOSCHETTO, D. L.; LERIN, L.; CANSIAN, R.; PERGHER, S. B. C.; DI LUCCIO, M. Preparation and antimicrobial activity of polyethylene composite films with silver exchanged zeolite-Y. **Chemical Engineering Journal**, v. 204 – 206, p. 210 – 216, 2012.

BRODY, A. L; STRUPINSK, E. R; KLINE, L.R. **Active Packaging for Food Applications.** Lancaster: Technomic, 2001, 218 p.

CEREDA, M. P. Fécula de mandioca como ingrediente para alimentos. **Revista da ABAM**, Paranavaí, n. 11, jul./set. 2005.

CHA, D. S.; CHINNAN, M. S. Biopolymer-Based Antimicrobial Packaging. A Review. **Food Science and Nutrition**, v.44, p. 223 - 237, 2004.

CHIVRAC, F.; GUEGUEN, O. POLLET, E.; AHZI, S.; MAKRADI, S.; AVERÓUS, L. Micromechanical modeling and characterization of the effective properties of starch based nano-composites. **Acta Biomaterials**, v. 4, n. 6, p. 1707 – 1714, 2008.

CHIVRAC, F.; ANGELLIER-COUSSY, H.; GUILLARD, V.; POLLET, E.; AVERÓUS, L. How does water diffuse in starch/montmorillonite exfoliation process. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 128 – 135, 2010.

DAMM, C.; MUNSTEDT, H.; ROSCH, A. The Antimicrobial Efficacy Of Polyamide 6/ Silver-nano-and Microcomposites. **Materials Chemistry and Physic**, v. 108, p. 61-66, 2008.

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physico-Chemical Properties of Cassava Starch. **Starch -Stärke**, v. 50, n. 02, p. 58-64, mar. 1998.

FAMÁ, L., ROJAS, A.M., GOYANES S., GERSCHENSON, L. Mechanical Properties of Tapioca-starch Edible Films Containing Sorbates. **LWT – Food Science and Technology**, v.38, p.631- 639, 2005.

FARIA, F.O.; VERCELHEZE, A. E. S; MALI, S. Propriedades Físicas de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido de Mandioca, Álcool Polivinílico e Montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, p. 487- 492, 2012.

FENG, Q. L.; WU, J.; CHEN, G. Q.; CUI, F. Z.; KIM, T. N.; KIM, J. O. A Mechanistic Study Of The Antibacterial Effect Of Silver Ions On *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Journal of Biomedical Material Research**, v. 52, p. 662-668, 2000.

FERNÁNDEZ, A.; SORIANO, E.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; GAVARA, R. Migration of antimicrobial silver from composites of polylactide with silver zeolites. **Journal of Food Science**, v. 75, p. 186 – 193, 2010.

FERREIRA, L.; FONSECA, A. M.; BOTELHO, G.; ALMEIDA-AGUIAR, C.; NEVES, I. C. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 126 – 132, 2012.

FRANCO, C. M. L. et al. Propriedades do Amido. In: **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, Propriedades Gerais do Amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001. v. 1.

GALDEANO, M. C.; WILHELM, A. E.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S. Efeito do processamento e das condições ambientais nas propriedades de materiais biodegradáveis de amido de aveia. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 80 – 87, 2014.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Physical Properties of Edible Modified Starch/CarboxymethylCellulose Films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.11, p. 697-702, 2010.

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.** v. 58, n. 1, p. 206-211,1993.

HENRIQUE, C.M; CEREDA, M.P; SARMENTO, S.B.S. Características físicas de filmes biodegradáveis de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n.1, p. 231-240, 2008.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253 - 267, 2001.

KAMISOGLU, K.; AKSOV, E. A.; AKATA, B.; HASIRCI, N.; BAÇ, N. Preparation and characterization of antimicrobial zeolite-polyurethane composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 2854 – 2861, 2008.

LLORENS, A.; LLORET, E.; PICOUET, P. A.; TRBOJEVJCH, R.; FERNANDEZ, A. Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 24, p. 19-29, 2012.

LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 27, n. 2, p. 261-270, 1995.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885 - 892, 2001.

LUZ, A.B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. **Série tecnologia Mineral-CETEM**. 1995.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 379–386, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p. 129-135, 2004.

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**, v.60, p.283-289, 2005.

MATSUMURA, Y.; YOSHIKATA, K.; KUNISAKI, S. TSUCHIDO, T. Mode of Action of Silver Zeolite and its comparison with that of silver nitrate. **Applied Environmental Microbiology**, v. 69, p. 4278 - 4281, 2003.

MORAES, J. O. **Propriedades de Filmes de Amido Incorporados de Nanoargilas e Fibras de Celulose**. 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Florianópolis, 2009.

MOTA, R. D. P. **Elaboração e Carecterização de Filmes Biodegradáveis Através de Blenda Polimérica de Amido de Lírio-do-brejo (*Hedychium Conorarium*) e de**

**Amido Fruto-do-lobo (*Sonalum Lycocarpum St. Hill*).** Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Goiás, 2009.

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

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v.33, p. 605 – 610, 2011.

MYLLÄRINEN, P.; BULÉON, A.; LAHTINEN, R.; FORSELL, P. The crystallinity of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 41-48, 2002.

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

PEHLIVAN, H.; BALCOSE, D. S.; TIHMINLIOGLU, U. F. Characterization Of Pure And Silver Exchanged Natural Zeolite Filled Polypropylene Composite Filmes. **Composites Science and Technology**, v.65, p. 2049-2058, 2005.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain banana (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 681-690, 2013

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Preparação e Caracterização de Compósitos Poliméricos Baseados em Amido Termoplástico e Materiais de Alta Área Superficial: Zeólita ZSM-5 e Sílica Coloidal. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 236-241, 2013.

RADHESHKUMAR, C. E. MUNSTEDT, H. Antimicrobial Polymers from Polypropylene/silver Composite – Ag<sup>+</sup> Release Measured by Anode Stripping Voltammetry. **Reactive Functional Polymers**, v.66, p. 780- 788, 2006.

RIBEIRO, E. P.; SARAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgar Blücher, 2004.

ROBERTSON, G.L. **Food Packaging: Principles and practice**. Boca Raton – FL: CRC Press, 550 p. 2006.

ROONEY, M. L. **Introduction to active food packaging technologies**. Innovations In Food Packaging. 2005.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L; OLIVEIRA, L.M. de; PADULA, M.; et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação das propriedades**. Campinas: CETEAI/ITAL,.2002.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito Plastificante e Antiplastificante do Glycerol e do Sorbitol em Filmes Biodegradáveis de Amido de Mandioca. **Semina Ciências Agrárias**, v.28, n. 1, p. 78 - 88, 2007.

SOUZA, A. C.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. **Biodegradable films based on biopolymers for food industries**. In M. L. Passos, e C. P. Ribeiro (Eds), *Innovation In Food Engineering: New Techniques And Products*, Boca Raton, FL: CRC Press, p. 511-537, 2010.

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**, v. 68, n. 2, 2003.

TÁPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v.67, p. 215-223, 2004.

TESTER, R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v.39, p.151-165, 2004.

THOMAS, David J.; ATWELL, William A. **Starches**. Disponível em: <<http://www.foodsource.org/ContIng/starches.asp>>. Acesso em: 05 jun. 2014.

TORAL, F. L. B. et al. Digestibilidade de Duas Fontes de Amido e Atividade Enzimática em Coelho de 35 e 45 Dias de Idade. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 31, n. 03, p. 1434-1441, 2002.

VERMEIREN, I.; DEVLIEGHERE, F.; DEBEVERE J. Effectiveness of Some Recent Antimicrobial Packaging Concepts. **Food Additives and Contaminants**, London v. 19, p. 163 - 171, 2002.

VILPOUX, O.F.; AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: CEREDA, M.P., VILPOUX. O.F. (Ed.) **Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. Volume 3: Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2003, capítulo 18, p.499-529.

WEISS, J.; TAKHISTOV, P.; MCCLEMENTS, J. Functional materials in food nanotechnology. **Journal of Food Science**, v. 71, p. 107–116, 2006.

WURZBURG, O. B. Cross – linkingstarches. In: Wurzburg, O. B. **Modified Starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, p.41 – 53, 1986.

YAMANAKA, M.; HARA, K.; KUDO, J. Bactericidal Actions Of Silver Ion Solution On *Escherichia coli*, Studied By Energy-filtering Transmission Electron Microscopy And Proteomic Analysis. **Applied and Environmental Microbiology**, v.71, p. 7589-7593, 2005.

YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; VEIGA, G. F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Filmes Biodegradáveis para Aplicação em Frutas e Hortaliças Minimamente Processadas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.8, n.4, p. 335-343, 2005.

ZAMPINO, D.; FERRERI, T.; PUGLISI, C.; MANCUSO, M.; ZACCONE, R.; SCAFFARO, R. Ag-composite with antimicrobial properties. IV International conference times of Polymers (TOP) and Composites AIP Conference Proceedings, Ischia, Italy, v. 1042, p. 240 – 242, 2009.