



Filmes comerciais de κ -carragena poli(vinil álcool) antimicrobianos e antioxidantes incorporados com ácido gálico estabilizado com íons metálicos

Antimicrobial and antioxidant commercial κ -carrageenan blended poly(vinyl alcohol) films incorporated with gallic acid stabilized with metallic ions

Kaue T. Pizzo¹, Guilherme A. M. de Jesus², Julia G. Batista², Elton G. Bonafé³

RESUMO

O estudo realizado propõe novos filmes comestíveis alternativos às embalagens de plástico convencionais. Esses filmes foram produzidos a partir de κ -carragenina (κ C), álcool polivinílico (PVA), ácido gálico (GA) e estabilizados com íons metálicos. Foram estudadas diferentes proporções desses ingredientes, resultando em filmes com propriedades variadas, incluindo resistência, permeabilidade à água e capacidade de repelir óleo. A proporção κ C/GA também afeta a capacidade antimicrobiana dos filmes. Dentre as concentrações estudadas, o filme feito com a mistura κ C3/GA10 demonstrou melhores resultados, sendo o mais adequado para revestir alimentos devido às suas propriedades físicas, químicas e biológicas.

PALAVRAS-CHAVE: Antimicrobiano; Antioxidante; Embalagem de alimentos

ABSTRACT

This study proposes new edible films as an alternative to conventional plastic packaging. These films are composed of κ -carrageenan (κ C), poly(vinyl alcohol) (PVA), and gallic acid (GA) and are stabilized with metallic ions. Different proportions of these ingredients were investigated, resulting in films with varying properties, including strength, water permeability, and oil-repelling capability. The κ C/GA ratio also influences the antimicrobial properties of the films. Among the studied concentrations, the film produced from the κ C3/GA10 mixture exhibited the most promising results, making it suitable for food coating due to its favorable physical, chemical, and biological properties.

KEYWORDS: Antimicrobial; Antioxidant; Food packaging.

INTRODUÇÃO

Neste estudo, a importância dos revestimentos comestíveis, que são camadas finas e não tóxicas aplicadas à superfície dos alimentos para preservação durante o armazenamento e distribuição, é discutida. Embora os revestimentos à base de petróleo sejam tradicionalmente utilizados, suas preocupações ambientais devido à falta de biodegradabilidade levaram ao desenvolvimento de alternativas biodegradáveis, como a κ -carragenina (κ C), extraída de algas marinhas. No entanto, a κ C tem desafios de estabilidade e resistência mecânica, que podem ser superados ao combiná-la com o poli (álcool vinílico) (PVA). Além disso, a incorporação de ácido gálico (GA) melhora as características dos revestimentos comestíveis, proporcionando propriedades antioxidantes e antimicrobianas.

¹ Kaue T. Pizzo. Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: pizzo@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <https://lattes.cnpq.br/3361546736150088>.

² Guilherme A. M. de Jesus. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: guilhermejesus@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3981994589260382>.

Julia G. Batista. Engenharia Química Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: juliabatista@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <https://lattes.cnpq.br/3361546736150088>.

³ Elton G. Bonafé. Licenciatura em Química/PPGCEM. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: eltonbonafe@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4227748069228395>.



O estudo incluiu análises detalhadas das propriedades físicas, mecânicas, químicas e biológicas dos filmes, como termogravimetria, espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X e ensaios de resistência à tração. Além disso, as propriedades antioxidantes e antimicrobianas foram investigadas, com o objetivo de desenvolver um revestimento utilizando kc comercial enriquecido com GA, visando aprimorar as propriedades antioxidantes e a capacidade de inibição do crescimento de microrganismos para revestimento de alimentos, tornando-o mais eficaz e ambientalmente viável.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Polissacarídeo comercial κ -carragenina (κ c, 277 kDa), poli (álcool vinílico) (PVA), ácido gálico (GA) e por fim glicerol. Todos os materiais foram utilizados sem a necessidade de passar por etapas prévias de purificação.

MÉTODOS

Inicialmente foi realizado a preparação de filmes de κ -carragenina/poli(álcool vinílico) a partir de um protocolo experimental adaptado (Barizão et al., 2020). Diferentes concentrações de glicerol, PVA, κ c e GA foram empregadas conforme demonstrado na Tabela 1. Os filmes foram denominados de κ c2/GA10, κ c2/GA6.25, κ c2.5/GA10, κ c2.5/GA6.25, κ c3/GA10 e κ c3/GA6.25, onde os números nas siglas representam as concentrações de κ c e GA nas soluções finais. O teor em peso (% em peso) de GA na solução foi estabelecido de acordo com toda a concentração de κ c.

Tabela 1 – Composição das soluções utilizadas para produção dos filmes

Filmes	Glicerol (g)/% em peso	PVA (g)/% em peso	κ c (g)/% em peso	GA (g)/% em peso
κ c2/GA10	0,75/0,75	0,75/0,75	2,0/2,0	0,20/10
κ c2/GA6.25	0,75/0,75	0,75/0,75	2,0/2,0	0,13/6,25
κ c2.5/GA10	0,75/0,75	0,75/0,75	2,5/2,5	0,25/10
κ c2.5/GA6,25	0,75/0,75	0,75/0,75	2,5/2,5	0,16/6,25
κ c3/GA10	0,75/0,75	0,75/0,75	3,0/3,0	0,30/10
κ c3/GA6.25	0,75/0,75	0,75/0,75	3,0/3,0	0,19/6,25

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A próxima etapa a ser realizada foi a caracterização dos filmes. Os filmes foram caracterizados pela espectroscopia no infravermelho (FTIR), propriedades mecânicas (resistência à tração (σ) em MPa, alongamento à ruptura, ϵ , em % e módulo de Young, Mpa) de com trabalhos anteriores (Garcia et al., 2018).

O cálculo da umidade (%) da amostra foi determinada gravimetricamente por triplicata a 103° C por 24h como ilustrado na Eq. (1).

$$MC(\%) = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde M_0 representa o peso inicial e M_f o peso final após as condições indicadas.

A solubilidade do filme em água (WS%) foi determinada através da Eq. (2) onde adicionou-se 30 mL de água destilada sob os filmes em agitação a 100 rpm por 24 horas a temperatura ambiente.

$$WS(\%) = \frac{M_0 - M_s}{M_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde M_0 representa o peso inicial (seco) e M_s o peso final (inchado) do filme.



Assim, pode realizar o cálculo do grau de intumescimento (DP%) a partir da Eq. (3) (Berton et al., 2020), onde adicionou-se 30 mL de água destilada sob os filmes seco (0,20 g) sobre as mesmas condições da solubilidade dos filmes em água.

$$SD(\%) = \frac{M_s - M_d}{M_s} \times 100 \quad (3)$$

Onde M_s representa o peso do filme intumescido e M_d o peso do filme seco.

Então, pode observar a cinética do intumescimento dos filmes medidos acompanhando diferentes intervalos (1, 10, 30, 60, 120, 180, 300 e 600 min) através da Eq. (4) (Lavorgna et al., 2010).

$$SD(\%) = \frac{M_t - M_d}{M_d} \times 100 \quad (4)$$

Onde M_t representa o peso do filme intumescido em diferentes concentrações.

A permeabilidade ao vapor de água foi avaliada após condicionar os filmes em um ambiente de $53 \pm 2\%$ de umidade relativa por 48 horas. As amostras foram então colocadas em uma célula de permeação de vapor de água, onde o interior foi saturado com uma solução de cloreto de magnésio (33% de umidade relativa) a 25 ± 2 °C e levando para o dessecador na qual foi preparada uma solução saturada de cloreto de sódio (75% de umidade relativa). Isso estabeleceu um gradiente de umidade relativa de 42% ao longo do filme. Então, mediu-se a massa de permeação a cada 3 horas durante 72 horas a 25 °C, permitindo calcular a razão de permeabilidade ao vapor de água (WVPR) pela Eq. (5).

$$WVPR = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad (5)$$

Onde A representa a área de penetração da amostra.

Então, calculou-se a permeabilidade ao vapor da água (PVA) através da Eq. (6).

$$WVP = \frac{WVPR \times st}{sp(RH_1 - RH_2)} \quad (6)$$

Onde st representa a espessura média da amostra, sp a pressão de saturação, RH_1 a umidade relativa dentro do dessecador e RH_2 a umidade relativa das células de vapor.

A permeabilidade ao óleo foi avaliada colocando amostras circulares em um tubo de vidro (10 mL) contendo óleo de soja (5 mL) e mantendo-o de cabeça para baixo sobre papel filtro quantitativo (previamente pesado) em um dessecador por 48 horas a 25°C. A permeabilidade do óleo foi calculada usando a Eq. (7).

$$Permeabilidade\ do\ óleo = \frac{\Delta W \times X}{A \times t} \quad (7)$$

Onde ΔW representa a variação de massa entre o papel filtro (g) após 48 h, X a espessura do filme (mm) e t o tempo de estudo (d).

A opacidade aparente dos filmes foi determinada espectrofotometricamente de acordo com estudo anterior e calculada pela Eq. (8).

$$Apparent\ opacity = \frac{Abs_{550}}{X} \quad (8)$$

Onde Abs_{550} foi a absorvância medida a 550nm e X a espessura do filme (μ m).

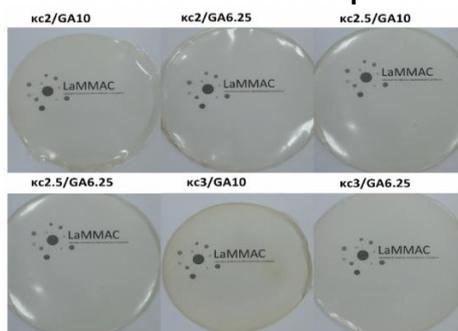
Realizou-se também ensaios antimicrobianos contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* utilizando ensaio de disco-difusão em ágar. Os compostos fenólicos foram determinados pelo método de Singleton e Rossi (Singleton & Rossi, et al., 1965), e

capacidade antioxidante pela captura do radical DPPH, conforme descrito por Bondet et al., 1997.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O kc trata-se de um composto biodegradável e com propriedades gelificantes podendo formar filmes (Barizão et al., 2020). Entretanto, os filmes são frágeis, apresentando propriedades mecânicas limitadas. Logo, a aplicação do kc com a adição de glicerol e PVA foi estudada a fim de obter resultados superiores aos sem a adição (Barizão et al., 2020). O glicerol e o PVA atuam como plastificante e material reforço, respectivamente. Por outro lado, o GA foi adicionado para melhorar as propriedades antioxidantes e microbiológica dos materiais. Imagens digitais dos diferentes materiais são apresentadas na Fig. (1).

Figura 1 – Filmes de kc / PVA incorporados com GA



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A espessura dos filmes variou de 0,095 a 0,122 mm, a qual é influenciada pela estrutura, composição química e pela concentração do polímero (Aguirre-Loredo et al., 2018).

Referente a caracterização dos filmes, os filmes kc2/GA10e kc2/GA6.25 não foram caracterizados devido à baixa estabilidade entre kc:GA.

Os valores da resistência à tração (σ) variaram entre 8,50 e 19,79 Mpa (Tab. 2). À medida que a concentração de GA aumentou de 6,25% para 10% em peso, observou-se uma diminuição nos valores de σ . No entanto, os filmes com menor resistência à tração, como o kc3/GA10 e kc3/GA6.25, apresentaram maior capacidade de alongamento até o ponto de ruptura. Além disso, a espessura dos filmes variou de 0,095 mm a 0,122 mm, sendo que a solução mais concentrada, kc3/GA10, resultou em uma espessura significativamente maior de 0,122 mm conforme esperado. O aumento das concentrações de GA torna os filmes mais quebradiços, agindo como um antiplastificante quando a relação entre kc/GA é baixa (Chang et al., 2006). Isso resulta em uma menor resistência à tração e maior rigidez em filmes contendo GA em concentrações de 10% a 30% em peso.

Tabela 2 - Medições de propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor d'água e óleo.

Filmes	σ (MPa)	ϵ (%)	WCA(°)
kc2.5/GA10	15,81±0,24 ^b	0,54±0,07 ^b	70,83±2,9 ^a
kc2,5/GA6,25	19,79±0,60 ^a	0,73±0,06 ^a	55,67±3,2 ^b
kc3/GA10	8,50±0,61 ^c	2,36± ^{0,16d}	74,00±2,0 ^a
kc3/GA6.25	10,28± ^{0,65d}	1,19± ^{0,17c}	61,33± ^{1,2b}

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Foram conduzidos ensaios de ângulo de contato com a água (WCA) para avaliar a molhabilidade superficial dos filmes. Os resultados estão apresentados acima Tab. (2) e



revelam ângulos de contato de 74° para o filme κc3/GA10, 71° para o κc2.5/GA10, 63° para o κc3/GA6.25 e 56° para o κc2.5/GA6.25. Devido à baixa solubilidade do GA em água (1,5 g / 100 mL), a incorporação desse composto resulta em filmes com menor molhabilidade em comparação com os demais, tornando-os menos propensos a absorver rapidamente moléculas de água depositadas em suas superfícies, em contraste com materiais mais flexíveis, como hidrogéis.

A relação κc/GA pode ser observada abaixo Tab. (3), desempenhando um papel crucial na umidade dos filmes, variando de 3,54% a 8,59% em peso. O filme κc3/GA10, com maior concentração de polímero (κc e PVA), apresenta menor umidade devido ao aumento das interações poliméricas e à baixa solubilidade aquosa do GA. Em relação à estabilidade em água, o filme κc3/GA10 dissolve apenas 60,56%, enquanto κc3/GA6.25 e κc2.5/GA10 dissolvem mais, 73,09% e 75,39%, respectivamente. Isso ocorre devido às concentrações mais altas de polímero e GA no κc3/GA10, que aumentam as interações poliméricas e reduzem a afinidade com a água

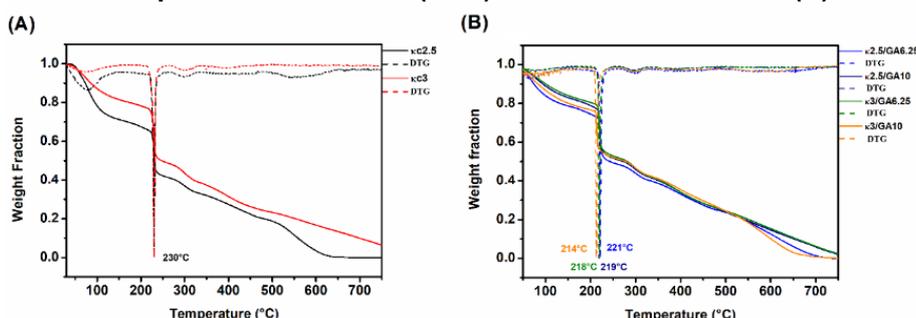
Tabela 3 - Medições de MC, WS, SD e WCA.

Filmes	MC (%)	WS (%)	SD (%)
κc2.5/GA10	6,13±1,63 ^{a,b,c}	75,39± ^{1,26b}	1132,98±28,74 ^a
κc2,5/GA6,25	8,59± ^{1,29a}	66,78±0,89 ^{b,c}	875,41±10,61 ^b
κc3/GA10	3,54±0,01 ^c	60,56± ^{2,07c}	1653,28± ^{18,97c}
κc3/GA6.25	4,99±0,30 ^{b,c}	73,09±4,88 ^b	1292,39± ^{25,78d}

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A análise termogravimétrica (TG) avaliou a estabilidade térmica do filme. As curvas TG apresentadas na Fig. (2) demonstra um evento de evaporação de água entre 80 e 110 °C e um segundo evento de decomposição do material entre 200 e 400 °C. A degradação do polissacarídeo foi relacionada à desidratação, dessulfatação e decomposição de subprodutos (Barizão et al., 2020).

Figura 3 Curvas TG e primeiras derivadas (DTG) dos materiais controle (A) e filmes κc (B).



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

As atividades antimicrobianas do filme foram realizadas por método de difusão em ágar. O filme κc3/GA10 e κc3/GA6.25 apresentaram atividade antimicrobiana *contra E. coli*. Esses resultados indicam que os materiais contendo GA demonstraram melhor desempenho *contra E. coli* e *S. aureus*. A ação antimicrobiana nos filmes é atribuída à incorporação do GA, que possui capacidade antimicrobiana devido aos grupos fenólicos altamente hidroxilados que podem inibir o crescimento microbiano afetando atividades enzimáticas, além de prevenir a formação de biofilmes, reduzir a adesão e a proliferação de bactérias. Assim, o GA desempenha um papel fundamental na atividade antimicrobiana dos filmes.

Referente as atividades antioxidantes, o filme κc3/GA10 exibiu um melhor resultado de acordo com os ensaios DPPH e TPC. A porcentagem de inibição do DPPH foi de



17,46±0,17 para o kc3/GA10, enquanto os demais filmes apresentaram valores em torno de 13-14%. Essa tendência foi corroborada pelos resultados do TPC, onde os filmes com maior teor de GA demonstraram maiores valores de TPC. Em resumo, os filmes incorporados com GA possuem inibição ao crescimento microbiano, possibilitando a aplicação do filme, sendo o filme kc3/GA10 o mais eficaz em termos dessas propriedades.

CONCLUSÃO

Neste estudo, foi desenvolvido um revestimento comestível inovador usando kc comercial enriquecido GA como componente ativo. Os filmes resultantes, embora tenham perdido um pouco da resistência à tração devido ao GA, mostraram excelente capacidade de inibição do crescimento de microrganismos e propriedades antioxidantes, conforme demonstrado. Além disso, esses filmes são termicamente estáveis e hidrofílicos. Sendo assim, o filme kc3/GA10 se destacou como a melhor opção para revestir alimentos, graças às suas notáveis propriedades antioxidantes e à capacidade de inibir o crescimento de microrganismos.

Agradecimentos

Agradecemos ao Professor Elton G. Bonafé pela oportunidade, juntamente com os demais coautores, bem como ao Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana - LAMAP pelo suporte oferecido para a realização da pesquisa.

Disponibilidade de código

Não há disponibilidade de código.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BARIZÃO, C. de L. et al. Biodegradable films based on commercial polysaccharides to achieve low production costs. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 582-590, 2020.

BONDET, V.; BRAND-WILLIAMS, W.; BERSET, C. Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH• free radical method. *LWT - Food Science and Technology*, v. 30, n. 6, p. 609–615, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1006/fstl.1997.0240>.

CHANG, Y. P.; ABD KARIM, A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. *Food Hydrocolloids*, v. 20, n. 1, p. 1–8, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2005.02.004>.

GARCIA, P. S. et al. Sericin as compatibilizer in starch/polyester blown films. *Polimeros*, v. 28, n. 5, p. 389-394, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.05117>.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.