



FILMES BIOATIVOS DE AMIDO DE MANDIOCA COM CARVACROL LIVRE E NANOENCAPSULADO: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉRMICAS

A. Krümmel¹, R. G. B. Martins², F. N. Santos³, E. P. Cruz⁴, P. S. Malheiros⁵

1- Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – CEP: 91509-900 – Porto Alegre – RS – Brasil, Telefone: 00 (51) 3308-6677– e-mail: (krummelaline@gmail.com).

2- Núcleo de Tecnologia de Alimentos – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – CEP: 90030-041– Porto Alegre – RS – Brasil, Telefone: 00 (51) 3930-6002 – e-mail: (renata.martins@poa.ifrs.edu.br).

3- Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Pelotas – CEP: 96.010-610 – Pelotas – RS – Brasil, Telefone: 00 (53) 3284-4006 – e-mail: (felipe22.s@hotmail.com)

4- Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Pelotas – CEP: 96.010-610 – Pelotas – RS – Brasil, Telefone: 00 (53) 3284-4006 – e-mail: (elder-pdc@hotmail.com)

5- Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – CEP: 91509-900 – Porto Alegre – RS – Brasil, Telefone: 00 (51) 3308-6677– e-mail: (patricia.malheiros@ufrgs.br).

RESUMO. Este estudo desenvolveu filmes bioativos à base de amido de mandioca, incorporando carvacrol livre e nanoencapsulado, e avaliou suas propriedades físico-químicas e térmicas. A técnica de *casting* foi utilizada para produzir os filmes, que apresentaram transparência e uniformidade visual. O ângulo de contato revelou características hidrofílicas, especialmente nos filmes com carvacrol livre, enquanto a densidade aumentou significativamente com a adição de carvacrol. A análise termogravimétrica identificou estabilidade térmica similar em todas as formulações. O FTIR confirmou a presença de carvacrol na matriz dos filmes, indicando proteção do composto ativo na forma nanoencapsulada. Os resultados indicam que os filmes têm potencial para aplicações como embalagens sustentáveis na conservação de alimentos.

ABSTRACT. This study developed cassava starch-based bioactive films incorporating free and nanoencapsulated carvacrol and evaluated their physicochemical and thermal properties. The casting technique was used to produce the films, which presented transparency and visual uniformity. The contact angle revealed hydrophilic characteristics, especially in the films with free carvacrol, while the density increased significantly with carvacrol addition. Thermogravimetric analysis identified similar thermal stability in all formulations. FTIR confirmed the presence of carvacrol in the film matrix, indicating protection of the active compound in the nanoencapsulated form. The results suggest that the films have potential for applications as sustainable packaging in food preservation.

PALAVRAS-CHAVE: embalagem ativa; carvacrol; nanotecnologia; segurança de alimentos.

KEYWORDS: active packaging; carvacrol; nanotechnology; food safety.



1. INTRODUÇÃO

Filmes bioativos são uma alternativa sustentável para embalagens alimentícias, contribuindo para a extensão da vida útil e adicionando propriedades antimicrobianas (Cui et al., 2021). A produção com materiais renováveis, como proteínas e polissacarídeos, traz benefícios econômicos e ambientais. O amido de mandioca é um polissacarídeo natural e biodegradável, que se destaca na produção de filmes, devido à sua capacidade de formar géis e aumentar a viscosidade quando hidratado. Além disso, apresenta baixo custo e disponibilidade abundante (Tappiban et al., 2018).

O desenvolvimento de filmes ativos com extratos vegetais, como o carvacrol, presente nos óleos essenciais do orégano e tomilho, mostra-se promissor para a indústria alimentícia por suas propriedades antimicrobianas e segurança para aplicação em alimentos (Laroque et al., 2021; Benincá et al., 2024). Todavia, esses compostos bioativos quando aplicados de forma livre apresentam limitações, devido a sua fácil degradação ligada a fatores externos, como luz, umidade, oxigênio e temperaturas. Com isso, alternativas são necessárias para proteger esses compostos, como por exemplos, diferentes técnicas de nanoencapsulação. A nanoencapsulação do carvacrol em materiais como a mucilagem de chia, além de oferecer uma proteção, também permite uma liberação controlada dos compostos bioativos, potencializando sua eficácia e contribuindo para a qualidade e segurança dos alimentos durante o armazenamento (Cacciatore et al., 2022).

Com isso, objetivo deste estudo foi desenvolver filmes bioativos à base de amido de mandioca, incorporados com carvacrol em sua forma livre ou nanoencapsulada utilizando mucilagem de chia, e avaliar suas propriedades físico-químicas e térmicas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O amido de mandioca (Yoki Alimentos) e sementes de chia (*Salvia hispânica* L.) foram adquiridos no comércio local na cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. Foram utilizados Glicerol (Merck, Darmstadt, Alemanha), Etanol e Tween 80 (Dinamica, São Paulo, Brasil), e Carvacrol 98% (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA). Demais reagentes foram de grau analítico.

As nanocápsulas contendo carvacrol foram produzidas pela técnica de deposição interfacial. A fase orgânica (carvacrol, Tween 80 e etanol) foi adicionada gota a gota à fase aquosa (mucilagem de chia extraída conforme Krümmel et al., 2024) sob homogeneização em Ultra-Turrax. Essas nanocápsulas (CMNC) foram caracterizadas em estudo prévio apresentando potencial zeta de $-11,4 \pm 1,4$ mV, eficiência de encapsulação de $98,65 \pm 0,06\%$ e tamanho de $179,0 \pm 2,3$ nm (Cacciatore et



al., 2022). Carvacrol livre foi preparado homogeneizando 10 mL de água destilada estéril, 0,106 g de carvacrol e 0,1 g de Tween 80 (Cacciatore et al., 2022).

Os filmes foram produzidos pela técnica de *casting*, conforme Krümmel et al. (2024), utilizando a melhor formulação testada (8%). Para a solução filmogênica, dissolveu-se o amido de mandioca (4%, m/m) em água destilada, com posterior aquecimento a 80 °C por 20 minutos sob agitação, para garantir completa gelatinização do amido. Em seguida, o glicerol (0,25 g/g de amido) e o carvacrol (livre ou nanoencapsulado, 8%, v/v) foram adicionados a solução a 35 °C. A mistura foi vertida em placas de Petri (0,30 g/cm²) e seca a 35 °C/16 horas. Um filme controle sem compostos ativos também foi produzido (AMF). Os filmes adicionados de carvacrol livre e nanoencapsulado foram denominados CL e CMNC, respectivamente.

O ângulo de contato com a água em cada filme foi medido com um goniômetro (modelo Phoenix Mini, SEO, Korea) a 25 °C (Norma ASTM D5946). Uma gota de água (15 µl) foi colocada na superfície do filme e observada com a lente. Os ângulos foram medidos via software.

A análise da densidade foi realizada conforme a norma ASTM D792-20, utilizando uma balança analítica (modelo AX200).

A estabilidade térmica dos filmes, bem como dos componentes individuais, foi analisada utilizando um analisador termogravimétrico (TA Instruments, modelo Q50, New Castle, DE, EUA). Aproximadamente 5 mg de amostra foi aquecida de 25°C a 650°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio (20 mL/min).

Os grupos funcionais das amostras foram identificados um espectrômetro FTIR (Spectrum Two, Perkin Elmer, Llantrisant, UK). Os espectros do filme foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹, sendo recolhidas 8 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

Os dados foram analisados no software Statistica 12.0 (StatSoft, Inc, Tulsa, EUA) por meio de análise de variância (ANOVA) seguida pelo teste de Tukey, com nível de confiança de 95%. Todas as análises foram realizadas em triplicata, e os resultados apresentados como média ± desvio padrão.

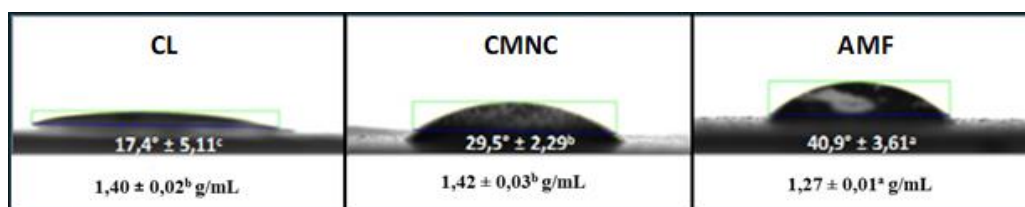
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A molhabilidade dos filmes foi analisada por ângulo de contato (θ) (Figura 1), indicando características hidrofílicas, especialmente no filme CL, devido à maior porosidade e permeabilidade ao vapor de água (Krümmel et al., 2024). Valores de θ inferiores a 90° confirmam a hidrofiliabilidade dos filmes (Njobuenwu et al., 2007). A redução de θ com a adição de carvacrol reforça sua influência



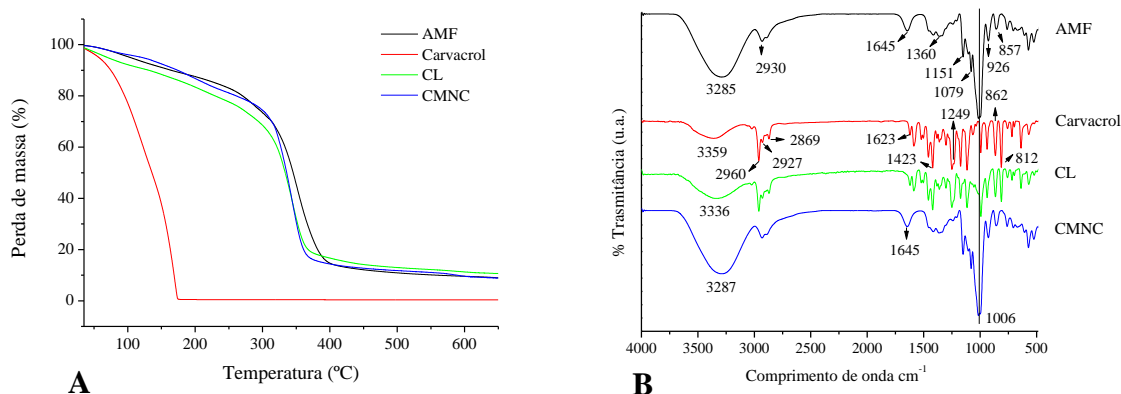
na hidrofiliidade, sendo essa característica associada à composição e à morfologia dos filmes (Krümmel et al., 2024).

Figura 1 – Imagens do ângulo de contato e valores de densidade dos filmes de amido de mandioca controle (AMF) e com adição de carvacrol livre (CL) ou nanoencapsulado (CMNC).



A densidade dos filmes com carvacrol livre ou nanoencapsulado foi significativamente maior ($p < 0,05$) que a do controle (Figura 1), possivelmente devido à redução da taxa de secagem promovida pelo carvacrol, conforme observado por Laroque et al. (2021) em filmes de acetato de celulose com carvacrol.

Figura 2 – Análise termogravimétrica (TGA) (A) e espectros de FTIR (B) dos filmes produzidos



A TGA (Figura 2A) identificou um estágio de perda de massa para o carvacrol iniciando em $\sim 40^\circ\text{C}$ e finalizando em $\sim 180^\circ\text{C}$, estando atribuído perda dos compostos voláteis e total degradação do composto. Já nos filmes, três estágios de perda de massa foram identificados, sendo estes: eliminação da umidade residual ($\sim 100^\circ\text{C}$), decomposição do glicerol e início da decomposição do amido ($\sim 200^\circ\text{C}$), e degradação térmica completa ($\sim 350^\circ\text{C}$), com massa residual de 9% a 11%. Achados similares foram relatados em filmes de amido de mandioca com β -caroteno (Assis et al., 2018) e em filmes ativos de quinoa com óleos essenciais de orégano e tomilho (Pagno et al., 2016). A incorporação de carvacrol, tanto livre quanto nanoencapsulado, não alterou significativamente as



19 A 21 DE MAIO DE 2025 | BENTO GONÇALVES | RS

propriedades térmicas ou físicas dos filmes quando comparados ao controle, que permaneceram transparentes, uniformes e adequados para embalagens de alimentos. Todavia, o estágio de degradação do carvacrol, que anteriormente se manifestava a cerca de 180°C, não foi observado nos filmes. Dessa forma, sua degradação ocorre simultaneamente à dos filmes, em ~350 °C.

Os filmes de amido de mandioca contendo carvacrol, tanto na forma livre quanto encapsulada, foram analisados por FTIR para identificação de grupos funcionais (Figura 2B). No AMF, destacou-se uma banda em $\sim 3285\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao alongamento de grupos -OH , enquanto a banda em $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ foi associada às vibrações C-H (Monroy et al., 2018). Bandas entre 1645 e 1360 cm^{-1} indicaram a vibração de flexão de moléculas de água e a banda intensa em $\sim 1006\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída às vibrações C-O (Nasir et al., 2020). As regiões entre 1151 e 857 cm^{-1} remetem estruturas ordenadas e amorfas do amido, além de deformações C-O-C e C-O (Monroy et al., 2018).

Bandas características do carvacrol foram detectadas em $\sim 3359\text{ cm}^{-1}$ (ligação O-H), $2960\text{--}2869\text{ cm}^{-1}$ (alongamento C-H de grupos metil e isopropil), 1423 e 1623 cm^{-1} (deformações C-H) e $1249\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ (flexão O-H do anel fenólico) (Bertuola et al., 2020). No filme com CL, o espectro foi semelhante ao do carvacrol puro, indicando sua incorporação na matriz. Em contraste, o filme com CMNC apresentou ausência dessas bandas, sugerindo que a encapsulação protegeu o composto ativo, modificando sua interação com a matriz do filme.

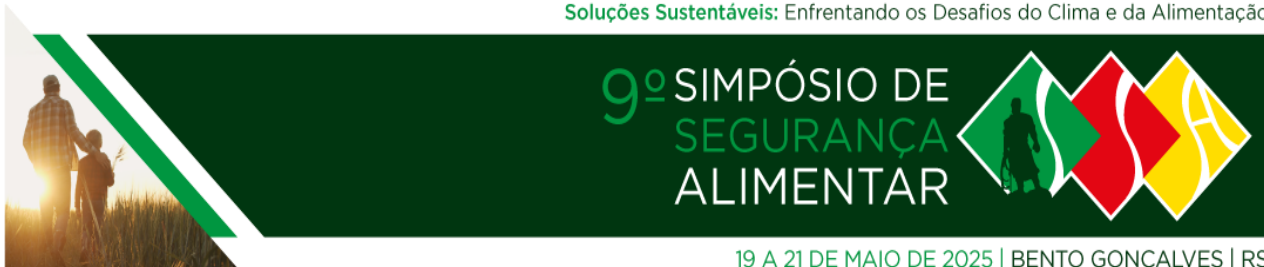
4. CONCLUSÕES

A técnica de *casting*, combinada à incorporação de carvacrol nas formas livre e nanoencapsulada, resultou em filmes com boas propriedades físico-químicas e estabilidade térmica, destacando o amido de mandioca como uma matriz promissora para embalagens biodegradáveis. A nanoencapsulação mostrou-se eficaz na proteção do carvacrol, ampliando sua estabilidade e funcionalidade, evidenciando o potencial desses materiais para aplicações sustentáveis em embalagens alimentícias.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSIS, R.Q., PAGNO, C.H., COSTA, T.M.H., FLÔRES, S.H., RIOS, A.O. Synthesis of biodegradable films based on cassava starch containing free and nanoencapsulated β -carotene. **Packaging Technology and Science**, v. 31, p. 157–166, 2018.

BENINCÁ, T., SCHMIDT, L., THOMÉ, L. C., AUGUSTI, P. R., MALHEIROS, P. S. Carvacrol as a food additive: Toxicological aspects and the role of nanotechnology in enhancing its antimicrobial and antioxidant properties. **Food Research International**, v. 197, n. 115256, 2024.



19 A 21 DE MAIO DE 2025 | BENTO GONÇALVES | RS

BERTUOLA, M., FAGALI, N., MELE, M. F. L. Detection of carvacrol in essential oils by electrochemical polymerization. **Heliyon**, v. 6, n. e03714, 2020.

CACCIATOTE, F. A., MADERS, C., ALEXANDRE, B., PINILLA, C. M. B., BRANDELLI, A., MALHEIROS, P. S. Carvacrol encapsulation into nanoparticles produced from chia and flaxseed mucilage: Characterization, stability and antimicrobial activity against Salmonella and Listeria monocytogenes. **Food Microbiology**, v. 108, n. 104116, 2022.

CUI, C., JI, N., WANG, Y., XIONG, L., SUN, Q. Bioactive and intelligent starch-based films: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 116, p. 854-869, 2021.

KRÜMMEL, A., PAGNO, C. H., MALHEIROS, P. S. Active Films of Cassava Starch Incorporated with Carvacrol Nanocapsules. **Foods**, 2024, v. 13, n. 1141.

LAROQUE, D. A., ARAGÃO, G. M. F., ARAÚJO, P. H. H., CARCIOFI, B. A. M. Active cellulose acetate-carvacrol films: Antibacterial, physical and thermal properties. **Packaging Technology and Science**, v. 34, p. 463–474, 2021.

MONROY, Y., RIVERO, S., GARCÍA, M. A. Microstructural and techno-functional properties of cassava starch modified by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 42, p. 795–804, 2018.

NASIR, M., ABDULMALEK, E., ZAINUDDIN, N. Preparation and Optimization of Water-Soluble Cationic Sago Starch with a High Degree of Substitution Using Response Surface Methodology. **Polymers**, v. 12, n. 2614, 2020.

NJOBUNWU, D. O., OBOHO, E. O., GUMUS, R. H. Determination of contact angle from contact area of liquid droplet spreading on solid substrate. **Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies**, v. 10, p. 29-38, 2007.

PAGNO, C. H., FARIAS, Y. B., COSTA, T. M. H., RIOS, A. O., FLÔRES, S. H. Synthesis of biodegradable films with antioxidant properties based on cassava starch containing bixin nanocapsules. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, p. 3197–3205, 2016.

TAPPIBAN, P., SMITH, D. R., TRIWITAYAKORN, K., BAO, J. RECENT understanding of starch biosynthesis in cassava for quality improvement: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 83, p. 167- 180, 2018.