

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HELEN COSTA SILVA RODRIGUES

FILME BIODEGRADÁVEL FUNCIONAL DE FARINHA DE ARROZ COM POLPA DE
GUABIROBA



CURITIBA

2019

HELEN COSTA SILVA RODRIGUES

FILME BIODEGRADÁVEL FUNCIONAL DE FARINHA DE ARROZ COM POLPA DE
GUABIROBA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL) do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Regina Maria Matos Jorge
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

R696f

Rodrigues, Helen Costa Silva

Filme biodegradável funcional de farinha de arroz com polpa de guabiroba
[recurso eletrônico] /Helen Costa Silva Rodrigues. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2019.

Orientadora: Regina Maria Matos Jorge. Coorientador: Luiz Mário de Matos
Jorge.

1. Embalagens - Indústria. 2. Biopolímeros. 3. Farinha de arroz. 4.
Guabiroba. 5. Propriedades mecânicas. I. Universidade Federal do Paraná. II.
Jorge, Regina Maria Matos. III. Jorge, Luiz Mário de Matos. IV. Título.

CDD: 338.476888

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS - 40001016019P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **HELEN COSTA SILVA RODRIGUES** intitulada: **FILME BIODEGRADÁVEL FUNCIONAL DE FARINHA DE ARROZ COM POLPA DE GUABIROBA**, sob orientação da Profa. Dra. REGINA MARIA MATOS JORGE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Novembro de 2019.


REGINA MARIA MATOS JORGE

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


CRISTIANE VIEIRA HELM

Avaliador Externo (EMBRAPA FLORESTAS)


TIRZHÁ LINS PORTO DANTAS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho à minha mãe, Fátima, ao meu esposo, Gabriel, e a minha família. Sem o amor e apoio deles não teria conseguido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelas oportunidades, capacitação, amor e misericórdias a mim concedidas durante toda minha vida.

Agradeço à minha amada mãe, Fátima Dias, por ser meu maior exemplo de fé e perseverança. Agradeço ainda pelas orações, paciência, conselhos e apoio. Sem ela jamais alcançaria meus objetivos.

Ao meu esposo, Gabriel Henrique, pelo companheirismo, apoio e carinho. Agradeço por me encorajar e acreditar em mim mesmo quando eu não acreditava.

Ao meu avô Francisco, meus irmãos Helde e Hesly, minha cunhada Samara e demais familiares pelas palavras revigorantes que me fortaleceram.

À Andresa Sousa pela amizade e por me incentivar, acompanhar e aconselhar ao longo desta trajetória.

À minha orientadora Dr.^a Regina Maria Matos Jorge e ao meu co-orientador Dr. Luiz Mário de Matos Jorge pela instrução, oportunidade e confiança a mim concedida para o desenvolvimento deste projeto.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL) pela oportunidade e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

À Embrapa Florestas pelo fornecimento da polpa de guabiroba e pela parceria fundamental para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Dr.^a Cristiane Vieira Helm e Dr.^a Tirzhá Lins Porto Dantas pelas valiosas contribuições, sugestões e enriquecimento à pesquisa.

Ao Laboratório de Catálise e Processos Químicos (LCPQ), Laboratório de Emulsões (EMULTEC), Centro de Microscopia Eletrônica de Varredura (CMEV) e Central Analítica do PPGEAL/UFPR. Em especial os técnicos Wanderlei do Amaral e Andreia Biagioni pela disponibilidade em ajudar.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (LEPSP) e às amigas e companheiras de jornada Ana Paula Biz, Luíza Domingues e Rúbia Ramos por compartilharem comigo as alegrias e os desânimos deste caminho.

A todos que não foram citados, mas que de alguma forma me ajudaram e apoiaram, meus sinceros agradecimentos.

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

RESUMO

Diversos materiais são utilizados para a produção de embalagens na indústria alimentícia como papéis, metais, vidros e plásticos. Para o último são utilizadas grandes quantidades a fim de suprir as necessidades do setor. Entretanto, os plásticos não provem de fontes renováveis gerando um aumentando do acúmulo de resíduos no ambiente. Devido às preocupações ambientais o interesse por embalagens derivadas de fontes renováveis e biodegradáveis é crescente. Neste sentido, este estudo tem como objetivo produzir filmes biodegradáveis, ativos e comestíveis à base de farinha de arroz e investigar a influência da polpa de guabiroba (PG) nessa matriz. Foram produzidos filmes com diferentes concentrações de PG (0-20%) por meio da técnica de *casting* e realizadas análises físicas, ópticas, mecânicas, estruturais, antioxidante, de barreira, térmicas e de biodegradabilidade. A adição de PG alterou as propriedades analisadas quando comparadas ao filme controle (sem adição de PG). A polpa de guabiroba atuou com um aditivo de reforço mecânico, as concentrações de 10 e 20% melhoraram em 48% a resistência à tração em relação ao filme sem adição de PG. As mesmas concentrações reduziram em 78% a permeação do vapor de água que passou de $0,73 \text{ g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ para $0,16 \text{ g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$. A quantidade de compostos fenólicos encontrada nos filmes funcionais foi significativa com valor de até $84,37 \text{ mg AG g}^{-1}$ e sua importância foi refletida na capacidade antioxidante que foi considerada de moderada a forte com inibição de até 27,53% do radical ABTS, validando o potencial ativo dos filmes adicionados de PG. Os resultados obtidos neste estudo revelam a viabilidade da utilização da polpa de guabiroba como aditivo de reforço e antioxidante para a preparação de filmes biodegradáveis e comestíveis de farinha de arroz, que podem ser utilizados com cobertura de alimentos ou embalagem para diversos fins.

Palavras-chave: Embalagem comestível. Filme antioxidante. Biopolímero. Permeabilidade ao vapor de água. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Several materials are used for the production of packaging in the food industry, such as paper, metals, glass and plastics. For the latter, large quantities are used to meet the needs of the sector. However, plastics do not come from renewable sources generating an increase of waste accumulation in the environment. Due to environmental concerns, the interest in packaging derived from renewable and biodegradable sources is growing. In this sense, this study aims to produce biodegradable, active and edible films based on rice flour and investigate the influence of guabiroba pulp (GP) on this matrix. Films with different concentrations of GP (0-20%) were produced by casting technique and physical, optical, mechanical, structural, antioxidant, barrier, thermal and biodegradability analyses were performed. The addition of GP altered the properties analyzed when compared to the control film (without the addition of GP). Guabiroba pulp acted as a mechanical reinforcing additive, with concentrations of 10 and 20% improving the tensile strength of the film without the addition of GP by 48%. The same concentrations reduced the water vapor permeation by 78% from $0.73 \text{ g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ to $0.16 \text{ g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$. The number of phenolic compounds found in the functional films was signed up to $84.37 \text{ mg AG g}^{-1}$, and their importance was reflected in the moderate to strong antioxidant capacity with inhibition of up to 27.53% of ABTS radical, validating the active potential of added GP films. The results obtained in this study reveal the feasibility of using guabiroba pulp as a reinforcing additive and antioxidant for the preparation of biodegradable and edible rice flour films, which can be used with food cover or packaging for various purposes.

Keywords: Edible packaging. Antioxidant film. Biopolymer. Water vapor permeability. Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA DE (A) AMIOLOSE E (B) AMILOPECTINA.....	21
FIGURA 2 – FRUTO GUABIROBA	24
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PRODUÇÃO DE FILMES E REVESTIMENTOS	26
FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DE ELABORAÇÃO DOS FILMES.....	37
FIGURA 5 – MICROGRAFIA DA FARINHA DE ARROZ.....	47
FIGURA 6 – MICROGRAFIAS DOS FILMES PRODUZIDO COM CONCENTRAÇÕES DE FARINHA DE ARROZ DE (A) 5% E (B) 6%..	49
FIGURA 7 – APARÊNCIA VISUAL DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA	50
FIGURA 8 – OPACIDADE DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA	53
FIGURA 9 – (A) RESISTENCIA A TRAÇÃO E (B) ELONGAÇÃO DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	54
FIGURA 10 – MICROGRAFIAS DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS (ST; 250x) E SUPERFÍCIES (S; 200x) DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	58
FIGURA 11 – ESPECTROS DE FTIR DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	59
FIGURA 12 – COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	61
FIGURA 13 – PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA) DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	66
FIGURA 14 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	68
FIGURA 15 – CURVAS DE (A) TGA E (B) DTG DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	70
FIGURA 16 – DEGRADAÇÃO AO LONGO DO TEMPO DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FARINHA DE ARROZ	20
TABELA 2 – TEORES DE PROTEÍNAS DO ARROZ	21
TABELA 3 – PLASTIFICANTES NATURAIS USADOS EM FILMES COMESTÍVEIS	23
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL DA POLPA DE GUABIROBA CITADA POR DIVERSOS AUTORES	25
TABELA 5 – FILMES BIODEGRADÁVEIS COM FARINHA DE ARROZ	31
TABELA 6 – FILMES COMESTÍVEIS QUE UTILIZAM POLPAS COM ADITIVO ANTIOXIDANTE	32
TABELA 7 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS E CONCENTRAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS PARA ELABORAÇÃO DOS FILMES	36
TABELA 8 – ATIVIDADE DE ÁGUA DE SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS A 25°C	44
TABELA 9 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA FARINHA DE ARROZ E POLPA DE GUABIROBA	46
TABELA 10 – FORMULAÇÕES DOS FILMES DE FARINHA DE ARROZ COM VARIAÇÃO DO TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	50
TABELA 11 – ESPESSURA DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	51
TABELA 12 – PARÂMETROS E DIFERENÇAS TOTAIS DE COR DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA	52
TABELA 13 – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA	62
TABELA 14 – SOLUBILIDADE DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	63
TABELA 15 – UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA	65
TABELA 16 – PARÂMETROS DO MODELO DE GAB DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.....	68

TABELA 17 – EVENTOS TÉRMICOS REFERENTES À ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA	71
--	----

LISTA DE SIGLAS

Aa	–	Atividade de Água
ABTS	–	2,2'-azino-bis
ASTM	–	American Standard for Testing and Methods
ATR	–	Acessório de Refletância Total Atenuada
DPPH	–	2,2-difenil-1-picrilhidrazilo
DTG	–	Termogravimétrica Derivada
ELO	–	Elongação
FTIR	–	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
GAB	–	Modelo de Guggenheim, Anderson e de Boer
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
PG	–	Polpa de Guabiroba
PVA	–	Permeabilidade ao Vapor de Água
RT	–	Resistencia a Tração
SOL	–	Solubilidade
TGA	–	Análise Termogravimétrica
U.R.	–	Umidade Relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo geral	16
1.1.2	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	FILMES BIODEGRADÁVEIS	17
2.2	MATÉRIAS-PRIMAS PARA ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	18
2.2.1	Farinha de Arroz	19
2.2.2	Plastificante	22
2.2.3	Polpa de guabiroba	23
2.3	PROCESSOS DE PRODUÇÃO	25
2.3.1	<i>Casting</i>	27
2.4	PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	27
2.4.1	Espessura	28
2.4.2	Propriedades ópticas	28
2.4.3	Propriedades mecânicas	29
2.4.4	Propriedades antioxidantes	29
2.4.5	Solubilidade em água	30
2.4.6	Propriedades de barreira	30
2.5	ESTADO DA ARTE	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	MATERIAIS	34
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE ARROZ E POLPA DE GUABIROBA	34
3.3	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS	35
3.4	ELABORAÇÃO DOS FILMES	36
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	37
3.5.1	Espessura	37
3.5.2	Propriedades ópticas	38
3.5.3	Propriedades mecânicas	38
3.5.4	Propriedades estruturais	39
3.5.5	Fenólicos Totais e Radicais antioxidantes	40
3.5.6	Solubilidade	42

3.5.7	Umidade e atividade de água	42
3.5.8	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	43
3.5.9	Isotermas de sorção de umidade.....	43
3.5.10	Análise termogravimétrica (TGA).....	44
3.5.11	Biodegradabilidade dos filmes	45
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE ARROZ E POLPA DE GUABIROBA	46
4.2	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS	48
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	50
4.3.1	Espessura.....	50
4.3.2	Propriedades ópticas	51
4.3.3	Propriedades mecânicas	54
4.3.4	Propriedades estruturais.....	56
4.3.5	Compostos fenólicos totais e Radicais antioxidantes	61
4.3.6	Solubilidade	63
4.3.7	Umidade e Atividade de água.....	64
4.3.8	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	65
4.3.9	Isotermas de sorção de água	67
4.3.10	Análise termogravimétrica (TGA).....	69
4.3.11	Biodegradabilidade	71
5	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

A embalagem possui relevância significativa sobre o custo e a produtividade dentro da indústria de alimentos e bebidas, e tornou-se necessária para a sociedade no processo de fornecimento e distribuição de produtos. Dentre os mais diversos materiais, o plástico é responsável por uma grande parcela das embalagens do setor de alimentos. Todavia, não provem de fontes renováveis, levam mais de um século para se decomporem, são de difícil reciclagem e costumam ser descartados diretamente no meio ambiente gerando um acúmulo de resíduos.

A poluição ambiental causada pela deposição de materiais de embalagem não renováveis no meio ambiente demanda alternativas para seu controle e eliminação. Com isso, pesquisas sobre novas fontes de matérias-primas renováveis têm se tornado crescentes. Resultando no interesse em desenvolver embalagens com características biodegradáveis, que possam ser devolvidas ao meio ambiente sem causar danos e que adicionalmente possam melhorar a qualidade e durabilidade dos produtos alimentícios, aumentando a segurança e vida útil dos alimentos.

A embalagem de alimentos biodegradável tem o apelo de ampliar as opções de gerenciamento de resíduos, diminuindo a demanda por materiais de difícil reciclagem. Podem ser obtidas de polissacarídeos, proteínas e lipídeos. Além disto, dependendo dos aditivos utilizados estas embalagens podem ser comestíveis e apresentar um princípio ativo, interagindo positivamente com o alimento com o objetivo de aumentar sua vida de prateleira.

Um material alternativo para a produção de filmes comestíveis é a farinha de arroz, que é uma mistura complexa e natural de polissacarídeos, proteínas e lipídeos. Seu uso é bastante promissor; devido sua abundância, biodegradabilidade e baixo custo. Os filmes produzidos com esse material têm mostrado resultados positivos em relação a produção e caracterização de filmes à base de farinha de arroz. Todavia, os filmes têm apresentado limitações relacionadas às propriedades de barreira e mecânicas.

Diferentes componentes têm sido adicionados aos filmes com o intuito de melhorar as propriedades dos polímeros biodegradáveis. Ainda dentro das opções naturais e comestíveis, as polpas de frutas são uma boa opção por conterem quantidades significativas de fibras, especialmente pectina, amido e derivados de celulose. Desta forma, podem contribuir como aditivo para reforço, melhorando a

barreira à água dos filmes. Além do mais, algumas frutas possuem compostos antioxidantes decorrente de pigmentos e outros compostos nutritivos.

Vale salientar que o Brasil é um grande produtor mundial de frutas; rico em variedades, sendo que muitas ainda são pouco estudadas. Dentro das frutas nativas, a guabiroba destaca-se por ser considerada funcional em razão às propriedades nutricionais derivadas de sua composição, tais como: alto teor de carboidratos, fibras e proteínas. O fruto possui ainda uma quantidade significativa de vitamina C, carotenoides e compostos fenólicos totais, tornando-o um valioso aditivo antioxidante.

Diante disto, este trabalho visou desenvolver e estudar o comportamento de embalagens biodegradáveis, ativas e comestíveis produzidas a partir de fontes renováveis, incorporada de fruto nativo do Brasil, e com isso diminuir o impacto ambiental provocado pelas embalagens convencionais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar filme biodegradável com propriedades antioxidantes produzido com farinha de arroz, glicerol e polpa de guabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*).

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Otimizar o processo de obtenção de filme biodegradável ativo pela técnica de *casting* utilizando farinha de arroz como matriz principal, glicerol como plastificante e polpa de guabiroba como componente antioxidante;
- b) Avaliar o efeito da adição de polpa de guabiroba nas propriedades físicas, ópticas, mecânicas, morfológicas, de barreira, térmicas e de biodegradabilidade;
- c) Avaliar a capacidade antioxidante dos filmes produzidos;
- d) Avaliar a viabilidade de uso dos filmes antioxidantes como embalagem comestível para alimentos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

As embalagens acompanham a humanidade desde o dia em que se notou a necessidade de transportar e proteger mercadorias (CAVALCANTI; CHAGAS, 2006). Robertson (1946) definiu embalagem como uma estrutura que auxilia no transporte, distribuição, armazenamento, varejo e uso final de produtos, garantindo a entrega segura ao consumidor final.

Com o desenvolvimento da sociedade e dos diversos bens de consumo as funcionalidades da embalagem também evoluíram. As qualidades antigas, citadas anteriormente, continuam indispensáveis, no entanto são complementadas por outras igualmente importantes. Por exemplo, auxiliar no marketing, informar o consumidor (identificação do produto, modo de preparo, ingredientes, informações nutricionais), facilitar o uso, o manuseio e o consumo (ABRE, 2016).

As indústrias de alimentos e bebidas utilizam diversos materiais para a fabricação de suas embalagens, tais como: metais, vidros, papéis e plásticos. Para o último, o setor produz cerca de 573 mil toneladas por ano (ABIPLAST, 2018). Este plástico após a utilização retorna ao meio ambiente em forma de macro e micro plástico causando desastres ambientais, afetando principalmente a vida marinha (XANTHOS; WALKER, 2017).

Diante disto, tem se aumentado as preocupações ambientais, sendo pesquisado novos materiais, tais como os polímeros biodegradáveis, que podem ser obtidos de fontes renováveis ou subprodutos industriais. Buscando-se, desta forma, diminuir o uso de materiais à base de petróleo e o acúmulo de resíduos, respectivamente (CERQUEIRA, 2018; COLLARO; COLLARO, 2014; DOMÍNGUEZ et al., 2018; HASSAN et al., 2018).

Polímero biodegradável é aquele cuja degradação é consequência principalmente da ação de microrganismos, como bactérias, fungos e algas, gerando dióxido de carbono, água e biomassa (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Desta forma, materiais derivados de fontes biodegradáveis e renováveis são de baixo impacto ambiental e considerados com baixo risco de toxicidade. Em alguns casos podendo ser até comestíveis. Além do mais, os filmes biodegradáveis podem ser agregados de aditivos alimentares, tais como agentes antioxidantes e, desta

forma, interajam com o alimento revestido de maneira desejável, tornando-se assim um revestimento ativo (DEHGHANI; HOSSEINI; REGENSTEIN, 2018; MOUSTAFA et al., 2019). Suas propriedades ativas podem estar relacionadas com a liberação lenta destes compostos que reduzem a degradação do alimento por absorção ou eliminação de compostos indesejáveis, por exemplo, radicais livres (MAJID et al., 2018).

A embalagem ativa surgiu com a finalidade de atender a necessidade do consumidor por materiais naturais, recicláveis e biodegradáveis (LOPEZ-RUBIO et al., 2004). Podendo ser utilizada para substituir técnicas convencionais de processamento de alimentos, como tratamentos térmicos, salga, acidificação e desidratação (LOPEZ-DE-DICASTILLO et al., 2011). Para cumprir essas vantagens, o filme biodegradável deve ser adicionado de compostos ativos a fim de melhorar suas propriedades e atender às necessidades do mercado.

2.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes biodegradáveis podem ser comestíveis desde que sejam livres de toxicidade e não representem risco ao consumidor. Para este fim, as matérias-primas empregadas para elaboração destas embalagens devem ser consideradas comestíveis e seguras ao consumo, além de possuírem a capacidade de formar um revestimento ou filme contínuo (CERQUEIRA, 2018).

Filmes biodegradáveis são geralmente compostos de um ou mais constituintes básicos, um meio de solubilização e um plastificante. Estes são precisamente combinados obtendo-se um revestimento desejável para embalar alimentos (SUCHETA et al., 2019). O constituinte básico é o agente formador de filme (macromolécula) que pode ser dividido em três classes principais com base em sua origem e produção: 1) polímeros extraídos diretamente de fontes naturais como polissacarídeos (amido, pectina, gomas), lipídios (óleos, gorduras, ceras, óleos essenciais) e proteínas (caseína, soro de leite, carne, trigo, soja); 2) polímeros obtidos por síntese química usando monômeros renováveis de base biológica (ácido polilático) e 3) polímeros produzidos por microrganismos (EMBUSCADO; HUBER, 2009; MURRIETA-MARTÍNEZ et al., 2018).

Na maioria dos casos, filmes somente à base de polissacarídeos e proteínas apresentam uma estrutura frágil e rígida devido às extensas interações entre as

moléculas do polímero. Logo, apenas a macromolécula não é suficiente para a formação das películas necessitando de um plastificante. Este interfere nas interações moleculares levando a uma maior flexibilidade do filme (CERQUEIRA, 2018).

O uso de plastificantes naturais tem aumentado porque possuem baixa toxicidade e baixa migração para o alimento. Alguns plastificantes comumente usados são os polióis (glicerol, sorbitol e polietileno glicol), açúcares (glicose e sacarose) e lipídios (triglicérides de óleos vegetais ou ésteres de ácidos graxos) (CAZÓN et al., 2017; ESPITIA et al., 2014a; VIEIRA et al., 2011).

Outros materiais podem ser adicionados aos filmes biodegradáveis a fim de melhorar suas propriedades de barreira e mecânicas. Também podem ser adicionados aditivos com o intuito de agregar funcionalidade ao filme, por exemplo, agentes antioxidantes, agentes antimicrobianos, vitaminas, aromatizantes e pigmentos (DEHGHANI; HOSSEINI; REGENSTEIN, 2018; LOREVICE; MOURA; MATTOSO, 2014).

Vale ressaltar que materiais biodegradáveis não são necessariamente comestíveis. Filmes comestíveis devem ter apenas componentes de grau alimentício em suas composições, incluindo não apenas a matriz formadora de filme e o solvente, mas também plastificantes e quaisquer outros aditivos (OTONI et al., 2017).

2.2.1 Farinha de Arroz

Filmes baseados em diversas fontes botânicas têm sido estudados por vários autores. Polissacarídeos, proteínas, lipídios e suas misturas, são considerados fontes promissoras para o desenvolvimento de embalagens devido à sua biodegradabilidade e abundância (KARGARZADEH; JOHAR; AHMAD, 2017; MARTUCCI; RUSECKAITE, 2010; ROY; RHIM, 2019; TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016; THAKUR et al., 2018).

Uma alternativa de matéria-prima para obtenção de filmes comestíveis é o uso de farinhas, que são misturas naturais complexas de polissacarídeos, proteínas, lipídeos e fibras obtidas diretamente de fontes agrícolas. Assim, tem-se um máximo aproveitamento do seu sistema original podendo ampliar suas aplicações no mercado (ANDRADE; FERREIRA; GONÇALVES, 2016; FAI et al., 2016).

O uso de diferentes farinhas tem sido investigado como material adequado para a elaboração de filmes comestíveis. Alguns autores relataram a potencial

aplicação destes insumos obtidos integralmente de vegetais ou de seus resíduos, como chia, babaçu, trigo, arroz, entre outros para produção de filmes (BENINCASA et al., 2017; BRITO et al., 2019; DIAS et al., 2010; DICK et al., 2016; MANIGLIA et al., 2017). Os filmes apresentam excelentes características devido às interações moleculares naturais e intrínsecas que ocorrem entre seus componentes: polissacarídeos, proteínas, lipídios e fibras.

A farinha de arroz é uma matéria-prima biodegradável, facilmente acessível, não tóxica, comestível e não contém glúten, e devido às suas propriedades de formação de gel é considerada como boa matriz para a produção de filmes comestíveis (AMAGLIANI et al., 2016).

A farinha de arroz é um material amiláceo derivado do arroz (*Oryza sativa* L.), que é o principal alimento produzido em larga escala no mundo e a principal fonte de energia para metade da população (FAO, 2018). Basicamente é constituída de amido, proteínas e baixa quantidade de lipídeos. O amido é o principal componente químico, compreendendo cerca de 90% de sua massa como observado na TABELA 1.

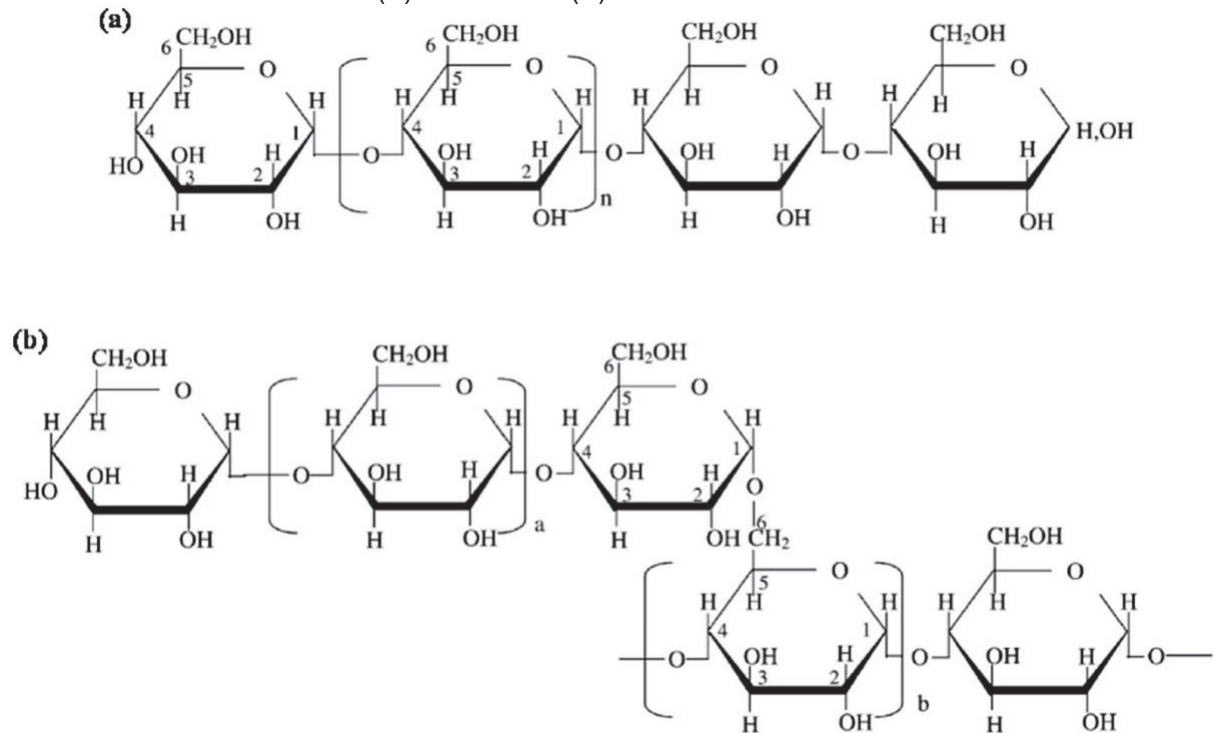
TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FARINHA DE ARROZ.

Componente	Teor (g / 100g)
Amido	88,5
Proteína	4,23
Lipídeo	0,31

FONTE: Adaptada de WU et al., 2019b.

O amido é o carboidrato de armazenamento mais comum nas plantas e um dos produtos mais importantes para o homem. Consiste em uma mistura polimérica de dois tipos de α -glucanos, isto é, amilose e amilopectina (FIGURA 1). A amilose é considerada um polímero essencialmente linear de moléculas de glicose, embora algumas evidências experimentais confirmem que algumas pequenas ramificações ocorrem nas cadeias de amilose (AMAGLIANI et al., 2016). A capacidade do amido em produzir filmes está baseada principalmente nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis. Devido a sua linearidade as moléculas de amilose em solução tendem a se orientar paralelamente, formando 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 (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

FIGURA 1 – ESTRUTURA DE (A) AMILOSE E (B) AMILOPECTINA.



FONTE: AMAGLIANI et al. (2016).

As proteínas do arroz têm uma classificação baseada em sua solubilidade, tendo quatro principais frações: albumina (solúvel em água), globulina (solúvel em solução salina), glutelina (solúvel em ácido ou álcali) e prolamina (solúvel em álcool) (AMAGLIANI et al., 2017). Os valores médios para cada fração proteica do arroz estão apresentados na TABELA 2.

TABELA 2 – TEORES DE PROTEÍNAS DO ARROZ.

Fração Proteica	Teor (%)
Albumina	4 – 6
Globulina	6 – 13
Glutelina	79 – 83
Prolamina	2 – 7

FONTE: Adaptada de AMAGLIANI et al. (2017).

NOTA: Fração proteica de farinha obtida de arroz branqueado.

Os filmes produzidos com proteínas isoladas de arroz foram considerados resistentes e pouco solúveis em água. Os fatores que afetaram significativamente estas propriedades foram o pH do meio de solubilização e as interações entre proteínas e o plastificante (ADEBIYI et al., 2008).

Alguns autores têm utilizado a farinha de arroz para enriquecer matrizes poliméricas de filmes (SOO; SARBON, 2018; SUCHETA et al., 2019).

Em suma, a farinha de arroz melhora as propriedades mecânicas e de barreira quando incorporada a outras matrizes. Quando comparado com filmes produzidos apenas com o amido do arroz os filmes de farinha possuem propriedades mecânicas semelhantes, entretanto a permeabilidade ao vapor de água é reduzida (DIAS et al., 2010; VARGAS et al., 2017). No entanto, a produção de polímeros biodegradáveis baseados em farinha de arroz ainda é baixa comparada à produção de polímeros de outras fontes botânicas, necessitando de mais estudos sobre a interação desta matriz com outros aditivos para o aprimoramento de suas propriedades.

2.2.2 Plastificante

Os plastificantes são compostos químicos de baixa massa molecular que podem ser adicionados aos filmes com a finalidade de evitar que estes se tornem quebradiços (EMBUSCADO; HUBER, 2009). Plastificantes são geralmente necessários para filmes comestíveis baseados em proteínas ou polissacarídeos devido a rigidez do arranjo molecular resultante do tamanho destas moléculas (CAZÓN et al., 2017; TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016). A incorporação do plastificante afeta a continuidade da matriz polimérica, uma vez que podem interferir nas ligações de hidrogênio dos biocompósitos, levando a mudanças físicas que resultam no aumento da mobilidade da cadeia e conseqüente aumento de flexibilidade, elasticidade e resistência à fraturas (HASSAN et al., 2018; SIRVIÖ et al., 2018; SUDERMAN; ISA; SARBON, 2018).

A eficácia de um plastificante depende de três fatores: tamanho, forma e compatibilidade com a matriz (EMBUSCADO; HUBER, 2009). Além disto, a concentração interfere na eficiência do plastificante. Quantidades muito pequenas podem não causar efeito plastificante e quantidades muito altas podem ter o efeito contrário (antiplastificante) aumentando o grau de interações e elevando a rigidez da matriz (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Os plastificantes possuem implicações sobre todas as propriedades dos filmes. As propriedades de barreiras, como a permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade aos gases de filmes apresentam a tendência de aumentar com a adição de plastificantes hidrofílicos, como é o caso dos polióis (GAUDIN et al., 2000; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Alguns plastificantes naturais usados na elaboração de filmes comestíveis estão apresentados na TABELA 3.

TABELA 3 – PLASTIFICANTES NATURAIS USADOS EM FILMES COMESTÍVEIS.

Matriz	Plastificante	Referência
Amido com alto teor de amilose	Glicerol e xilitol	Muscat et al. (2012)
Amido de mandioca e polpa de acerola	Glicerol	Farias; Fakhouri; Ascheri (2012)
Amido de abobora, lentilha e quinoa	Glicerol	Pajağ; Przetaczek-Rożnowska; Juszcak et al. (2019)
Amido modificado de milho e suco de uva	Glicerol	Yıldırım-Yalçın; Şeker; Sadikoğlu (2019)
Amido de milho e gelatina	Glicerol e sorbitol	Fakhouri et al. (2015)
Polissacarídeos extraídos do caju	Sorbitol	Carneiro-da-Cunha et al. (2009)
Pectina, farinhas de milho, beterraba, casca de laranja, granola e arroz	Glicerol	Sucheta et al. (2019)
Pectina, purê de mamão e cinamaldeído	Açúcares	Otoni et al. (2014)
Metilcelulose e extrato de casca de maçã verde	Água e açúcares	Matta; Tavera-Quiroz; Bertola (2019)
Purê de mamão, gelatina e proteína desengordurada de soja	Glicerol	Tulamandi et al. (2016)
Purê de alginato e acerola	Xarope de milho	Azeredo et al. (2012)
Alginato e quitosana	Glicerol	Salama; Aziz; Sabaa (2018)
Glúten de trigo	Glicerol e ácidos graxos monosaturados	Pommet et al. (2003)
Suspensão proteica de carne de frango desossadas mecanicamente	Glicerol	Saricaoglu et al. (2018)
Gelatina de peixe e extrato de casca de laranja	Glicerol	Jridi et al. (2019)
Gelatina de pele de frango e farinha de arroz	Glicerol	Soo; Sarbon (2018)
Gelatina de pele de peixes	Glicerol, sorbitol, etilenoglicol e polietilenoglicol	Jongjareonrak et al. (2006)
Farinha de casca de pomelo	Glicerol	Wu et al. (2019a)
Farinha de chia	Glicerol	Dick et al. (2016)
Farinha de casca de banana e amido de milho	Glicerol	Arquelau et al. (2019)
Farinha de berinjela e amido de milho	Glicerol	Nouraddini; Esmaili; Mohtarami (2018)

FONTE: O autor (2019).

2.2.3 Polpa de guabiroba

Filmes comestíveis que contêm frutas e vegetais em sua formulação podem possuir compostos funcionais destinados a fornecer ao produto embalado ou ao próprio material de embalagem características melhoradas (sensoriais, nutricionais, antioxidantes, entre outras), desempenhando assim um papel ativo ao interagir positivamente com os alimentos (DANTAS et al., 2015; OTONI et al., 2017).

Neste contexto, os estudos sobre a incorporação de frutas e vegetais em filmes comestíveis compostos e ativos têm crescido devido a estes serem um meio alternativo de ingestão de nutrientes, incluindo pigmentos e polifenóis com capacidade antioxidante (DENG; ZHAO, 2011; FAI et al., 2016; MALHERBI et al., 2019; MATTA; TAVERA-QUIROZ; BERTOLA, 2019; MELO; AOUADA; MOURA, 2017; LOREVICE; MOURA; MATTOSO, 2014).

A guabirobeira (*Campomanesia xanthocarpa*) também conhecida como guabiroveira, gabirobeira, gabiroba, guabiroba, guabirova, guabirobeira-do-mato ou guariba pertence à família Myrtaceae, assim como o araçá e a goiaba (EMBRAPA, 2015). Os frutos possuem polpa adocicada e carnosa e contém muitas sementes (FIGURA 2).

FIGURA 2 – FRUTO GUABIROBA.



Fonte: GIACON (2017).

A guabiroba é um fruto nativo brasileiro com baixa aplicação comercial. O fruto possui cerca de 60% de polpa que é considerada como alimento funcional em razão às propriedades nutricionais derivadas de sua composição apresentada na TABELA 4 (BARBIERI, 2018; EMBRAPA, 2017; SANTOS et al., 2012).

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL DA POLPA DE GUABIROBA CITADA POR DIVERSOS AUTORES.

	Santos et al., (2012)	Vallilo et al., (2008)	Alves et al. (2013)	Mendes et al. (2018)	EMBRAPA (2015)
Umidade (%)	79,14	81,4	80,87	84,36	
Carboidratos (%)	7,88	8,9	10,00	-	7,75
Fibras (%)	9,88	6,3	7,10	-	6,51
Proteínas (%)	1,10	1,1	1,06	-	1,30
Lipídeos (%)	1,31	1,9	0,55	-	0,62
Cinzas (%)	0,68	0,5	0,43	0,52	
Vitamina C (mg/100g)	313,21	17,8	-	89,52	826,26
Fenólicos totais	131,90	-	1222,59	1,32	19,59
β-caroteno (µg/g)	123,47	-	-	0,92	5,4

FONTE: O autor (2019).

NOTA: Fenólicos totais expressos em expresso em equivalente de ácido gálico (mg/100g).

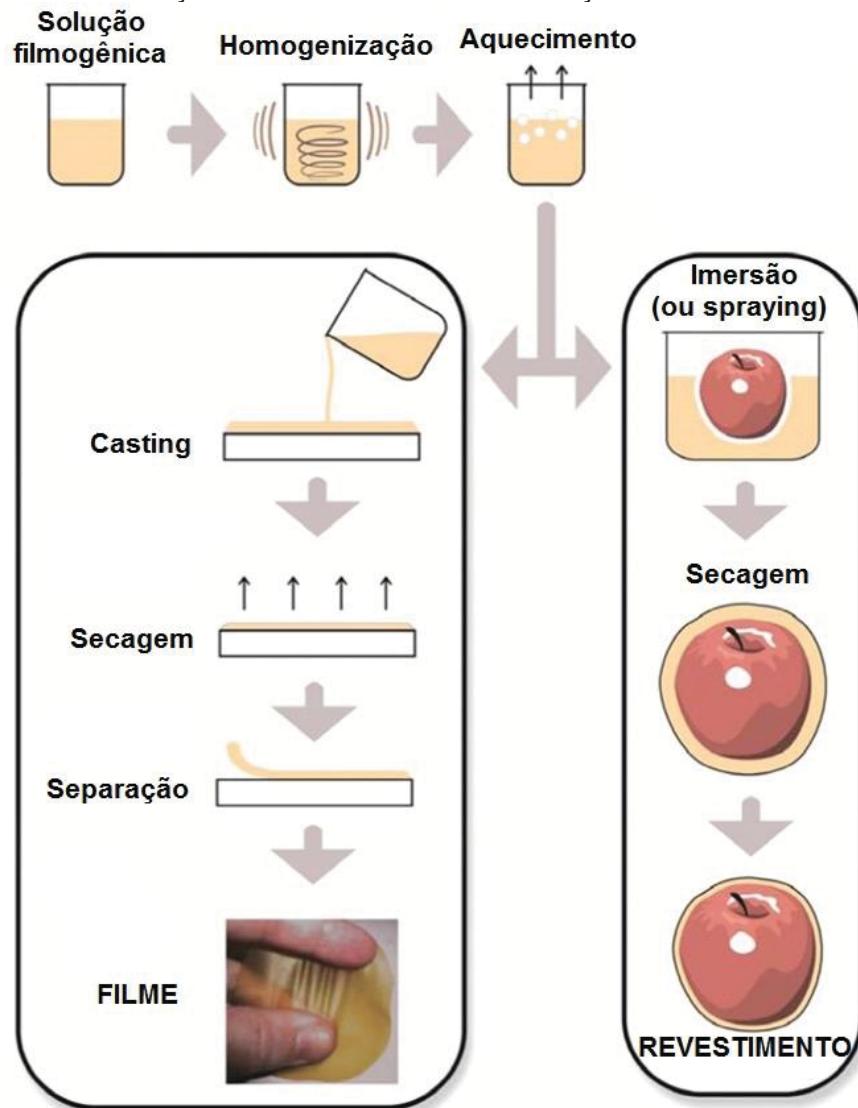
A polpa dos frutos de *C. xanthocarpa* se mostra promissora pelo seus consideráveis teores de compostos fenólicos, carotenos e vitamina C. Também mostrou alto potencial antioxidante verificado por vários autores (ALVES et al., 2013; CAPELETTO et al., 2016; PEREIRA et al. 2012; PEREIRA et al. 2018). Assim, o fruto apresenta grande potencial para exploração econômica pela indústria alimentícia como um aditivo antioxidante, conservante de valor agregado e corante natural (PEREIRA et al. 2015).

2.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO

Filmes e revestimentos comestíveis são sintetizados a partir de substâncias com propriedades formadoras de filmes (proteínas, polissacarídeos, lipídeos) e outros componentes. O primeiro passo é a produção da solução formadora de filme, na qual os componentes são dissolvidos no solvente (por exemplo água, álcool) ou combinação de solventes. Em alguns casos, deve-se ajustar o pH ou aquecer a solução para que ocorra a dispersão do polímero (HASSAN et al., 2018).

Vale ressaltar que filmes e revestimentos comestíveis são às vezes apresentados como sinônimos, mas são aplicados de forma diferente (FIGURA 3). Os filmes são estruturas pré-formadas separadamente e depois aplicadas no alimento. Já os revestimentos comestíveis são formados diretamente na superfície do alimento por imersão ou pulverização (ANDRADE SKURTYYS; OSORIO, 2012; FAI et al., 2016).

FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PRODUÇÃO DE FILMES E REVESTIMENTOS.



FONTE: Adaptada de OTONI et al. (2017).

A aplicação de cobertura pode ser realizada por pulverização ou imersão. O método de pulverização pode ser usado para soluções de revestimento de baixa viscosidade. A distribuição do tamanho da gota pulverizada no sistema clássico pode ser de até 20 μm . Além disso, a formação de revestimentos por sistemas de pulverização pode ser afetada por outros fatores, como tempo, temperatura e método de secagem. Já no processo de imersão o alimento é mergulhado diretamente na solução aquosa formando uma película de alta espessura. Propriedades como densidade, viscosidade e tensão superficial da solução são importantes para estimar a espessura do filme (TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016).

Um das técnicas que podem ser usadas para a produção de filmes é a extrusão. Caracterizada por ser um processo à seco, no qual é realizado a moldagem por compressão, esta técnica depende do estado termoplástico da macromolécula (NUSSINOVITCH, 2009). Neste processo o polímero é fundido por meio do calor e forçado a passar por um molde, a fim de se obter a forma final desejada (CARPINÉ, 2015).

2.3.1 *Casting*

Uma das técnicas mais utilizadas para formar filmes comestíveis é a técnica de *casting*, no qual dispersões de materiais comestíveis são espalhadas sobre um material de base adequado e posteriormente secos. Durante a secagem da solução; a solubilidade do polímero diminui como resultado da evaporação do solvente, até que as cadeias poliméricas se alinhem para formar o filme ((TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016)).

A técnica de *casting* é normalmente utilizada para a preparação de filmes com antioxidantes e outros compostos termolábeis, uma vez que não utiliza altas temperaturas ((DOMÍNGUEZ et al., 2018); (OTONI et al., 2017)). É importante controlar cuidadosamente a taxa de secagem e as condições ambientais, devido à sua alta influência na espessura final e nas características estruturais do filme (CAMPOS; GERSCHENSON; FLORES, 2011). Secagem infravermelha pode acelerar o processo tornando-o mais vantajoso ((TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016)).

2.4 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

As propriedades físicas e químicas das macromoléculas têm grande influência sobre as características dos filmes. Além disto, as interações e a estrutura concebida ao longo da formulação e etapa de secagem, influenciam diretamente nas propriedades funcionais dos filmes, tais como, espessura, propriedades ópticas, propriedades mecânicas, propriedades antioxidantes, solubilidade em água, propriedades de barreira, entre outras (CARPINÉ, 2015; HASSAN et al., 2018).

As técnicas empregadas para a determinação destas propriedades são adaptadas dos métodos clássicos para materiais sintéticos, elas são adequadas às

características dos filmes biodegradáveis, que são mais sensíveis à temperatura e à umidade relativa (GUILBERT; BIQUET, 1995; GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996). A seguir serão apresentadas as técnicas mais comumente utilizadas na caracterização de embalagens biodegradáveis.

2.4.1 Espessura

A espessura dos filmes biodegradáveis é um parâmetro importante na determinação das outras propriedades físicas dos biopolímeros, especialmente sua permeabilidade, propriedades ópticas e propriedades mecânicas. Enquanto filmes muito finos são bons para propriedades ópticas, eles são considerados fracos em termos de vapor de água e propriedades mecânicas (MIR et al., 2018; SARICAOGLU et al., 2018).

2.4.2 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas (cor e opacidade) são bastante significativas, uma vez que afetam a aparência e a aplicação dos filmes (CARISSIMI; FLÔRES; RECH, et al., 2018). Estas propriedades não sofrem influência apenas pelas condições de secagem, mas também pelo processo de produção da solução formadora de filme (SARICAOGLU et al., 2018).

A cor dos filmes é um indicativo importante em termos de aparência geral e aceitação do consumidor (SARICAOGLU et al., 2018). As propriedades ópticas dos filmes dependem da sua finalidade (FAI et al., 2016). Uma elevada transparência dos filmes é relevante para atender a necessidade do consumidor de visualizar o alimento através da embalagem (MIR et al., 2018).

Entretanto, os filmes derivados de frutas e vegetais têm a tendência natural de possuírem coloração sem a necessidade de adição de corantes. Com isto, fornecem uma barreira à luz, que é importante para evitar a degradação de componentes sensíveis à luz (MARTELLI; BARROS; ASSIS, 2014; TALÓN et al., 2017).

2.4.3 Propriedades mecânicas

Para avaliar a capacidade da embalagem de manter-se íntegra durante a estocagem permitindo a proteção do alimento embalado, são definidas as propriedades mecânicas. Assim; os filmes devem ser resistentes à ruptura com o objetivo de reforçar a estrutura dos alimentos e flexíveis para se adaptarem as eventuais deformações dos alimentos sem que ocorra a ruptura (GUILBERT GONTARD; GORRIS, 1996; VERSINO et al., 2016).

Comumente as propriedades mecânicas são caracterizadas medindo-se a resistência à tração (RT) e a alongação na ruptura (ELO) que são indicadores-chave da resistência e flexibilidade dos filmes (GHASEMLOU et al., 2013). A RT é a capacidade de um material resistir à quebra sob tensão de tração. A ELO de um material é o aumento de comprimento, expresso em porcentagem, que ocorre antes da quebrar sob tensão (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009).

Estas propriedades são dependentes do processo de obtenção e da formulação (macromolécula, solvente, plastificante, ajustador de pH). Dentro da formulação; o teor de plastificante é um importante fator capaz de alterar o perfil de propriedades mecânicas (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). A curva de RT de filme sem plastificante exibe um padrão típico de materiais quebradiços, enquanto o material plastificado exibe um padrão flexível. Os plastificantes facilitam a organização da cadeia polimérica ao diminuir a rigidez da rede, produzindo uma estrutura menos ordenada e aumentando a flexibilidade dos filmes (VERSINO et al., 2016).

2.4.4 Propriedades antioxidantes

A adição de aditivos em misturas poliméricas biodegradáveis é um dos métodos mais eficazes para a obtenção de novos materiais com propriedades ativas. Uma ampla variedade de aditivos pode ser incorporada, como: agentes antioxidantes e antimicrobianos (SIRIPATRAWAN e HARTE, 2010; TAN *et al.*, 2015). Os de origem natural, como extratos e óleos vegetais, recebem maior atenção, pois possuem elevadas concentrações de componentes que apresentam alta atividade antioxidante (MIR *et al.*, 2018).

A inclusão de antioxidantes naturais representa um componente interessante para materiais de embalagem de alimentos biodegradáveis. Embalagens com componentes antioxidantes podem ser empregadas para inibir ou reduzir a degradação oxidativa do alimento, podendo estar em contato direto e ser consumida (GEORGANTELIS *et al.*, 2007; LUTHER *et al.*, 2007). Além disso, o enriquecimento de filmes com antioxidantes permite que os aspectos nutricionais e de qualidade estética sejam estendidos sem afetar a integridade do produto embalado (SILVA-WEISS *et al.*, 2013).

2.4.5 Solubilidade em água

A solubilidade do filme é uma importante propriedade que, além de avaliar a resistência em meio aquoso, indicar a biodegradabilidade e pode servir como indicativo da presença de grupos hidrofílicos (MIR *et al.*, 2018; PELISSARI *et al.*, 2013). O valor ideal para a solubilidade do filme depende da sua aplicação ou uso proposto. Para filmes com a finalidade de consumo com o produto embalado, o ideal é que apresentem alto grau de solubilidade a fim de auxiliar na ingestão (NAFCHI *et al.*, 2017). Contudo, filmes com baixa solubilidade em água são apropriados para alimentos com alta atividade de água, com intenção de manter a integridade da embalagem e, portanto, a qualidade do produto armazenado (CARPINÉ, 2015).

2.4.6 Propriedades de barreira

As propriedades de barreira de um filme polimérico são cruciais para estimar ou prever a vida de prateleira do produto. Comumente, os plásticos são relativamente permeáveis a pequenas moléculas, como gases, vapor de água, vapores orgânicos ou líquidos. O vapor de água e o oxigênio são dois dos principais permeados estudados em aplicações de embalagem. Estes compostos podem se transferir do ambiente interno ou externo através da parede do pacote de polímero, resultando em uma mudança contínua na qualidade do produto e diminuindo a vida de prateleira (CAZÓN *et al.*, 2017; GHASEMLOU *et al.*, 2013) De maneira geral, os filmes devem minimizar a transferência de umidade entre o alimento e a atmosfera circundante (NOURADDINI *et al.*, 2018; PELISSARI *et al.*, 2013).

Vários fatores afetam este parâmetro, entre eles as características do polímero, a integridade da matriz polimérica, as interações entre a matriz polimérica e os demais componentes da formulação, o plastificante e as condições de processamento. Além disto, a PVA pode ser afetada por fatores como solubilidade, umidade e espessura dos filmes (CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018).

2.5 ESTADO DA ARTE

Neste tópico estão descritos os principais trabalhos na área de desenvolvimento e caracterização de polímeros biodegradáveis produzidos com farinha de arroz e os trabalhos com incorporação de polpa de fruta como aditivo antioxidante.

Os trabalhos que empregaram a farinha de arroz em filmes biodegradáveis, assim como, o plastificante utilizado e os principais resultados encontrados pelos autores estão citados na TABELA 5.

TABELA 5 – FILMES BIODEGRADÁVEIS COM FARINHA DE ARROZ.

Matriz	Plastificante	Principais Resultados	Referência
Farinha ou Amido de arroz	Glicerol ou sorbitol	Comparando os filmes de FA com os de amido a RT e ELO são semelhantes e a PVA é maior.	Dias et al. (2010)
Farinha e amido de arroz vermelho	Glicerol	A incorporação de amido aumentou a RT e ELO e diminui a PVA.	Vargas et al. (2017)
Gelatina (frango) e farinha de arroz	Glicerol	A FA melhorou as propriedades térmicas e aumentou a opacidade e PVA.	Soo; Sarbon (2018)
Pectina, farinha de milho, beterraba, casca de laranja, muesli e farinha de arroz	Glicerol	Os filmes com FA aumentaram a PVA e diminuíram a RT.	Sucheta et al., (2019)
Gelatina (peixe) e farinha de arroz	Glicerol	A adição de FA reduziu a RT e ELO e aumentou da PVA	Ahmad et al. (2015)

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: FA – farinha de arroz; RT – Resistencia a tração; ELO – alongação e PVA – permeabilidade ao vapor de água.

Dias et al. (2010) compararam filmes de farinha de arroz com filmes de amido de arroz, ambos foram produzidos com concentração de 5% (m/m) e plastificados com glicerol ou sorbitol. Em relação ao plastificante, os autores não observaram diferenças nas propriedades morfológicas dos filmes. Entretanto, os filmes com sorbitol foram considerados menos permeáveis à água e mais resistentes; enquanto os filmes com glicerol foram mais flexíveis e apresentam maiores valores de PVA. Em comparação com os filmes de amido, os filmes preparados com farinha de arroz foram mais

irregulares e obtiveram maiores valores de PVA. Estas diferenças foram relacionadas à presença de mais de uma macromolécula na matriz polimérica da farinha (amido, proteína e lipídio). Apesar de apresentarem baixa barreira ao vapor de água, os autores consideraram a farinha como sendo uma boa matéria-prima para preparar filmes comestíveis, principalmente pelo fato de ser mais barata que os amidos comerciais.

Vargas et al. (2017) também estudaram farinha e amido de arroz vermelho (*Oryza glaberrima*) com matéria-prima. O amido foi incorporado nos filmes de farinha em variadas concentrações (Farinha: Amido; m/m – 1:0, 9:1, 7:3, 5:5, 0:1). Neste estudo foi observado que o amido teve influência positiva sobre as propriedades mecânicas e morfológicas dos filmes; tornando os filmes de farinha menos permeáveis, mais resistentes, elásticos e com superfície mais homogênea e lisa. Os filmes de farinha de arroz vermelho também apresentaram potencial antioxidante sendo sugerido a concentração de 9:1 (farinha: amido).

Os trabalhos de Dias et al. (2010) e Vargas et al. (2017) mostram que filmes de farinha de arroz são frágeis com baixa resistência à tração, pouca alongação e alta permeação de vapor de água, evidenciando a necessidade de estudos para melhorar essas propriedades. Além de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira o aditivo pode ser adicionado com a finalidade de se obter filmes funcionais antioxidantes (SILVA-WEISS et al., 2013).

A embalagem antioxidante é uma categoria importante de embalagem ativa e uma técnica muito promissora para melhorar a vida útil dos produtos alimentícios (MIR et al., 2017; PENG; WU; LI, 2013). Os trabalhos que utilizam polpas de frutas como aditivo antioxidante estão apresentados na TABELA 6.

TABELA 6 – FILMES COMESTÍVEIS QUE UTILIZAM POLPAS COM ADITIVO ANTIOXIDANTE.

Matriz	Polpa	Concentração de polpa (%)	Plastificante	Referência
Amido de mandioca	Manga e acerola	0-20	Sacarose e açúcar invertido	Souza et al. (2011)
Amido de mandioca	Manga, acerola e seriguela	5, 10, 15 e 20	Glicerol	Dantas et al. (2015)
Amido de mandioca e erva mate	Manga	0-20	Glicerol	Reis et al. (2015)
Amido de milho e gelatina	Guabiroba	10 e 20	Glicerol	Malherbi et al. (2019)
Amido de araruta	Amora	20, 30 e 40	Glicerol	Nogueira et al. (2019)

FONTE: O autor (2019).

Os filmes comestíveis produzidos por Souza et al. (2011), Reis et al. (2015) e Dantas et al. (2015) contendo polpas conseguiram preservar óleos contra a oxidação, apresentando índices de peróxido bem menores quando comparados com o controle (sem adição de polpa). Os resultados destes autores indicam a eficácia das polpas como aditivos antioxidantes para filmes de amido de mandioca.

Apesar de adicionarem um fruto antioxidante Malherbi et al. (2019) foram os únicos autores que não observaram diferenças nos índices de peróxidos com a adição de polpa de guabiroba em filmes de pectina e amido de milho.

Nogueira et al. (2019) verificaram que a capacidade antioxidante está diretamente relacionada com a quantidade de polpa, sendo aumentada com a incorporação de polpa.

Além de aumentar a capacidade antioxidante a incorporação de polpa de fruta afeta as outras propriedades. Reis et al. (2015) verificaram que as polpas aumentaram a resistência e em contrapartida, reduziram a alongação. Isto foi atribuído à formação de uma nova matriz gerada a partir de interações da água com as fibras e dos componentes da própria matriz com as polpas.

Com a adição de polpa de manga, Dantas et al. (2015) observaram uma redução na solubilidade dos filmes provavelmente pela interação das fibras da polpa com os grupos hidroxílicos do amido de mandioca através de ligações de hidrogênio. Esta interação pode atuar como barreira ao vapor de água dos filmes, reduzindo sua permeabilidade. Em relação as propriedades mecânicas, os autores verificaram uma redução da alongação e da resistência a tração justificada por um possível efeito antiplastificante, uma vez que, os açúcares livres naturalmente presentes na polpa atuaram como plastificante e como já havia sido adicionado glicerol, a concentração no material final pode ter sido muito alta, resultando em interações excessivas entre a rede de filmes e os plastificantes.

Por meio destes estudos é possível notar que a literatura ainda é escassa no que se trata do desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de farinha de arroz e incorporação de polpas na matriz formadora de filme. Nenhum trabalho foi encontrado na literatura com adição de polpa em filmes de farinha de arroz, é esperado que a polpa de guabiroba atue como um reforço e aditivo antioxidante na matriz composta por farinha de arroz, sendo assim um filme ativo com potencial uso na indústria de alimentos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os experimentos foram executados nos Laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, em especial, no Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (LEPSP).

Para a elaboração dos filmes foi utilizado como matriz farinha de arroz (Urbano Agroindustrial LTDA, Brasil) adquirida no comércio local (Curitiba, Brasil), glicerol P.A. (Pureza $\geq 99.5\%$, Alphatec, Brasil) como plastificante e água destilada utilizada como solvente.

A polpa de guabiroba (Embrapa Florestas, Brasil) foi incorporada nos filmes como componente antioxidante. As polpas congeladas de guabiroba foram cedidas pelo Laboratório de Tecnologia de Produtos Não Madeiráveis da Embrapa Florestas (Colombo – PR). Os frutos foram coletados na cidade de Irati – PR em dezembro de 2017. As amostras foram sanitizadas com uma solução de hipoclorito de sódio e despulpadas. As polpas foram congeladas em freezer à temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantidas sob congelamento até a utilização.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE ARROZ E POLPA DE GUABIROBA

As amostras de farinha de arroz e a polpa de guabiroba foram caracterizadas em relação aos teores de umidade, cinzas, proteínas, fibra bruta e açúcares redutores totais. Além disso, foi determinado o teor de amido da farinha e o teor de compostos fenólicos da polpa. Todas as análises desta seção foram realizadas em duplicata.

A determinação de umidade, cinzas, proteínas e fibras foram realizadas segundo os procedimentos da Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2006). A umidade foi realizada por gravimetria em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, as cinzas por incineração em mufla a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, as fibras pelo método enzimático-gravimétrico, a concentração de proteínas foi determinada pelo método de Kjeldahl usando um fator de conversão de 6,25.

Açúcares redutores foram determinados pelo método reativo de Fehling (LANE; EYNON, 1934). O Método baseia-se na redução de volume conhecido do

reagente de cobre alcalino (Fehling) a óxido cuproso. O ponto final é indicado pelo azul de metileno, que é reduzido a sua forma leuco por um pequeno excesso de açúcar redutor.

A determinação do teor de amido da farinha de arroz foi dada conforme o método de ensaio do MAPA (2014). O método é compreendido por duas determinações. Na primeira, a amostra é tratada com ácido clorídrico, seguindo para clarificação e filtração. Posteriormente, a rotação óptica total da solução é medida por polarímetro encontrando-se a rotação óptica em graus polarimétricos. Para a segunda determinação, é realizado um extrato com etanol 40%. O extrato foi acidificado com ácido clorídrico, clarificado e filtrado, o poder rotatório é medido tal como na primeira determinação. O teor de amido da amostra é obtido pela Equação 1.

$$\%(\text{Amido}) = \frac{2000 \times (P - P')}{[\alpha]_{D^{20^\circ}}} \quad (1)$$

em que:

P = rotação óptica em graus polarimétricos

P' = rotação óptica em graus polarimétricos de substâncias solúveis em solução de etanol 40%

$[\alpha]_{D^{20^\circ}}$ = rotação óptica específica do amido de arroz puro à 20 °C (+ 185,9°).

A determinação dos fenólicos totais foi realizada conforme metodologia de Horžić et al. (2009) a ser apresentada no tópico 3.5.5.1.

3.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS

Ensaio preliminares foram realizados com o objetivo de produzir filmes homogêneos, fáceis de manusear e flexíveis. Foram investigados os parâmetros de temperatura e tempo das etapas de aquecimento da solução formadora de filme e da etapa de secagem. Para a determinação dos parâmetros foi utilizado apenas o filme controle (farinha de arroz, glicerol e água).

Após a definição dos parâmetros operacionais foram determinados os limites inferiores e superiores de concentração das matérias-primas (farinha de arroz, glicerol e polpa de guabiroba). Os valores de temperatura, tempo e concentrações de matérias-primas utilizadas para a realização dos ensaios estão apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS E CONCENTRAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS PARA ELABORAÇÃO DOS FILMES.

Condições Operacionais		
Aquecimento da solução formadora de filme	Condição 1: 75 °C / 20 min.	Carvalho et al. (2019);
	Condição 2: 80 °C / 30 min.	Vargas et al. (2017);
	Condição 3: 85 °C / 15 min.	Thakur et al. (2018).
Secagem	Condição 1: 30 °C / 14 h	Dias et al. (2010);
	Condição 2: 30 °C / 16 h	Colussi et al. (2017);
	Condição 3: 30 °C / 18 h	Vargas et al. (2017).
Concentração das matérias-primas		
Farinha de arroz (% , m/m)	3,0 a 6,0	Colussi et al. (2017); Dias et al. (2010).
Glicerol (% , m/m)	0,9 a 1,6	Thakur et al. (2018); Carvalho et al. (2019).
Polpa de guabiroba (% , m/m)	5 a 30	-

FONTE: O Autor (2019).

3.4 ELABORAÇÃO DOS FILMES

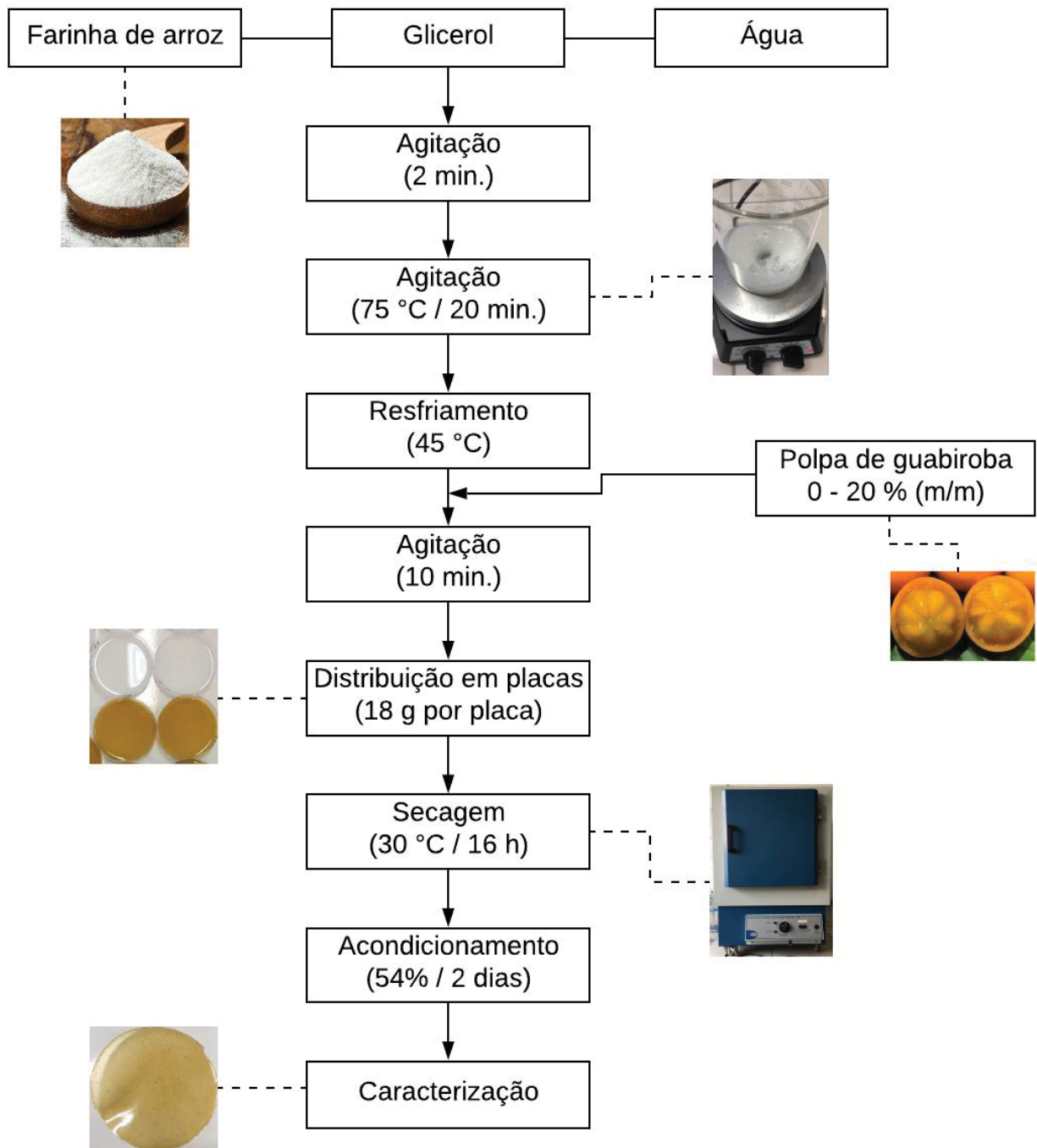
Os filmes de farinha de arroz foram preparados pelo método de *casting*. Esta técnica é usualmente utilizada em escala laboratorial para conhecer o comportamento e as propriedades dos filmes biodegradáveis (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992). Após ensaios preliminares, a concentração de farinha de arroz foi fixada em 5% (m/m solução formadora de filme). O glicerol na concentração de 1,2% (m/m solução formadora de filme) foi utilizado como plastificante. A água foi utilizada com solvente. Esta solução foi misturada por 2 min., sob agitação e com auxílio de uma chapa aquecedora (Fisatom, modelo 752A, Brasil) a solução foi mantida a 75 °C por 20 min., para a gelatinização do amido.

A solução formadora de filme após resfriamento (45 °C) foi acrescida da polpa de guabiroba nas concentrações de 0, 5, 10 e 20% (m/m solução formadora de filme) e agitada por 10 min. Após, 18 g de solução formadora de filme foram dispostas em suportes de poliestireno com 8 cm de diâmetro. As placas com solução foram levadas para a desidratação em estufa com circulação e renovação de ar (Solab, modelo SL-102, Brasil) a 30 °C por 16 horas.

Após a secagem, os filmes obtidos foram acondicionados (54% UR, 23°C) em dessecadores contendo solução saturada de nitrato de magnésio por 2 dias antes de serem caracterizados. No intuito de reduzir alterações dos carotenoides provenientes da polpa de guabiroba, os filmes obtidos foram mantidos ao abrigo da luz.

As principais etapas deste estudo estão apresentadas na FIGURA 4.

FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DE ELABORAÇÃO DOS FILMES.



FONTE: O Autor (2019).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.5.1 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada com auxílio de um micrômetro digital (resolução de 0,001 mm) (TMX, Brasil). As medidas foram realizadas de forma

aleatória ao longo de cada amostra. O valor considerado foi a média aritmética de 10 repetições.

3.5.2 Propriedades ópticas

3.5.2.1 Cor

A cor foi medida por meio de um colorímetro (HunterLab, modelo MiniScan EZ 4500L), utilizando os parâmetros de cor CIE $L^*a^*b^*$, na qual L^* é a luminosidade com variação de 0 (preto) a 100 (branco), a^* varia do verde (-) ao vermelho (+) e b^* do azul (-) ao amarelo (+). A diferença de cor (ΔE) foi dada em comparação a um disco branco padrão ($L_0 = 93,39$, $a_0 = -1,23$ e $b_0 = 0,78$) segundo a Equação 2 (HUNTERLAB, 1996). As determinações foram realizadas em duplicata.

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

em que:

$$\Delta L^* = L^* - L_0$$

$$\Delta a^* = a^* - a_0$$

$$\Delta b^* = b^* - b_0$$

3.5.2.2 Opacidade

A opacidade foi determinada por método espectrofotométrico segundo a metodologia descrita por Gontard; Guilbert; Cuq, 1992. Inicialmente foram recortadas amostras de filmes com dimensões de 1 x 4 cm. O espectro de cada amostra foi determinado utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (Nova Instruments, 1600UV, Brasil). A área abaixo da curva de absorbância entre 360 a 800 nm foi dada como a opacidade dos filmes, expresso em unidades de absorbância (AU x nm/ μ m). As determinações foram realizadas em duplicata.

3.5.3 Propriedades mecânicas

A resistência à tração (RT, MPa) e a elongação na ruptura (ELO, %) dos filmes foram determinadas em texturômetro Brookfield CT3 (Brookfield Engenharia, USA)

utilizando a probe TA-DGA (Conjunto aperto duplo, Brookfield) conforme o método padrão D882-12 (ASTM, 2012). Para os testes, os filmes foram recortados em formato retangular de 60 mm de altura x 25 mm de largura. A separação inicial das garras foi de 20 mm e velocidade da probe de 1 mm.s^{-1} . Para cada tipo de filme foi realizado oito repetições. A ELO% foi calculada usando a Equação 3 e a RT pela Equação 4.

$$\text{ELO\%} = 100 \times \frac{d_{\text{ruptura}}}{d_{\text{inicial}}} \quad (3)$$

em que:

ELO% = porcentagem de alongação dos filmes

d_{ruptura} = distância de separação no momento de ruptura da amostra (mm)

d_{inicial} = distância inicial de separação (20 mm)

$$\text{RT} = \frac{F_m}{A} \quad (4)$$

em que:

RT = resistência a tração (MPa)

F_m = força máxima no momento de ruptura do filme (N)

A = área da seção transversal do filme (m^2)

3.5.4 Propriedades estruturais

3.5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por meio de microscopia eletrônica de varredura (JEOL, modelo JSM 6360-LV, Japão) foi analisada a morfologia da superfície e da seção transversal dos filmes. Inicialmente, as amostras de filmes foram mantidas em dessecador contendo sílica gel por um período de 7 dias. Para as análises de seção transversal, os filmes foram fraturados manualmente. As amostras foram fixadas em suportes com fita de cobre e metalizadas por uma fina camada de ouro (Balzers Union, modelo FL 9496). As imagens foram analisadas em voltagem de 10 kV.

3.5.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Com o intuito de analisar as interações químicas entre os componentes da matriz filmogênica, os filmes foram caracterizados pela espectroscopia na região do

infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR). A análise foi conduzida em um equipamento Vertex 70 (Bruker, USA), com acessório de refletância total atenuada (ATR), munido com um cristal de seleneto de zinco na faixa espectral de 500 – 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.5 Fenólicos Totais e Radicais antioxidantes

Para a determinação dos fenólicos totais e determinação dos radicais antioxidantes foram preparados extratos hidro-alcoólicos com concentração de 0,01 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ das amostras de filmes e polpa de guabiroba. As análises foram feitas em duplicata e realizadas na ausência de luz.

3.5.5.1 Compostos fenólicos totais

A determinação dos fenólicos totais foi realizada conforme metodologia de Horžić et al. (2009) com modificações. Em balão volumétrico de 10 mL foram adicionados 5 mL de água destilada, 500 μL (0,5 mL) da amostra (extrato hidro-alcoólico) e 500 μL (0,5 mL) do reagente Folin Ciocalteu (Sigma Aldrich). A solução foi agitada com auxílio de vortex (Scientific Industries, modelo G-560, USA) por 1 min.

Em seguida, foram adicionados 2 mL de solução Na_2CO_3 a 15% e novamente agitado no vortex por 30 segundos. O balão foi avolumado com água destilada até completar 10 mL. Os balões foram mantidos no escuro e, após 2 horas, foi medida a absorbância das amostras a 760 nm.

3.5.5.2 Atividade Antioxidante por radical DPPH

A capacidade antioxidante via radical livre DPPH (1,1- difenil-2-picrilhidrazil) foi determinada conforme procedimento de Brand-Williams; Cuvelier; Berset (1995). Foram pesados 0,02366 g de DPPH e diluído em 1000 mL de metanol, esta solução foi mantida em frasco âmbar.

Em tubos de ensaio escuros, foram pipetados 0,1mL do extrato e 3,9 mL de DPPH. As amostras foram agitadas no vortex (Scientific Industries, modelo G-560, USA) durante 5 segundos. Após, foram deixadas reagindo no escuro à temperatura ambiente por 30 min. Em seguida, a absorbância foi lida em espectrofotômetro UV/VIS

(Shimadzu, modelo UV-1800) a 515 nm. A análise foi realizada em duplicata. O índice de atividade antioxidante (IAA) foi calculada de acordo com a Equação 5.

$$IAA = \frac{[DPPH \bullet]_{final}}{CI_{50}} \quad (5)$$

em que:

IAA = índice de atividade antioxidante

$[DPPH]_{final}$ = concentração final de [DPPH] após leitura.

CI_{50} = concentração para reduzir em 50% o radical DPPH

3.5.5.3 ABTS

A determinação da atividade de inibição do radical ABTS (2,2'-azino-bis) foi realizada conforme Re et al. (1999) e Yim et al. (2013). Primeiramente, foi preparada a solução de ABTS (7 mM), foram diluídos 3,92 g de ABTS em 1000 mL de solução tampão acetato de sódio (20 mmol/L; pH 4,5). Após, foi preparada a solução de persulfato de potássio (140 mM); 37,845 g de persulfato de potássio foram diluídos em 1000 mL de tampão acetato de sódio (20 mmol/L; pH 4,5). Em seguida, 10 mL de ABTS foram misturados a 176 µl de persulfato de potássio e deixados reagir por 16 h no escuro.

Posteriormente, 1 mL de solução de ABTS + persulfato foram misturados em de solução tampão até obter uma absorbância de 0,7. Após ajustar a absorbância 30 µl do extrato foi adicionado em 3 mL da solução de ABTS + Persulfato. As amostras foram deixadas reagindo por 2 h no escuro. A leitura foi realizada em absorbância de 734 nm. A atividade de inibição do radical foi calculada de acordo com a Equação 6.

$$I_{ABTS \bullet}(\%) = \left(1 - \frac{Abs_{amos}}{Abs_{puro}} \right) \times 100 \quad (6)$$

em que:

$I_{ABTS \bullet}(\%)$ = inibição do radical ABTS

Abs = absorbância da amostra

Abs_{puro} = absorbância da solução de ABTS

3.5.6 Solubilidade

A solubilidade em água foi determinada pela metodologia descrita por Gontard et al. (1994). Os filmes foram recortados em discos com 2 cm de diâmetro e as amostras foram secas em estufa a 105°C por 24 horas e pesadas. Em seguida, foram imersas em 50 mL de água destilada e mantidas sob agitação (150 rpm) constante por 24 horas e a 25 °C (Banho Dubnoff, Solab, modelo SL – 157). Posteriormente, as amostras solubilizadas foram secas em estufa a 105 °C por 24 horas, obtendo a massa final seca. A solubilidade então foi determinada pela Equação 7.

$$\text{SOL}(\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (7)$$

em que:

SOL = massa solubilizada em função da massa seca inicial (%)

M_i = massa seca inicial do disco de filme antes da solubilização

M_f = massa seca final do disco após solubilização

As solubilidades em meio ácido ou básico foram determinadas usando o mesmo método da solubilidade em água, substituindo a água por solução de ácido clorídrico (0,1 mol.L⁻¹; pH 1) ou por hidróxido de sódio (0,1 mol.L⁻¹; pH 13). As determinações foram realizadas em duplicata.

3.5.7 Umidade e atividade de água

A umidade das amostras de filme foi determinada por análise gravimétrica medindo a água removida da massa inicial por secagem forçada a 105 °C durante 24 horas (AOAC, 2006). A porcentagem de umidade dos filmes foi calculada de acordo com a Equação 8.

$$\text{Umidade}(\%) = \frac{(p_i - p_f)}{p_i} \times 100 \quad (8)$$

em que:

p_i = peso inicial da amostra

p_f = peso final da amostra

A atividade de água a 25 °C dos filmes expostos em ambiente com umidade relativa de 54% foi medida diretamente em analisador de atividade de água e umidade

(Aqualab, modelo BasEq – Series 3B). Ambas as análises foram realizadas em duplicata.

3.5.8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada por análise gravimétrica de acordo com o método E96/E96M-16 “Método de teste padrão para transmissão de vapor d’água em materiais” (ASTM, 2016) com modificações. Os filmes, com uma área de exposição de 0,002 m², foram fixados em células contendo 10 g de cloreto de cálcio (CaCl₂) previamente secos em estufa a 105°C por 24 h. As amostras foram mantidas em dessecadores com temperatura de 25 °C e umidade relativa de 75% mantida por uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl). O ganho de massa das células foi monitorado a cada 24 horas por 8 dias, sendo os pontos iniciais marcados em 1h, 2h e 8h. As determinações foram realizadas em duplicata. A PVA foi determinada pela Equação 9.

$$PVA = \frac{G \times x}{t \times A \times \Delta P} = \frac{G}{t} \times \frac{x}{A \times S \times (R_1 - R_2)} \quad (9)$$

em que:

G/t = inclinação da reta (g dia⁻¹)

A = área de permeação filme (m²)

x = média de cinco repetições da espessura da área de exposição do filme (mm)

ΔP = diferença de pressão de vapor (kPa)

S = pressão de vapor saturado na temperatura de teste (kPa)

R₁ = umidade relativa do ambiente contendo o NaCl (75% UR) expresso em fração

R₂ = umidade relativa do ambiente contendo o CaCl₂ (0% UR) expresso em fração

3.5.9 Isotermas de sorção de umidade

As isotermas de sorção de umidade do filme foram determinadas a 25 °C pelo método estático dos dessecadores conforme a metodologia adaptada de Dias (2008). Primeiramente, as amostras de filme foram cortadas em discos de 2 cm de diâmetro e acondicionadas por 20 dias em dessecadores contendo sílica gel. Em seguida, as amostras foram colocadas em recipientes contendo diferentes soluções saturadas de sais (TABELA 8) e colocados em estufa a 25 °C. A umidade de equilíbrio das amostras

foi determinada em estufa a 105 °C por 24 horas. As determinações foram realizadas em duplicata.

TABELA 8 – ATIVIDADE DE ÁGUA DE SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS A 25°C.

Solução salina saturada		Atividade de água a 25 °C
Cloreto de zinco	ZnCl ₂	0,055
Hidróxido de potássio	KOH	0,082
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃	0,438
Nitrito de sódio	NaNO ₂	0,645
Cloreto de sódio	NaCl	0,753
Cloreto de potássio	KCl	0,843

FONTE: DIAS, 2008.

Os dados de sorção de umidade foram ajustados ao modelo teórico de GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer) (Equação 10).

$$X_{eq} = \frac{KCX_0A_a}{(1 - KA_a)(1 - KA_a + CA_a)} \quad (10)$$

em que:

X_{eq} = umidade de equilíbrio

K = constante de GAB relacionada à energia de interação das moléculas adsorvidas na multicamada

C = constante relacionada à energia de interação das moléculas na monocamada

X_0 = umidade na monocamada

A_a = atividade de água

A determinação dos parâmetros do modelo da Equação 3 foi realizada por regressão não-linear por meio do programa Origin 8.6 (Origin Lab, USA).

3.5.10 Análise termogravimétrica (TGA)

Amostras de filmes foram submetidas a um analisador termogravimétrico (TGA 4000, Perkin Elmer, USA) com a finalidade de avaliar sua estabilidade térmica. Para isso amostras pesando aproximadamente 6 - 9 mg foram aquecidas de 30 a 650 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹. Gás nitrogênio foi utilizado como gás de purga (20 mL.min⁻¹). As curvas de TGA e DTG (derivada termogravimétrica) foram utilizadas na interpretação dos dados.

3.5.11 Biodegradabilidade dos filmes

Para avaliar a biodegradabilidade dos filmes foi utilizada a metodologia descrita por Martucci; Ruseckaite (2009) com modificações. Para isso, foi adicionado solo orgânico (Terra Preta, Umbará, Brasil) em caixas de plástico, obtendo um meio para degradação dos filmes.

Foram cortados retângulos de 2 cm x 3 cm de filmes, posteriormente desidratados a 60 °C em estufa até massa constante (m_0). Em seguida, as amostras foram acondicionadas em pedaços de malha de alumínio (previamente secas e pesadas) a fim de garantir o contato entre o filme e o solo e facilitar a sua retirada após o período de estudo. As malhas com as amostras foram dobradas e dispostas a uma profundidade de 4 cm a partir da superfície do recipiente depois cobertas pelo solo. A umidade do solo foi mantida em torno de 40%.

O experimento foi conduzido em duplicata e os filmes foram avaliados em intervalos específicos (t): antes de serem enterrados e após 5, 10, 15, 30 e 45 dias nas condições previamente descritas. Após cada período de tempo, o sistema (malha+filme) foi desenterrado, lavado com água destilada e seco com a ajuda de papel filtro. Em seguida, foi seco a 60 °C em estufa até massa constante (m_t). O grau de biodegradação das películas foi determinado como a perda de massa (PM; %), pela Equação 11.

$$PM(\%) = 100 \times \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \quad (11)$$

em que:

m_0 = massa inicial da amostra seca de filme

m_t = massa seca remanescente no tempo t

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos dados foi realizada com o software estatístico “Statistica 10” (Statsoft, Tulsa, USA) utilizando a análise de variância (One-Way ANOVA, $p < 0,05$), a comparação das médias foi analisada pelo teste de Tukey.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE ARROZ E POLPA DE GUABIROBA

Os resultados para a composição físico-química da farinha de arroz e da polpa de guabiroba estão apresentados na TABELA 9.

TABELA 9 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA FARINHA DE ARROZ E POLPA DE GUABIROBA.

	Farinha de arroz	Polpa de guabiroba
Umidade (%)	5,48 ± 0,13	79,50 ± 0,55
Cinzas (%)	0,34 ± 0,02	0,40 ± 0,01
Proteínas (%)	8,78 ± 0,03	1,35 ± 0,07
Fibras (%)	0,37 ± 0,01	6,62 ± 0,08
Açúcares Redutores (%)	0,25 ± 0,01	8,15 ± 0,02
Amido (%)	84,62 ± 2,01	-
Fenólicos Totais (mg AG / 100g)	-	55,96 ± 1,11

FONTE: O autor (2019).

NOTA: Os valores são apresentados como média ± desvio padrão. Fenólicos totais expressos em equivalentes de ácido gálico.

Os valores de umidade (79,50 %), cinzas (0,40%), proteínas (1,35%) e fibras (6,62%) estão em acordo com os valores reportados na literatura para polpa de guabiroba (ALVES et al., 2013; SANTOS et al., 2012; VALLILO et al., 2008). A quantidade de açúcares redutores (8,15%) foi superior ao valor obtido por Santos et al. (2012) de 6,77% e abaixo do identificado por Pereira et al. (2012) de 34,06%. A composição de produtos vegetais pode apresentar variações por ser influenciada por fatores como processamento e fatores ambientais.

O teor de fenólicos totais obtido foi de 55,96 mg AG / 100g. Este valor está acima dos reportados por Mendes; Pinto; Soares (2018) (1,32 mg AG/100g) e EMBRAPA (2015) (19,59 mg AG/100g). Os compostos fenólicos são substâncias essenciais para o crescimento e a reprodução dos vegetais, por isto suas quantidades são afetadas pelas condições ambientais, fisiológicas e genéticas da planta (ALVES et al., 2013). Estes fatores podem justificar as diferenças obtidas neste estudo.

Os compostos fenólicos no organismo humano possibilitam benefícios à saúde, pois podem atuar na diminuição de radicais livres, proteção de antioxidantes dietéticos (vitamina E e C) e complexação de íons metálicos (MARTINS et al., 2011). Em virtude destas propriedades a polpa de guabiroba possui ampla relevância para a produção de filmes comestíveis.

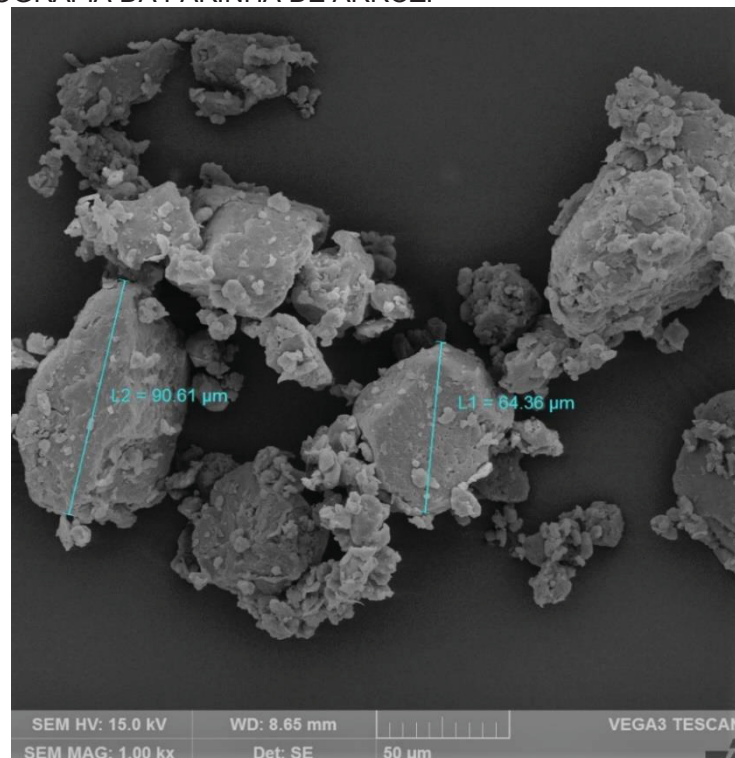
Além das propriedades nutricionais que ocorrem naturalmente em filmes comestíveis à base de frutas, estes filmes podem conter compostos funcionais

destinados a fornecer ao produto embalado ou ao próprio material de embalagem características aprimoradas (sensoriais e antioxidantes), desempenhando um papel ativo ao interagir com os alimentos (OTONI et al., 2017).

Em relação a farinha de arroz podemos observar que os carboidratos compreendem a maior parte da amostra. Como esperado o amido foi o maior constituinte com um teor de 84,62%. Também foram encontrados valores significativos de proteínas (8,78%) e que não contem glúten. Os valores obtidos para a composição físico-química da farinha estão em acordo com a caracterização de outros autores para a farinha de arroz (AMAGLIANI et al., 2017; WU et al. 2019b; ZHOU et al., 2019).

A micrografia da farinha de arroz é apresentada na FIGURA 5. A imagem registrada revela a morfologia das partículas da farinha, com grânulos de geometria irregular com diâmetro médio de 75 μm . A integridade e tamanho dos grãos têm relação com a temperatura de gelatinização e a viscosidade do gel. Farinhas com partículas menores tendem a ter temperatura de gelatinização menor e a serem mais hidrofóbicas. Entretanto, farinhas com grânulos mais intactos possuem géis mais viscosos e resistentes (WU et al., 2019b; ZHOU et al., 2019).

FIGURA 5 – MICROGRAFIA DA FARINHA DE ARROZ.



FONTE: O autor (2019).

4.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS

Para a elaboração dos filmes, ensaios preliminares foram realizados a fim de se estabelecer os parâmetros operacionais das etapas de aquecimento da solução formadora de filme e da secagem dos filmes, e também a concentração limite dos componentes farinha de arroz, glicerol e polpa de guabiroba. Estes experimentos foram realizados com o objetivo de produzir filmes homogêneos, flexíveis, de facilmente manuseio, sem exsudação e que pudessem ser facilmente removidos do suporte.

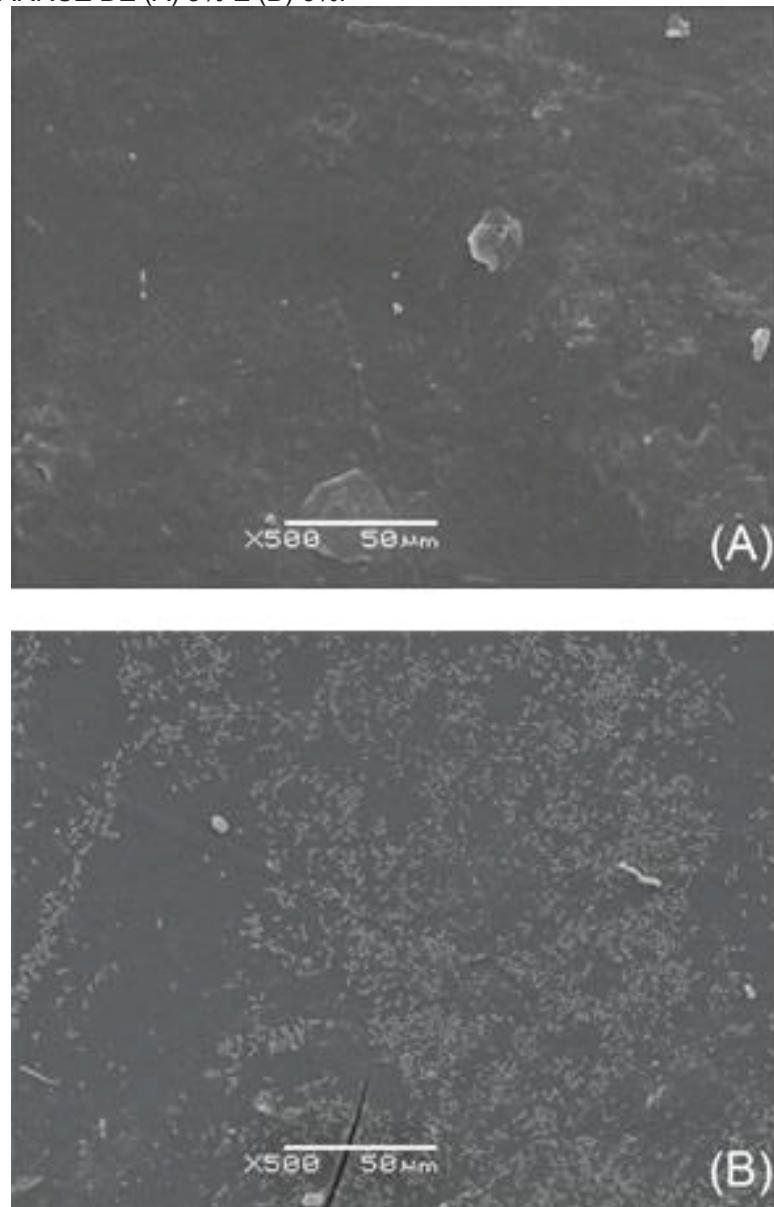
Os testes para os parâmetros operacionais e concentração de farinha de arroz e glicerol foram realizados apenas no filme controle (sem adição de polpa de guabiroba). Uma vez conhecida a influência destes componentes foi possível atribuir as possíveis modificações nas propriedades funcionais dos filmes somente à adição de polpa de guabiroba.

Para a etapa de gelatinização do amido inicialmente foram testadas as temperaturas de 75 °C / 20 min., 80 °C / 30 min. e 85 °C / 15 min. As temperaturas de 80 e 85 °C produziram soluções muito viscosas dificultando a distribuição nos suportes e os filmes não apresentaram características desejáveis. A solução formadora de filme aquecida a 75 °C por 20 minutos produziu uma solução menos viscosa, mais fácil de manusear e após a secagem os filmes formados foram contínuos e maleáveis.

A secagem dos filmes foi realizada a uma temperatura de 30 °C variando o tempo em 14, 16 e 18 horas. Os filmes que permaneceram em estufa por 14 horas não secaram totalmente, apresentando partes úmidas o que dificultou sua retirada do suporte. Nos filmes secos por 18 horas, foi observado um ressecamento da matriz e consequente fragmentação. Por isso, o melhor tempo para a secagem dos filmes foi de 16 horas.

Foram testadas concentrações crescentes de farinha de arroz, em uma faixa de 3,0 a 6,0% (m/m). A concentração de farinha de arroz foi fixada em 5% (m/m), concentrações abaixo resultaram em filmes frágeis e difíceis de serem retirados dos suportes e concentrações acima produziram soluções muito viscosas após o aquecimento e filmes fragmentados e com partículas insolúveis após a etapa de secagem conforme observado na FIGURA 6. Este aumento de rugosidade pode ser atribuído ao consequente aumento de diferentes macromoléculas na matriz polimérica, como amido, lipídios, proteínas e fibras (VARGAS et al., 2017).

FIGURA 6 – MICROGRAFIAS DOS FILMES PRODUZIDO COM CONCENTRAÇÕES DE FARINHA DE ARROZ DE (A) 5% E (B) 6%.



FONTE: O autor (2019).

O plastificante (Glicerol) foi fixado na concentração de 1,2% (m/m). Os filmes produzidos com concentrações inferiores se mostraram rígidos e quebradiços durante a remoção do suporte. Os filmes produzidos com 1,5% (m/m) apresentaram características de flexibilidade semelhantes ao de 1,2%; mas, devido à natureza hidrofílica do glicerol, o menor valor foi escolhido a fim de minimizar a permeação de água nos filmes (DIAS et al., 2010; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A quantidade de polpa de guabiroba foi fixada em 5% (m/m) e concentrações crescentes foram adicionadas a solução formada de filme até um máximo de 20% (m/m). A incorporação de quantidades superiores resultou em filmes rígidos e

fragmentados após a secagem. A polpa não foi filtrada com o intuito de aumentar a quantidades de compostos nutricionais (NOGUEIRA et al., 2019). O filme controle foi produzido a partir de soluções contendo somente farinha de arroz, glicerol e água.

As formulações propostas para o estudo de variação de polpa estão apresentadas na TABELA 10. Todos os filmes apresentaram matrizes contínuas, fáceis de retirar das placas e de manusear. Não foram observadas bolhas ou rachaduras após a secagem.

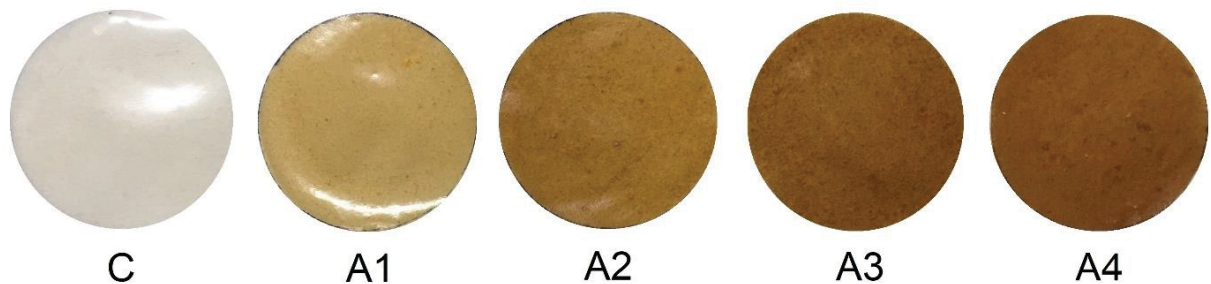
TABELA 10 – FORMULAÇÕES DOS FILMES DE FARINHA DE ARROZ COM VARIAÇÃO DO TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.

Formulação	Farinha (m/m)	Glicerol (m/m)	Polpa de guabiroba (m/m)
C	5%	1,2%	0%
A1	5%	1,2%	5%
A2	5%	1,2%	10%
A3	5%	1,2%	15%
A4	5%	1,2%	20%

FONTE: O autor (2019).

Os filmes produzidos com farinha de arroz e adição de polpa de guabiroba são apresentados FIGURA 7. Foi possível observar uma coloração resultante dos pigmentos do fruto que se destacou conforme adição de polpa de guabiroba.

FIGURA 7 – APARÊNCIA VISUAL DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: C (0% de polpa de guabiroba); A1 (5% de polpa de guabiroba); A2 (10% de polpa de guabiroba); A3 (15% de polpa de guabiroba); A4 (20% de polpa de guabiroba).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.3.1 Espessura

Os valores da espessura do filme controle e dos filmes com variação de polpa estão descritas na TABELA 11. As espessuras dos filmes contendo polpa de

guabiroba variaram entre $0,158 \pm 0,011$ a $0,187 \pm 0,004$ mm e a do filme controle foi de $0,133 \pm 0,011$ mm. Apesar dos filmes terem sido elaborados a partir de valores estabelecidos (18 g de solução formadora de filme), foram constatadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre todas as formulações.

TABELA 11 – ESPESSURA DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.

Filme	Polpa de guabiroba (m/m)	Espessura (mm)
C	-	$0,133 \pm 0,011^a$
A1	5%	$0,158 \pm 0,011^b$
A2	10%	$0,175 \pm 0,008^c$
A3	15%	$0,176 \pm 0,008^{cd}$
A4	20%	$0,187 \pm 0,004^d$

FONTE: O autor, 2019.

NOTA: Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Os filmes com maiores teores de polpa de guabiroba apresentaram os maiores valores de espessura, enquanto isso o controle sem adição de polpa apresentou um baixo valor (0,133 mm). Este aumento de espessura pode ser consequência do aumento na quantidade de sólidos de polpa de guabiroba incorporados ao mesmo volume de solução formadora de filme. A espessura observada foi diretamente influenciada pela quantidade de sólidos na solução formadora de filme depositada nas placas de suporte (NOGUEIRA et al., 2019).

Uma ampla faixa de valores de espessuras para filmes biodegradáveis tem sido citada na literatura, Colussi et al. (2017) obtiveram espessuras variando de 0,148 a 0,159 mm em filmes de amido de arroz acetilado com diferentes níveis de amilose. Andrade; Ferreira; Gonçalves (2016) encontraram espessura média de 0,242 mm em filmes produzidos de resíduos de frutas e vegetais.

4.3.2 Propriedades ópticas

4.3.2.1 Cor

Os valores dos parâmetros de cor ($L^*a^*b^*$) e a diferença total de cor obtidos para os filmes de farinha de arroz com variação de polpa de guabiroba estão expressas na TABELA 12.

TABELA 12 – PARÂMETROS E DIFERENÇAS TOTAIS DE COR DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.

Filme	PG (m/m)	L*	a*	b*	ΔE^*
C	-	91,50 ± 0,04 ^a	-1,80 ± 0,03 ^a	4,24 ± 0,04 ^a	3,98 ± 0,06 ^a
A1	5%	71,05 ± 0,81 ^b	7,83 ± 0,25 ^b	40,15 ± 1,02 ^b	46,18 ± 0,52 ^b
A2	10%	54,67 ± 1,04 ^c	20,84 ± 0,03 ^c	54,93 ± 0,29 ^c	70,13 ± 0,80 ^{cd}
A3	15%	50,16 ± 0,77 ^d	21,93 ± 0,82 ^c	56,16 ± 0,29 ^c	73,98 ± 0,92 ^c
A4	20%	47,57 ± 0,24 ^d	24,17 ± 0,03 ^d	45,25 ± 1,07 ^d	68,72 ± 0,86 ^d

FONTE: O autor, 2019.

NOTA: Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Ao observamos o parâmetro L*, que configura a luminosidade das amostras, notamos que houve uma redução do valor. Portanto, a adição de polpa de guabiroba proporcionou filmes mais escuros. Nogueira et al. (2019) da mesma forma observaram um decréscimo deste parâmetro conforme adição de polpa de amora preta em filmes de amido.

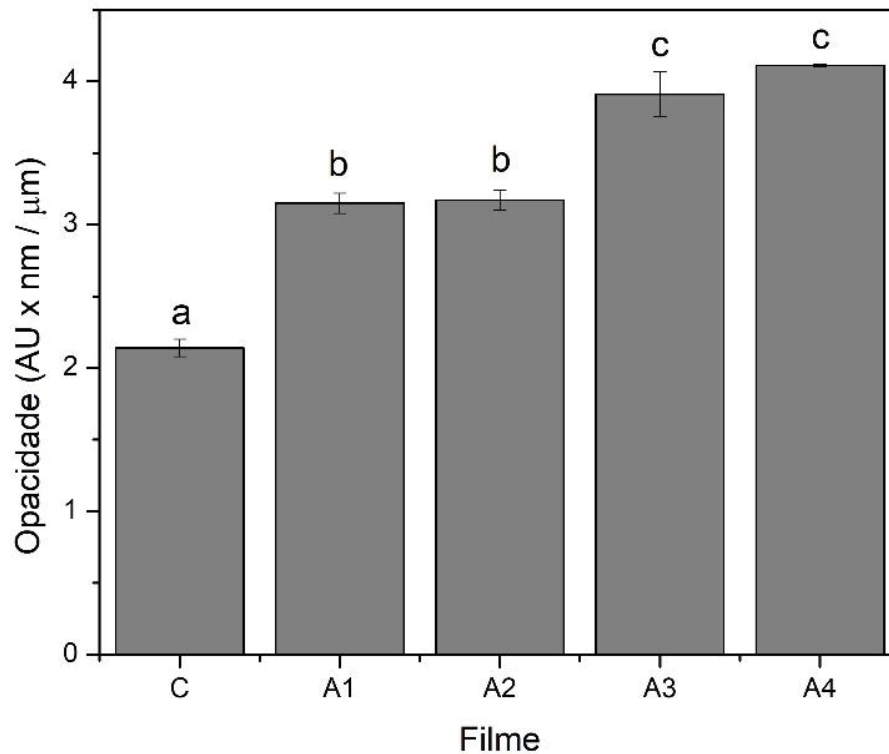
Os parâmetros a* e b* foram incrementados com a adição de PG. Este resultado sugere que os filmes enriquecidos apresentaram uma tendência maior ao vermelho e ao amarelo e, como observado pelo parâmetro b*, principalmente ao amarelo. Esta coloração pode estar associada aos pigmentos encontrados na polpa de guabiroba, principalmente ao conteúdo de carotenóides e compostos fenólicos.

Resultados semelhantes foram encontrados por Wu et al. (2019a) para filmes à base de farinhas de casca de pomelo que observaram um aumento da cor amarela conforme acréscimo do teor de farinha. Os autores ainda ressaltaram que a adição de compostos fenólicos pode aumentar a barreira na transmissão dos raios UV e da luz visível dos filmes e possivelmente impedir a oxidação lipídica nos alimentos.

4.3.2.2 Opacidade

A opacidade dos filmes de farinha de arroz variando polpa de guabiroba estão apresentados na FIGURA 8. Os filmes apresentaram um aumento de opacidade com o aumento da concentração de polpa (0 a 20%). A opacidade do filme controle foi de $2,14 \pm 0,06$ AU x nm/ μ m e a opacidade dos filmes contendo PG variaram de $3,15 \pm 0,07$ a $4,11 \pm 0,01$ AU x nm/ μ m.

FIGURA 8 – OPACIDADE DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.



FONTE: O autor (2019).

NOTA: Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

LEGENDA: C (0% de polpa de guabiroba); A1 (5% de polpa de guabiroba); A2 (10% de polpa de guabiroba); A3 (15% de polpa de guabiroba); A4 (20% de polpa de guabiroba).

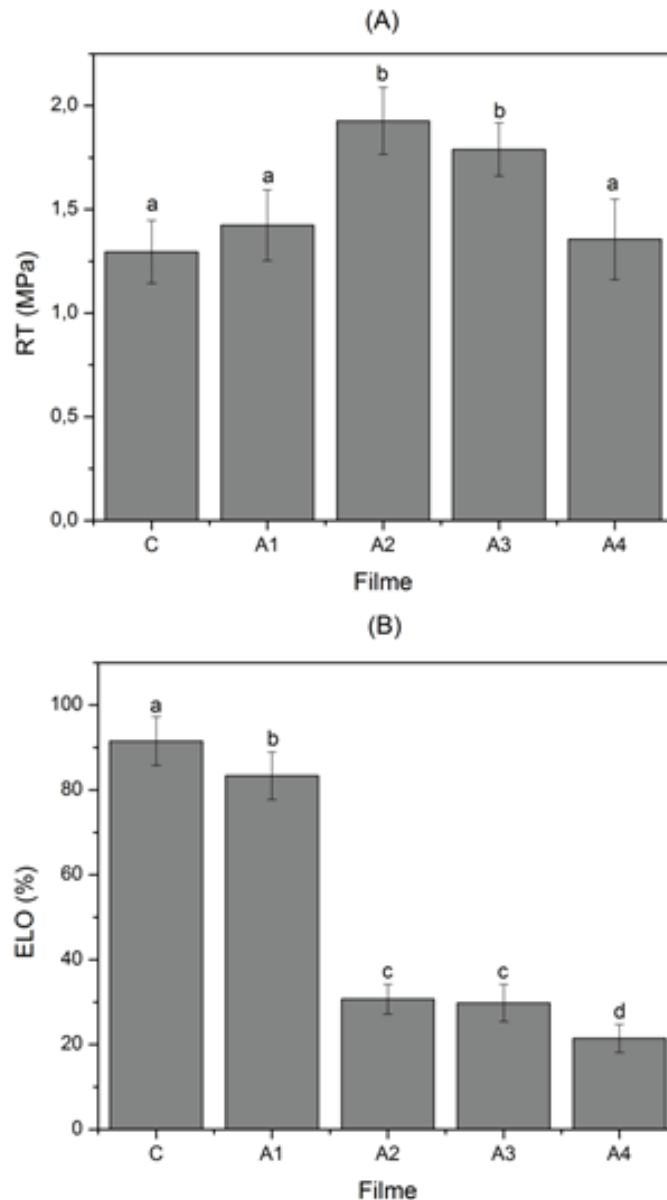
Diversos fatores afetam a opacidade de filmes comestíveis, tais como, aditivos, condições de processamento, espessura e heterogeneidade interna e superficial da estrutura dos filmes (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; MARTUCCI; RUSECKAITE, 2010; THAKUR et al., 2017). No geral, menor valor de espessura, maior homogeneidade e quantidade menor de pigmentos resultam em filmes mais transparentes, o que corrobora com os resultados obtidos para a espessura, MEV e cor do presente estudo.

Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores, níveis mais elevados de proteínas, lipídios, fibras, compostos fenólicos e pigmentos naturais podem contribuir para uma maior opacidade (DICK et al., 2016; NOURADDINI; ESMAILI; MOHTARAMI, 2018; VARGAS et al., 2017). Os filmes de farinha de arroz enriquecidos com polpa de guabiroba mostraram um potencial de proteção para alimentos sensíveis a luz e, com isso, aumentam a vida útil e a qualidade dos produtos alimentícios embalados.

4.3.3 Propriedades mecânicas

A resistência à tração (RT; MPa) e alongação (ELO; %) dos filmes em adições crescentes de polpa de guabiroba estão apresentadas na FIGURA 9.

FIGURA 9 – (A) RESISTENCIA A TRAÇÃO E (B) ELONGAÇÃO DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.



FONTE: O autor (2019).

NOTA: Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

LEGENDA: C (0% de polpa de guabiroba); A1 (5% de polpa de guabiroba); A2 (10% de polpa de guabiroba); A3 (15% de polpa de guabiroba); A4 (20% de polpa de guabiroba).

A RT e a ELO variaram conforme o acréscimo de polpa. A RT teve uma elevação e posterior decaimento do seu valor conforme adição de polpa. Já a

elongação teve um efeito oposto, a incorporação de polpa de guabiroba gerou apenas um decréscimo na elasticidade dos filmes.

Pelo Teste de Tukey apenas os filmes A2 (10% de polpa de guabiroba) e A3 (15% de polpa de guabiroba) diferiram significativamente do filme controle (0% de polpa de guabiroba). O filme A2 apresentou tensão à ruptura 48,80% maior quando comparado ao filme controle. Este resultado pode ser explicado pela maior concentração de fibras, polissacarídeos e demais compostos poliméricos presentes na estrutura do filme o que proporciona uma matriz polimérica coesa com fortes interações químicas, resultando em um filme que apresenta melhor desempenho em termos de tensão de ruptura (FAI et al., 2016).

Por outro lado, o filme A4 (20% de polpa de guabiroba) com valor máximo de polpa apresentou um valor significativamente menor quando comparado a amostra A2 de menor concentração de polpa. Efeito semelhante foi observado por Malherbi et al. (2019) em filmes de amido de milho e gelatina adicionado de polpa de guabiroba, em que a concentração máxima de polpa provocou uma redução mais evidente na RT provocada pela diminuição das forças de ligações devido ao aumento de lipídeos na formulação. Azeredo et al. (2016) também verificaram uma redução na tensão com a adição de suco de romã em filmes de pectina. Segundo estes autores, grandes quantidades de glicose e frutose diminuem a concentração da matriz polimérica e enfraquece ainda mais os filmes.

Todas as formulações de filmes adicionados de polpa obtiveram uma redução significativa ($p < 0,05$) do percentual de alongamento quando comparadas ao controle. Isto se deve provavelmente ao aumento de fibras e outros componentes, resultando em alterações nas ligações e menor mobilidade das cadeias. Souza; Tosta; Druzian (2012) ao investigar filmes de amido mandioca também verificaram que a adição de polpa de acerola reduziu a elongação do filme quando comparado ao sem a polpa.

As propriedades mecânicas dos filmes de farinha de arroz e polpa de guabiroba quando comparadas com as de outros polímeros plásticos comerciais ainda é inferior. Por exemplo, os valores de RT do polietileno de baixa densidade (PEBD) estão entre a faixa de 6,90 a 24,13 MPa, e o valor máximo obtido neste estudo foi de 1,93 MPa (A2; 10% PG) (TWEDE; GODDARD, 2010).

Apesar da baixa RT encontrado neste estudo, em comparação ao PEBD, esta resistência não inviabiliza a utilização dos filmes para a aplicação como cobertura comestível de alimentos. Segundo por Thakur et al. (2018), filme à base de amido de

arroz, com tensão à ruptura de 253,5 Pa, pode ser aplicado com êxito em ameixas (*Prunus salicina*) e elevar em uma semana o tempo de armazenamento das frutas.

4.3.4 Propriedades estruturais

4.3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias do filme de farinha de arroz, bem como dos filmes adicionados de diferentes teores de polpa de guabiroba estão apresentadas na FIGURA 10. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para avaliar a homogeneidade permitindo uma melhor compreensão das propriedades físicas do filme.

As análises de MEV obtidas para o controle (FIGURA 10 C-ST e C-S) revelaram uma superfície contínua, sem separação de fases e com estrutura ordenada. Além disto, pode se observar a presença de microfissuras na seção transversal (FIGURA 10 C-ST). Estas fraturas podem ser explicadas pela presença de regiões cristalinas. Talón et al. (2017) também observaram tal comportamento em filmes de amido de ervilha.

As amostras A1 (5% de PG), A2 (10% de PG) e A3 (15% de PG) apresentaram superfícies lisas e coesas (FIGURA 10 A1-S, A2-S e A3-S, respectivamente), assim, como o controle. Entretanto são observadas algumas poucas partículas decorrentes das fibras da polpa; assim como Carvalho et al. (2019) que obtiveram o mesmo comportamento ao adicionar material fibroso em filmes de amido de mandioca.

Ao analisarmos as seções transversais das mesmas amostras, observamos que o filme A1 é semelhante ao controle e apresenta poucas fraturas na região superior. Já os filmes A2 e A3, com 10 e 15% de polpa, respectivamente, apresentaram na seção transversal pequenas rugosidades, entretanto, mostram ser compactos e sem fissuras. Segundo Versino et al. (2016) uma matriz compacta e homogênea é um indicador da integridade estrutural e conseqüentemente boas propriedades mecânicas são esperadas. Este dado corrobora com os resultados mecânicos, onde a polpa concedeu um reforço ao filme.

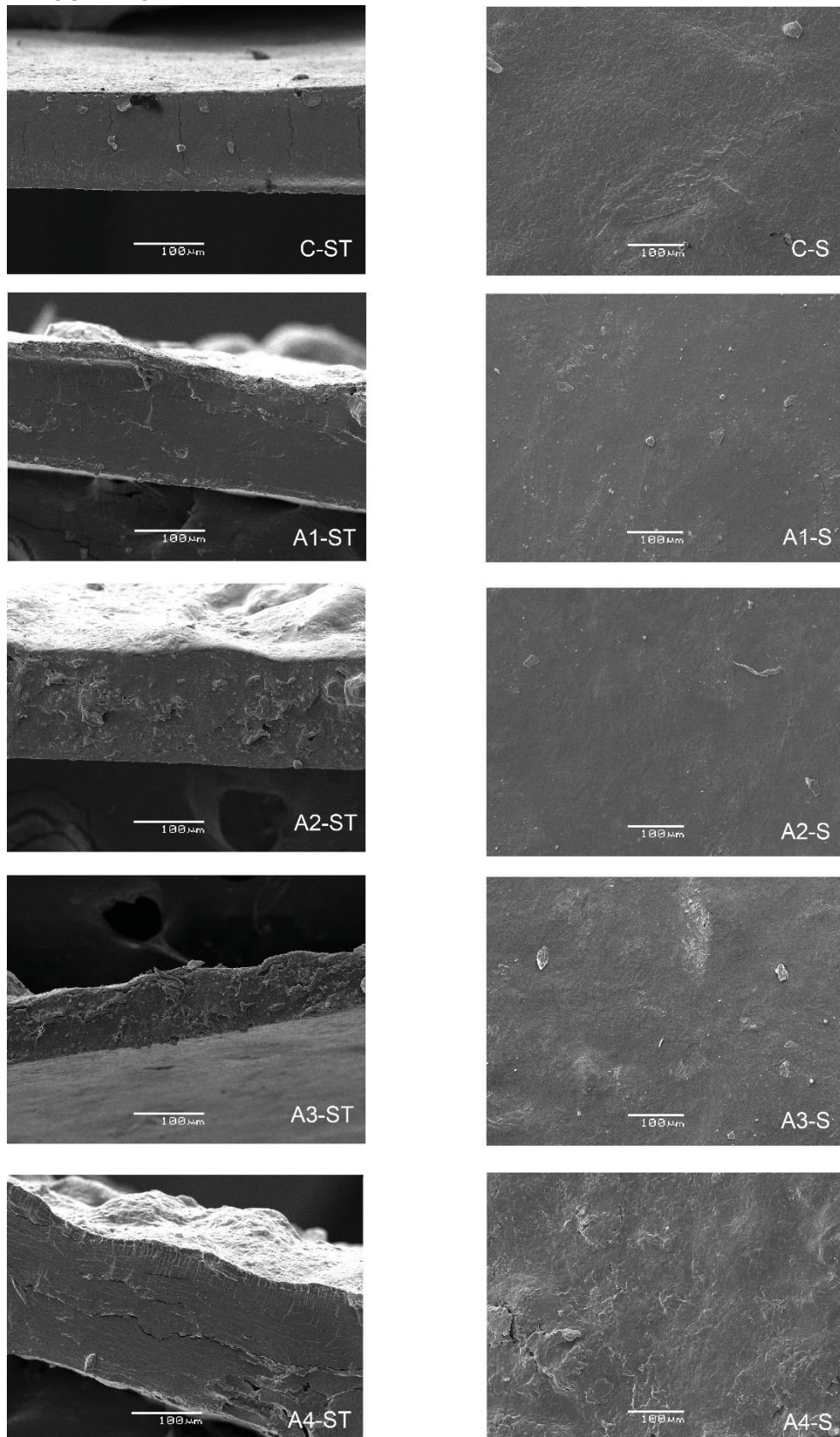
Para filmes com 20% de polpa de guabiroba (FIGURA 10 A4-ST e A4-S) as micrografias apresentaram uma superfície rugosa, com regiões contínuas e regiões desorganizadas devido à presença de polpa dentro da matriz durante a etapa de

secagem. Como consequência da não filtração da polpa, uma vez que a intenção era utilizar a maior parte de materiais sólidos da guabiroba, rico em compostos nutricionais (NOGUEIRA et al., 2019).

Azeredo et al. (2016) também observaram alterações na microestrutura dos filmes de pectina com a incorporação de suco de romã e ácido cítrico. Segundo os autores, os filmes adicionados de suco de romã foram mais rugosos, e este provavelmente devido à presença de cristais de monossacarídeos (glicose e frutose) formados durante o processo de secagem do filme. Ainda, de acordo com os autores esta superfície mais rugosa auxiliaria no aumento das interações com a água. Esta informação fortalece a explicação para o aumento da PVA da formulação A4.

Os resultados apresentados nesta seção estão de acordo aos obtidos para RT e PVA. O aumento da resistência à tração e diminuição da permeabilidade ao vapor de água das amostras A2 e A3. Sugerindo que a adição de polpa atua com um colaborador, diminuindo as eventuais zonas de ruptura, tornando os filmes mais resistentes.

FIGURA 10 – MICROGRAFIAS DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS (ST; 250x) E SUPERFÍCIES (S; 200x) DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.



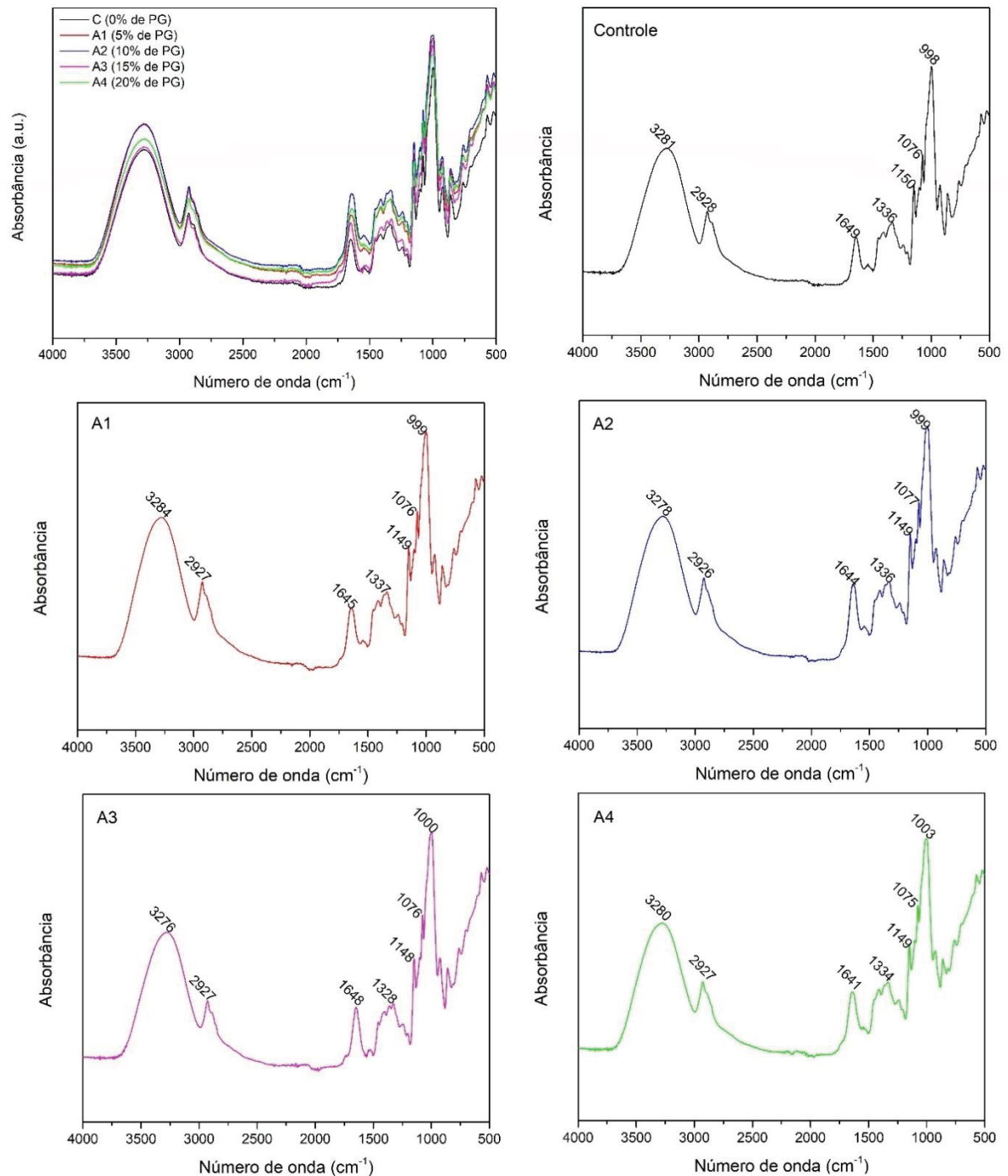
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: C (0% de polpa de guabiroba); A1 (5% de polpa de guabiroba); A2 (10% de polpa de guabiroba); A3 (15% de polpa de guabiroba); A4 (20% de polpa de guabiroba).

4.3.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

As interações entre os componentes estudados pela técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) foi aplicada para examinar interações dos constituintes do filme controle e dos filmes adicionados de polpa de guabiroba. Os espectros das diferentes formulações estão ilustrados na FIGURA 11.

FIGURA 11 – ESPECTROS DE FTIR DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.



FONTE: O autor (2019).

É possível observar que os filmes exibiram comportamento semelhante, com pouco aumento na intensidade dos picos quando adicionado de polpa de guabiroba, sendo um indício de maiores interações moleculares. Os espectros de FTIR dos filmes mostraram algumas características comuns de bandas de absorção em diferentes números de onda, picos entre 3276 e 3284 cm^{-1} podem ser correlacionados ao alongamento do grupo O–H da glicose, glicerol e água (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; MORENO et al., 2017; WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2015).

Os picos de absorção entre 2926 e 2928 cm^{-1} podem ser correspondentes ao alongamento do grupo C–H (ANDRADE; FERREIRA; GONÇALVES, 2016; BOURTOOM; CHINNAN, 2008; THAKUR et al., 2016; WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2015). Picos com absorção entre 1641 e 1649 cm^{-1} são indicativos de banda típica que reside no espectro do amido e seus derivados, relacionada à água bem ligada (AZEREDO et al., 2016; MORENO et al., 2017; THAKUR et al., 2016; WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2015). Picos no comprimento de onda variando ente 1328 e 1337 cm^{-1} podem ser referentes ao alongamento C–N do grupo amina (SHI; TAO; CUI, 2018). Já na banda de 1148 e 1150 cm^{-1} ao estiramento dos grupos C–O e C–C com alguma contribuição das ligações C–H (ANDRADE; FERREIRA; GONÇALVES, 2016; WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2015).

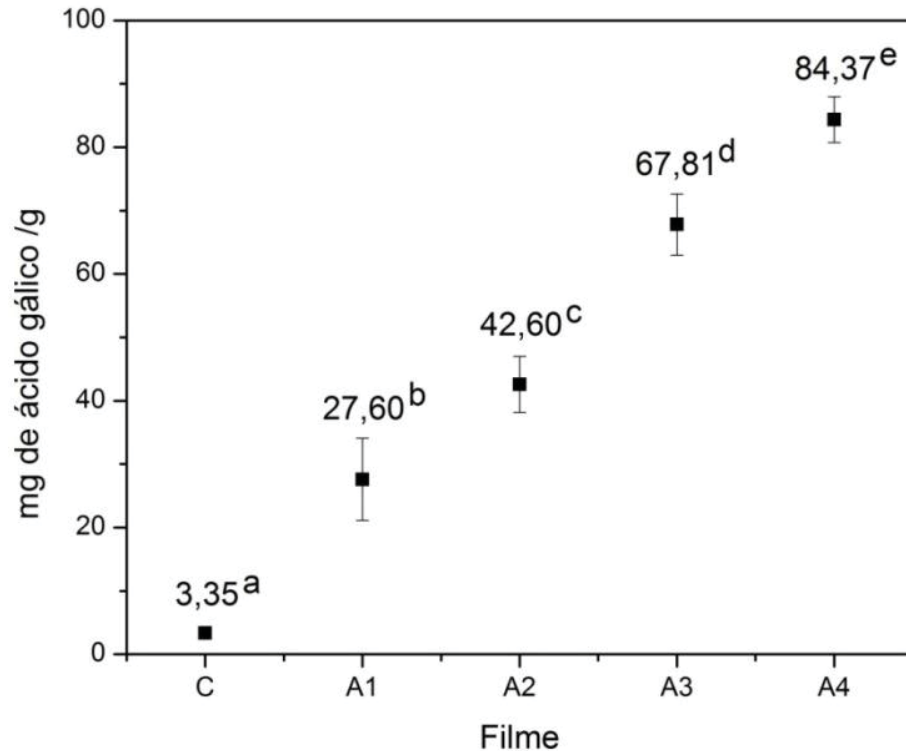
A banda ente 1075 e 1077 cm^{-1} é atribuída à vibração do grupo C–O do amido e de monossacarídeos como a glicose e manose (AZEREDO et al., 2016; MORENO et al., 2017). Além disto, foram verificados picos entre 998 a 1003 cm^{-1} que sugerem a presença de grupo éter nos filmes (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2015).

Os filmes incorporados de polpa de guabiroba não apresentaram nenhuma faixa característica e não modificou a natureza das regiões formadas no filme controle. Isto pode estar relacionado à similaridade química dos componentes e a concentração dos grupos funcionais presentes na polpa que não foram suficientes para dar uma resposta sensível nos espectros (TALÓN et al., 2017). No entanto, estes resultados correlacionados às demais caracterizações apresentadas, indicam que a adição de polpa de guabiroba influenciou as interações moleculares entre os componentes dos filmes e, conseqüentemente, as propriedades dos filmes desenvolvidos.

4.3.5 Compostos fenólicos totais e Radicais antioxidantes

O teor de compostos fenólicos totais dos filmes biodegradáveis e comestíveis de farinha de arroz com diferentes concentrações de polpa de guabiroba estão apresentados na FIGURA 12.

FIGURA 12 – COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.



FONTE: O autor (2019).

NOTA: Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

LEGENDA: C (0% de polpa de guabiroba); A1 (5% de polpa de guabiroba); A2 (10% de polpa de guabiroba); A3 (15% de polpa de guabiroba); A4 (20% de polpa de guabiroba).

Os resultados mostram que os teores de fenólicos variaram de 3,35 a 84,37 mg de ácidos gálico / g. Foi observado um comportamento já esperado de aumento crescente de fenólicos com o acréscimo gradual de concentração de polpa. Os autores Shojaee-Aliabadi et al. (2013) e Wu et al. (2019a) também observaram que o conteúdo total de fenólicos aumentou à medida que a proporção de aditivo antioxidante foi acrescido no filme. Estes resultados indicam que o método de produção dos filmes foi satisfatório em manter as qualidades nutricionais.

De acordo com Pereira et al. (2018), os principais compostos fenólicos presentes em extratos de guabiroba são a epicatequina, ácido gálico, ácido elágico,

ácido ferúlico e ácido p-cumárico. Assim, estes compostos são mais propensos a contribuir para o aumento do teor de fenólicos dos filmes.

A atividade antioxidante dos filmes de farinha de arroz com diferentes concentrações de polpa de guabiroba está apresentada na TABELA 13. Scherer; Godoy (2009) consideram que a amostra é pobre em atividade antioxidante quando o índice de atividade antioxidante (IAA) é menor do que 0,5. Nesta classe estão os filmes controle e o filme A1 (5% de PG). Estas amostras obtiveram respectivamente IAA de $0,03 \pm 0,01$ e $0,41 \pm 0,06$. Segundo a classificação dos autores as amostras A2 e A3, com IAA de $0,73 \pm 0,02$ e $0,97 \pm 0,02$, respectivamente, possuem atividade antioxidante moderada. Apenas a formulação com maior concentração de polpa (20% de PG) possui atividade antioxidante forte com valor de $1,02 \pm 0,02$.

TABELA 13 – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.

Amostra	PG (m/m)	IAA	Cl ₅₀ (kg filme/mol DPPH)	I _{ABTS} (%)
C	-	$0,03 \pm 0,01^a$	$2,028 \pm 0,553^a$	$3,12 \pm 0,30^a$
A1	5%	$0,41 \pm 0,06^b$	$0,108 \pm 0,017^b$	$11,08 \pm 0,62^b$
A2	10%	$0,73 \pm 0,02^c$	$0,053 \pm 0,002^c$	$17,73 \pm 0,73^c$
A3	15%	$0,97 \pm 0,02^d$	$0,037 \pm 0,001^c$	$20,29 \pm 0,82^c$
A4	20%	$1,02 \pm 0,02^d$	$0,034 \pm 0,001^c$	$27,53 \pm 2,01^d$

FONTE: O autor (2019).

NOTA: Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

A influência positiva da polpa de guabiroba sobre a atividade antioxidante dos filmes obtidos também foi observada pela análise do parâmetro Cl₅₀ (concentração para reduzir em 50% o radical DPPH; kg filme/mol DPPH); uma vez que quanto menor o valor, maior é a atividade antioxidante da amostra analisada. Nos filmes contendo PG, as reduções de DPPH foram mais acentuadas quando comparados ao controle. As formulações adicionadas de polpa de guabiroba obtiveram valores de IC₅₀ entre $0,034 \pm 0,001$ a $0,108 \pm 0,017$ kg filme/mol DPPH, já o controle obteve um valor de $2,028 \pm 0,553$ kg filme/mol DPPH. Os valores de Cl₅₀ encontrados estão em acordo com os relatados por Talón et al. (2017) para filmes antioxidantes à base de quitosana e amido contendo extrato de tomilho ($0,713$ a $3,5$ kg filme/mol DPPH).

A capacidade antioxidante pelo radical ABTS dos filmes está apresentada na TABELA 13. Os filmes contendo polpa de guabiroba apresentaram capacidade de inibição do radical ABTS aumenta, com o aumento da concentração de polpa. A maior

atividade antioxidante de inibição de do radical DPPH foi encontrada no filme A4 (20% de polpa de guabiroba), este filme teve 27,53% de inibição do radical ABTS.

Diversos estudos têm investigado a atividade antioxidante de filmes, por isso é possível atribuir a capacidade sequestrante dos radicais DPPH e ABTS aos compostos fenólicos, e outros compostos antioxidantes, como vitamina C, carotenoides e flavonoides que também são encontrados na polpa de guabiroba (IAHNKE et al., 2016; ROY; RHIM, 2019; SHAHBAZI, 2017; TALÓN et al., 2017; VARGAS et al., 2017; WU et al., 2019a).

Podemos verificar que a atividade antioxidante avaliada pelo radical DPPH e pelo radical ABTS foram ampliadas nos filmes contendo polpa de guabiroba. Este dado corrobora com o resultado de compostos fenólicos anteriormente citado. Outros autores similarmente também obtiveram um aumento de capacidade antioxidante com o aumento de compostos fenólicos (DANTAS et al., 2015; IAHNKE et al., 2016; SHAHBAZI, 2017; WU et al., 2019a).

4.3.6 Solubilidade

A solubilidade em água, em meio ácido e em meio básico dos filmes de farinha de arroz e polpa de guabiroba estão apresentados na TABELA 14.

TABELA 14 – SOLUBILIDADE DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.

Filme	PG (m/m)	Solubilidade		
		Água	Meio básico	Meio ácido
C	-	16,64 ± 0,21 ^{aA}	28,42 ± 0,55 ^{aB}	24,76 ± 0,62 ^{aB}
A1	5%	17,32 ± 0,31 ^{abA}	31,93 ± 0,56 ^{aB}	29,39 ± 0,82 ^{bB}
A2	10%	18,47 ± 0,77 ^{abA}	29,61 ± 0,67 ^{aB}	38,72 ± 0,95 ^{cC}
A3	15%	17,87 ± 0,44 ^{abA}	28,95 ± 0,75 ^{aB}	39,70 ± 0,15 ^{cC}
A4	20%	19,92 ± 0,69 ^{ba}	28,94 ± 0,94 ^{aB}	39,67 ± 0,96 ^{cC}

FONTE: O autor (2019).

NOTA: Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$), letras minúsculas representam comparação entre colunas e letras maiúsculas entre linhas.

Em todas as formulações avaliadas os filmes de farinha de arroz e polpa de guabiroba mantiveram sua integridade após agitação e contato com a água a 25°C. O mesmo não foi observado em meio ácido ou básico.

As solubilidades em água dos filmes adicionados de polpa de guabiroba não diferiram significativamente ($p < 0,05$) do filme controle, exceto a formulação A4 (20% de polpa de guabiroba) com maior teor de polpa. O controle apresentou uma solubilidade de 16,64% enquanto que o filme A4 solubilizou 19,92%. Acredita-se que

este aumento se deve a quantidade de constituintes hidrofílicos presentes na polpa, como os açúcares redutores.

Resultados semelhantes aos obtidos neste estudo foram encontrados por Nogueira et al. (2019) para filmes de amido e amora. Os autores também observaram um aumento da solubilidade com o aumento de polpa, segundo eles isso se deve a incorporação de compostos bioativos, vitaminas, fibras essenciais e açúcares que promovem a descontinuidade da matriz polimérica, tornando-os mais solúveis.

As solubilidades de todas as formulações foram aumentadas quando as amostras foram expostas em meio básico (pH 13) ou ácido (pH 1). Em meio ácido os filmes com maiores teores de polpa apresentaram uma solubilidade maior, isto pode ser devido ao aumento nas concentrações dos ácidos presentes na polpa de guabiroba. A solubilidade em meio básico não apresentou diferença significativa entre as formulações, isto ocorreu provavelmente porque apenas as proteínas presentes na farinha de arroz influenciaram este parâmetro. A farinha apresentou 8,78% de proteínas em sua composição, aproximadamente 79-83% desta proteína é composta de gutelina que apresenta solubilidade em meio básico e ácido (AMAGLIANI et al., 2017).

4.3.7 Umidade e Atividade de água

A umidade e a atividade de água são fatores importantes na conservação de alimentos devendo serem baixos a fim de evitar crescimento microbiano e reações hidrolíticas e enzimáticas, os valores destes parâmetros para os filmes de farinha com polpa de guabiroba estão apresentados na TABELA 15. As atividades de água dos filmes com incorporação de polpa de guabiroba não apresentaram diferença significativa entre si, variando entre 0,611 e 0,633. Apenas as formulações com 15 e 20%, A3 (0,612) e A4 (0,611), respectivamente, diferiram do controle (0,641). Os valores de Aa apresentados são considerados intermediários, nesta faixa ocorre baixo crescimento de microrganismos e baixa atividade enzimática (BRAGA, 2015; DANTAS et al., 2015).

TABELA 15 – UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.

Filme	PG (m/m)	Umidade	Aa
C	-	22,50 ± 0,51 ^a	0,641 ± 0,014 ^a
A1	5%	18,27 ± 0,47 ^{bc}	0,633 ± 0,002 ^{ab}
A2	10%	19,25 ± 0,36 ^b	0,623 ± 0,001 ^{ab}
A3	15%	18,75 ± 0,49 ^{bc}	0,612 ± 0,003 ^b
A4	20%	16,40 ± 0,52 ^c	0,611 ± 0,003 ^b

FONTE: O autor (2019).

NOTA: Letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

LEGENDA: Aa: atividade de água a 25 °C (54% U.R.). PG: polpa de guabiroba.

Em relação aos teores de umidade foi possível observar que a umidade dos filmes contendo polpa de guabiroba foram significativamente menores (16,40% a 19,25%) que o controle (22,50%), além disto a PG fez com que ocorresse uma redução da atividade de água. Estas reduções podem estar associadas com a boa interação da PG com a farinha de arroz que proporcionou a diminuição da disponibilidade dos componentes hidrofílicos (proteína e fibra) na farinha limitaram as interações através de ligações de hidrogênio (interações com moléculas de água).

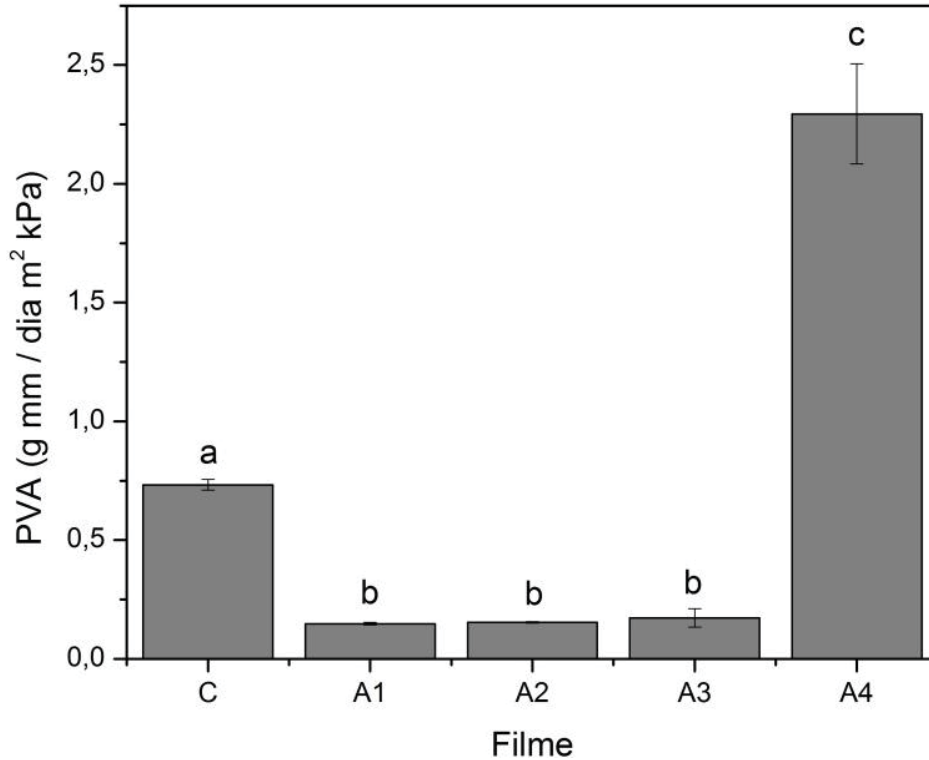
Os resultados encontrados neste trabalho estão dentro da faixa reportada por Nouraddini; Esmaili; Mohtarami (2018) para filmes à base de berinjela e amido de milho (13,28 a 26,03%) e menores que os obtidos por Vargas et al. (2017) para filmes de farinha e amido de arroz vermelho (24,00 a 29,58%). Os resultados encontrados mostram o potencial de aplicação de filmes comestíveis com polpa de frutas como embalagens para produtos alimentícios.

4.3.8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Os resultados de PVA para o controle e para os filmes variando polpa de guabiroba estão apresentados na FIGURA 13. O filme A4 (20%) com o máximo de polpa aumentou significativamente a PVA do filme de farinha de arroz quando comparado com todas as outras formulações, provavelmente pela heterogeneidade apresentada por esta formulação como apresentado pela análise de MEV. Malherbi et al. (2019) também obtiveram um aumento significativo na PVA de filmes de amido de milho e gelatina plastificado com glicerol com a adição de polpa de guabiroba nas concentrações de 10% e 20%, segundo os autores este resultado pode ser explicado pela presença de materiais hidrofílicos na matriz polimérica dos filmes, provenientes de fibras do amido e da polpa de frutas. Os autores obtiveram medidas de permeação

de vapor entre 6,75 e 12,95 g mm dia⁻¹ m⁻² KPa⁻¹ valores bem acima do encontrado para a formulação A4 (2,29 g mm dia⁻¹ m⁻² KPa⁻¹).

FIGURA 13 – PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA) DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.



FONTE: O autor (2019).

NOTA: Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

LEGENDA: C (0% de polpa de guabiroba); A1 (5% de polpa de guabiroba); A2 (10% de polpa de guabiroba); A3 (15% de polpa de guabiroba); A4 (20% de polpa de guabiroba).

Os filmes A1 (5%), A2 (10%) e A3 (15%) não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si pelo teste de Tukey e apresentaram um valor médio de 0,16 g mm dia⁻¹ m⁻² kPa⁻¹, a adição de polpa nestas concentrações reduziu em 78% a PVA dos filmes de farinha de arroz, uma vez que o controle obteve uma permeação de 0,73 g mm dia⁻¹ m⁻² kPa⁻¹. Esta diminuição pode ser devido à presença de fibras insolúveis que nestas concentrações provocando uma diminuição nas eventuais zonas de ruptura, impedindo a passagem do vapor de água pelas superfícies dos filmes tornando-os mais resistente ao vapor de água (FARIAS; FAKHOURI; ASCHERI, 2012; REIS et al., 2015).

Outra explicação pode estar relacionada à natureza hidrofóbica dos compostos fenólicos, que interrompe a penetração das moléculas de água. Segundo Melo; Aouada; Moura (2017) o mesmo comportamento foi observado quando extratos

fenólicos foram incorporados a filmes de amido de caroço de manga. Eles relataram que os valores de PVA dos filmes compostos diminuiram em 40% com a adição do agente antioxidante hidrofóbico.

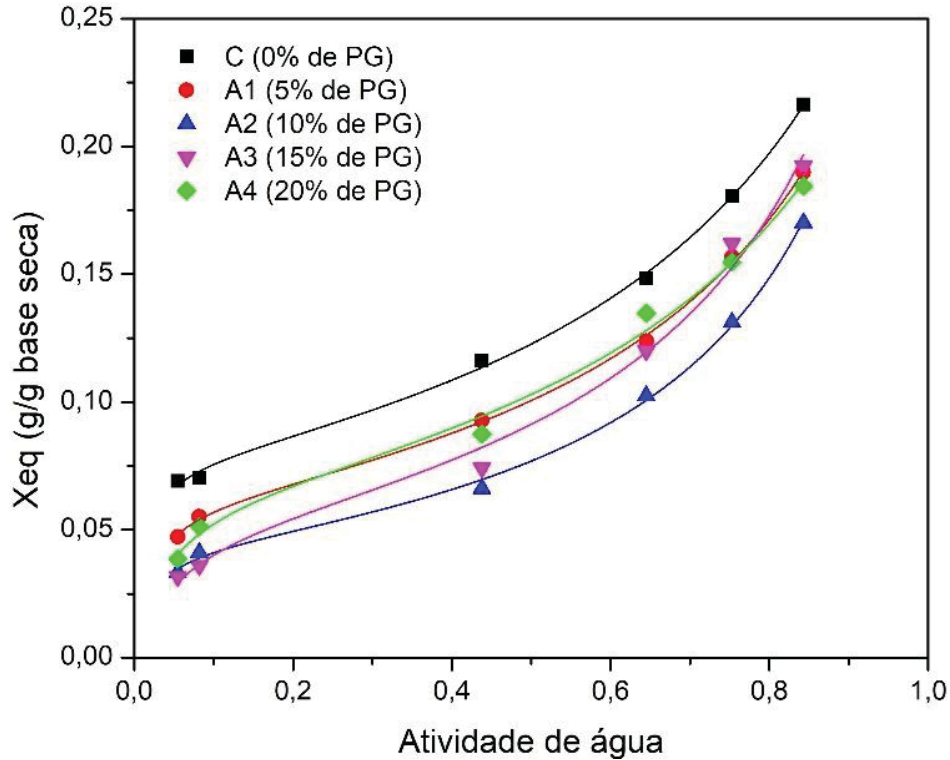
A permeabilidade ao vapor de água dos filmes contendo as concentrações de 5, 10 e 15% de polpa de guabiroba ($0,16 \text{ g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$) está dentro da faixa de permeação do polipropileno ($0,08 \text{ a } 0,17 \text{ g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$) (LANGE; WYSER, 2003). Segundo Keller; Kouzes (2017) o polipropileno é um polímero termoplástico que possui uma permeação mediana, por consequência, os filmes citados podem ser considerados sobre mesma classificação. Esta informação evidencia a eficácia da polpa de guabiroba como aditivo de reforço para filmes de farinha de arroz.

4.3.9 Isotermas de sorção de água

O modelo de Guggenheim - Anderson - de Boer (GAB) tem sido satisfatório para descrever o comportamento da sorção de água em filmes (BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2013; DIAS et al., 2010). Foi utilizado para representar as isotermas de sorção de água à 25 °C dos filmes de farinha de arroz e polpa de guabiroba e, forneceu uma boa representação dos dados experimentais de sorção com coeficientes de correlação acima de 0,99.

As isotermas de sorção de água dos filmes de farinha de arroz e polpa de guabiroba são expressas na FIGURA 14. As curvas apresentam a forma sigmoideal sendo observado um aumento no teor de umidade de equilíbrio conforme o aumento da atividade de água a uma temperatura constante. Este comportamento foi similar para a maioria das isotermas de sorção de materiais amorfos ricos em componentes hidrofílicos (MONTE et al., 2018; MUZAFFAR; KUMAR, 2016). Este comportamento pode ser atribuído à natureza hidrofílica dos carboidratos e proteínas presentes na farinha de arroz e na polpa de guabiroba. Além disto, de acordo com as isotermas nas umidades de equilíbrio os filmes adicionados de polpa de guabiroba foram menos hidrofílicos que o filme controle (sem adição de polpa) provavelmente pelo aumento de carboidratos solúveis, fibras e também as proteínas globulares que são capazes de formar um grande número de ligações de hidrogênio, o que resulta em uma forte interação com as moléculas de água (ANDRADE; FERREIRA; GONÇALVES, 2016).

FIGURA 14 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Símbolos: Valores experimentais, médias de duplicata. Curvas: Modelo de GAB.

Os parâmetros obtidos por meio da modelagem das isoterma usando o modelo de GAB estão apresentados na TABELA 16. O teor de água na monocamada (X_0) dos filmes de farinha de arroz com polpa de guabiroba variaram de 0,044 a 0,067 g/g (b.s) e foram menores do que o encontrado para o filme controle 0,077 g/g (b.s). Este comportamento ocorreu, provavelmente, pelo aumento das interações das fibras com a matriz polimérica havendo a substituição dos sítios ativos que se ligavam predominantemente com a água provocando menor capacidade de sorção.

TABELA 16 – PARÂMETROS DO MODELO DE GAB DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.

Filme	PG (m/m)	X_0	Parâmetros		R^2
			C	K	
C	-	0,077	121,70	0,768	0,999
A1	5%	0,061	64,67	0,806	0,999
A2	10%	0,044	60,07	0,884	0,998
A3	15%	0,055	20,66	0,858	0,992
A4	20%	0,067	31,42	0,769	0,994

FONTE: O autor (2019).

O valor da monocamada (X_0) indica a quantidade máxima de água que pode ser adsorvida em uma única camada por grama de amostra seca. Além disto, mede o

número de locais de sorção (BRITO et al., 2019). A redução destes parâmetro indica menos água disponível para reações químicas e biológicas, o que garante maior estabilidade ao produto (MONTE et al., 2018).

O parâmetro K (TABELA 16) mostra a energia de interação das moléculas nas multicamadas, quando $K = 1$ infere-se que não há interações do vapor de água nas multicamadas ou que não há variação da energia de sorção o que ocorre num sólido homogêneo (BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2013). Neste trabalho, os filmes deram valores de K variando de 0,768 a 0,884, esta faixa está em acordo com os encontrados na literatura, Dias et al. (2010) reportaram valores em torno de 0,87 para filmes de amido e farinha de arroz plastificados com glicerol e sorbitol.

A constante relaciona a energia de interação das moléculas na monocamada, parâmetro C, determina a força de ligação das moléculas de água aos locais de ligação primários na superfície do produto. Quanto maior o valor de C, mais fortes serão as ligações entre as moléculas de água na monocamada e os locais de ligação na superfície do solvente (MUZAFFAR; KUMAR, 2016).

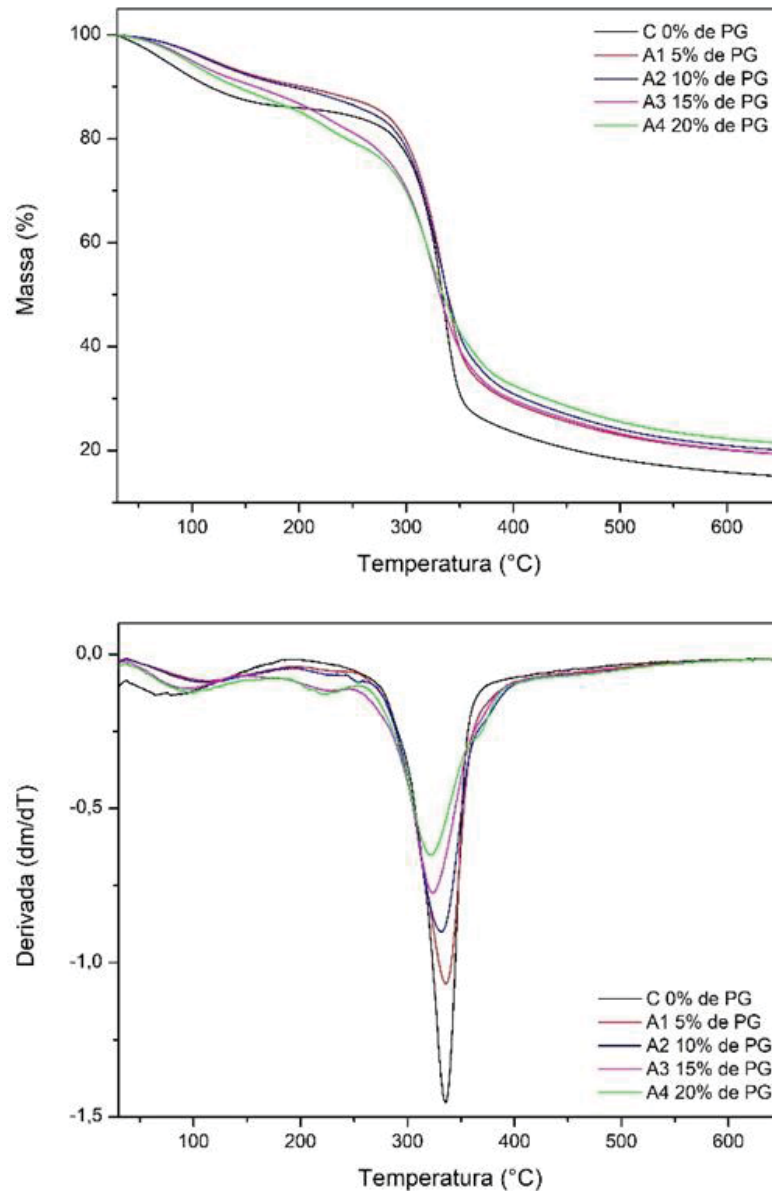
Os resultados apresentados nesta seção estão de acordo com os de umidade e atividade de água dos filmes apresentados anteriormente, evidenciando a estabilidade dos filmes com polpa de guabiroba em relação à água.

4.3.10 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica tem sido utilizada em filmes biodegradáveis com o intuito de se obter informações sobre a sua estabilidade térmica. As curvas de TGA e suas derivadas (DTG) do filme controle e dos filmes adicionados de polpa de guabiroba estão ilustrados na FIGURA 15 e os eventos e as respectivas perdas de massa são mostrados na TABELA 17. Todos os filmes apresentaram múltiplos estágios de perda de massa.

O primeiro estágio foi observado entre 88,25 (C) e 114,42 °C (A1) com pouca perda de massa em torno de 5%. A perda de massa deste evento pode ser atribuída a evaporação da água livre ou fracamente ligada e outros compostos com baixa massa molecular (CARVALHO et al., 2019; IAHNKE et al., 2016; KARGARZADEH; JOHAR; AHMAD, 2017).

FIGURA 15 – CURVAS DE (A) TGA E (B) DTG DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.



FONTE: O autor (2019).

No primeiro evento de decomposição, o filme controle indicou uma maior perda de massa e menor temperatura de decomposição do que os filmes adicionados de polpa de guabiroba (PG). A maior perda de massa do filme controle pode ser atribuída ao maior conteúdo de umidade deste filme (22,50 %) e maior quantidade de água na monocamada (0,077 g/g b.s) quando comparado aos filmes com PG (A1: 18,27% e 0,061 g/g b.s, A2: 19,25% e 0,044 g/g b.s, A3: 18,75% e 0,055 e A4: 16,40% e 0,067 g/g b.s).

A diferença de temperatura relatada no primeiro evento aos filmes com PG pode ser atribuída às ligações de hidrogênio realizadas entre as cadeias de açúcares

da polpa com a água estrutural dos filmes. Desta forma, acredita-se que uma menor quantidade de energia foi necessária para evaporar a água do filme controle, devido a esta se encontrar mais disponível ou mais fracamente ligada que a água presente nos filmes enriquecidos (CARPINÉ, 2015).

TABELA 17 – EVENTOS TÉRMICOS REFERENTES À ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.

Filme	Evento 1		Evento 2		Evento 3		Rs (%)
	T _{P1} (°C)	P ₁ (%)	T _{P2} (°C)	P ₂ (%)	T _{P3} (°C)	P ₃ (%)	
C	88,25	6,72	198,77	14,67	334,69	51,57	15,04
A1	114,42	4,50	230,82	11,30	336,05	47,62	19,28
A2	109,09	4,24	228,49	12,14	330,72	42,85	20,06
A3	97,02	4,67	227,27	16,17	323,98	44,29	19,35
A4	98,43	5,31	224,61	17,63	321,32	41,92	21,43

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: T_P: Temperatura de pico de degradação do evento térmico; P: Perda de massa em cada evento térmico; Rs: Resíduo final dos filmes a 650°C.

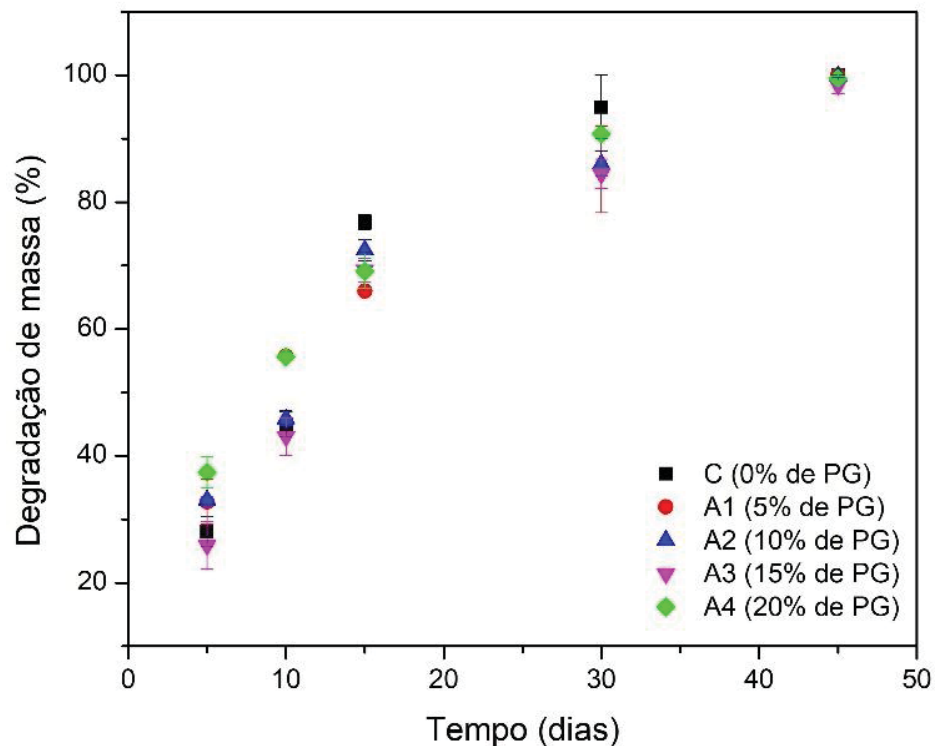
A segunda região de transição foi observada na faixa de temperatura de 198,77 e 230,82 °C, esta perda de massa pode ser associada à degradação de proteínas de baixo peso molecular, componentes polissacarídeos e glicerol. A perda correspondente nesta fase foi entre 11,30 (A1) e 17,63% (A4) para os filmes com PG e 14,67% para o filme controle. A mesma tendência foi reportada por Vargas et al. (2017) para filmes de farinha de arroz.

O terceiro estágio foi observado em aproximadamente 330 °C com perda de peso média de 45%, possivelmente associada a degradação do amido (AYALA; AGUDELO; VARGAS, 2012). A massa residual a 650 °C foi maior para filmes contendo PG em comparação com o filme controle, provavelmente devido ao maior conteúdo de fibras e cinzas nos filmes contendo PG em suas composições (ESPITIA, Paula J.Pérez et al., 2014). Assim, pode-se dizer que a adição de PG afeta positivamente a estabilidade térmica do filme composto de farinha de arroz, como mostrado pelas curvas TGA.

4.3.11 Biodegradabilidade

A biodegradação é um processo natural que avalia pré-disposição das moléculas de um material à decomposição mediante a ação de microrganismos. O comportamento de degradação dos filmes de farinha de arroz e polpa de guabiroba foram investigados durante 45 dias e os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 16.

FIGURA 16 – DEGRADAÇÃO AO LONGO DO TEMPO DO FILME CONTROLE E DOS FILMES VARIANDO O TEOR DE POLPA DE GUABIROBA.



FONTE: O autor, 2019.

Após 15 dias mais de 60% das amostras foram degradadas, da mesma forma Iahnke et al. (2016) no mesmo período sob condições de degradação semelhantes observaram uma perda de cerca de 76% da massa inicial em filmes à base de gelatina e raiz de beterraba. Em outro trabalho Vargas et al. (2017) observaram que a perda de massa dos filmes de farinha e amido de arroz vermelho variaram de 52,98% a 61,22%.

A degradação dos filmes pode ser explicada pela presença de fibras naturais que são suscetíveis à biodegradação, mas este processo depende da degradação de seus componentes individuais e da perda de resistência interfacial entre a fibra e a matriz polimérica (IAHNKE et al., 2016). Outro fator é o caráter hidrofílico dos compostos que promove um aumento na atividade de água e, assim, favorece o crescimento de microrganismos (VARGAS et al., 2017).

Com base nos resultados, os filmes de farinha de arroz e guabiroba podem ser considerados materiais de rápida biodegradação, o que os torna adequados para serem devolvidos ao ambiente sem causar danos.

5 CONCLUSÕES

Este estudo evidencia que pela metodologia utilizada é possível elaborar filmes biodegradáveis e comestíveis a partir de farinha de arroz, glicerol e polpa de guabiroba (PG). As matrizes elaboradas apresentaram-se contínuas, visualmente homogêneas, sem bolhas ou rachaduras e com boa maleabilidade.

As análises de caracterização física indicaram que a adição de polpa de guabiroba tornou os filmes de farinha de arroz mais espessos e opacos, com coloração característica do fruto e uma tendência maior ao amarelo.

As propriedades mecânicas revelaram que a polpa de guabiroba se mostrou eficiente como reforço para a formação de filmes de farinha de arroz. As características mecânicas de resistência à tração atingiram o melhor desempenho nas formulações contendo 10 e 15% de polpa de guabiroba, para estas concentrações houve uma melhora de 48,8% quando comparado ao filme controle.

A adição de polpa de guabiroba também concedeu alterações desejáveis nas propriedades estruturais dos filmes. Os filmes obtidos foram molecularmente estruturados de maneira semelhante evidenciando a boa interação dos componentes da matriz. Os filmes até a concentração de 15% de PG foram homogêneos, compactos e sem a presença de fissuras.

De modo geral, os filmes apresentaram baixos valores de solubilidade em água. Entretanto para meio básico ou ácido, esta solubilidade foi maior independente da formulação. A adição de polpa de guabiroba reduziu a umidade e atividade de água quando comparado ao controle, isto os caracteriza como passíveis de serem utilizados com embalagem de alimentos para aumento da vida útil de diversos produtos, como por exemplo: frutas, pães e carnes frescas.

A concentração de polpa de guabiroba provocou mudanças fundamentais nas propriedades de barreira e resistência a água. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes com concentrações de 5, 10 e 15% de polpa de guabiroba reduziram em 78% a PVA quando comparados ao filme controle.

A boa estabilidade em relação à água das formulações contendo polpa de guabiroba também foi evidenciada pelas isotermas de sorção. Os filmes com PG mostraram menores teores de umidade de equilíbrio e conteúdo de água na monocamada.

Em relação a análise termogravimétrica, todas as formulações estudadas foram termicamente estáveis sem degradação de qualquer componente até 80 °C quando começa a perda de água. Os filmes obtidos podem ser utilizados para finalidades com aquecimento, podendo ser utilizados em altas temperaturas, abaixo de 200 °C, sem que ocorra a degradação estrutural.

Os estudos de biodegradabilidade mostraram que todos os filmes sofreram perda de massa superior a 60% em 15 dias e foram 100% decompostos em no máximo 45 dias, podendo serem caracterizados como de rápida biodegradação e, conseqüentemente, devolvidos ao meio ambiente sem provocar grandes impactos.

Quanto ao teor de compostos fenólicos e propriedades antioxidantes, os filmes apresentaram um aumento nos teores de fenólicos e, conseqüentemente, capacidade antioxidante com o aumento das concentrações de polpa. As formulações contendo concentrações de 10, 15 e 20% de polpa foram consideradas como filmes ativos com atividade antioxidante de moderada a alta.

Os resultados obtidos neste trabalho justificam o uso de polpa de guabiroba como reforço e componente antioxidante em filmes de farinha de arroz e sugerem que os filmes têm potencial para serem aplicados como embalagem comestível e fonte de nutrientes, além de serem biodegradáveis.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Perfil 2018 – Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico**. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/>>. Acesso em: 16 ago. 2019.

ABRE, Associação Brasileira de Embalagens. **Embalagem e sustentabilidade: desafios e orientações no contexto da economia circular**. 1. ed. São Paulo: CETESB, 2016.

ADEBIYI, A. P. A. O. et al. Rice bran protein-based edible films. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 43, p. 476–483, 2008.

AHMAD, M. et al. Optical and thermo-mechanical properties of composite films based on fish gelatin/ rice flour fabricated by casting technique. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 115–127, 2015.

ALVES, A. M. et al. Caracterização física e química, fenólicos totais e atividade antioxidante da polpa e resíduo de gabioba. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 35, n. 3, p. 837–844, 2013.

AMAGLIANI, L. et al. Chemistry , structure , functionality and applications of rice starch. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p. 291–300, 2016.

AMAGLIANI, L. et al. The composition , extraction , functionality and applications of rice proteins: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 64, p. 1–12, 2017.

ANDRADE, R. D.; SKURTYS, O.; OSORIO, F. A. Atomizing Spray Systems for Application of Edible Coatings. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, p. 323-337, 2012.

ANDRADE, R. M. S.; FERREIRA, M. S. L.; GONÇALVES, É. C. B. A. Development and Characterization of Edible Films Based on Fruit and Vegetable Residues. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 2, p. 412–418, 2016.

AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 18. ed. Gaithersburg, 2006.

ARQUELAU, P. B. de F. et al. Characterization of edible coatings based on ripe “Prata” banana peel flour. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 570–578, 2019.

ASTM. ASTM D882-12. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. Disponível em: <<http://www.astm.org/>>. Acesso em 08 de fevereiro de 2018.

ASTM. ASTM E96 / E96M-16. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em 23 de fevereiro de 2018.

AYALA, G.; AGUDELO, A.; VARGAS, R. Effect of Glycerol on the Electrical Properties and Phase Behavior of Cassava Starch Biopolymers. **Dyna**, v. 171, n. 171, p. 138–147, 2012.

AZEREDO, H. M. C. et al. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 294–297, 2012.

AZEREDO, H. M. C. et al. Development of pectin films with pomegranate juice and citric acid. **Food Chemistry**, v. 198, p. 101–106, 2016.

BARBIERI, S. F. et al. Pulp and Jam of Gabiroba (*Campomanesia xanthocarpa* Berg): Characterization and Rheological Properties. **Food Chemistry**, v. 263 p. 292–299, 2018.

BENINCASA, P. et al. Relationships between wheat flour baking properties and tensile characteristics of derived thermoplastic films. **Industrial Crops & Products**, v. 100, p. 138–145, 2017.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1633–1641, 2008.

BRAGA, A. V. U. **Caracterização de atividade de água e cinética de dessorção de água em alimentos**. Campinas, 159 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2015.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and technology**, v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.

BRANDELERO, H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de Filmes de Amido/Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) (Pbat) Adicionados de Tween 80 e Óleo de Soja. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 270–275, 2013.

BRITO, T. B. et al. Fruit and vegetable residues flours with different granulometry range as raw material for pectin-enriched biodegradable film preparation. **Food Research International**, v. 121, p. 412–421, 2019.

CAMPOS, C. A.; GERSCHENSON, L. N.; FLORES, S. K. Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 6, p. 849–875, 2011.

CAPELETTO, C. et al. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activity of guavirova (*Campomanesia xanthocarpa* Berg) seed extracts obtained by supercritical CO₂ and compressed n-butane. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 110, p. 32–38, 2016.

CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. et al. Physical properties of edible coatings and films made with a polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 3, p. 379–385, 2009.

CARISSIMI, M.; FLÔRES, S. H.; RECH, R. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, p. 201–209, 2018.

CARPINÉ, D. **Desenvolvimento e caracterização de filme emulsionado biodegradável produzido a partir de proteína isolada de soja, óleo de coco e surfactantes naturais**. Curitiba, 116 p. Tese. (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2015.

CARVALHO, G. R. de et al. Cassava bagasse as a reinforcement agent in the polymeric blend of biodegradable films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 12, p. 47224, 2019.

CAVALCANTI, P.; CHAGAS, C. **História da embalagem no Brasil**. São Paulo: Grifo Projetos Histórico e Editoriais, 2006.

CAZÓN, P. et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging : A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 2017.

CERQUEIRA, M. Â. P. R. **Edible Packaging Reference Module in Food Science**. Reference Module in Food Science, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21730-7>>. Acesso: 23 mar. 2018.

COLLARO, A. C.; COLLARO, I. R. Os tipos de embalagens que povoam o mercado. In: COLLARO, A. C.; COLLARO, I. R. **Criação de Embalagens Competitivas**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014, Cap. 5, p. 75-84.

COLUSSI, R. et al. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1614–1620, 2017.

DANTAS, E. A. et al. Caracterização e avaliação das propriedades antioxidantes de filmes biodegradáveis incorporados com polpas de frutas tropicais. **Ciência Rural**, v. 45, n. 1, p. 142–148, 2015.

DEHGHANI, S.; HOSSEINI, S. V.; REGENSTEIN, J. M. Edible films and coatings in seafood preservation: A review. **Food Chemistry**, v. 240, p. 505–513, 2018.

DENG, Q.; ZHAO, Y. Physicochemical, nutritional, and antimicrobial properties of wine grape (cv. Merlot) pomace extract-based films. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 3, p. 309–317, 2011.

DIAS, A. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. Florianópolis, 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008.

DIAS, A. B. et al. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, 2010.

DICK, M. et al. Edible films based on chia flour: Development and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 42455, 2016.

DOMÍNGUEZ, R. et al. Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: A review. **Food Research International**, v. 113, p. 93–101, 2018.

EMBRAPA. **Comunicado técnico 407**: Crescimento de guabiroba em diferentes localidades da região Sul do Brasil. Colombo, 2017.

EMBRAPA Florestas. **Valor nutricional da gabioba**. Folder, 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/florestas/>>. Acesso: 02 ago. 2018.

EMBUSCADO, M. E.; HUBER, G. K. C. **Edible Films and Coatings for Food Applications**. Nova Iorque: Springer, 2009.

ESPITIA, P. J. P. et al. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. **Food hydrocolloids**, v. 35, p. 287–296, 2014a.

ESPITIA, P. J. P. et al. Optimal antimicrobial formulation and physical-mechanical properties of edible films based on açai and pectin for food preservation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 2, n. 1, p. 38–49, 2014b.

FAI, A. E. C. et al. Development and evaluation of biodegradable films and coatings obtained from fruit and vegetable residues applied to fresh-cut carrot (*Daucus carota* L.). **Postharvest Biology and Technology**, v. 112, p. 194–204, 2016.

FAKHOURI, F. M. et al. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57-64, 2015.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Food Outlook: Biannual Report on Global Food Markets**. 2018. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/ca0239en/CA0239EN.pdf>>. Acesso: 24 jan. 2019.

- FARIAS, M. G.; FAKHOURI, F. M.; ASCHERI, C. W. P. de C. e J. L. R. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). **Química Nova**, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 546–552, 2012.
- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.
- GAUDIN, S. et al. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 1, p. 33–37, 2000.
- GEORGANTELIS, D. et al. Effect of rosemary extract, chitosan and α -tocopherol on lipid oxidation and colour stability during frozen storage of beef burgers. **Meat Science**, v. 75, n. 2, p. 256–264, 2007.
- GHASEMLOU, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1117–1126, 2013.
- GIACON, G. **Guabiroba laranja ou paulista: (*Campomanesia xanthocarpa*)** - RNC 23643. 2017. Disponível em: <<http://ciprest.blogspot.com/2017/12/guabiroba-laranja-paulista-campomanesia.html>>. Acesso em: 19 ago. 2019.
- GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 39–50, 1994.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.
- GUILBERT, S.; BIQUET, B. Películas y envolturas comestibles. In: BUREAU, G.; MULTON, J. L. (Org.). **Embalaje de los alimentos de gran consumo**. Zaragoza: Editorial Acríbia S.A., 1995. Cap. 22, p. 331–371.
- GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **LWT - Food Science and Technology**, v. 29, n. 1–2, p. 10–17, 1996.
- HASSAN, B. et al. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 1095–1107, 2018.
- HORŽIĆ, D. et al. The composition of polyphenols and methylxanthines in teas and herbal infusions. **Food Chemistry**, v. 115, n. 2, p. 441–448, 2009.
- HUNTERLAB. **Applications note: CIE L*a*b* color scale**. Virginia, v. 8, n. 7, 1996.

IAHNKE, A. O. e S. et al. Antioxidant films based on gelatin capsules and minimally processed beet root (*Beta vulgaris* L. var. Conditiva) residues. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 10, p. 43094, 2016.

JONGJAREONRAK, A. et al. M. Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. **European Food Research and Technology**, v. 222, n. 3–4, p. 229–35, 2006.

JRIDI, M. et al. Investigation of physicochemical and antioxidant properties of gelatin edible film mixed with blood orange (*Citrus sinensis*) peel extract. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 100342, 2019.

KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD, I. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. **Composites Science and Technology**, v. 151, p. 147–155, 2017.

KELLER, P. E.; KOUZES, R. **Water Vapor Permeation in Plastics**. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/1411940>>. Acesso em: 05 nov. 2019.

LANE, J. H.; EYNON, L. **Determination of reducing sugars by Fehling's solution with methylene blue indicator**. London: Norman Rodge, 1934.

LANGE, J.; WYSER, Y. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging – a Review. **Packaging Technology and Science**, v. 16, p. 149–158, 2003.

LOPEZ-DE-DICASTILLO, C. et al. Food applications of active packaging EVOH films containing cyclodextrins for the preferential scavenging of undesirable compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 3, p. 380–386, 2011.

LOPEZ-RUBIO, A. et al. Overview of active polymer-based packaging technologies for food applications. **Food Reviews International**, v. 20, n. 4, p. 357–387, 2004.

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. H. C. Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 931–936, 2014.

LUTHER, M. et al. Inhibitory effect of chardonnay and black raspberry seed extracts on lipid oxidation in fish oil and their radical scavenging and antimicrobial properties. **Food Chemistry**, v. 104, n. 3, p. 1065–1073, 2007.

MAJID, I. et al. Novel food packaging technologies : Innovations and future prospective. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 4, p. 454–462, 2018.

MALHERBI, N. M. et al. Corn starch and gelatin-based films added with guabiroba pulp for application in food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, p. 140–146, 2019.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MANIGLIA, B. C. et al. Bioactive films based on babassu mesocarp flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 383–391, 2017.

MAPA. Determinação de amido em farinha de mandioca, produtos amiláceos e outros. **Método de Ensaio**. 2014.

MARTELLI, M. dos R.; BARROS, T. T. de; ASSIS, O. B. G. Filmes de Polpa de Banana Produzidos por Batelada: Propriedades Mecânicas e Coloração. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 137–142, 2014.

MARTINS, S. et al. Bioactive phenolic compounds: production and extraction by solid-state fermentation. A review. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 3, p. 365–373, 2011.

MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradation of three-layer laminate films based on gelatin under indoor soil conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 8, p. 1307–1313, 2009.

MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradable three-layer film derived from bovine gelatin. **Journal of Food Engineering**, v. 99, n. 3, p. 377–383, 2010.

MATTA, E.; TAVERA-QUIROZ, M. J.; BERTOLA, N. Active edible films of methylcellulose with extracts of green apple (Granny Smith) skin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 1292–1298, 2019.

MELO, P. T. S.; AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de. Fabricação de filmes bionanocompósitos à base de pectina e polpa de cacau com potencial uso como embalagem para alimentos. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 247–251, 2017.

MENDES, R. de M.; PINTO, E. G.; SOARES, D. B. S. Determinação dos compostos bioativos da gabirola. **Revista Agrarian**, v. 11, n. 39, p. 68–72, 2018.

MIR, S. A. et al. Effect of plant extracts on the techno-functional properties of biodegradable packaging films. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, p. 141–154, 2018.

MIR, S. A. et al. Supercritical impregnation of active components into polymers for food packaging applications. **Food and Bioprocess Technology**, v. 10, n. 9, p. 1749–1754, 2017.

MONTE, M. L. et al. Moisture sorption isotherms of chitosan-glycerol films: Thermodynamic properties and microstructure. **Food Bioscience**, v. 22, p. 170–177, 2018.

MORENO, O. et al. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. **Carbohydrate Polymers**, v. 178, p. 147–158, 2017.

MOUSTAFA, H. et al. Eco-friendly polymer composites for green packaging: Future vision and challenges. **Composites Part B**, v. 172, p. 16–25, 2019.

MURRIETA-MARTÍNEZ, C. L. et al. Edible protein films: Sources and behavior. **Packaging Technology and Science**, v. 31, p. 113–122, 2018.

MUSCAT, D. et al. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 189–201, 2012.

MUZAFFAR, K.; KUMAR, P. Moisture sorption isotherms and storage study of spray dried tamarind pulp powder. **Powder Technology**, v. 291, p. 322–327, 2016.

NAFCHI, A. M. et al. Preparation and characterization of a novel edible film based on *Alyssum homolocarpum* seed gum. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 6, p. 1703–1710, 2017.

NOGUEIRA, G. F. et al. Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization. **Food Chemistry**, v. 275, p. 417–425, 2019.

NOURADDINI, M.; ESMAILI, M.; MOHTARAMI, F. Development and characterization of edible films based on eggplant flour and corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1639–1645, 2018.

NUSSINOVITCH, A. Biopolymer films and composite coatings. In: KASAPIS, S.; NORTON, I. T.; UBBINK, J. B. (Eds.). **Modern biopolymer science: Bridging the divide between fundamental treatise and industrial application**. Academic Press, 2009, Cap. 10, p. 295–326.

OTONI, C. G. et al. Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. **Food hydrocolloids**, v. 41, p. 188–194, 2014.

OTONI, C. G. et al. Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables — A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 00, p. 1–19, 2017.

PAJAŁ, P.; PRZETACZEK-ROŻNOWSKA, I.; JUSZCZAK, L. Development and physicochemical, thermal and mechanical properties of edible films based on pumpkin, lentil and quinoa starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 138, p. 441-449, 2019.

PELISSARI, F. M. et al. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 681–690, 2013.

PENG, Y.; WU, Y.; LI, Y. Development of tea extracts and chitosan composite films for active packaging materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 282–289, 2013.

PEREIRA, M. C. et al. Characterization and Antioxidant Potential of Brazilian Fruits from the Myrtaceae Family. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 3061–3067, 2012.

PEREIRA, M. C. et al. Effect of nanoencapsulation using PLGA on antioxidant and antimicrobial activities of guabiroba fruit phenolic extract. **Food Chemistry**, v. 240, p. 396–404, 2018.

PEREIRA, M. C. et al. Nanoencapsulation of hydrophobic phytochemicals using poly (DL-lactide-co-glycolide) (PLGA) for antioxidant and antimicrobial delivery applications: Guabiroba fruit (*Campomanesia xanthocarpa* O. Berg) study. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 100–107, 2015.

POMMET, M. et al. Study of wheat gluten plasticization with fatty acids. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 115–22, 2003.

RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n. 98, p. 1231–1237, 1999.

REIS, L. C. B. et al. Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 382–391, 2015.

ROBERTSON, G. L. **Food packaging, principles and practice**. 2. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 1946.

ROY, S.; RHIM, J. Agar-based antioxidant composite films incorporated with melanin nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 94, p. 391–398, 2019.

SALAMA, H. E.; AZIZ, M. S. A.; SABAA, M. W. Novel biodegradable and antibacterial edible films based on alginate and chitosan biguanidine hydrochloride. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 443–450, 2018.

SANTOS, M. S. et al. Evaluation of the Technological Potential of Gabiroba [*Campomanesia xanthocarpa* Berg] Fruit. **Journal of Nutrition & Food Sciences**, v. 2, n. 9, p. 2–7, 2012.

SARICA OGLU, F. T. et al. High pressure homogenization of mechanically deboned chicken meat protein suspensions to improve mechanical and barrier properties of edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 135–145, 2018.

SCHERER, R.; GODOY, H. T. Antioxidant activity index (AAI) by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method. **Food Chemistry**, v. 112, n. 3, p. 654-658, 2009.

SHAHBAZI, Y. The properties of chitosan and gelatin films incorporated with ethanolic red grape seed extract and *Ziziphora clinopodioides* essential oil as biodegradable materials for active food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 746–753, 2017.

SHI, C.; TAO, F.; CUI, Y. New starch ester/gelatin based films: Developed and physicochemical characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 863–871, 2018.

SHOJAEI-ALIABADI, S. et al. Characterization of antioxidant-antimicrobial κ-carrageenan films containing *Satureja hortensis* essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 52, p. 116–124, 2013.

SILVA-WEISS, A. et al. Natural additives in bioactive edible films and coatings: Functionality and applications in foods. **Food Engineering Reviews**, v. 5, n. 4, p. 200–216, 2013.

SIRIPATRAWAN, U.; HARTE, B. R. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 8, p. 770–775, 2010.

SIRVIÖ, J. A. et al. Effect of plasticizers on the mechanical and thermomechanical properties of cellulose-based biocomposite films. **Industrial Crops & Products**, v. 122, p. 513–521, 2018.

SOO, P. Y.; SARBON, N. M. Preparation and characterization of edible chicken skin gelatin film incorporated with rice flour. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 1–8, 2018.

SOUZA, C. O. et al. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-based Film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 2248–2254, 2011.

SOUZA, C. O. de; TOSTA, L.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpas de manga e de acerola. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 262–267, 2012.

SUCHETA et al. Evaluation of structural integrity and functionality of commercial pectin based edible films incorporated with corn flour , beetroot , orange peel , muesli and rice flour. **Food Hydrocolloids**, v. 91, p. 127–135, 2019.

SUDERMAN, N.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. **Food Bioscience**, v. 24, p. 111–119, 2018.

TALÓN, E. et al. Antioxidant edible films based on chitosan and starch containing polyphenols from thyme extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1153–1161, 2017.

TAN, Y. M. et al. Functional chitosan-based grapefruit seed extract composite films for applications in food packaging technology. **Materials Research Bulletin**, v. 69, p. 142–146, 2015.

TAVASSOLI-KAFRANI, E.; SHEKARCHIZADEH, H.; MASOUDPOUR-BEHABADI, M. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 360–374, 2016.

THAKUR, R. et al. Characterization of rice starch-i-carrageenan biodegradable edible film. Effect of stearic acid on the film properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 952–960, 2016.

THAKUR, R. et al. Amylose-lipid complex as a measure of variations in physical, mechanical and barrier attributes of rice starch-i-carrageenan biodegradable edible film. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 14, p. 108–115, 2017.

THAKUR, R. et al. Development and application of rice starch based edible coating to improve the postharvest storage potential and quality of plum fruit (*Prunus salicina*). **Scientia Horticulturae**, v. 237, p. 59–66, 2018.

TULAMANDI, S. et al. A biodegradable and edible packaging film based on papaya puree, gelatin, and defatted soy protein. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, p. 60–71, 2016.

TWEDE, D.; GODDARD, R. **Materiais para embalagens**. 2 ed. São Paulo: Editora Blucher, 2010.

VALLILO, M. I. et al. Composição química dos frutos de *Campomanesia xanthocarpa* Berg-Myrtaceae. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 231–237, 2008.

VARGAS, C. G. et al. Comparative study on the properties of films based on red rice (*Oryza glaberrima*) flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 65, p. 96–106, 2017.

VERSINO, F. et al. Starch-based films and food coatings: An overview. **Starch/Staerke**, v. 68, n. 11–12, p. 1026–1037, 2016.

VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, 2011.

WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, v. 50, p. 54–64, 2015.

WU, H. et al. Preparation and characterization of bioactive edible packaging films based on pomelo peel flours incorporating tea polyphenol. **Food Hydrocolloids**, v. 90, p. 41–49, 2019a.

WU, T. et al. Effect of milling methods on the properties of rice flour and gluten-free rice bread. **LWT - Food Science and Technology**, v. 108, p. 137–144, 2019b.

XANTHOS, D.; WALKER, T. R. International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 118, n. 1–2, p. 17–26, 2017.

YILDIRIM-YALÇIN, M.; ŞEKER, M.; SADIKOĞLU, H. Development and characterization of edible films based on modified corn starch and grape juice. **Food Chemistry**, v. 292, p. 6–13, 2019.

YIM, H. S. et al. Optimization of extraction time and temperature on antioxidant activity of *Schizophyllum commune* aqueous extract using response surface methodology. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 275–283, 2013.

ZHOU, W. et al. The impacts of particle size on starch structural characteristics and oil-binding ability of rice flour subjected to dry heating treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 223, p. 115053, 2019.