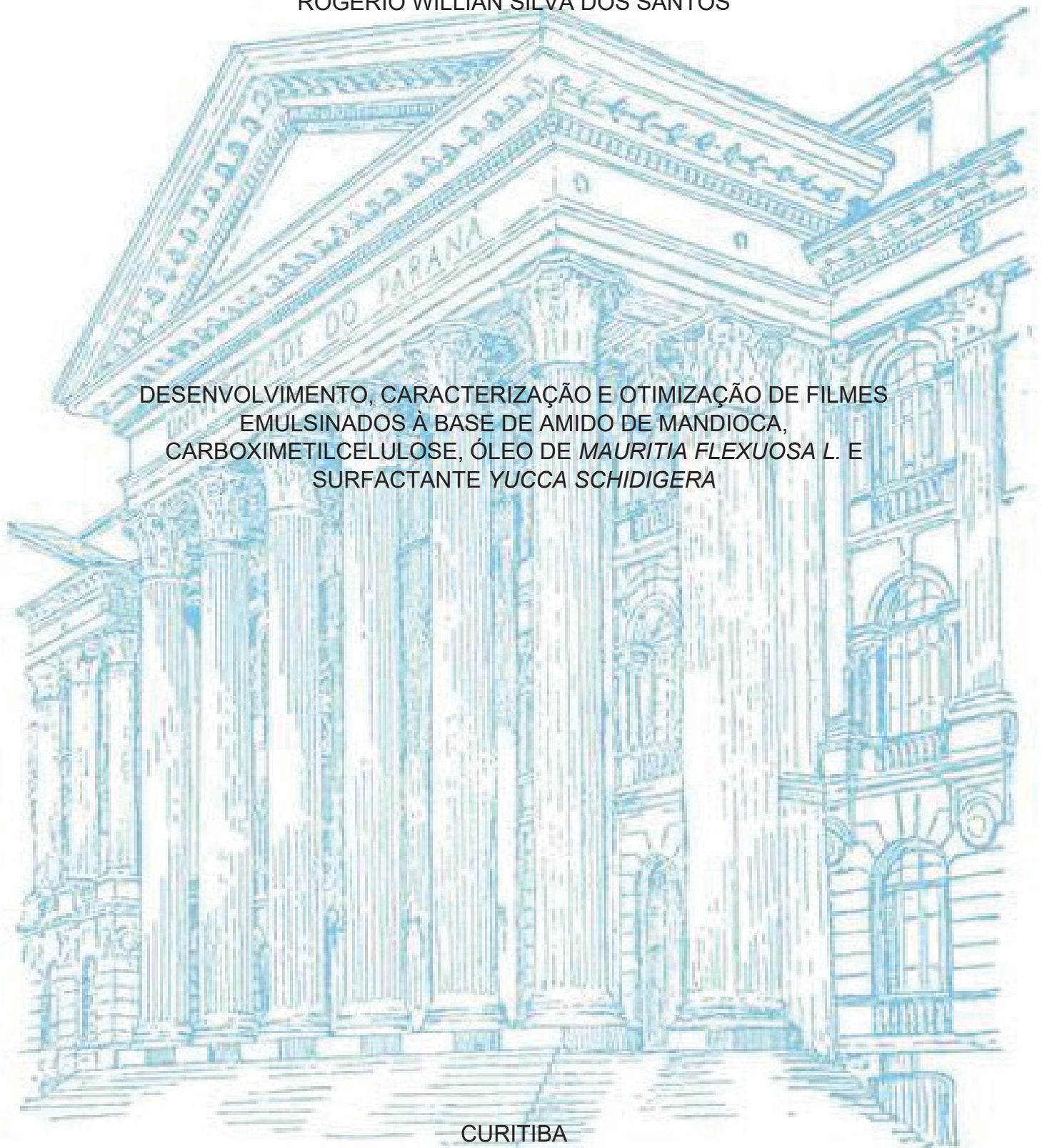


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
ROGÉRIO WILLIAN SILVA DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE FILMES
EMULSINADOS À BASE DE AMIDO DE MANDIOCA,
CARBOXIMETILCELULOSE, ÓLEO DE *MAURITIA FLEXUOSA* L. E
SURFACTANTE *YUCCA SCHIDIGERA*

CURITIBA

2022



ROGÉRIO WILLIAN SILVA DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE FILMES
EMULSINADOS À BASE DE AMIDO DE MANDIOCA,
CARBOXIMETILCELULOSE, ÓLEO DE *Mauritia flexuosa* L. E SURFACTANTE
Yucca schidigera

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, no curso de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tírzhá Lins Porto Dantas

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Maria Matos Jorge

CURITIBA

2022

S237d Santos, Rogério Willian Silva dos

Desenvolvimento, caracterização e otimização de filmes emulsinados à base de amido de mandioca, carboximetilcelulose, óleo de *Mauritia flexuosa* L. e surfactante *Yucca schidigera* [recurso eletrônico] / Rogério Willian Silva dos Santos - Curitiba, 2022.

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

Orientadora: Profa. Dra. Tirzhá Lins Porto Dantas
Coorientadora: Profa. Dra. Regina Maria Matos Jorge

1. Biopolímeros. 2. Filmes finos. 3. Amido. I. Universidade Federal do Paraná. II. Dantas, Tirzhá Lins Porto. III. Jorge, Regina Maria Matos. IV. Título.

CDD 660.6



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 ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ROGÉRIO WILLIAN SILVA DOS SANTOS** intitulada: *Desenvolvimento, caracterização e otimização de filmes emulsionados à base de amido de mandioca, carboximetilcellulose, óleo de *Mauritia flexuosa* L. surfactante *Yucca schidigera*, sob orientação da Profa. Dra. TIRZHÁ LINS PORTO DANTAS*, que após terem inquirido o aluno 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, 23 de Fevereiro de 2022.

Assinatura Eletrônica

03/03/2022 15:41:20.0

TIRZHÁ LINS PORTO DANTAS

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

08/03/2022 09:36:42.0

ANDRÉ CASIMIRO DE MACEDO

Avaliador Externo (22001018)

Assinatura Eletrônica

03/03/2022 15:44:41.0

LARISSA CANHADAS BERTAN

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL)

Francisco Heráclito dos Santos, 100 - Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3232 - E-mail: posalim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 157873

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e Insira o código 157873

À Deus, pais, irmãos e familiares por todo amor, carinho,
incentivo, compreensão e suporte incondicional
para superar todos os desafios.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço Meu guia, nosso senhor Deus, pelo Seu imenso amor, força e proteção que possibilitou alcançar meus objetivos. A Ele eternamente louvarei.

Aos meus pais, Renato Santos e Silvanilse Silva, por todo amor, ensinamentos, compreensão e apoio para superar todas as barreiras.

Aos meus irmãos Rômulo Silva e Ronald Silva e familiares pelo carinho, incentivo e união.

Aos meus amigos Anderson Nezi, Rafael Haas, Wallace Kruk, Dona Irene e Ipolito pelo carinho e todo suporte para minha adaptação em Curitiba.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR) e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL) pela oportunidade de crescimento profissional e realização do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa e oportunidade de estudo.

Ao laboratório Laboratório de Catálise e Processos Químicos (LCPQ) e todos os laboratórios que auxiliaram no desenvolvimento do meu projeto.

Aos Docentes do PPGEAL, em especial minha Orientadora Dra. Tirzhá Dantas, por todo conhecimento compartilhado e auxílio para realização das atividades.

Aos discentes do PPGEAL pela companhia, auxílio, motivação e direcionamento para conclusão do mestrado.

A todos que não foram citados, mas foram fundamentais diretamente e indiretamente para realização deste trabalho, muito obrigado!

RESUMO

Problemas ambientais relacionados ao uso de embalagens provenientes de polímeros sintéticos têm impulsionado a busca por matérias-primas oriundas de recursos naturais para produção destes materiais. Dessa forma, pesquisas têm avaliado o desenvolvimento de filmes de amido e carboximetilcelulose (CMC), contudo suas propriedades resultantes ainda precisam ser aprimoradas. Neste contexto, este trabalho teve o objetivo de avaliar a incorporação de Óleo de Buriti (OB) e *Yucca schidigera* (YS) em filme a base de amido de mandioca, carboximetilcelulose (CMC) e glicerol para a produção de filmes emulsionados. Executou-se um planejamento experimental central composto rotacional (DCCR) como ferramenta para selecionar um dos protocolos de síntese de filmes emulsionados, em que as variáveis dependentes (respostas) estudadas foram a espessura, resistência à tensão, elasticidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, opacidade e cor, e as variáveis independentes foram os teores de OB e YS (variando entre 0,138 a 0,562 g/100mL e 0,034 a 0,346 g/100mL, respectivamente). As formulações que apresentaram melhor resistência à tensão, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água foram selecionadas e caracterizadas quanto suas propriedades estruturais, sendo elas microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção no infravermelho (ATR-FTIR). Os principais efeitos observados foram a diminuição da elasticidade e melhora do reforço físico, confirmado pelos resultados obtidos para resistência à tensão, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água. Os filmes emulsionados apresentaram uma diminuição da elasticidade e solubilidade em aproximadamente 68% e 70%, respectivamente, quando comparado ao filme base. Por outro lado, nota-se o aumento significativo ($p < 0,05$) da resistência à tensão que se elevou de 0,86 MPa (filme base) para até 10,31 MPa (filme 8). Para mais, comparados ao filme base, os filmes emulsionados apresentaram uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água em até 46%. Com relação aos resultados obtidos para cor e opacidade, apresentaram aumento de acordo com a elevação da composição de OB e YS na composição do filme. As análises de MEV e ATR-FTIR confirmaram modificações estruturais nos filmes emulsionados em relação ao filme base, principalmente a formação de uma estrutura coesa e uniforme que influenciou nas propriedades físicas e mecânicas discutidas. Portanto, os resultados obtidos apontaram para capacidade de OB e YS de aprimorar as características dos filmes de amido e CMC, sugerindo aplicabilidade desses filmes emulsionados em embalagens primárias e secundárias de alimentos, utilizando fontes renováveis.

Palavras-chave: Polímero emulsionado; Casting; Metodologia de superfície de resposta; Embalagem.

ABSTRACT

Environmental problems related to the use of packaging made from synthetic polymers have driven the search for raw materials from natural resources to produce these materials. Thus, researches have evaluated the development of starch and carboxymethylcellulose (CMC) films, however their resulting properties still need to be improved. In this context, this work aimed to evaluate the incorporation of Buriti Oil (OB) and *Yucca schidigera* (YS) in cassava starch, carboxymethylcellulose (CMC) and glycerol-based film for the production of emulsified films. A rotational composite central experimental design (CCRD) was performed as a tool to select one of the emulsified film synthesis protocols, in which the dependent variables (responses) studied were thickness, tensile strength, elasticity, water solubility, permeability to water vapor, opacity and color, and the independent variables were the levels of OB and YS (ranging from 0.138 to 0.562 g/100mL and 0.034 to 0.346 g/100mL, respectively). The formulations that showed the best tensile strength, water solubility and water vapor permeability were selected and characterized in terms of their structural properties, namely scanning electron microscopy (SEM) and infrared absorption spectroscopy (ATR-FTIR). The main effects observed were the reduction of elasticity and improvement of the physical reinforcement, confirmed by the results obtained for resistance to tension, solubility and permeability to water vapor. The emulsified films showed a decrease in elasticity and solubility of approximately 68% and 70%, respectively, when compared to the base film. On the other hand, there was a significant increase ($p < 0.05$) in tensile strength, which rose from 0.86 MPa (base film) to up to 10.31 MPa (film 8). In addition, compared to the base film, the emulsified films showed a decrease in water vapor permeability by up to 46%. Regarding the results obtained for color and opacity, they showed an increase according to the increase in the composition of OB and YS in the composition of the film. The SEM and ATR-FTIR analyzes confirmed structural changes in the emulsified films in relation to the base film, mainly the formation of a cohesive and uniform structure that influenced the physical and mechanical properties discussed. Therefore, the results obtained pointed to the ability of OB and YS to improve the characteristics of starch and CMC films, suggesting the applicability of these emulsified films in primary and secondary food packaging, using renewable sources.

Keywords: Emulsified polymer; Casting; Response surface methodology; Packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	O número de artigos (de 2015 a 2020) encontrados na base de dados <i>Web of Science</i> para os seguintes métodos de produção de amido-embalagem: fundição, moldagem ou extrusão.	7
Figura 3.2	(a) Ligações de ponte de hidrogênio entre moléculas de amilose e amilopectina; (b) Mecanismos de retrogradação do amido.	8
Figura 3.3	Diagrama esquemático do processo térmico do amido e eventos de retrogradação.	9
Figura 3.4	Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.	10
Figura 3.5	Representação de polímeros biodegradáveis baseados em duas fontes.	11
Figura 3.6	Taxa de biodegradação de uma variedade de polímeros.	12
Figura 3.7	Os polissacarídeos do amido. (a) Segmento de amilose. (b) ponto de ramificação da amilopectina. (c) agregado da amilose e amilopectina em grânulos de amido.	14
Figura 3.8	Estrutura molecular do Glicerol.	17
Figura 3.9	Estrutura da Carboximetilcelulose (CMC).	18
Figura 3.10	Mecanismos de atividade antimicrobiana de EO's.	20
Figura 3.11	Mecanismos de ação antibacteriana dos EO's.	21
Figura 3.12	Buriti e seu óleo.	22
Figura 3.13	Demonstração esquemática da diferença entre estabilidade termodinâmica e cinética.	24
Figura 3.14	Tipos de Surfactantes e micelas.	25
Figura 3.15	Principais saponinas esteróides no extrato de YS. (A) Sarsasapogenina; (B) Smilagenina.	26
Figura 3.16	Tipos de emulsões.	27
Figura 4.1	Resumo do método de evaporação de solvente "Casting".	36
Figura 4.2	Fluxograma do processo de elaboração dos filmes base.	38
Figura 5.1	Amostras SFB2 e SFB3 e suas respectivas massas plaqueadas.	48
Figura 5.2	Filme SFB2 com incorporação da combinação de 0,5 g de OB e 0,3 g de YS.	50
Figura 5.3	Gráficos de superfície resposta dos efeitos das variáveis independentes (OB e YS) sobre a espessura, resistência à tensão, elasticidade e solubilidade.	59
Figura 5.4	Gráficos de superfície resposta dos efeitos das variáveis independentes (OB e YS) sobre a PVA, opacidade e cor (parâmetro b*).	60
Figura 5.5	Resistência à Tensão do filme base e emulsionados produzidos com OB e YS.	65

Figura 5.6	Elasticidade do filme base e emulsionados produzidos com OB e YS.	67
Figura 5.7	Solubilidade (%) do filme base e emulsionados produzidos com OB e YS.	70
Figura 5.8	Permeabilidade ao vapor d'água do filme base e emulsionados produzidos com OB e YS.	72
Figura 5.9	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	76
Figura 5.10	Espectro ATR-FTIR dos filmes base e emulsionados.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Funções da embalagem.	4
Tabela 3.2	Propriedades gerais de alguns grânulos de amido e suas pastas.	15
Tabela 3.3	Composição do óleo de Buriti em termos de seus componentes principais.	22
Tabela 4.1	Combinações de concentrações testas para formação de SFB.	37
Tabela 4.2	Variáveis independentes, níveis estudados no planejamento experimental (DCCR).	40
Tabela 4.3	Planejamento completo do processo de elaboração de filmes de amido de mandioca, CMC, OB e YS.	40
Tabela 5.1	Propriedades mecânicas dos filmes SFB2 e SFB3 dos testes preliminares.	49
Tabela 5.2	Planejamento completo do processo de elaboração de filmes emulsionados de amido de mandioca, CMC, glicerol, OB e YS.	47
Tabela 5.3	Estimativas dos efeitos das variáveis de polinômios de segunda ordem associados à significância para cada reposta estudada.	55
Tabela 5.4	Análise de variância (ANOVA) para espessura (mm), TS (MPa), ELO (%), PVA ($g \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1} \cdot 10^{-11}$), solubilidade (%), cor (parâmetro b^*) e opacidade ($AU \cdot mm^{-1}$) dos filmes emulsionados para o modelo quadrático.	56
Tabela 5.5	Resultados obtidos de espessura, resistência à tensão, elasticidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água, opacidade e cor para filme base e emulsionados.	62
Tabela 5.6	Propriedades de filmes desenvolvidos com diferentes fontes de óleo essencial.	69

LISTA DE SIGLAS

ASTM	-	American Society for Testing and Materials
CMC	-	Carboximetilcelulose
DCCR	-	Planejamento experimental central composto rotacional
ELO	-	Elasticidade
EMA	-	European Medicines Agency
FDA	-	Food and Drug Administration
FTIR	-	Espectroscopia de absorção no infravermelho
ISO	-	International Organization for Standardization
IUPAC	-	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
OE	-	Óleo essencial
OE's	-	Óleos essenciais
OB	-	Óleo de Buriti
PBAT	-	Polibutileno adipato co-tereftalato
PCL	-	Policaprolactona
PHA	-	Polihidroxialcanoatos
PHB	-	Polihidroxibutirato
PHB-HV	-	Polihidroxibutirato-co-valerato
PLA	-	Ácido poli lático
PVA	-	Permeabilidade ao vapor d'água
SFB	-	Solução formadora de filme base
SFE	-	Solução formadora de filme emulsionado
SUPs		Single-Use plastics
RT	-	Resistência à tensão
TPS	-	Amido termoplástico
YS	-	<i>Yucca schidigera</i>

SUMÁRIO

1	RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.1.1	Objetivos específicos	3
3	REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1	EMBALAGENS	4
3.2	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE FILMES	6
3.3	MATRIZES E ADITIVOS UTILIZADOS EM FILMES	9
3.3.1	Polímeros biodegradáveis	9
3.3.2	Plastificantes	16
3.3.3	Carboximetilcelulose (CMC)	18
3.3.4	Óleos	18
3.3.4.1	Óleo de Buriti (OB)	21
3.3.5	Emulsões e surfactantes	23
3.3.5.1	<i>Yucca schidigera</i>	26
3.4	FILMES EMULSIONADOS	26
3.5	FILMES A BASE DE AMIDO E CMC: Fatores que afetam suas propriedades.	27
3.6	ESTADO DA TÉCNICA: Filmes Biodegradáveis	31
4	MATERAIS E MÉTODOS	36
4.1	MATERIAIS	36
4.2	METODOLOGIAS	36
4.2.1	Ensaio preliminares	36
4.2.2	Obtenção dos filmes emulsionados	39
4.2.3	Planejamento experimental	39
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	41
4.3.1	Aspecto visual	41
4.3.2	Espessura	41
4.3.3	Propriedades ópticas	41
4.3.3.1	Cor	41
4.3.3.2	Opacidade	42
4.3.4	Propriedades mecânicas	42
4.3.4.1	Resistência à tensão e elasticidade	42
4.3.5	Solubilidade em água	43
4.3.6	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	44
4.3.7	Propriedades estruturais	45
4.3.7.1	Morfologia dos filmes (microscopia eletrônica de varredura - MEV)	45
4.3.7.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho	45
4.3.8	Análise estatística	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	RESULTADOS DOS TESTES PRELIMINARES	47
5.1.1	Determinação das quantidades de matéria-prima no filme base	47

5.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	50
5.2.1	Estimativa dos efeitos dos modelos	50
5.2.2	Gráficos de superfície de resposta	58
5.3	COMPARAÇÃO FILME BASE E EMULSIONADOS	61
5.3.1	Espessura	61
5.3.2	Propriedades mecânicas	64
5.3.3	Solubilidade	68
5.3.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	71
5.3.5	Cor	73
5.3.6	Opacidade	74
5.4	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	75
5.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	75
5.4.2	Espectroscopia de absorção no Infravermelho	78
6	CONCLUSÃO	81
7	REFERÊNCIAS	83

1 RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO

Desde a antiguidade existem registros do uso rudimentar de argilas, fibras naturais e vidro para embalagens. Dentre as mais diversas finalidades em que esses materiais eram empregados, destaca-se a proteção dos alimentos. A partir da Revolução Industrial, os polímeros petroquímicos surgiram como novos materiais com melhores características para a substituição e adequação aos padrões dos consumidores.

Entretanto, devido ao problema ambiental relacionado ao descarte incorreto de embalagens não biodegradáveis e seu agravamento decorrente do aumento do uso de embalagens plásticas não renováveis durante a pandemia do COVID-19, outros materiais estão sendo desenvolvidos. Dessa maneira, destacam-se as embalagens obtidas a partir de filmes produzidos a base de polímeros naturais (biopolímeros) ou oriundos de matrizes renováveis. A característica destes materiais está baseada no potencial de envolver a clivagem enzimática ou hidrolítica de ligações nos polímeros por meio de enzimas e/ou decomposição química associada a organismos vivos (bactérias, fungos e outros), além de outros fatores como fotodegradação, oxidação e hidrólise.

Uma parte significativa das embalagens oriundas de polímeros naturais é derivada ou contém amido na sua composição. As razões são: o baixo custo, baixa ecotoxicidade, biodegradabilidade e porque, no geral, emitem pequenas quantidades de carbono na atmosfera. Além disso, amido é produzido em excesso em relação as necessidades do mercado.

No entanto, em comparação aos polímeros sintéticos convencionais, embalagens a base de amido são caracterizadas por apresentarem propriedades físicas, químicas e mecânicas inferiores para aplicação em alimentos. Estas propriedades são ainda mais afetadas quando as embalagens de amido são utilizadas com produtos que apresentam elevado teor de água como, por exemplo, produtos cárneos.

Sendo assim, outros materiais podem ser adicionados aos filmes de amido para formar compósitos com melhores propriedades físicas e mecânicas em comparação ao filme original e/ou somar propriedades ativas – antioxidante e antimicrobiana. Glicerol e carboximetilcelulose (CMC) têm recebido importância

significativa por serem aditivos que aprimoram as propriedades dos filmes de amido. A CMC é um polissacarídeo linear aniônico derivado da celulose que possui afinidade com amido e água. Assim, propenso a formar ligações fortes e estáveis em soluções formadoras de filme de amido e, por conseguinte, beneficiar as características físicas e mecânicas dos filmes. Por outro lado, filmes a base de amido e CMC ainda apresentam propriedades inferiores em comparação aos polímeros sintéticos.

Dessa forma, a incorporação de óleos essenciais (OE's) é relatada como forma potencial para aumentar as propriedades físicas dos filmes de amido e CMC. Além disso, compostos orgânicos presentes em OE's podem somar propriedades antioxidantes e antimicrobianas nos filmes, como é o caso dos compostos bioativos presentes no óleo de Buriti – *Mauritia flexuosa L.* – (OB).

Além disso, devido a hidrofobicidade do OB em relação ao amido e CMC, faz-se necessário a adição de surfactantes para promover melhor homogeneização destes componentes e, assim, formar uma solução formadora de filme estável. Para este fim, *Yucca schidigera* (YS) se apresenta como alternativa.

Neste cenário, este trabalho visa elaborar e caracterizar filmes emulsionados de amido e CMC com aditivos (OB e YS). Assim gerar materiais com propriedades melhores em comparação àqueles formados apenas com amido e CMC.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi elaborar filmes de amido de mandioca e carboximetilcelulose (CMC), com adição de óleo de Buriti (OB) e o surfactante natural *Yucca schidigera* (YS)

2.1.1 Objetivos específicos

- Obter filmes emulsionados a base de amido de mandioca e CMC incorporados de OB e YS;
- Caracterizar os filmes quanto à sua espessura e propriedades ópticas (análises de cor e opacidade);
- Caracterizar os filmes com relação às suas propriedades mecânicas através de testes de Resistência à tensão e Elasticidade;
- Caracterizar os filmes quanto às propriedades de solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água;
- Desenvolver um modelo matemático por meio da metodologia de superfície de resposta para prever as propriedades físicas, mecânicas, ópticas e de barreira dos filmes;
- Caracterizar os filmes quanto as suas propriedades estruturais por meios das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR);

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 EMBALAGENS

Sabe-se que as embalagens são materiais que possuem o objetivo primordial de preservar ao máximo a qualidade do produto. No caso especial das embalagens para alimentos, os objetivos mais importantes são minimizar ou retardar as alterações físico-químicas e microbiológicas. Além disso, têm a característica de comunicar sobre as condições de preservação do alimento e de despertar o interesse do consumidor pelo produto. A Tabela 3.1 apresenta um resumo das funções das embalagens.

Tabela 3.1. Funções da embalagem.

Funções	Atributos
Proteção	Prevenir de danos mecânicos, deterioração do produto (barreira contra gases, umidade e outros), contaminação externa e adulteração, aumento de vida de prateleira do produto.
Promoção	Proporciona estética e apelo venda, apresenta e descreve o produto e suas características.
Informação	Identificar o produto e apresentar informações diversas (informação nutricional, data de fabricação e validade e outros).
Logística e manuseio	Viabilizar o transporte até o varejista e a exposição no ponto de venda.
Armazenagem	Reduzir a perda do produto e poder permitir a reutilização da embalagem; auxiliar e orientar o descarte do produto e da embalagem; proteger o produto e permitir a estocagem adequada, garantindo a maior durabilidade; viabilizar um transporte eficiente; apresentar oportunidades no uso de matérias-primas alternativas e renováveis e outros.

Fonte: Adaptado de Urtado et al. (2016).

Materiais tradicionais como vidro, metal, papelão e plásticos são utilizados para a produção de embalagens. De maneira geral, estes materiais, principalmente os plásticos, apresentam como vantagens: baixo custo de produção, resistência mecânica, estabilidade térmica, excelentes propriedades de barreira ao vapor de água e flexibilidade de forma. Atualmente, estima-se que 37% dos produtos de embalagens são feitos de plásticos, o que o torna o material de embalagem mais utilizado (DHALL; ALAM, 2020).

Por outro lado, segundo dados do Panorama 2020 da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – Abrelpe (2020), no

Brasil são descartados cerca de 13 milhões de toneladas de plásticos tornando o quarto país o quarto maior produtor de resíduos plásticos no mundo. Deste montante, menos de 1,28% é reciclado (CARRANÇA, 2020).

Sendo assim, o grande volume descartado desses materiais e as baixas taxas de reciclagem geram diversos problemas ambientais. A problemática está relacionada, principalmente, com o longo tempo de degradação dos polímeros sintéticos que duram em média entre 100 e 450 anos e, por conseguinte, alteração do ecossistema e da biodiversidade do planeta (DEBIAGI et al., 2010, 2013; E SANTOS. AMÉLIA et al., 2012).

Em decorrência da pandemia da COVID-19, o consumo de plásticos explode e agrava esta situação (CARRANÇA, 2020). Segundo este autor, o avanço do delivery de alimentos, comércio eletrônico e material hospitalar descartável são os principais responsáveis.

Conforme Oliveira et al. (2021), a crise do COVID-19 gerou mudanças principalmente no comportamento do consumidor relacionadas à compra de produtos alimentícios. Para estes autores, devido a intensificação das compras online para entrega em domicílio, houve um aumento de 15% nos serviços de entrega, contribuindo para aumento no uso de plásticos de uso único (Single-Use plastics – SUPs). Além disso, o medo da contaminação com SARS-CoV-2 através do contato com materiais e superfícies levou a intensificação do descarte de embalagens de alimentos, promovendo um retrocesso na gestão de resíduos.

Várias pesquisas são realizadas para desenvolver novos materiais para embalagem que possam substituir, em algumas aplicações, os polímeros oriundos de fontes não renováveis (COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT, 2019; DAMMAK et al., 2020; LIU et al., 2015; ZAHEDI; FATHI-ACHACHLOUEI; YOUSEFI, 2018).

Dessa forma, os filmes oriundos de fontes renováveis se destacam com potencial emprego nas embalagens de alimentos. Esses materiais possuem o potencial de se degradar naturalmente através de fotodegradação e, conseqüentemente, da degradação termoxidativa. Conforme Jafarzadeh et al. (2020), o processo de degradação inicia pelo fornecimento de energia oriunda da luz solar ultravioleta, a qual promove a incorporação de átomos de oxigênio

na estrutura dos polímeros. Isso torna a estrutura quebradiça e as cadeias poliméricas assumem pesos moleculares que permitem assimilação por microrganismos. Estes, através de seu metabolismo, convertem os polímeros em água e compostos orgânicos que são amigáveis ao meio ambiente.

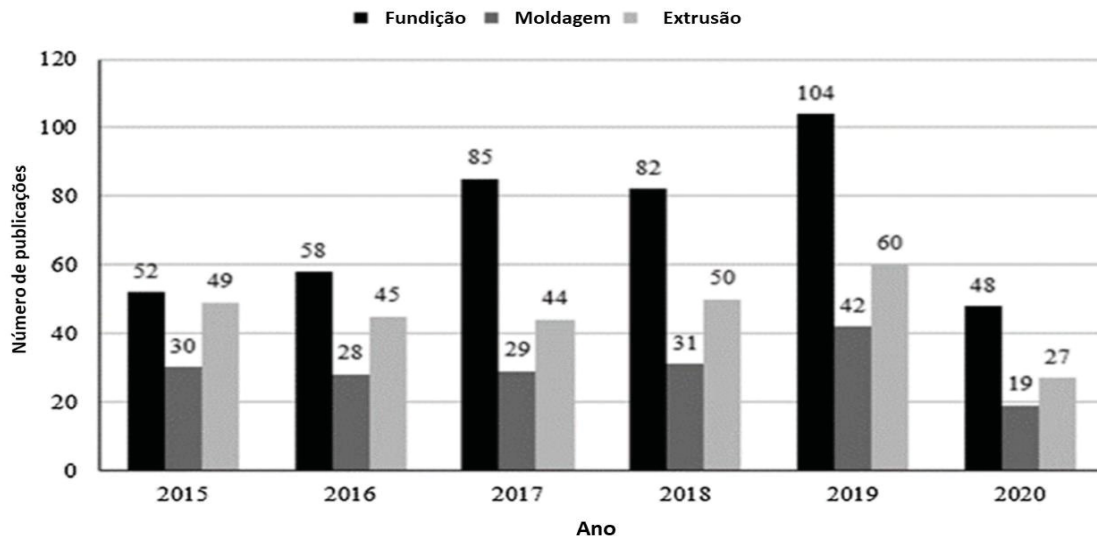
3.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE FILMES

Os processos de produção de filmes de amido podem ser classificados de duas maneiras: os processos úmidos ou secos (ZHONG et al., 2018). Comumente, os processos úmidos são utilizados em escalas laboratoriais e os processos secos são voltados para escala industrial (LIU et al., 2020). Os principais processos utilizados são de fundição (processo úmido) e moldagem e extrusão (processos secos).

A Figura 3.1 apresenta o número de artigos encontrados na base *Web of Science* sobre os processos de fundição, moldagem e extrusão entre 2015 a 2020. Segundo os autores, o método de fundição foi o mais utilizado entre 2015 a 2020. Os autores atribuem esta informação principalmente pelo fato de muitas pesquisas na área de plásticos à base de amido ainda estarem em estágio inicial de verificação de formulação, o que é uma etapa mais fundamental. Além disso, os autores destacam o interesse posterior de utilizarem outros métodos de produção para verificar a flexibilidade e a variedade oferecida na definição de parâmetros para poder aplicar em processos em maiores escalas.

Um método laboratorial comumente usado é processo de solvente-fundição, o qual envolve etapas de solubilização do polímero no solvente, fundição e secagem. Primeiramente, cria-se uma solução formadora de filme (para o amido envolve o processo de gelatinização) e nesta fase pode-se adicionar aditivos na solução. Por conseguinte, a solução é colocada em placas – Teflon, Petri ou acrílico – em que a espessura é controlada com base na quantidade de massa da solução formadora de filme. Por fim, a etapa de secagem que é conduzida em temperaturas (em torno de 30 a 50°C) e umidade relativa (50 a 75%) controladas com tempos variando de 6 a 24 horas (DO VAL SIQUEIRA et al., 2021; SOUZA et al., 2013).

Figura 3.1. O número de artigos (de 2015 a 2020) encontrados na base de dados *Web of Science* para os seguintes métodos de produção de amido-embalagem: fundição, moldagem ou extrusão.



Fonte: Do Val Siqueira et al. (2021).

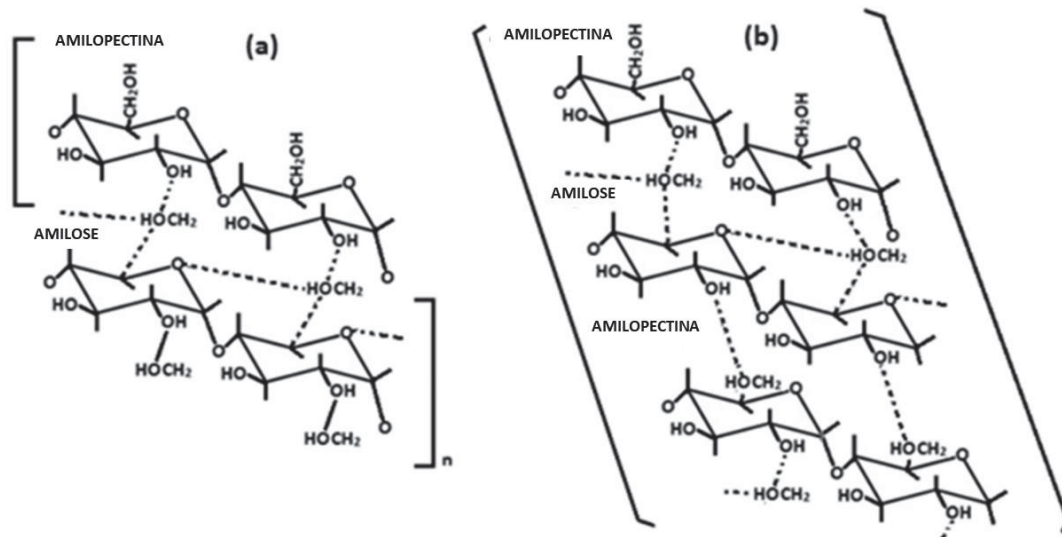
Em alta temperatura e em excesso de água, o amido sofre uma transição na qual os grânulos se transformam de uma fase semicristalina para um estado amorfo (conhecido como gelatinização). Este processo de transição é dependente da razão amilose-amilopectina, teor de água e temperatura de dispersão. Além disso, a combinação destes fatores influencia a recristalização do amido durante a retrogradação (Figura 3.2) (THAKUR et al., 2019).

Segundo Thakur et al. (2019), a temperatura no processo de gelatinização é basicamente uma função linear da concentração de amilose. Isso se deve a linearidade da molécula de amilose (Figura 3.2), a qual possui ligações de hidrogênio mais extensas e, por conseguinte, requer mais energia para quebrar essas ligações e gelatinizar o amido.

Durante a etapa final de formação do filme, é destacado o processo de retrogradação. É um processo no qual as cadeias dissociadas de amilose e amilopectina em uma dispersão de amido gelatinizado se associam de novo para formar estruturas ordenadas (Figura 3.3). Esta fase de reassociação de cadeias afeta as propriedades físicas do filme (JIMÉNEZ et al., 2012). A Figura 3.3

apresenta um resumo do processo de formação do filme de amido pelo processo de fundição.

Figura 3.2. (a) Ligações de ponte de hidrogênio entre moléculas de amilose e amilopectina; (b) Mecanismos de retrogradação do amido.

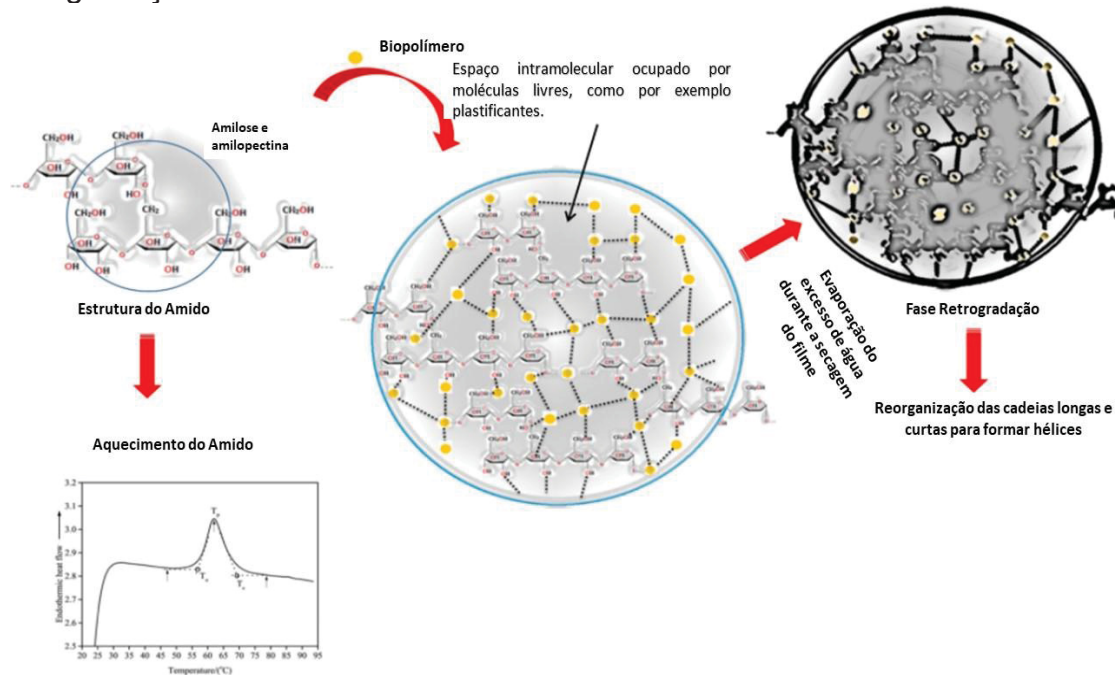


Fonte: Adaptado de Thakur et al. (2019).

Outro processo importante é o de moldagem por compressão e por injeção. O primeiro, também conhecido como moldagem combinada, é um processo básico que consiste em aquecer uma resina termofixa, sob forte pressão, dentro de uma cavidade de molde fechada até que a resina cure por meio de uma reação química de reticulação de cadeias poliméricas. Após assumir a forma do molde, a peça é resfriada em temperatura ambiente e então removida do molde (TATARA, 2017).

O processo de moldagem por injeção consiste na utilização de uma pasta no molde que utiliza diversas variáveis de controle como, por exemplo granulação do pó, temperatura da pasta, taxa de enchimento e outras (DO VAL SIQUEIRA et al., 2021). Para mais, é um processo amplamente utilizado devido sua capacidade de produzir um grande volume de artigos plásticos com baixo custo (DO VAL SIQUEIRA et al., 2021).

Figura 3.3. Diagrama esquemático do processo térmico do amido e eventos de retrogradação.



Fonte: Adaptado de Thakur et al. (2019).

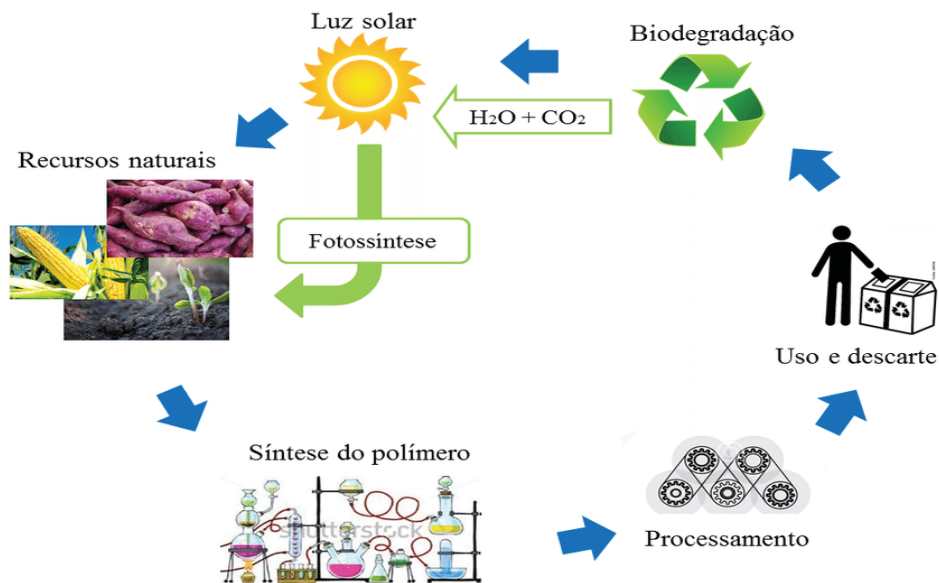
Outro processo utilizado em larga escala é a técnica de extrusão que, segundo Emin; Schuchmann (2017), é definida como um processo termomecânico contínuo que conta com a combinação de várias operações unitárias (transporte, mistura, cisalhamento, plastificação, fusão, cozimento, polimerização e fragmentação). Neste processo, o material no estado sólido ou semilíquido passa em um cilindro fixo e é transportado – normalmente por parafusos giratórios – até a saída do cilindro, passando por uma matriz que confere forma ao material (EMIN; SCHUCHMANN, 2017).

3.3 MATRIZES E ADITIVOS UTILIZADOS EM FILMES

3.3.1 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (WU; MISRA; MOHANTY, 2021). A biodegradação é um processo natural que ocorre no solo e pode ser representado como um ciclo (Figura 3.4).

Figura 3.4. Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.

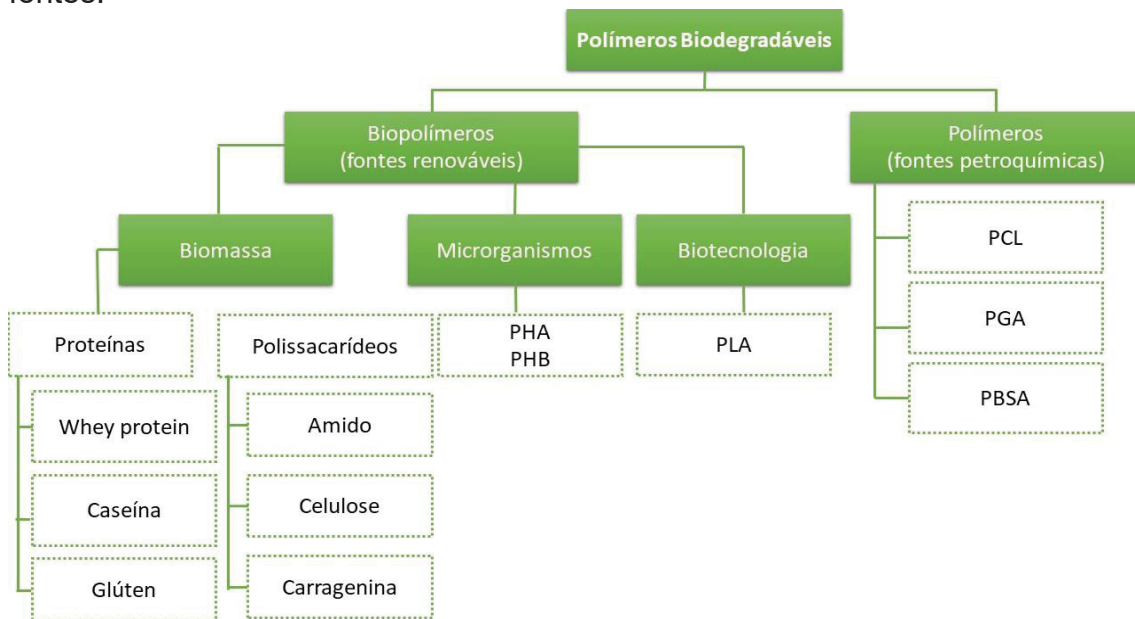


Fonte: Adaptado de Silva et al. (2017).

Os polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes renováveis como mandioca, milho, celulose, batata, cana-de-açúcar. Podem ser sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato (PHB) e ao polihidroxibutirato-co-valerato (PHB-HV). Também podem mesmo ser derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas. Além disso, outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis (petróleo) ou da mistura com biomassa (BRITO et al., 2011).

Estes materiais biodegradáveis podem ser classificados de acordo com seus processos e sua fonte de síntese. Dessa maneira, podem ser obtidos diretamente ou sintetizados de biomassas – proteínas, carboidratos, ácido polilático (PLA) – ou de fonte não renováveis (policaprolactona – PCL) ou aqueles obtidos por fermentação microbiana (polihidroxibutirato – PHB) (ZHONG et al., 2020). A Figura 3.5 apresenta as diferentes classificações de duas fontes de polímeros biodegradáveis.

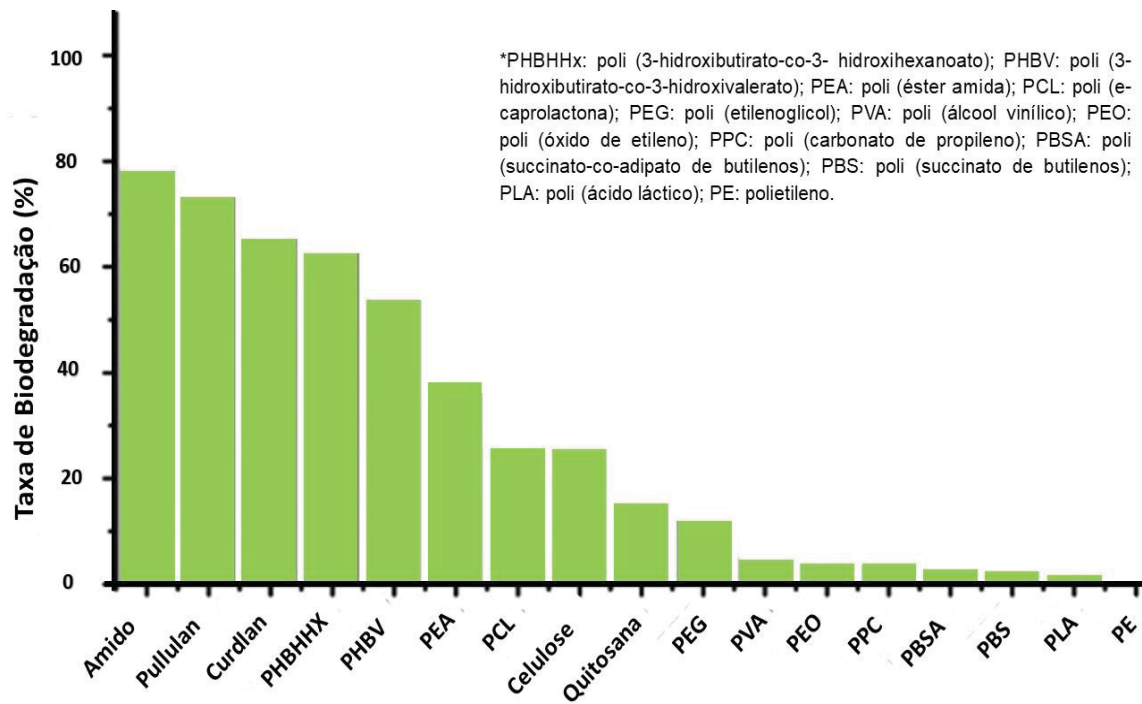
Figura 3.5. Representação de polímeros biodegradáveis baseados em duas fontes.



Fonte: Adaptado de Zhong et al. (2020).

Estes polímeros devem apresentar não toxicidade do material e de seus produtos de degradação; apresentar propriedades mecânicas adequadas; fácil processamento industrial e baixo custo (DEBIAGI et al., 2010). Ademais, os polímeros podem apresentar diferentes taxa de biodegradação (Figura 3.6) de acordo com fonte e suas características intrínsecas.

O Álcool polivinílico (PVOH), devido as suas excelentes propriedades físicas, resistência química e completa biodegradabilidade, é o polímero sintético biodegradável com maior volume de produção no mundo. Além disso, é um composto hidrofílico, não tóxico, não carcinogênico, biocompatível com outros polímeros e que apresenta boa capacidade de formação de filmes (GÓMEZ-ALDAPA et al., 2020). É aprovado para uso humano e aplicação em embalagens de alimentos pela agência reguladora FDA – Food and Drug Administration – e pela Agência Européia de Medicamentos – *European Medicines Agency* (EMA). Entre os polímeros de base biológica, o ácido poli lático (PLA) apresenta bom potencial para substituir os polímeros oriundos de matrizes não renováveis em função da alta rigidez, as quais são compatíveis com o poliestireno (SURYANEGARA; NAKAGAITO; YANO, 2009).

Figura 3.6. Taxa de biodegradação de uma variedade de polímeros.

Fonte: Adaptado de Jafarzadeh et al. (2020).

O PLA é um polímero versátil feito de matérias-primas renováveis que são fermentadas em ácido láctico. É um poliéster classificado como hidrofóbico e biodegradável. Além disso, é um polímero alifático que pode ser facilmente modificado pela sua polimerização de uma mistura racêmica controlada para produzir polímeros amorfos ou cristalinos de alto peso molecular (SHIRAI et al., 2013; SURYANEGARA; NAKAGAITO; YANO, 2009).

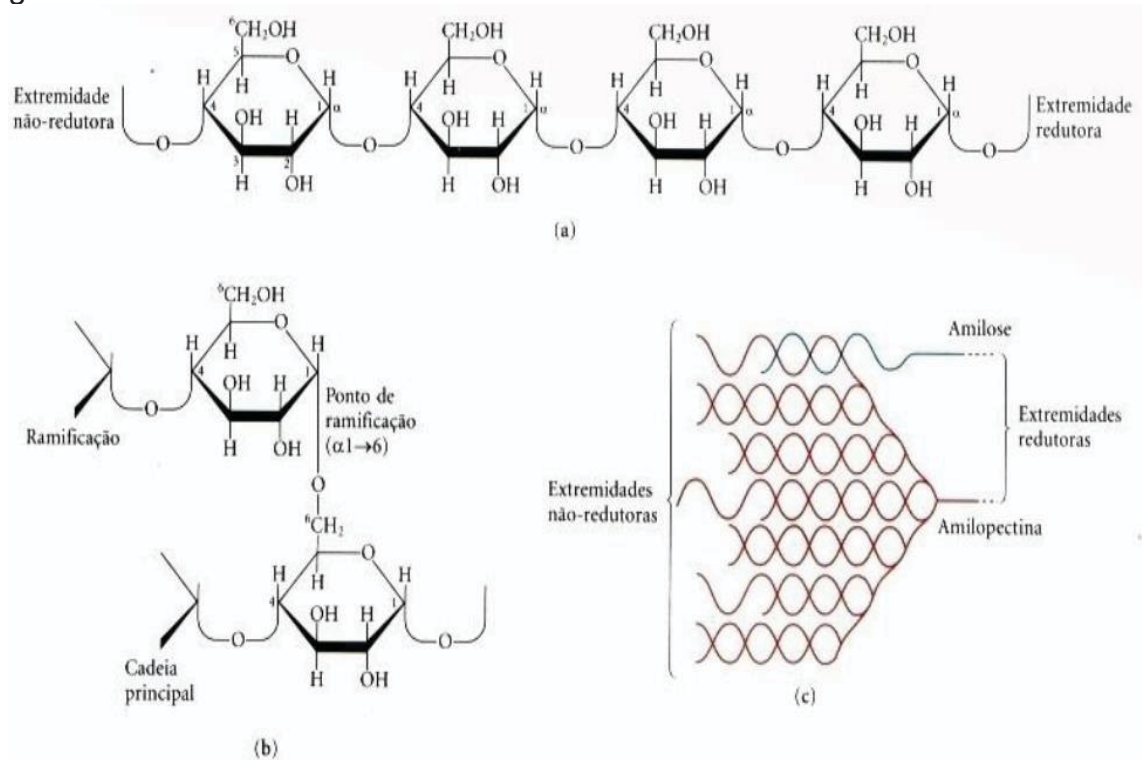
Outro polímero biodegradável de destaque é o Polihidroxi butirato (PHB). O PHB faz parte da família de poliésteres nomeados polihidroxi alcanoatos (PHA's) e é composto por elastômeros e termoplástico lineares, insolúveis em água, atóxicos, biocompatíveis, biodegradáveis e os quais são produzidos por via biotecnológica. Com relação a suas propriedades físicas, possui resistência aos raios UV superior à do polipropileno, excelente impermeabilidade ao oxigênio, tensão de cisalhamento similar ao polipropileno e completamente estereoespecífico com todos os átomos de carbono assimétrico na configuração D, o que torna uma estrutura altamente cristalina (MAIA, 2016).

O Polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT) é o copoliéster mais estudado, sendo obtido pela policondensação entre 1,4-butanodiol e uma mistura de ácido adípico e ácido tereftálico. Tem atraído grande interesse como potencial substituto do polietileno de alta densidade (HDPE), especialmente para materiais de embalagens como recipientes de alimentos, filmes, sacos de lixo e outros. Além da sua biodegradabilidade, o PBAT é aprovado para aplicação em embalagens de alimentos e oferece atrativas propriedades físicas, incluindo: alta flexibilidade, alta resistência à força e ao rasgo (DAMMAK et al., 2020; VROMAN; TIGHZERT, 2009).

O poliéster semicristalino biodegradável e termoplástico conhecido como Policaprolactona (PCL) é sintetizado por polimerização de abertura de anel de ϵ -caprolactona e é reconhecido por sua alta flexibilidade, baixo ponto de fusão e boa compatibilidade com muitos outros polímeros. Contudo, o uso em larga escala de produtos à base de PCL é ainda dificultado pelo seu custo relativamente alto em comparação com outros polímeros convencionais. Misturas de PCL com materiais baratos, como amido, poderia resolver este problema (CORREA et al., 2017).

Outro polímero biodegradável de relevância notória é o amido, o qual é classificado como polissacarídeo formado pela mistura de dois polímeros de glicose – a amilose e amilopectina – cujas proporções podem variar de acordo com sua origem. A porção linear do amido é composta pela amilose (18 a 33%), que é formada por resíduos de D-glicose unidos por ligações α -(1 \rightarrow 4) com grau de polimerização entre 200 e 3000 e massa molecular variando de 10^5 a 10^6 Da. Além disso, a molécula de amilose possui conformação helicoidal, cujas hélices apresentam carácter hidrofóbico no seu interior. Em contra partida, a amilopectina (72 a 82%) corresponde a parte ramificada e é constituída por resíduos de D-glicose unidos através de ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações com ligações α -(1 \rightarrow 6), apresentando comprimento de suas cadeias em torno de 20 a 25 unidades de glicose e massa molecular variando de 10^7 a 10^9 Da. A Figura 3.7 apresenta as estruturas dos segmentos que compõem o amido.

Figura 3.7. Os polissacarídeos do amido. (a) Segmento de amilose. (b) ponto de ramificação da amilopectina. (c) agregado da amilose e amilopectina em grânulos de amido.



Fonte: Lehninger et al. (2014).

Os grânulos de amido são semicristalinos, formados por regiões cristalinas (mais densas) e por regiões amorfas (menos densas), as quais se encontram distribuídas de forma alternada. Apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada que está relacionada basicamente com o arranjo cristalino nativo das frações lineares da amilopectina.

A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (DEBIAGI et al., 2013). A Tabela 3.2 apresenta as características gerais para diversas fontes de amido (LAUER; SMITH, 2020).

Para a produção de embalagens, comumente o amido é transformado em material plástico. Os materiais feitos de amido plastificado provaram ser úteis para várias aplicações devido às suas propriedades mecânicas, processamento sem esforço e rápida biodegradação, assim como baixo custo (CARR, 2007; NEVORALOVÁ et al., 2019). Para transformar o amido em um polímero termoplástico, é necessário quebrar sua estrutura granular. O amido

termoplástico (TPS) é formado durante o processamento sobre um uso combinado de forças de cisalhamento, temperatura e tempo, usualmente na presença de plastificantes apropriados (CAMPOS et al., 2013).

Tabela 3.2. Propriedades gerais de alguns grânulos de amido e suas pastas.

	Amido de milho	Amido de milho ceroso	Amido de milho com alta amilose	Amido de batata	Amido de tapioca	Amido de trigo
Percentual de Amilopectina	74	99	15-50	79	83	75
Percentual de amilose	26	1	50-85	21	17	25
Tamanho médio de partícula (µm)	7-25	--	9,8	10-100	2-30	2-10
Temperatura de gelatinização/pasta ^a (°C)	62-80	63-72	66-170 ^b	58-65	52-65	52-85
Viscosidade relativa	Média	Média-alta	Muito baixa ^b	Muito alta	Alta	Baixa
Reologia da pasta ^c	Curta	Longa	Curta	Muito longa	Longa	curta
Clareza da pasta	Opaca	Levemente nebulosa	Opaca	Clara	Clara	Opaca
Tendência a geleificar/retrogradar	Alta	Muito baixa	Muito alta	Média a baixa	Média	Alta
Lipídeos (%DS)	0,8	0,2	--	0,1	0,1	0,9
Proteínas (%DS)	0,35	0,25	0,5	0,1	0,1	0,4
Fósforo (%DS)	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00
Sabor	Cereal (leve)	"limpo"	--	Leve	Suave	Cereal (leve)

^a Da temperatura inicial de gelatinização até a formação completa de goma.

^b Em condições normais de cozimento, nas quais as suspensões é aquecida até 95-100°C, o amido rico em amilose não produz viscosidade. A formação de goma não corre até que a temperatura atinja 160-170°C (320-340F).

^c Para a descrição dos fluxos longo e curto.

A transformação dos grânulos semicristalinos de amido em matriz termoplástica também pode ser obtida quimicamente através do processo de acetilação associado à modificação de cadeias inicialmente altamente hidrofílicas, substituindo alguns grupos de hidroxila. Como a introdução de água no amido também depende da polaridade, a esterificação dos grupos hidroxila do amido pode resultar em uma diminuição da hidrofiliidade (NEVORALOVÁ et al., 2019).

3.3.2 Plastificantes

Os plastificantes são compostos não voláteis de baixo peso molecular amplamente utilizados nas indústrias poliméricas como aditivos e agentes que promovem o aumento da flexibilidade, processabilidade, resistência à tensão de muitos materiais poliméricos (BIALECKA-FLORJAŃCZYK; FLORJAŃCZYK, 2007; VIEIRA et al., 2011).

Conforme a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC), um plastificante é uma substância incorporada em um material - geralmente um plástico ou elastômero - para melhorar sua flexibilidade ou distensibilidade. Além disso, outras propriedades também são otimizadas tais como: cristalinidade, clareza óptica, condutividade elétrica, resistência térmica e degradação biológica (BIALECKA-FLORJAŃCZYK; FLORJAŃCZYK, 2007).

O uso de compostos para modificação das estruturas poliméricas (como plastificante) não é novidade na indústria química, uma vez que é datado no início do século XIX. Atualmente, em meio à crise do COVID-19, o mercado global de plastificante é estimado em 13,4 bilhões de dólares e podendo atingir em 2027 cerca de 18,4 bilhões de dólares devido a crescente demanda de compras online (INDUSTRY, 2020).

Plastificantes são cadeias lineares e cíclicas de carbono (14 a 40 átomos na sua estrutura) e seu baixo tamanho molecular permite que ele ocupe espaços intermoleculares entre as cadeias poliméricas e, assim, diminuindo as forças entre ela. Conseqüentemente alteram a organização tridimensional dos polímeros, reduzindo a energia necessária para o movimento molecular e a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias (VIEIRA et al., 2011).

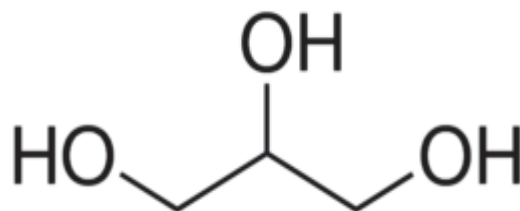
Existe uma variedade de produtos químicos usados como plastificantes, como é o caso glicóis, formamida, ureia, ácido cítrico ou mélico, polióis e outros (IVANIČ; KOVÁČOVÁ; CHODÁK, 2019). Para mais, extratos naturais de plantas, óleos essenciais e outros foram investigados como plastificantes e inibidores microbianos (THAKUR et al., 2019).

Normalmente, nos processos de formação de amido plastificado, são necessários usos de agentes plastificantes a fim de obter melhores propriedades. A água é o agente plastificante mais comum; contudo, a água sozinha não é preferível pois resulta em um TPS com propriedades mecânicas pobres (LIU et al., 2020). Assim, outros agentes plastificantes têm sido estudados como alternativas (MAKHTAR et al., 2013).

Com relação aos filmes de amido plastificado, os plastificantes desempenham papel indispensável porque podem formar as ligações de hidrogênio com amido, substituir a forte interação entre as ligações intra e intermoleculares de hidrogênio no amido e fazer com que presente as propriedades de material plástico (MAKHTAR et al., 2013).

O plastificante glicerol (presente na classe dos polióis) é um dos mais utilizados para produção de filmes de amido plastificado por ser atóxico e reconhecido como seguro para o uso na indústria alimentícia (ABERA et al., 2020; THAKUR et al., 2019)(ABERA et al., 2020; THAKUR et al., 2019). Apresenta-se como composto líquido límpido, incolor, viscoso, de sabor doce e pertencente à família dos compostos orgânicos do álcool (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2021). A Figura 3.8 apresenta a estrutura molecular do glicerol.

Figura 3.8. Estrutura molecular do Glicerol.



Fonte: Sigma-Aldrich (2021).

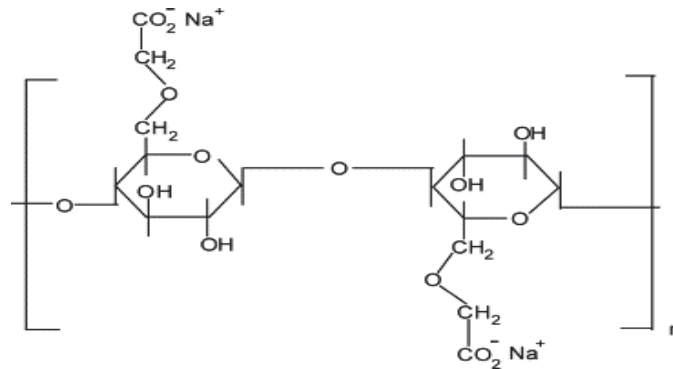
De acordo com Ballesteros-Mártinez et al. (2020), o glicerol tem sido utilizado devido também a sua compatibilidade com a cadeia de amilose que promove melhores propriedades mecânicas por interferir no empacotamento da molécula, diminuindo assim as forças intermoleculares entre as moléculas de amido.

3.3.3 Carboximetilcelulose (CMC)

A Carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo linear aniônico derivado da celulose. É um importante polímero industrial com uma ampla gama de aplicações em floculação, detergentes, têxteis, papéis, alimentos, medicamentos e outros (TONGDEESOONTORN et al., 2011).

A CMC (Figura 3.9) é obtida por meio da reação da celulose com hidróxido de sódio e ácido cloroacético. Assim, a sua estrutura apresenta vários grupos carboximetil de sódio (CH_2COONa), introduzidos na molécula de celulose que promovem a solubilidade em água (BISWAL; SINGH, 2004).

Figura 3.9. Estrutura da CMC.



Fonte: Biswal e Singh (2004).

Para a produção da CMC são necessárias duas etapas: alcalinização e eterificação. A primeira etapa da reação é a reação entre os grupos hidroxila da celulose com monocloroacetato de sódio (NaMCA) na presença de hidróxido de sódio (NaOH) para produzir CMC. A segunda etapa da reação é a reação entre NaOH e NaMCA para formar glicolato de sódio como subproduto. Além disso, suas propriedades finais são afetadas pela concentração de NaOH e NaMCA , temperatura e tempo de reação (KAEWPRACHU et al., 2022).

A CMC é o polissacarídeo mais comum obtido da celulose e, portanto, seu uso como embalagem de alimentos pode influenciar nos problemas relacionados à poluição ocorrida por plásticos sintéticos (SGANZERLA et al., 2021). Do ponto de vista industrial, além de ser um hidrocoloide solúvel em água amplamente

utilizado como modificador de viscosidade e estabilização de emulsões na indústria alimentícia e farmacêutica, a CMC pode ser usada como matéria-prima promissora para a produção de filmes, devido ao seu baixo custo, transparência, larga disponibilidade, não toxicidade, resistência moderada, processabilidade industrial e alta biodegradabilidade (SGANZERLA et al., 2021).

Além disso, pode ser usada em combinação com outras matrizes naturais, já que soma diversas vantagens especificadamente com os filmes de amido (LAN et al., 2021). Isso é justificado uma vez que a CMC possui boa compatibilidade química com o amido e a água (por meio de ligações de ponte de hidrogênio), a qual resulta uma boa interação e leva um aumento na resistência mecânica e à umidade (MANSUR et al., 2019, 2020a).

3.3.4 Óleos

Óleos essenciais são líquidos voláteis extraídos de várias partes de plantas como cascas, sementes, flores, frutos, raízes, madeiras e outros (SHARMA et al., 2021). De acordo com a International Organization for Standardization (ISO), um óleo é “um produto obtido a partir de uma matéria-prima natural de origem vegetal, por destilação a vapor, por processos mecânicos do epicarpo de frutas cítricas, ou por destilação a seco, após separação da fase aquosa”. De acordo com Sharma et al. (2021), métodos como hidrodestilação, destilação a vapor, hidrodifusão e extração por solventes são os mais aplicados para extração de OE.

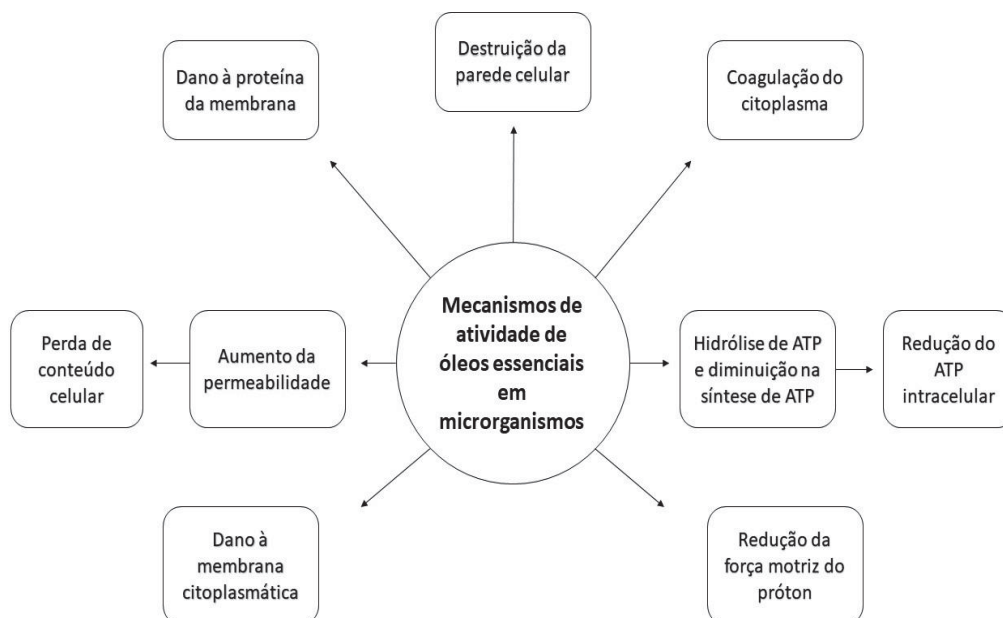
Os óleos essenciais (OE's) são diversos devido à presença de diferentes grupos funcionais, os quais estão presentes em várias formas como, por exemplo, aldeídos, álcoois, éteres, cetonas, ácidos, aminas, sulfetos e outros (SHARMA et al., 2021). Dessa maneira, suas propriedades incluem alta solubilidade em éter, álcool e óleos fixos e, conseqüentemente, baixa solubilidade em água (DHIFI et al., 2016).

Os principais atributos atrelados ao uso de EO para embalagens de alimentos são aperfeiçoamento das propriedades físicas – tensão, barreira e ópticas – e químicas – antioxidante e antimicrobiana (ATAR; CHIRALT, 2015; HEDAYATI RAD; SHARIFAN; ASADI, 2018; OJAGH et al., 2010; WANG et al., 2019; YAHYAOUY et al., 2016).

A adição de OE's em embalagens alimentícias promove características ativas. Segundo o regulamento da União Européia - Regulation EU N° 450/2009 (COMMISSION REGULATION N° 450/2009) "materiais ativos significam que se destinam a prolongar o prazo de validade ou manter ou melhorar o estado dos alimentos embalados; eles são projetados para incorporar deliberadamente componentes que liberariam ou absorveriam substâncias para dentro ou a partir dos alimentos embalados ou do ambiente ao redor dos alimentos".

A literatura aponta que um dos principais efeitos da utilização de OE's em embalagens de alimentos é a característica antimicrobiana (SHARMA et al., 2021). Isso ocorre uma vez que os OE's contêm compostos bioativos que podem atuar como agente antimicrobianos, já que a hidrofobicidade gera um desequilíbrio entre a membrana proteica e citoplasmática e, conseqüentemente, rompimento da parede celular (ATAR; CHIRALT, 2015; DHIFI et al., 2016). A Figura 3.10 apresenta os diferentes mecanismos dos OE's contra microrganismos.

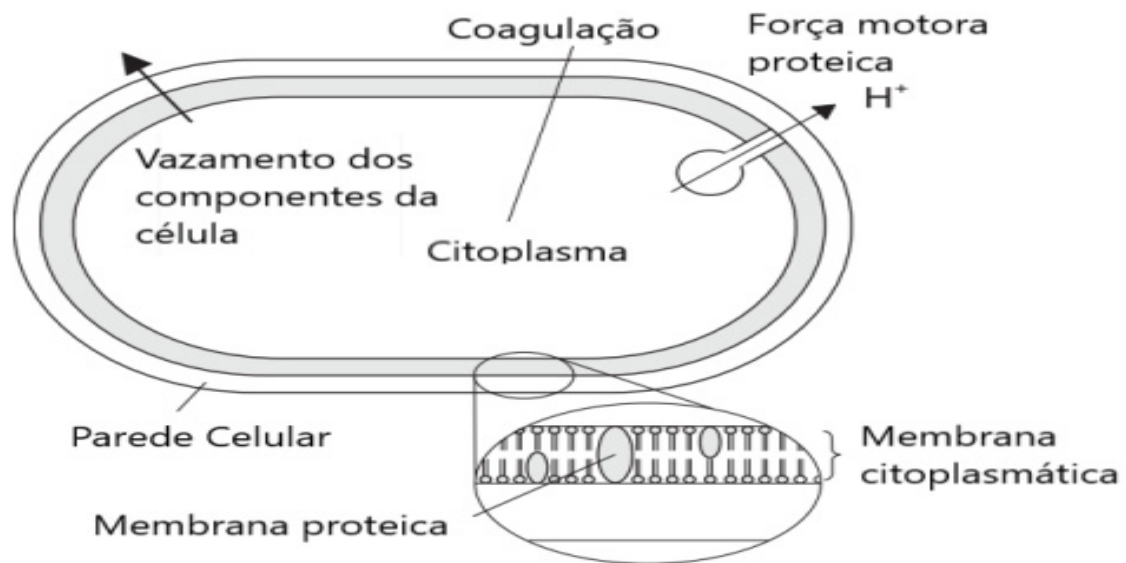
Figura 3.10. Mecanismos de atividade antimicrobiana de OE's.



Fonte: Adaptado de Khorshidian et al. (2018).

Além disso, conforme citado por Burt (2004), as localizações e os mecanismos na célula bacteriana considerados locais de ação para os componentes dos OE's são a degradação da parede celular, dano a membrana citoplasmática e às proteínas da membrana, vazamento de conteúdo celular, coagulação do citoplasma e distúrbio na força motriz do próton (Figura 3.11).

Figura 3.11. Mecanismos de ação antibacteriana dos EO's.



Fonte: Adaptado de Burt (2004).

3.3.4.1 Óleo de Buriti (OB)

O Óleo de Buriti (OB) é um subproduto obtido através da extração por processo mecânico ou químico do mesocarpo da fruta da palma “Buritizeiro” (*Mauritia flexuosa L.*) (Figura 3.12). O buriti é rico em compostos bioativos, tais como: vitaminas, antioxidantes, óleos insaturados e fibra alimentar. É encontrado principalmente em áreas pantanosas da Floresta Amazônica e do Cerrado (CRUZ et al., 2020).

O OB tem em sua composição carotenóides, tocoferóis e ácidos graxos – constituído principalmente de ácido graxo oléico e palmídico – com função antioxidante e pró-vitamina A (Tabela 3.3) (BOVI, 2015; DIOGÉNES et al., 2020; MANSUR et al., 2020b). Recentemente, alguns estudos *in vitro* relataram a atividade antimicrobiana do óleo de buriti contra microrganismos resistentes

como *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e outras cepas bacterianas (BEZERRA NOBRE et al., 2018; FAUSTINO PEREIRA et al., 2018).

Figura 3.12. Buriti e seu EO.



Fonte: Adaptado de Bovi (2015).

Tabela 3.3. Composição do óleo de Buriti em termos de seus componentes principais.

Substância		Quantidade
Carotenóides (mg/Kg)		1707,0
Tocoferóis (mg/Kg)		800,00
Composição de Ácidos Graxos Livres (%)		
Ácidos Graxos Saturados	Palmítico	17,34 – 19,20
	Estearico	2,00
Ácidos Graxos Insaturados	Oleico	73,30 – 78,73
	Linoleico	2,40 – 3,93
	Linolênico	2,20

Fonte: Adaptado de Bovi (2015).

Segundo Faustino Pereira et al. (2018), o potencial antimicrobiano dos OE está associado principalmente à propriedade de detergente dos ácidos graxos contra a estrutura anfipática das membranas celulares bacterianas. Para mais, o uso dos ácidos graxos – como oleico e palmítico – combinado com antibióticos têm sua atividade antibiótica potencializada devido ao aumento da permeabilidade da membrana, o que afetará os processos metabólicos essenciais para aquisição de energia da célula bacteriana.

3.3.5 Emulsões e surfactantes

Uma emulsão consiste em dois líquidos imiscíveis (normalmente óleo e água), onde um dos líquidos é disperso como pequenas gotículas esféricas no outro. As emulsões podem ser convenientemente classificadas de acordo com a distribuição espacial relativa das fases oleosa e aquosa. Um sistema que consiste em gotículas de óleo dispersas em uma fase aquosa é chamado de emulsão óleo em água (O/A), por exemplo, leite, creme, molhos, maionese, bebidas, sopas e molhos. Um sistema que consiste em gotículas de água dispersas em uma fase oleosa é chamado de emulsão água em óleo (A/O), por exemplo, margarina e manteiga.

A força motriz para este processo é o fato de que o contato entre as moléculas de óleo e água é termodinamicamente desfavorável, de modo que as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis. É possível formar emulsões cineticamente estáveis (metaestáveis) por um período de tempo razoável (alguns dias, semanas, meses ou anos), incluindo substâncias conhecidas como estabilizantes. Um estabilizador é qualquer ingrediente que pode ser usado para aumentar a estabilidade cinética de uma emulsão e pode ser classificado como emulsificante, modificador de textura, agente de aumento de peso ou inibidor de amadurecimento, dependendo de seu modo de ação (PAUS, 2016).

Os emulsificantes são moléculas tensoativas que se adsorvem à superfície de gotículas recém-formadas durante a homogeneização, formando uma camada protetora que impede que as gotículas se aproximem o suficiente para agregar. A maioria dos emulsificantes são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem regiões polares e apolares na mesma molécula. Os emulsificantes mais comuns usados na indústria alimentícia são surfactantes de pequenas moléculas, fosfolípidios, proteínas e polissacarídeos (PAUS, 2016).

Os surfactantes são substâncias orgânicas muito especiais pela presença de frações hidrofílicas e hidrofóbicas na mesma molécula. Portanto, possuem propriedade anfifílica e ajudam a diminuir a tensão interfacial de líquidos imiscíveis e sua emulsificação. Por conseguinte, forma uma associação

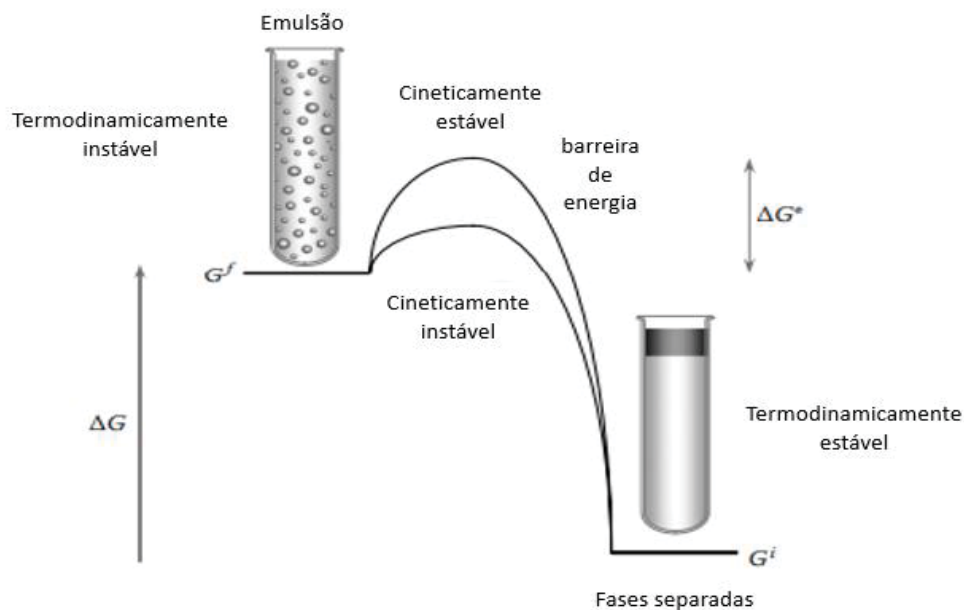
supramolecular micela e micela reversa em meio orgânico aquoso e não aquoso, respectivamente (CHOWDHURY et al., 2021).

Uma apreciação da diferença entre a estabilidade termodinâmica de um sistema e sua estabilidade cinética é crucial para o entendimento das propriedades das emulsões alimentícias. Considerando um sistema que consiste em um grande número de moléculas que podem ocupar dois estados de energia livre diferentes: G_{baixa} e G_{alta} (Figura 3.13). O estado com a menor energia livre é aquele que é termodinamicamente favorável e, portanto, aquele que as moléculas têm maior probabilidade de ocupar. No equilíbrio termodinâmico, os dois estados são preenchidos de acordo com a distribuição de Boltzmann (PAUS, 2016).

$$\frac{n_{alto}}{n_{baixo}} = \exp\left(-\frac{(G_{alto} - G_{baixo})}{kT}\right) \rightarrow \text{Equação (3.1)}$$

Onde, n_{baixo} e n_{alto} são o número de moléculas que ocupam os níveis de energia menor e maior, k é a constante de Boltzmann ($k=1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta.

Figura 3.13. Demonstração esquemática da diferença entre estabilidade termodinâmica e cinética.



Nota: Um sistema pode permanecer em um estado termodinamicamente instável (metaestável) por algum tempo se houver uma barreira de energia livre suficientemente grande impedindo que ele atinja o estado com a menor energia livre.

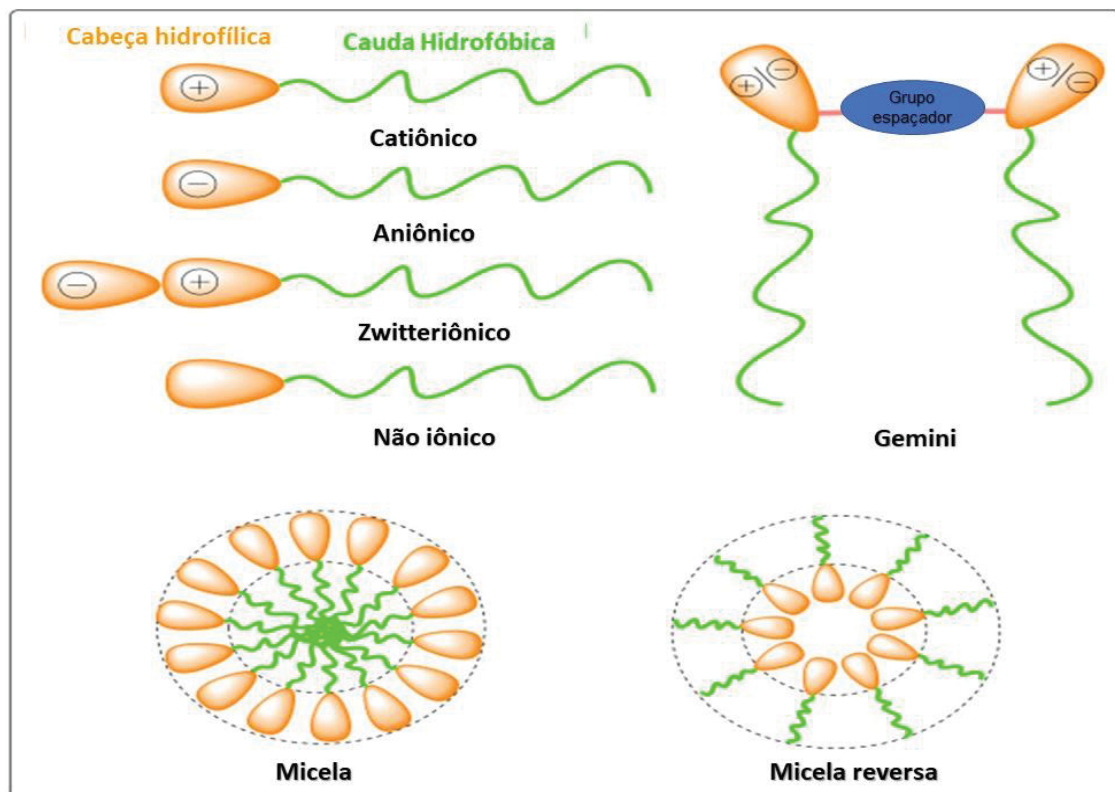
Fonte: Adaptado de Paus (2016).

Com relação a sua classificação, os surfactantes são iônicos e não iônicos. Os iônicos incluem surfactantes catiônicos, aniônicos e zwitteriônicos. Enquanto os não iônicos têm carga mais neutra (Figura 3.14) (CHOWDHURY et al., 2021).

Tanto as parcelas hidrofílica e hidrofóbica são responsáveis de ativar, estabilizar e reduzir a tensão interfacial e a formação de micelas (CHOWDHURY et al., 2021). Um surfactante, em solução aquosa, forma micelas quando sua concentração excede um nível crítico, conhecido como concentração micelar crítica. Em detergentes, os surfactantes formam uma agregação micelar acima da concentração micelar crítica e removem a sujeira de objetos gordurosos.

Dentre os variados nichos de aplicação dos surfactantes, tem-se destacado o uso em filmes biodegradáveis para incorporação de óleos essenciais ou plastificantes hidrofóbicos na matriz polimérica (MENDES et al., 2020; SAPPER; BONET; CHIRALT, 2019; SONG; ZUO; CHEN, 2018).

Figura 3.14. Tipos de Surfactantes e micelas.



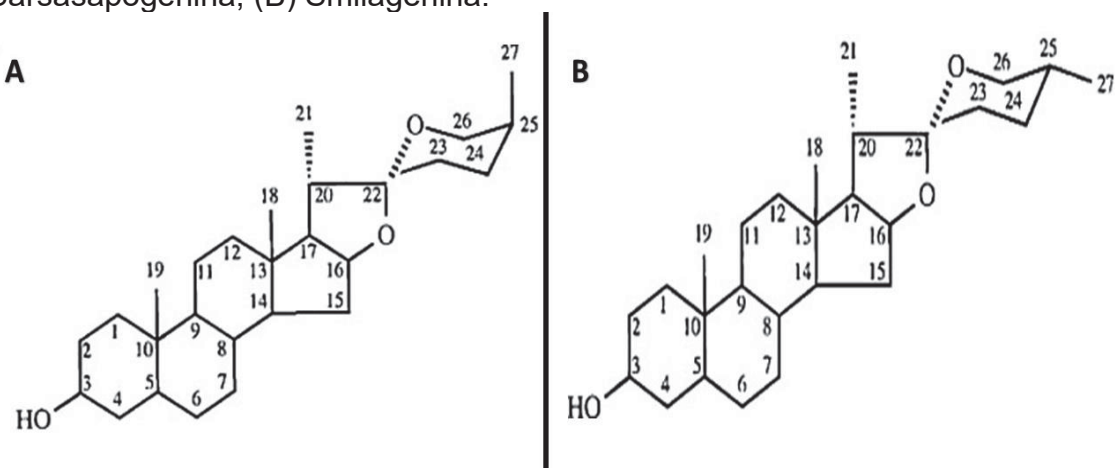
Fonte: Adaptado de Chowdhury et al. (2021).

3.3.5.1 *Yucca schidigera* (YS)

O extrato de *Yucca schidigera* (YS), um surfactante natural, apresenta potencial para uso no desenvolvimento de filmes biodegradáveis, o qual tem a capacidade de promover resistência mecânica, diminuir a permeabilidade de vapor de água e conferir atividade antioxidante para os filmes (CARPINÉ et al., 2016a).

YS é uma planta nativa das regiões áridas do sudoeste dos EUA e do México, pertencente à família *Agavaceae*. O extrato é obtido pela maceração mecânica dos troncos das plantas. Após, este produto é seco para sua comercialização na forma de pó ou submetido à prensa mecânica seguida de evaporação para obtenção do seu extrato. Além disso, YS é fonte de saponinas do tipo esteróide como sarsasapogenina e smilagenina (Figura 3.15), compostos com princípios antioxidantes e que são utilizados nas indústrias de bebidas e alimentos (CARPINÉ et al., 2016a; FDA, 2020; KOWALCZYK et al., 2011; PIACENTE et al., 2004; RODRÍGUEZ-CASTELLANOS et al., 2013; SANTACRUZ-REYES; CHIEN, 2012; TSIBRANSKA et al., 2020).

Figura 3.15. Principais saponinas esteróides no extrato de YS. (A) Sarsasapogenina; (B) Smilagenina.



Fonte: Adaptado de Santacruz-Reyes e Chien (2012).

3.4 FILMES EMULSIONADOS

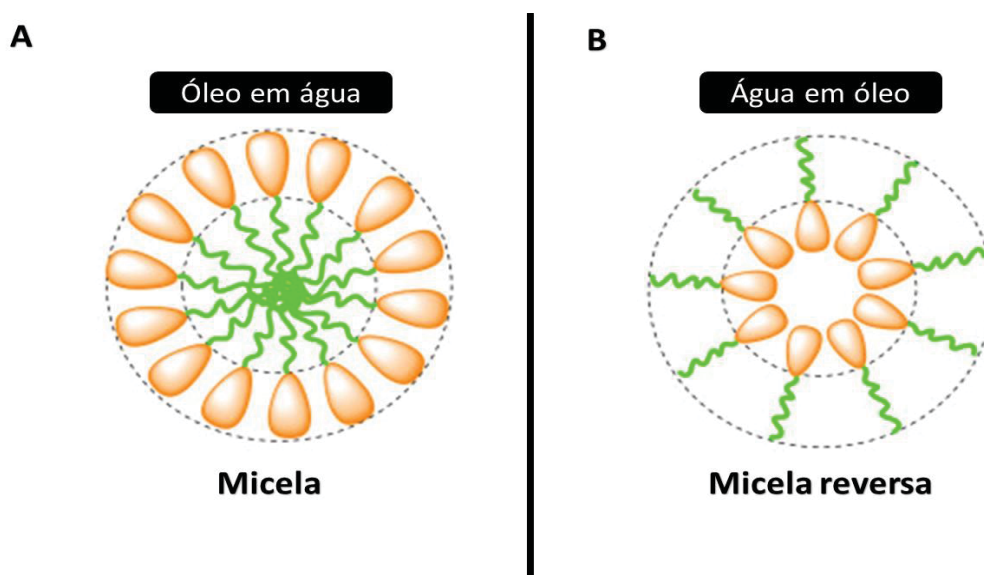
Filmes emulsionados são produzidos com a finalidade de incorporar, principalmente, compostos hidrofóbicos em matriz hidrofílica com objetivo de

melhorar as propriedades mecânicas, de barreira e antimicrobianas dos filmes (KHAH et al., 2021).

Dessa forma, os lipídios são dispersos e homogeneizados em solução aquosa de biopolímero contendo surfactante adequado para formar uma emulsão estável, evitando a floculação das gotículas de lipídeos e a repulsão eletrostática entre as matrizes (DESPLANQUES et al., 2012; NIKNAM et al., 2018).

As emulsões são classificadas em dois principais grupos: as emulsões de óleo em água e água em óleo (Figura 3.16). A emulsão de óleo em água é a mais utilizada na indústria de alimentos e é a base de muitos produtos. Termodinamicamente, essas emulsões são instáveis e alguns aditivos – como emulsificantes, estabilizantes e outros – são usados para preparar emulsões cineticamente estáveis (NIKNAM et al., 2018).

Figura 3.16. Tipos de emulsões.



Fonte: Adaptado de Chowdhury et al. (2021).

3.5 FILMES A BASE DE AMIDO e CMC: Fatores que afetam suas propriedades.

Amido é o polissacarídeo mais popular presente nas plantas e tem sido amplamente utilizado para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis devido

a sua abundância, custo-benefício e excelente capacidade de formação de filme. Apesar do seu desempenho em formar filmes, os mesmos, apresentam pobres propriedades mecânicas e físicas.

As suas propriedades são influenciadas basicamente pelo tipo de amido utilizado, temperatura e tempo de gelatinização e a incorporação de plastificantes, co-biopolímeros e aditivos. Logo, entender sobre suas propriedades é de notória relevância para produção de novos filmes biodegradáveis.

Como foi mencionado, o amido é composto por amilose e amilopectina. O padrão das distribuições internas influencia nas propriedades térmicas e perfil de retrogradação do amido (THAKUR et al., 2019). Geralmente, filmes com maiores quantidades de amilose possuem melhores características de formação de filme, incluindo resistência mecânica, alongamento e propriedade de barreira a gases (AL-HASSAN; NORZIAH, 2012). Além da razão amilose/amilopectina, a forma e o tamanho do grânulo de amido também podem afetar suas propriedades como resistência à tração, flexibilidade e de barreira (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017).

A conversão de grânulos de amido em filme é um processo dependente da temperatura (XING et al., 2018). Não há uma temperatura geral de gelatinização para todos os tipos de amido, mas diversos estudos nos permitem observar uma faixa de temperatura para diferentes origens de amido (entre 60 a 90°C) com diferentes combinações de tempo de processo (IAMAREERAT et al., 2018; MANSUR et al., 2019; SILVEIRA et al., 2020; SOUZA et al., 2013).

De acordo com Lee; Lee e Chung (2017), a temperatura de gelatinização também varia com o comprimento da cadeia de amilopectina e amilose. Destaca-se que uma cadeia curta de amilopectina afeta negativamente o evento térmico, enquanto uma proporção maior de cadeias longas resulta em uma estrutura cristalina mais aprimorada.

Durante o processo de formação do filme de amido, alguns compostos são utilizados para transformá-lo em material termoplástico. Essa transformação é promovida por agentes plastificantes e o agente mais comum é a água. A fase amorfa do amido é mais propensa a sofrer o ataque dessas pequenas moléculas

e formam fortes interações. Essas interações, dependendo do tipo de polímero e plastificante, podem ser sinérgicas e, em seguida, melhorar as propriedades dos filmes fabricados.

Diferentes tipos de plastificantes já foram aplicados as diversas fontes de amido, dentre os agentes mais comuns: água, glicerol, sorbitol, polietileno glicol, etileno glicol, xilitol, frutose, galactose, glucose (THAKUR et al., 2019). Thakur et al. (2019) também ressaltam que os mais efetivos plastificantes se assemelham a estrutura dos polímeros que eles plastificam. Sendo assim, os melhores plastificantes para o amido são as espécies que contém grupamento hidroxila (como água e álcoois). Ainda vale ressaltar que, conforme há o aumento da concentração de plastificante, a temperatura de transição vítrea diminui devido à força enfraquecida das interações macromoleculares.

Outra propriedade importante é estabilidade térmica dos filmes de amido. Liu et al. (2020) destacam que a concentração de plastificante e a forte interação entre as matrizes – o que depende do tipo de copolímero adicionado ao amido – conduzem para aperfeiçoamento da estabilidade térmica dos filmes.

A adição de copolímeros na matriz formadora de filme de amido tem sido avaliada como fator para satisfazer as propriedades físicas, químicas e mecânicas. Interações entre as cadeias poliméricas do amido com outros polissacarídeos incorporados são relatados como principais fatores que melhoram as propriedades dos filmes de amido (COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT, 2019; KOCHKINA; BUTIKOVA, 2019; LA FUENTE et al., 2019; LIN et al., 2018; MAHARDIKA et al., 2019; MAKHTAR et al., 2013; YUSOF et al., 2019; ZAHEDI; FATHI-ACHACHLOUEI; YOUSEFI, 2018).

A permeabilidade ao vapor de água é consideravelmente afetada pela incorporação de copolímeros nos filmes de amido (LAUER; SMITH, 2020). As ligações de ponte de hidrogênio entre as matrizes restringem a mobilidade das cadeias de amido e estabilizam a matriz hidrofílica, aumentando o caminho das moléculas de água no filme e reduzindo sua difusão através da matriz amido e copolímero (MANSUR et al., 2019).

Para Matta Junior (2009), pode-se considerar que o processo de permeação ocorre em três etapas: sorção e solubilização do permeante na superfície do

material; difusão do permeante através do material devido a um gradiente de concentração e dessorção e evaporação do permeante. Ademais, o autor destaca que a PVA de filmes depende de vários fatores, tais como a integridade do filme, a taxa entre as áreas amorfas e cristalinas, a taxa de hidrofiliabilidade – hidrofobicidade, mobilidade da cadeia polimérica e a interação química entre os componentes da matriz formadora de filme.

Collazo-Bigliardi; Ortega-Toro e Chiralt (2019) estudaram a elaboração de filmes de amido com fibras de celulose oriundas de casca de arroz e café. Os pesquisadores identificaram diminuição da elasticidade e aumento da resistência à tração. Os autores atribuem aumento da resistência à tensão de filmes de amido a interação entre cadeias de amilopectina e compostos com alto teor de celulose ou a cristalinidade associada com as ligações de hidrogênio das frações celulósicas.

A CMC é considerada uma das principais fontes de celulose usada para aprimorar as propriedades dos filmes a base de amido. A incorporação de CMC em filmes de amido de mandioca e milho foi capaz de melhorar suas propriedades mecânicas (MANSUR et al., 2019). Contudo, ainda se nota pontos a serem otimizados ao se comparar com filmes oriundos de fontes não renováveis, como por exemplo a baixa estabilidade da estrutura devido a fatores extrínsecos (umidade). Por isso, outras alternativas estão sendo exploradas como forma de aprimorar os filmes de base biológica.

Para Zabihollahi et al. (2020), filmes com CMC apresentam propriedades de barreira à água fracas. Para estes pesquisadores, o fator principal é a presença de um grande número de grupos hidroxila na estrutura da CMC, o que limita sua aplicação em embalagens de alimentos.

Para superar essas limitações, são oferecidos o uso de outros materiais, como por exemplo a aplicação de nanoreforços e/ou óleos essenciais. Dessa maneira, lipídeos com ou sem auxílio de surfactantes, são relatados como alternativa frente aos problemas de propriedades e funcionalidades dos filmes de amido ou CMC (CARPENA et al., 2021; DASHIPOUR et al., 2015). Forte complexação entre amilose e lipídeos reduz a solubilidade final do filme, altera as propriedades reológicas e retarda o evento de retrogradação do filme e o

processo de biodegradação do filme (NEVORALOVÁ et al., 2019; THAKUR et al., 2019).

3.6 ESTADO DA TÉCNICA

Estudos têm proposto filmes a partir de polímeros biodegradáveis como solução frente ao uso dos polímeros sintéticos (DAMMAK et al., 2020; GÓMEZ-ALDAPA et al., 2020; MAIA, 2016; NEVORALOVÁ et al., 2019). A maioria das pesquisas de desenvolvimento de filmes biodegradáveis tem utilizado como matriz principal diversas fontes de amido, devido ao fácil processamento e alta disponibilidade de mercado (THAKUR et al., 2019).

Além disso, é notável que a adição de outros componentes melhoram algumas propriedades: agentes plastificantes são utilizados normalmente para aprimorar propriedades mecânicas e aperfeiçoar o processo de transformação para material plástico (ALMASI; GHANBARZADEH; ENTEZAMI, 2010; COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT, 2019; LIN et al., 2018; LIU et al., 2015).

Ballesteros-Mártinez et al. (2020) buscaram avaliar o efeito da adição de diferentes plastificantes em filmes biodegradáveis de amido. As propriedades mecânicas – resistência à deformação – e de permeabilidade ao vapor de água mostraram bons resultados para os plastificantes como glicerol e sorbitol, ou seja, a deformação aumentou de acordo com a maior incorporação de plastificantes testadas no estudo. Os pesquisadores apontaram a interferência nas interações intermoleculares e o aumento do volume livre entre os polímeros de amido como efeitos principais da plastificação.

No estudo de Lim et al. (2020), foi possível observar o efeito da adição e combinação de glicerol e sorbitol em filmes de amido. Assim, resultados apontaram um aumento de 197,71% na capacidade de alongamento na ruptura dos filmes apenas contendo glicerol, frente aos 20,18% nos filmes apenas com sorbitol. Assim, os filmes contendo glicerol mostraram-se mais efetivos na função ou capacidade plastificante em comparação ao sorbitol.

A incorporação de matrizes celulósicas também se mostra como alternativa para aperfeiçoamento das propriedades dos filmes. Mansur et al. (2019, 2020) estudaram o efeito da adição de CMC em filmes de amido e concluíram que a inclusão de até 50% de solução a 1% de CMC na solução polimérica amilácea é o suficiente para melhorar a resistência à tensão, flexibilidade e a propriedade de barreira dos filmes.

Lan et al. (2021) produziram filmes a partir de soluções poliméricas contendo uma concentração de sólidos fixadas em 1,5% de glicerol e 3% da combinação de proporções de amido e CMC. Segundo os autores, como a concentração máxima de sólidos (amido e CMC) foi fixada, não houve mudança na matéria seca do filme. Assim, é uma forma de controlar a espessura do filme e reduzir erros no estudo ao adicionar outros componentes no filme. Os testes mecânicos apontaram os melhores resultados para a proporção de 1/1 de amido e CMC nos filmes em que obtiveram 5,83 MPa e 86,75% de resistência à tensão e elasticidade, respectivamente.

Similarmente, os efeitos da concentração de CMC nas propriedades físicas dos filmes de amido de mandioca foram estudadas por Tongdeesoontorn et al. (2011). Dentre as percentagens de CMC utilizadas, o filme contendo 30% de CMC apresentou melhores propriedades físicas – alta resistência à tensão (aproximadamente 15 N/mm²), moderada flexibilidade (10 mm) e baixa solubilidade em água (60%) – em relação ao filme sem CMC. Além disso, através de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), os autores indicaram interações intermoleculares entre amido de mandioca e CMC por deslocamento de grupamentos carboxila (C=O) e hidroxila (OH).

Por meio da análise da temperatura de transição vítrea, pesquisadores apontaram uma redução das forças intermoleculares e aumento da mobilidade das cadeias poliméricas devido à alta compatibilidade do glicerol com o CMC (KIBAR; US, 2013). Com relação à resistência à tensão e a elasticidade, a mistura amido-CMC variou entre 3,6-24,1 MPa e 2,5-136,1%, respectivamente, os quais aumentaram conforme a maior incorporação de CMC. Além do mais, pelo seu caráter hidrofílico, a CMC não diminuiu a adsorção de umidade nos filmes (KIBAR; US, 2013).

Suriyatem, Auras e Rachtanapun (2019) utilizaram CMC com objetivo de aprimorar as propriedades físicas e térmicas de filme de amido de arroz. Diferentes resultados foram encontrados para os filmes sem e com a presença de CMC. O filme contendo 50% de uma solução de CMC (3% m/v) mostrou maior resistência à tensão (20,54 MPa) e bons resultados para elasticidade (31,2%) (740 MPa). Por outro lado, foi destacado que os filmes contendo apenas amido de arroz foram os quais apresentaram maior taxa de biodegradabilidade em relação aos filmes incorporados de CMC.

Iamareerat et al. (2018) incorporaram no filme de amido de mandioca OE de canela e nanoargila de bentonita de sódio. O filme contendo 0,75% (m/m) de bentonita de sódio, 2% (m/m) de glicerol e 2,5% (m/m) de OE apresentou bons resultados para permeabilidade ao vapor de água e resistência à tensão comparados ao filme com apenas amido.

Óleos essenciais de canela e gengibre combinados com o surfactante Tween 80 foram utilizados por Noshirvani et al. (2017) para melhorar as propriedades antifúngicas, físicas e mecânicas de filmes de quitosana e carboximetilcelulose. A incorporação de 4,4, 8,8 e 13,2% de OE de canela (m/m de OE/polissacarídeo) e 3,5, 7,0 e 10,6% de OE de gengibre geraram otimização da elasticidade em até 328 e 111%, respectivamente. Contudo, houve a diminuição da resistência à tensão e os pesquisadores atribuem a substituição de fortes interações polímero-polímero por ligações mais fracas polímero-óleo como responsáveis.

Azarifar et al. (2019) avaliaram o efeito da adição de nanofibra de quitina e OE de *Trachyspermum ammi* em filmes ativos à base de gelatina e CMC. Os autores identificaram a diminuição da resistência à tensão e aumento na tensão de ruptura com o aumento da incorporação de OE na matriz. Para mais, este efeito foi atribuído substituição de interações polímero-polímero mais fortes por interações polímero-óleo mais fracas na rede do filme, enfraquecendo a coesão da rede e, finalmente, diminuindo a resistência dos filmes. O valor máximo de resistência à tensão (50,63 MPa) foi obtido para a menor incorporação de OE (0,01%) na matriz.

Incorporação de azeite de oliva virgem e óleo da semente da uva em filmes emulsionados de pectina-gelatina foram explanados por Khah et al. (2021). Os resultados dos testes físicos mostraram que ambos os óleos resultaram em menor sensibilidade a água (3,36 g/mhPa para amostra contendo 0,1 e 0,2 g de óleo de semente de uva e azeite de oliva por g de biopolímero) e diminuição da resistência à tração.

A diminuição da resistência à tensão pode ser acompanhada por um aumento ou uma diminuição de elasticidade ao incorporar OE's (AHMAD et al., 2012; SHOJAEI-ALIABADI et al., 2013a). Para Atarés e Chiralt (2016), a incorporação de lipídeos na matriz polimérica induz a uma estrutura de filme heterogênea e com descontinuidades. Assim, dependendo do lipídeo adicionado, isso afeta as propriedades de tração dos filmes. Os autores também citam que a redução da resistência pode ser explicada principalmente pela substituição parcial das interações polímero-polímero por interações polímero-óleo mais fracas na rede do filme.

Dessa maneira, pesquisas buscam melhor interação polímero-óleo. Carpiné et al. (2016) verificou que a adição do surfactante YS – proporções de 1, 2 e 3 para 10 de glicerol (m/m) - em isolado protéico de soja influencia diretamente na estrutura morfológica e na propriedade de barreira do filme emulsionado. Assim, o teste de permeabilidade ao vapor de água mostrou valores aproximados de 4×10^{-11} g/m.s.Pa e $5,5 \times 10^{-11}$ g/m.s.Pa para os filmes com e sem extrato de YS, respectivamente. Este resultado é atribuído a possibilidade da diminuição de pontes de ligação de hidrogênio com umidade do ambiente, devido ligações polares entre proteínas e açúcares presentes na estrutura do YS.

O efeito da presença e concentração de surfactantes como Tween 40 e 80, Span 60 e 80 e lecitina em revestimentos comestíveis à base de alginato de sódio foram avaliados por Parreidt et al. (2018). Os valores 38,05 e 37,75 mN/m de tensão superficial para as combinações de Span 80 com Tween 80 ou 40, mostraram-se como agentes de interação mais efetivo nos revestimentos.

Surfactantes Tween 40, Tween 80 e lecitina também foram usados para facilitar a interação entre gelatina de peixe e OE's Tongnuanchan et al. (2014). Resultados de FTIR sugeriram a diminuição da interação proteína-proteína

quando OE's de manjerição e citronela e os surfactantes foram incorporados. Contudo, ressalta-se que a lecitina foi o surfactante apropriado, o qual potencialmente melhorou a estabilidade da emulsão. Assim, proporcionando distribuição homogênea do óleo na matriz do filme.

Com relação as embalagens biodegradáveis, a incorporação de OE's e surfactantes em filmes de amido de mandioca e CMC se mostra como potencial alternativa para otimizar as propriedades mecânicas e físicas. Dessa maneira, adicionar outros componentes nos filmes de amido e CMC, como é o caso de OB e extrato de YS como surfactante, pode ser considerada alternativa interessante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

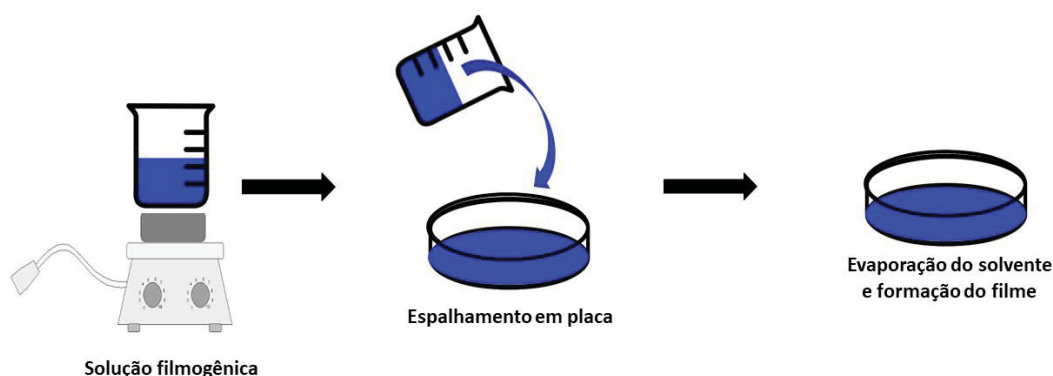
4.1 MATERIAIS

O amido de mandioca (AMAFIL Alimentos LTDA, ~17% de amilose), carboximetilcelulose – CMC – (C2 Alimentos e Produtos), glicerol P.A. (Neon, Brasil), óleo de Buriti (OB) (Alfaia Comercio e Serviços) e o extrato líquido de *Yucca schidigera* (YS) (Beraca Sabará Químicos e Ingredientes, ~10% de saponinas de tipo esteroidal).

4.2 METODOLOGIAS

A metodologia foi desenvolvida com base na técnica de evaporação de solvente (*casting*), que consiste na desidratação de uma solução formadora de filme (SFB) aplicada sobre um suporte Gontard et al. (1992). A Figura 4.1 representa um esquema experimental do processo.

Figura 4.1. Representação esquemática do método de evaporação de solvente “Casting”.



Fonte: O autor

4.2.1 Ensaio preliminares

Ensaio preliminares foram realizados com o objetivo de produzir filmes – à base de amido de mandioca, CMC e glicerol – homogêneos, manuseáveis e flexíveis para posterior incorporação dos aditivos (OB e YS). Assim, com base nos parâmetros de processo e nas concentrações utilizadas nos trabalhos de

Lan et al. (2021), Pongsawatmanit et al. (2018) e Tongdeesoontorn et al. (2011), foram analisadas as influências das concentrações (Tabela 4.1) de amido de mandioca, CMC e glicerol e quantidade de solução formadora de filme base (SFB) adicionada na placa (36, 48 e 60 g). Para a definição das condições ideais de concentração para a formação de SFB, foram feitas análises visuais - proposta por Gontard et al. (1992) – e testes mecânicos dos filmes.

Tabela 4.1. Combinações de concentrações propostas para formação de SFB.

Código da amostra	Solução 1	Solução 2	
	CMC*	Amido de mandioca**	Glicerol***
SFB1	0,015	0,015	0,006
SFB2	0,020	0,020	0,008
SFB3	0,025	0,025	0,010

*g de CMC por mL de solução 1;

**g de amido de mandioca por mL de solução 2.

***g de glicerol por mL de solução 2.

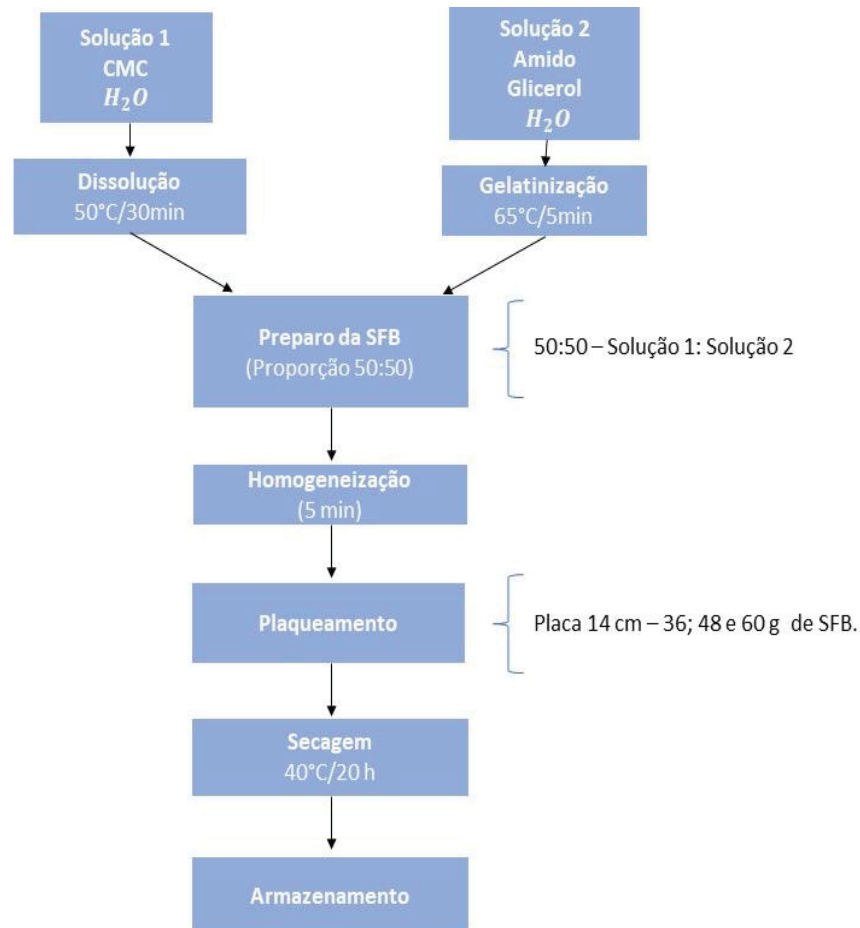
As SFB foram preparadas através da mistura de duas soluções. A primeira solução foi composta por CMC (0,015, 0,020 e 0,025 g/mL) e água destilada. Dessa forma, CMC foi homogeneizado com água destilada em agitador magnético durante 30 min a 50°C para obter a solução 1.

A solução 2 foi composta de amido (0,015, 0,020 e 0,025 g/mL), glicerol (0,06, 0,08 e 0,010 g/mL) e água. Assim, o glicerol foi homogeneizado com água destilada em agitador magnético durante 5 min. Posteriormente, amido de mandioca foi incorporado e a solução resultante foi homogeneizada por 5 min. Após a agitação, a solução foi transferida para banho termo estático e gelatinizada (65 °C/5 min).

Em seguida, o gel obtido foi resfriado em temperatura ambiente (até alcançar 40°C) e foi homogeneizado com a solução 1 na proporção de 1:1 (v/v) por 5 min. Por fim, a SFB obtida foi vertida em placa descartável (14 cm de diâmetro) e seca em estufa de secagem a 40°C por 20 h. Os filmes obtidos foram armazenados em dessecador (54% umidade relativa) e, após 7 dias, foram destinados às caracterizações.

A Tabela 4.1 apresenta um resumo das concentrações testadas na produção de SFB e a Tabela 4.2 um resumo dos parâmetros e condições utilizadas para produção dos filmes SFB. A Figura 4.2 apresenta o fluxograma de processo da elaboração e condições do processo de produção de SFB.

Figura 4.2. Fluxograma do processo de elaboração dos filmes base.



Fonte: O autor (2021).

Por fim, após análise visual e testes mecânicos dos filmes SFB, as concentrações mínimas de OB e YS adicionados foram baseadas nas pesquisas de Souza et al. (2020) e Carpiné et al. (2016). Para adição da concentração máxima de OB e YS no filme matriz, foram feitos testes de incorporação visando obter filmes sem que houvesse dificuldades na formação (matriz contínua, problemas de homogeneização, sem fraturas e óleo em excesso na superfície do filme).

4.2.2 Obtenção dos filmes emulsionados

Após obter a SFB otimizada, foram adicionadas as variações de concentração de OB e YS e homogeneizados durante 5 min em agitador magnético, sendo posteriormente, feito o processo de dispersão de alto desempenho – utilizando o equipamento Ultra-turrax – para obter a solução emulsionada (SFE). Por fim, a SFE obtida foi vertida em placa descartável (14 cm de diâmetro) e seca em estufa de secagem a 40°C por 20 h. Os filmes obtidos foram armazenados em dessecador com solução saturada de $Mg(NO_3)_2$ (54% umidade relativa) e, após 7 dias, foram destinados às caracterizações.

4.2.3 Planejamento experimental

Utilizou-se um planejamento experimental central composto rotacional (DCCR) com triplicata no ponto central para estudar o efeito de cada componente empregado no desenvolvimento dos filmes. As variáveis independentes foram as concentrações de OB (g) e YS (g).

Foram realizados 11 ensaios, sendo quatro fatoriais (combinação dos níveis -1 e +1), quatro axiais (uma variável no nível $\pm\alpha$ e outra no nível 0) e três centrais e para determinar a precisão da equação polinomial (Equação 4.1). A equação resultante foi encontrada quando os níveis de significância (p) para a concentração de OB e YS foram menores que 5% ($p < 0,05$).

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad \text{Equação (4.1)}$$

em que y a variável dependente (resposta), β_n são os parâmetros (efeitos) do modelo e as variáveis independentes codificadas (OB e YS). Os valores codificados e reais dos diversos níveis de variáveis independentes encontra-se na Tabela 4.2.

Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores codificados e reais do planejamento experimental completo para duas variáveis independentes 3 níveis de variação.

As variáveis dependentes (respostas) estudadas foram: espessura, propriedades mecânicas (tensão de ruptura e elasticidade máxima), solubilidade em água, permeabilidade ao vapor d'água, opacidade e cor (parâmetro b^*).

Tabela 4.2. Variáveis independentes, níveis estudados no planejamento experimental (DCCR).

Variáveis Independentes	Níveis Codificados e Reais				
	$-\alpha(1,41)$	-1	0	+1	$+\alpha(1,41)$
OB (g/100 mL)	0,138	0,2	0,35	0,5	0,562
YS (g/100mL)	0,034	0,08	0,19	0,3	0,346

Nota: OB = Óleo de Buriti; YS = *Yucca schidigera*.

Tabela 4.3. Planejamento completo do processo de elaboração de filmes de amido de mandioca, CMC, OB e YS.

Ensaio	Níveis Codificados das Variáveis		Níveis Reais das Variáveis	
	OB	YS	OB	YS
1	-1	-1	0,2	0,08
2	-1	+1	0,2	0,3
3	+1	-1	0,50	0,08
4	+1	+1	0,50	0,3
5	$-\alpha$	0	0,138	0,19
6	$+\alpha$	0	0,562	0,19
7	0	$-\alpha$	0,35	0,034
8	0	$+\alpha$	0,35	0,346
9	0	0	0,35	0,19
10	0	0	0,35	0,19
11	0	0	0,35	0,19

Nota: Aleatorizados previamente à experimentação; OB = Óleo de Buriti; YS = *Yucca schidigera*; CMC = carboximetilcelulose.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os filmes emulsionados produzidos foram analisados quanto suas características visuais, ópticas (cor e opacidade), mecânicas (resistência à tensão e flexibilidade), físicas (espessura e solubilidade em água), barreira (permeabilidade ao vapor de água). Além disso, os melhores filmes obtidos no planejamento experimental foram avaliados quanto as propriedades estruturais (MEV e FTIR).

4.3.1 Aspecto visual

Análises visuais e táteis foram realizadas de acordo com os parâmetros estabelecidos por Gontard et al. (1992) verificando-se as seguintes características dos filmes: continuidade (ausência de ruptura após a secagem), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis, bolhas de ar ou zonas de opacidade) e manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de ruptura).

4.3.2 Espessura

As espessuras dos filmes foram determinadas 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.

4.3.3 Propriedades ópticas

4.3.3.1 Cor

A cor foi medida por meio de um colorímetro (UV – 6100 PC Double Beamspectrophotometer), utilizando os parâmetros de cor $L^*a^*b^*$ em que L^* é a luminosidade com variação 0 (preto) a 100 (branco), a^* varia do verde (-) ao vermelho (+) e b^* do azul padrão (-) ao amarelo (+).

A diferença de cor (ΔE) foi determinada em comparação a um disco branco padrão ($L_0 = 93,39$; $a_0 = -1,23$; $b_0 = 0,78$) segundo a Equação (4.2) (HUNTERLAB, 1996). O valor considerado foi a média aritmética de 5 repetições.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equação (4.2)}$$

em que $\Delta L = L^* - L_0$, $\Delta a = a^* - a_0$ e $\Delta b = b^* - b_0$.

4.3.3.2 Opacidade

A opacidade foi determinada por método espectrofotométrico. Inicialmente foram cortadas amostras de filmes com dimensões de 1 x 4 cm. O espectro de cada amostra foi determinado utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (UV – 6100 PC Double Beamspectrophotometer). A razão entre absorvância em 600nm e espessura (mm) foi dada como a opacidade dos filmes, expresso em unidades de absorvância (AU/mm). O valor considerado foi a média aritmética de 3 repetições.

4.3.4 Propriedades mecânicas

4.3.4.1 Resistência à tensão e Elasticidade

A resistência à tração (RT, MPa) e Elasticidade (ELO, %) dos filmes foram determinadas em texturômetro Brookfield CT3 (Brookfield Engenharia, USA) utilizando a probe TA-DGA (Conjunto aberto duplo, Brookfield) conforme o método padrão D882-12 (ASTM, 2002). Para os testes, os filmes foram recortados em formato retangular de 90 mm de altura x 25 mm de largura. A separação inicial das garras foi de 20 mm e velocidade da probe de $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Para cada tipo de filme, foram realizadas oito repetições. A ELO (%) foi calculada usando a Equação (4.3) e a RT pela Equação (4.4). O valor considerado foi a média aritmética de 3 repetições.

$$ELO (\%) = 100 \cdot \frac{d_{ruptura}}{d_{inicial}} \quad \text{Equação (4.3)}$$

em que,

$ELO (\%)$ - Porcentagem de elasticidade dos filmes.

$d_{ruptura}$ - Distância de separação no momento de ruptura da amostra (mm).

$d_{inicial}$ - Distância inicial de separação (20 mm).

$$RT = \frac{F_m}{A} \quad \text{Equação (4.4)}$$

em que,

RT - Resistência à tração (MPa).

F_m - Força máxima no momento de ruptura do filme (mm).

A - Área da seção transversal do filme (m²).

4.3.5 Solubilidade em água

A solubilidade em água foi determinada pela metodologia descrita por Gontard et al. (1992). 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-se a massa final seca. A solubilidade então foi determinada pela Equação (4.5). O valor considerado foi a média aritmética de 3 repetições.

$$SOL (\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \cdot 100 \quad \text{Equação (4.5)}$$

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.

4.3.6 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A 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 horas. 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 1, 2 e 8 horas. Assim, a PVA foi determinada pela Equação (4.6). O valor considerado foi a média aritmética de 3 repetições.

$$PVA = \frac{G x}{t A \Delta P} = \frac{G}{t} \cdot \frac{x}{A S (R_1 - R_2)} = \frac{g}{m.s. Pa} \quad \text{Equação (4.6)}$$

em que,

$\frac{G}{t}$ - Inclinação da reta (g.dia⁻¹).

A – Área de permeação filme (m²).

x – Média de cinco repetições de 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).

R_1 - Umidade relativa do ambiente contendo o NaCl (75% UR) expresso em fração.

R_2 - Umidade relativa do ambiente contendo o CaCl₂ (0% UR) expresso em fração.

4.3.7 Propriedades estruturais

4.3.7.1 Morfologia dos filmes (microscopia eletrônica de varredura – MEV)

Através de microscopia eletrônica de varredura (JEOL, modelo JSM IT200LA) foi analisado a morfologia da superfície e da seção transversal dos filmes. Para evitar danos ao equipamento e melhorar a visualização, as amostras foram previamente desidratadas conforme metodologia descrita por (CASTRO, 2002). Assim, as amostras passaram por uma desidratação com 4 mL de acetona durante 30 min; por conseguinte, foi feita a secagem das amostras pôr uso de CO₂ supercrítico (Tousimis, modelo Samdri – 795). Após o pré-tratamento, as amostras foram fixadas em suportes com fita de carbono e metalizadas por uma camada fina de ouro (Denton Vacuum Desk V). A resolução foi feita em uma voltagem de 20kV.

4.3.7.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (ATR-FTIR)

Com intuito de analisar as interações químicas entre os componentes da matriz formadora dos filmes foram caracterizados pela espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR). A análise foi conduzida em um espectrofotômetro Alpha FTIR (Vertex 70, Bruker, Billerica, MA, EUA), 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.

4.3.12 Análise Estatística

A análise estatística dos dados foi realizada com Software estatístico Statistica 10 (Statsoft, Tulsa, USA) utilizando a análise variância (One-Way ANOVA, $p < 0,05$). Além disso, teste de Tukey foi feito para a comparação das médias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DOS TESTES PRELIMINARES

5.1.1 Determinação das quantidades de matéria-prima para elaboração do filme base

Na primeira etapa dos ensaios preliminares, observaram-se os efeitos das combinações de concentração de CMC, amido e glicerol e as quantidades de SFB plaqueadas. Assim, para a definição das condições ideais de processo de formação dos filmes base, fez-se testes mecânicos e análise visual, proposta por Gontard et al. (1992), com o objetivo de produzir filmes contínuos, homogêneos, flexíveis, de fácil manuseio e que pudessem ser facilmente removidos do suporte.

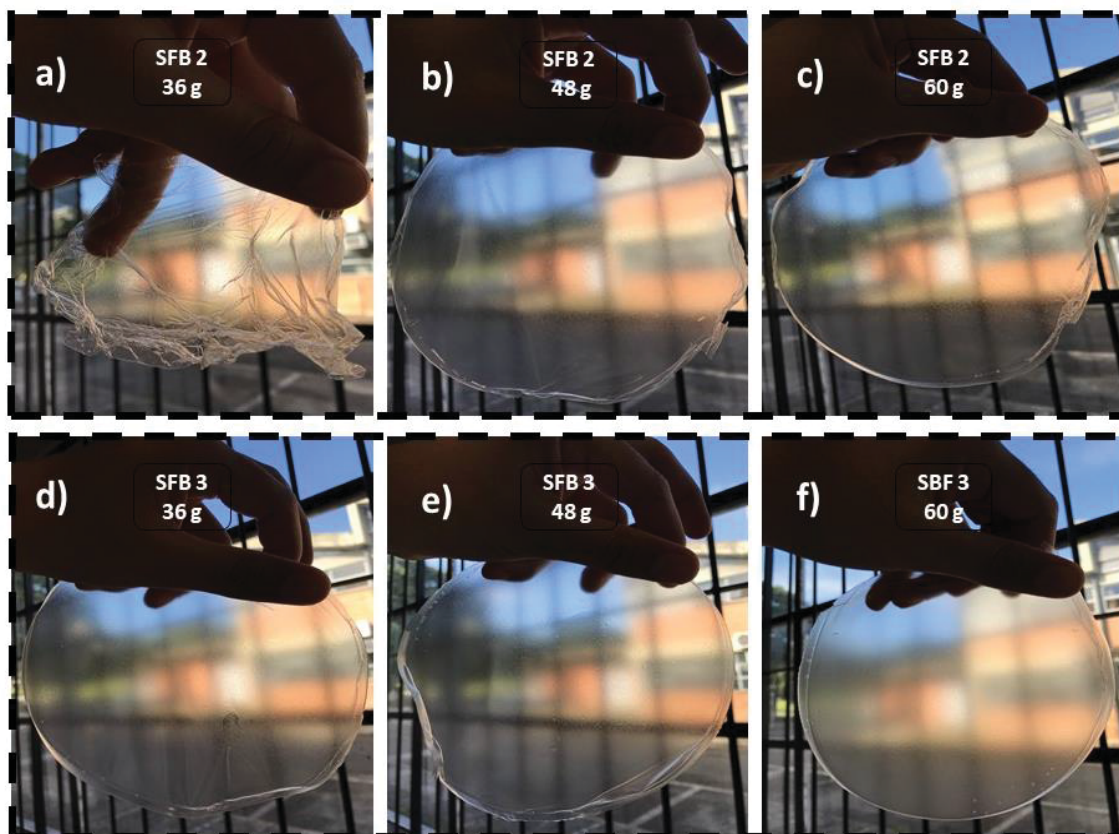
Foram testadas concentrações crescentes de amido de mandioca (0,015 a 0,025 g/mL de solução 2), CMC (0,015 a 0,025 g/mL de solução 1) e glicerol (0,006 a 0,010 g/mL de solução 2). Além disso, diferentes quantidades de SFB (36, 48 e 60g) foram utilizadas para formação de filmes em placas de 14 cm de diâmetro.

Através da comparação das concentrações e massas plaqueadas de SFB, foi possível observar que todas as combinações tiveram a capacidade de formação de filmes homogêneos e transparentes. Contudo, a combinação SFB1 (0,015g de CMC por mL de solução 1 e 0,015g de amido e 0,006g de glicerol por mL de solução 2) – em todas as variações de massa de plaqueamento – resultaram em filmes descontínuos (frágeis e com aspecto adesivo) e pouca manuseabilidade (dificuldade para remoção da placa). Por outro lado, a combinação pode ser interessante para outras finalidades pelo aspecto adesivo, principalmente para ser aplicado como revestimento em superfícies.

As amostras SFB2 e SFB3 apresentaram filmes contínuos, consistentes, maior facilidade de remoção e pouco adesivos (salvo SFB2 e SFB3 a 36 g plaqueadas, exigindo maior cuidado no manuseio – Figura 5.1 a e d). Para mais, não foram observados a presença de partículas insolúveis, bolhas de ar ou rachaduras após o processo de secagem. A Figura 5.1 apresenta as amostras SFB2 e SFB3 em suas quantidades aplicadas nas placas de 14 cm.

Para os ensaios mecânicos preliminares (resistência à tensão e elasticidade), apenas as amostras SFB2 e SFB3 nas quantidades de 48 e 60 g de SFB (Figuras 5.1 b,c,e e f) foram utilizadas por apresentarem boas características citadas anteriormente. Assim, os valores referentes aos testes de resistência à tensão e elasticidade são expressos na Tabela 5.1.

Figura 5.1. Amostras SFB2 e SFB3 e suas respectivas massas plaqueadas.



Fonte: O Autor (2021).

Entre as variações estudadas, foi possível observar na Tabela 5.1 uma variação de 45,29 a 58,20% e 0,21 a 0,86MPa com relação a elasticidade e resistência à tensão, respectivamente. Em específico ELO, a formulação SFB3 (48g) foi a que obteve o maior resultado (58,20%). Contudo, todos os resultados para esta propriedade estão relativamente abaixo em comparação ao relatado por Lan et al. (2021), onde o menor (68,14%) e maior (86,75%) resultados foram para os filmes contendo proporções de 7:3 e 5:5 para amido de milho e CMC, respectivamente. Por outro lado, os valores destacados na Tabela 5.1 são

maiores daqueles destacados por Mansur et al. (2019) (5,1%), na proporção de 1:1 de amido de mandioca e CMC (1g/100 mL de solução formadora de filme).

Tabela 5.1. Propriedades mecânicas dos filmes SFB2 e SFB3 dos testes preliminares.

Formulação	Quantidades plaqueadas (g)	Espessura (mm)	ELO (%)	RT (MPa)
SFB 2	48	0,0506± 0,21	54,76 ± 3,01	0,86 ± 0,15
SFB 2	60	0,0753± 0,36	45,29 ± 2,52	0,57 ± 0,28
SFB 3	48	0,0790± 0,47	58,20 ± 1,77	0,26 ± 0,19
SFB 3	60	0,0848 ± 0,18	48,66 ± 3,32	0,21 ± 0,31

Nota: Os resultados na mesma coluna não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$). SFB2: 0,020g de CMC por mL de solução 1, 0,020g de amido de mandioca por mL de solução 2 e 0,008g de glicerol por mL de solução 2; SB3: 0,025g de CMC por mL de solução 1, 0,025 g de amido de mandioca por mL de solução 2 e 0,010g de glicerol g de glicerol por mL de solução 2.

Fonte: O Autor (2021).

Em relação a propriedade mecânica de RT, o valor de 0,86MPa (SFB 2 com 48g) foi o maior encontrado, o qual está abaixo do menor valor encontrado na literatura (3,73MPa), em concentrações semelhantes de amido de mandioca e CMC (LAN et al., 2021; MANSUR et al., 2019; TONGDEESOONTORN et al., 2011). Esta disparidade pode ser relacionada a diferença de composição dos filmes, principalmente devido ao tipo de amido empregado, ou seja, as diferentes concentrações de amilose e amilopectina presentes no amido. Assim, o tipo de amido influenciará na formação da estrutura cristalina e coesão da estrutura, impactando em distintas propriedades dos filmes.

Dessa forma, tendo em vista a diferença não significativa do teste ANOVA aplicado aos resultados da Tabela 5.1, os bons resultados com relação à elasticidade e RT e menor quantidade de material plaqueado (gerando menor custo de produção e maior rendimento), a amostra SFB2 (48g) foi definida para dar prosseguimento a incorporação de OB e YS.

Definida a matriz base (SFB), incorporaram-se quantidades variadas de combinações de OB e YS. O máximo possível incorporado foi a combinação dos valores de 0,5 e 0,3 g de OB e YS, respectivamente. Combinações acima dos valores citados anteriormente geraram filmes heterogêneos (fases

aparentemente separadas ou com regiões de maior concentração de OB) e, conseqüentemente, alta presença deste componente na superfície do filme. A Figura 5.2 apresenta o filme SFB2 com a combinação máxima de OB e YS incorporada.

Figura 5.2. Filme SFB2 com incorporação da combinação de 0,5 g de OB e 0,3 g de YS.



Fonte: O Autor (2021).

5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os resultados do planejamento experimental central composto rotacional (DCCR) da obtenção dos filmes juntamente com suas respectivas matrizes codificadas e seus níveis são expostos na Tabela 5.2.

5.2.1 Estimativa dos efeitos dos modelos.

As estimativas dos efeitos das variáveis para cada modelo matemático de cada amostra (Tabela 5.3) foram avaliados, assim como os resultados de análise de variância (ANOVA), seus coeficientes e os valores F_{cal} e F_{tab} para as variáveis dependentes espessura (mm), RT (MPa), ELO (%), PVA ($g \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1} \cdot 10^{-11}$), solubilidade (%), cor (parâmetro b^*) e opacidade ($AU \cdot mm^{-1}$) (Tabela 5.4).

Para a resposta de espessura (mm) (Tabela 5.3) verifica-se que os efeitos significativos foram a concentração de OB (linear e quadrática), concentração de YS (linear e quadrática) e a interação entre OB e YS. Além disso, todos os efeitos foram positivos sobre a resposta.

Analisando a Tabela 5.4, a ANOVA obtida para os resultados de espessura apresentam F_{cal} superior ao F_{Tab} - para um nível de significância de 5% - evidenciando um modelo preditivo. Para uma regressão ser significativa não apenas estatisticamente, mas útil também para efeitos preditivos, a relação de F_{cal}/F_{tab} deve ser maior que 3 (BOX et al., 1978).

O coeficiente de determinação (R^2) para a espessura apresentou valor de 0,99 (Tabela 5.4), indicando que o modelo ajustado (Equação 5.1) descreveu adequadamente o comportamento do processo. Segundo Barros Neto, Scarminio, Bruns (2001), quanto mais próximo de 1 o valor de R^2 menor o erro e melhor o ajuste do modelo. Segundo estes autores, modelos com $R^2 < 0,60$ devem ser usados somente como indicadores de tendência, nunca para fins preditivos.

$$Espessura (mm) = 0,059 + 0,0060EB + 0,004YS + 0,0030EB.YS + 0,0020EB^2 + 0,001YS^2 \quad \text{Equação (5.1)}$$

Com relação a resposta obtida na Tabela 5.3 para a RT (MPa), observa-se que os efeitos significativos foram: concentrações de OB (linear) e YS (linear), ambos com significância positiva. Por conseguinte, um acréscimo dessas variáveis provocará aumento da resistência à tensão.

Pode-se notar que o modelo obtido (Equação 5.2) para RT apresentou regressão significativa ($F_{cal} > F_{tab}$) – para os coeficientes lineares – e preditiva. Além disso, o valor de 0,80 para R^2 (Tabela 5.4) indica que o modelo descreveu adequadamente o comportamento do processo.

$$RT (MPa) = 6,96 + 1,440EB + 1,37YS \quad \text{Equação (5.2)}$$

Para ELO (Tabela 5.3), os efeitos que apresentaram significância foram: coeficientes lineares de OB (Equação 5.3). Ressalta-se que o coeficiente linear para OB apontou significância negativa, indicando que o aumento deste componente resultará em uma diminuição na elasticidade do filme.

$$ELO (\%) = 19,74 - 3,870EB \quad \text{Equação (5.3)}$$

Tabela 5.2. Planejamento completo do processo de elaboração de filmes emulsionados de amido de mandioca, CMC, glicerol, OB e YS.

Efeitos*	Níveis Codificados das Variáveis		Níveis Reais das Variáveis		Respostas						
	OB	YS	OB (g)	YS (g)	YS (g)	ESpessura (mm)	RT (MPa)	ELO (%)	Solubilidade (%)	PVA ($g \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1} \cdot 10^{-11}$)	Opacidade (AU, mm^{-1})
1	-1	-1	0,2	0,08	0,0554 ^a	4,02 ^c	28,48 ^{ab}	26,88 ^a	4,07 ^{ad}	1,70 ^t	3,74 ^{gh}
2	-1	+1	0,2	0,3	0,0580 ^a	4,59 ^c	31,41 ^a	27,92 ^a	4,93 ^a	2,61 ^{cd}	5,28 ^{de}
3	+1	-1	0,5	0,08	0,0604 ^a	6,78 ^b	18,74 ^{de}	21,53 ^b	3,01 ^{gh}	2,79 ^c	8,22 ^c
4	+1	+1	0,5	0,3	0,0740 ^a	7,99 ^b	23,74 ^{bcd}	16,47 ^{bd}	4,55 ^{ab}	4,85 ^a	12,63 ^a
5	- α	0	0,138	0,19	0,0558 ^a	4,42 ^c	27,36 ^{ac}	30,78 ^a	4,92 ^a	2,13 ^{efg}	3,09 ^{eigh}
6	+ α	0	0,562	0,19	0,0710 ^a	8,18 ^b	17,78 ^{de}	13,23 ^{cd}	3,26 ^{deh}	4,32 ^b	11,15 ^{ab}
7	0	- α	0,35	0,034	0,0564 ^a	3,85 ^c	17,57 ^{de}	20,95 ^b	4,44 ^{ac}	1,79 ^{gh}	2,88 ^{egh}
8	0	+ α	0,35	0,346	0,0676 ^a	10,31 ^a	17,84 ^{de}	17,55 ^{bc}	4,88 ^a	4,52 ^{ab}	9,85 ^{bc}
9	0	0	0,35	0,19	0,0586 ^a	6,59 ^b	19,65 ^{de}	20,80 ^b	4,01 ^{ae}	2,40 ^{cf}	5,15 ^{df}
10	0	0	0,35	0,19	0,0594 ^a	7,13 ^b	19,18 ^{de}	18,62 ^b	3,89 ^{bcddef}	2,30 ^{def}	5,68 ^d
11	0	0	0,35	0,19	0,0588 ^a	7,15 ^b	20,39 ^{ce}	20,23 ^b	3,78 ^{bcddeg}	2,47 ^{ce}	5,05 ^{dig}

Nota: Letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre os ensaios pelo teste de tukey ($p < 0,05$).

Fonte: O Autor (2021).

Analisando os dados da Anova (Tabela 5.4), observa-se que o modelo obtido para elasticidade apresentou regressão significativa ($F_{\text{cal}} > F_{\text{tab.}}$) e preditiva, uma vez que o F_{cal} foi consideravelmente maior que o $F_{\text{tab.}}$. Além disso, o valor de R^2 (Tabela 5.4) foi de 0,72, indicando que o modelo (Equação 5.3) definiu o comportamento do processo de forma adequada.

Com relação à solubilidade (Tabela 5.3), apenas o coeficiente linear de OB apresentou significância. Para mais, esta significância apresentou fator negativo, inferindo que o acréscimo de OB resultará em uma diminuição da solubilidade do filme.

A Equação 5.4 apresenta o modelo obtido para solubilidade, o qual apresentou um R^2 de 0,82 e, com isso, indicando que esta equação descreveu adequadamente o comportamento do processo.

$$\text{Solubilidade (\%)} = 19,88 - 5,200EB \quad \text{Equação (5.4)}$$

Para a resposta de permeabilidade ao vapor d'água (PVA), os efeitos lineares de OB e YS mostraram-se com significância (Tabela 5.3). Observando a Equação 5.5, apenas o coeficiente linear para OB apresentou efeito negativo, o que aponta uma relação inversamente proporcional entre a propriedade PVA e a quantidade de OB adicionada no filme. Já o coeficiente linear de YS, obteve uma relação proporcional com a propriedade de PVA.

Os resultados da Anova correlacionados a PVA na Tabela 5.4 mostraram um $F_{\text{cal.}} > F_{\text{tal}}$ para os coeficientes lineares, com um coeficiente de determinação de 0,70. Estes resultados indicam uma regressão significativa e preditiva.

$$PVA \left(\frac{g}{s \times m \times Pa} \times 10^{-11} \right) = 3,89 - 0,470EB + 0,37YS \quad \text{Equação (5.5)}$$

Observando os resultados significativos com relação a opacidade (Tabela 5.3), todos os coeficientes (lineares e quadráticos) para OB e YS demonstraram efeitos significativos. Além disso, todos apresentaram efeito positivo sobre a resposta.

Analisando os resultados da Anova na Tabela 5.4, todos os coeficientes apresentaram $F_{cal} > F_{tal}$, com um R^2 de 0,97. Estes resultados apontam para um modelo preditivo e que descreve adequadamente o comportamento do processo.

$$Opacidade (AU. mm^{-1}) = 2,39 + 0,770EB + 0,85YS + 0,290EB.YS + 0,370EB^2 + 0,33YS^2 \quad \text{Equação (5.6)}$$

Já para o último parâmetro estudo neste planejamento experimental (Cor – parâmetro b^*), os efeitos que apresentaram significância foram: coeficientes linear e quadrático de OB e os coeficientes linear de YS. Para mais, todos estes efeitos significativos se mostraram com influência positiva sobre a resposta, indicando que coloração amarela é proporcional ao aumento dos coeficientes destacados.

A Tabela 5.4 apresenta a Anova correspondente aos resultados do parâmetro b^* . Apenas o coeficiente quadrático de YS e a interação de OB e YS apresentaram $F_{cal} < F_{tal}$. Além disso, o coeficiente de determinação foi de 0,94, apontando para um modelo que descreve bem o comportamento do processo.

$$Cor (Parâmetro b^*) = 5,29 + 2,900EB + 1,98YS + 1,100EB^2 \quad \text{Equação (5.7)}$$

Tabela 5.3. Estimativas dos efeitos das variáveis de polinômios de segunda ordem associados à significância para cada reposta estudada.

Efeitos	Respostas							
	Espessura (mm)		Resistência à Tensão (MPa)		Elasticidade (%)		Solubilidade (%)	
	Estimado	ρ -Valor	Estimado	ρ -Valor	Estimado	ρ -Valor	Estimado	ρ -Valor
β_0	0,058933*	0,000017*	6,960000*	0,000246*	19,74000*	0,000257*	19,87667*	0,000019*
β_1	0,005312*	0,000767*	1,436859*	0,026096*	-3,86800*	0,032317*	-5,20243*	0,001093*
β_{11}	0,002046*	0,007254*	-0,540313	0,368795	2,77688	0,136536	1,70667	0,122490
β_2	0,004005*	0,001348*	1,366352*	0,031088*	1,03898	0,465711	-1,10781	0,210902
β_{22}	0,001346*	0,016527*	-0,152812	0,791232	0,34688	0,833544	0,32667	0,736803
β_{12}	0,002750*	0,005681*	0,156250	0,819628	0,51750	0,792153	-1,52500	0,221446

Efeitos	PVA			Opacidade			Cor		
	$\left(\frac{g}{s \times m \times Pa} \times 10^{-11}\right)$			$\left(\frac{AU}{mm}\right)$			(Parâmetro b*)		
	Estimado	ρ -Valor	Estimado	ρ -Valor	Estimado	ρ -Valor	Estimado	ρ -Valor	
β_0	3,893151*	0,000008*	2,386748*	0,000443*	5,289333*	0,000089*			
β_1	-0,473749*	0,013056*	0,802474*	0,001468*	2,903674*	0,000151*			
β_{11}	0,040744	0,796329	0,369060*	0,009713*	1,096208*	0,022524*			
β_2	0,378621*	0,029720*	0,852930*	0,001300*	1,975573*	0,000925*			
β_{22}	0,324133	0,082589	0,333351*	0,011866*	0,719708	0,085504			
β_{12}	0,169764	0,383600	0,289271*	0,021908*	0,720000	0,131698			

*Os Efeitos destacados indicam que a variável apresentou efeito significativo ($p < 0,05$).

Fonte: O Autor (2021)

Tabela 5.4. Análise de variância (ANOVA) para espessura (mm), TS (MPa), ELO(%), PVA ($g \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1} \cdot 10^{-11}$), solubilidade (%), cor (parâmetro b^*) e opacidade ($AU \cdot mm^{-1}$) dos filmes emulsionados para o modelo quadrático.

Espessura						
	SQ	GL	MQ	F_{Cal.}	F_{Tab.}	R²
(1)OB (L)	0,000226	1	0,000226	1302,342	0,000767	0,99
OB (Q)	0,000024	1	0,000024	136,358	0,007254	
(2)YS (L)	0,000128	1	0,000128	740,272	0,001348	
YS (Q)	0,000010	1	0,000010	59,010	0,016527	
1L com 2L	0,000030	1	0,000030	174,519	0,005681	
Falta de ajuste	0,000001	3	0,000000	2,254	0,322044	
Erro puro	0,000000	2	0,000000			
Total	0,000413	10				
Resistência à Tensão						
	SQ	GL	MQ	F_{Cal.}	F_{Tab.}	R²
(1)OB (L)	16,51650	1	16,51650	9,767402	0,026096	0,60
OB (Q)	1,64859	1	1,64859	0,974930	0,368795	
(2)YS (L)	14,93535	1	14,93535	8,832354	0,031088	
YS (Q)	0,13187	1	0,13187	0,077983	0,791232	
1L com 2L	0,09766	1	0,09766	0,057751	0,819628	
Erro puro	8,45491	5	1,69098			
Total	41,65324	10				
Elasticidade						
	SQ	GL	MQ	F_{Cal.}	F_{Tab.}	R²
(1)OB (L)	119,6916	1	119,6916	8,634192	0,032317	0,43
OB (Q)	43,5447	1	43,5447	3,141182	0,136536	
(2)YS (L)	8,6358	1	8,6358	0,622963	0,465711	
YS (Q)	0,6795	1	0,6795	0,049015	0,833544	
1L com 2L	1,0712	1	1,0712	0,077275	0,792153	
Erro puro	69,3126	5	13,8625			
Total	243,6206	10				
Solubilidade						
	SQ	GL	MQ	F_{Cal.}	F_{Tab.}	R²
(1)OB (L)	216,5223	1	216,5223	45,38007	0,001093	0,82
OB (Q)	16,4483	1	16,4483	3,44733	0,122490	
(2)YS (L)	9,8179	1	9,8179	2,05770	0,210902	

Continuação Tabela 5.4 - Solubilidade						
YS (Q)	0,6026	1	0,6026	0,12630	0,736803	
1L com 2L	9,3025	1	9,3025	1,94967	0,221446	
Erro puro	23,8565	5	4,7713			
Total	276,1375	10				
PVA						
	SQ	GL	MQ	F _{Cal.}	F _{Tab.}	R ²
(1)OB (L)	1,795503	1	1,795503	14,19443	0,013056	0,70
OB (Q)	0,009374	1	0,009374	0,07411	0,796329	
(2)YS (L)	1,146832	1	1,146832	9,06633	0,029720	
YS (Q)	0,593291	1	0,593291	4,69029	0,082589	
1L com 2L	0,115279	1	0,115279	0,91134	0,383600	
Erro puro	0,632468	5	0,126494			
Total	4,301795	10				
Opacidade						
	SQ	GL	MQ	F _{Cal.}	F _{Tab.}	R ²
(1)OB (L)	5,15172	1	5,151720	679,5471	0,001468	0,97
OB (Q)	0,76916	1	0,769159	101,4573	0,009713	
(2)YS (L)	5,81992	1	5,819920	767,6873	0,001300	
YS (Q)	0,62752	1	0,627518	82,7739	0,011866	
1L com 2L	0,33471	1	0,334711	44,1507	0,021908	
Falta de ajuste	0,19006	3	0,063352	8,3566	0,108752	
Erro puro	0,01516	2	0,007581			
Total	12,59314	10				
Cor – Parâmetro b*						
	SQ	GL	MQ	F _{Cal.}	F _{Tab.}	R ²
(1)OB (L)	67,4506	1	67,45057	105,4330	0,000151	0,94
OB (Q)	6,7859	1	6,78592	10,6072	0,022524	
(2)YS (L)	31,2231	1	31,22311	48,8053	0,000925	
YS (Q)	2,9251	1	2,92506	4,5722	0,085504	
1L com 2L	2,0736	1	2,07360	3,2413	0,131698	
Erro puro	3,1987	5	0,63975			
Total	111,7077	10				

Os Efeitos destacados em negrito indicam que a variável apresentou efeito significativo ($p < 0,05$).
Fonte: O Autor (2021).

5.2.2 Gráficos de superfície de resposta

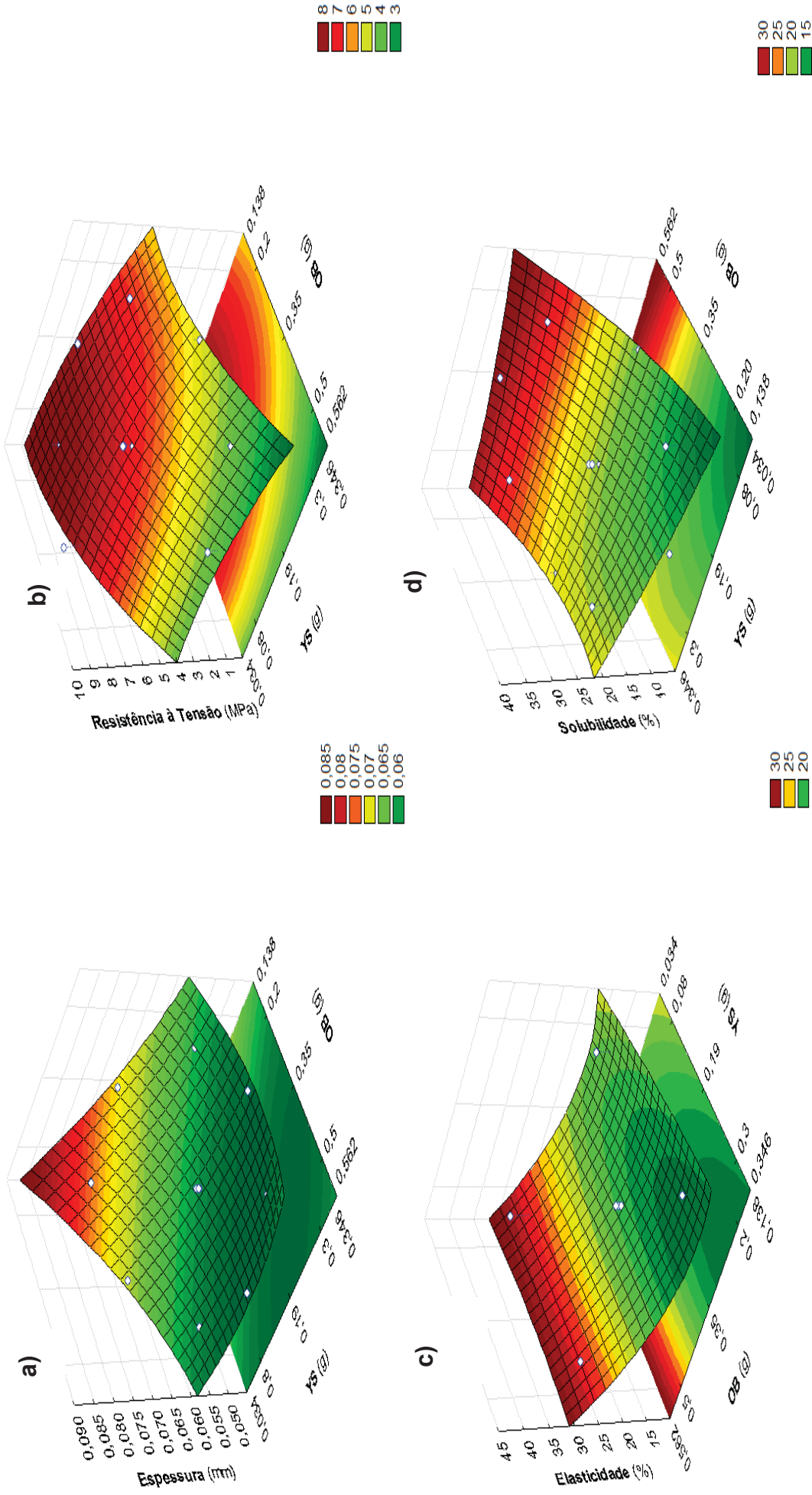
Com base nos modelos polinomiais, foram obtidas superfícies-respostas para cada modelo analisado (Figura 5.3 e 5.4). As Figuras 5.3 e 5.4 correlacionam cada propriedade estudada no planejamento experimental com as combinações adicionadas no filme base.

Assim, a superfície resposta correspondente à espessura (Figura 5.3a) permite a visualização do comportamento desta resposta em função da adição dos componentes óleo de Buriti (OB) e do surfactante (YS) no filme a base de amido de mandioca, CMC e glicerol. Nota-se que com o aumento das concentrações de OB e YS, há conseqüentemente elevação da espessura dos filmes. Portanto, os dois componentes apresentam efeitos significativos positivos, apontando para um aumento da espessura conforme maior adição. A superfície obtida para RT (Figura 5.3b) apresenta uma influência nos resultados a partir da variação da concentração de OB e YS, de maneira que maiores combinações de concentrações de OB e YS resultaram em uma maior resistência à tensão.

Com relação a ELO (Figura 5.3c), a partir do modelo desenvolvido (Equação 5.3) é possível observar a influência do coeficiente linear de OB na superfície resposta. É notório que qualquer combinação de YS com baixas concentrações de OB geram melhores resultados de ELO, ou seja, um filme base de amido de mandioca, CMC e glicerol com menor incorporação da combinação de OB e YS geram os melhores resultados para o parâmetro elasticidade.

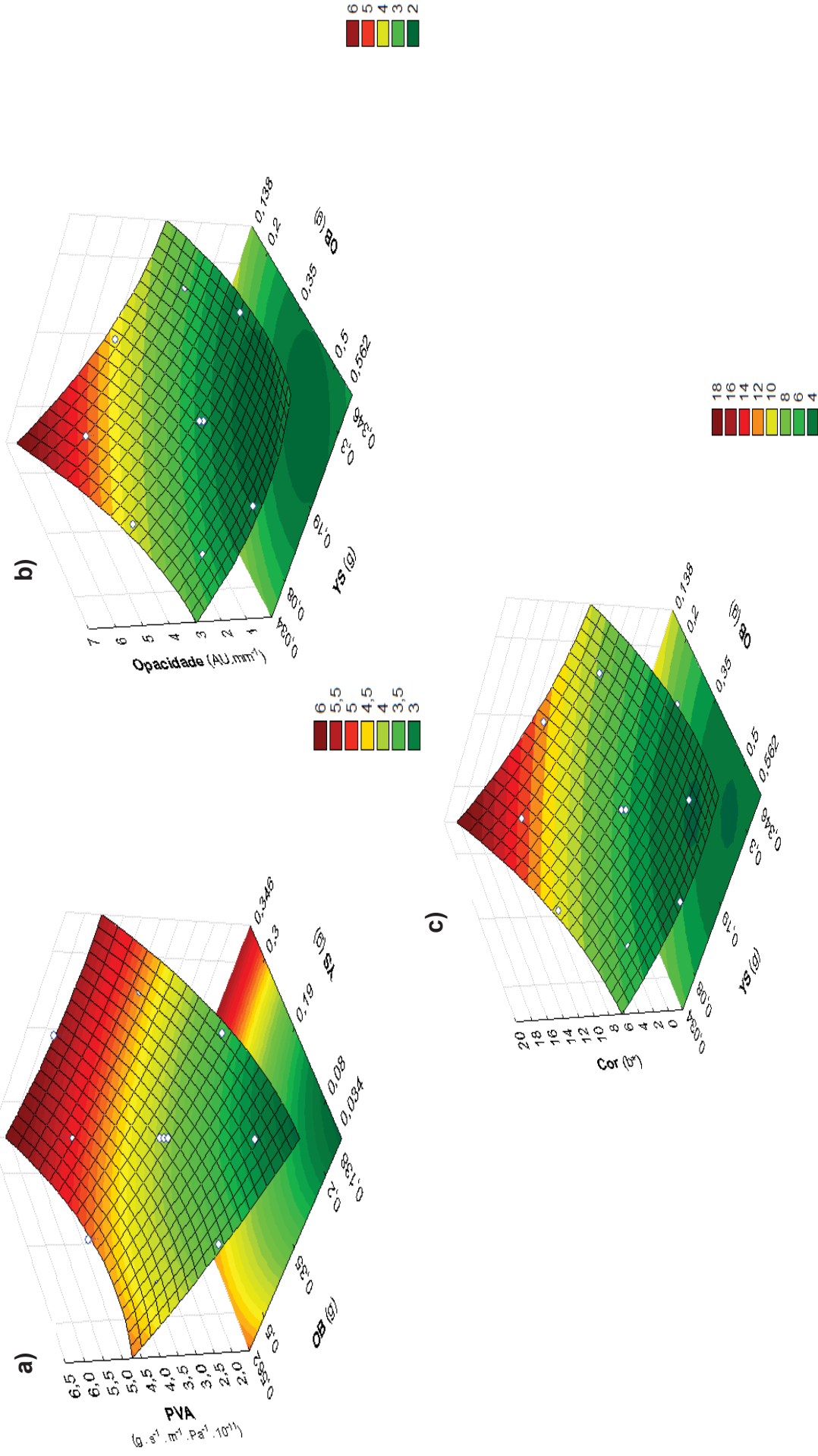
Analisando a superfície correspondente à solubilidade (Figura 5.3d), aponta-se para uma influência direta do coeficiente linear OB (Equação 5.4). É notório que maiores combinações de OB e YS na matriz formadora de filme geram uma menor solubilidade do filme produzido. Como já esperado, a adição de componentes hidrofóbicos em matrizes hidrofílicas promove uma menor interação com solventes hidrofílicos com a matriz hidrofílica e, conseqüentemente, geram filmes com solubilidade inferior.

Figura 5.3. Gráficos de superfície resposta dos efeitos das variáveis independentes (OB e YS) sobre a espessura, resistência à tensão, elasticidade e solubilidade.



Fonte: O Autor (2021).

Figura 5.4. Gráficos de superfície resposta dos efeitos das variáveis independentes (OB e YS) sobre a PVA, opacidade e cor (parâmetro b*).



Fonte: O Autor (2021).

Com relação a PVA, nota-se a influência dos coeficientes lineares de OB e YS no gráfico correspondente na Figura 5.4(a). A análise do gráfico correlacionado com a Equação 5.5 permite inferir que o efeito negativo e positivo que OB e YS na propriedade, respectivamente. Dessa forma, o coeficiente linear de OB gera uma permeabilidade menor ao filme e, em contrapartida, o aumento da concentração de YS promove uma maior PVA.

Através da Equação 5.6, pode-se relacionar que os dois componentes influenciaram diretamente no comportamento do gráfico de superfície resposta com relação a opacidade dos filmes emulsionados. Na Figura 5.4(b), observa-se que as combinações com maiores concentrações de OB e YS geraram filmes mais opacos em comparação aos filmes com menor incorporação.

Com relação ao gráfico de superfície resposta correspondente ao parâmetro b^* na análise de cor (Figura 5.4c), pode-se inferir que combinações de maiores concentrações geraram maior resultado para este parâmetro. Isto já era esperado, uma vez que os componentes adicionados apresentam coloração alaranjada (OB) e vermelho escuro (YS).

5.3 COMPARAÇÃO FILME BASE E EMULSIONADOS

Para comparação procedente, cada formulação estudada (exceto ensaios no ponto central 9 e 10), os resultados identificados foram comparados com o filme base (SFB2 - 48g de solução formadora de filme), sem adição da combinação dos componentes OB e YS (Tabela 5.5).

5.3.1 Espessura

A espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos filmes e, quando controladas, permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades (LUCENA et al., 2017). Por ser um parâmetro que está relacionado diretamente com outras propriedades, tais como mecânicas e físicas, seu controle e entendimento é fundamental tendo em vista os objetivos específicos de cada filme a ser produzido.

Tabela 5.5. Resultados obtidos de espessura, resistência à tensão, elasticidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água, opacidade e cor para filme base e emulsionados.

Filmes	Código* SFE ^{x,y}	Espessura (mm)	RT (MPa)	ELO (%)	Solubilidade (%)	PVA (g·s ⁻¹ ·m ⁻¹ ·Pa ⁻¹ ·10 ⁻¹¹)	Opacidade (AU·mm ⁻¹)	L*	a*	b*	ΔE
SFB2	SFB2	0,0506±0,007 ^b	0,86±0,10 ^d	54,76±2,01 ^a	43,67±0,77 ^a	5,63±0,66 ^a	1,02±0,01 ^g	34,05±3,81 ^a	0,04±0,01 ^e	-1,35±0,13 ^g	57,28±3,81 ^b
5	SFE ^{0,138;0,19}	0,0558±0,006 ^{ab}	4,42±0,49 ^c	27,36±2,14 ^{bd}	30,78±1,89 ^b	4,92±0,61 ^{ac}	2,13±0,10 ^{de}	23,34±0,49 ^b	0,67±0,07 ^d	3,09±0,44 ^{df}	68,09±0,50 ^a
1	SFE ^{0,2;0,08}	0,0554±0,005 ^{ab}	4,02±0,49 ^c	28,48±3,55 ^{bc}	26,88±1,08 ^b	4,07±0,31 ^{bcd^{ef}}	1,70±0,12 ^f	24,83±3,55 ^b	0,92±0,12 ^{cd}	3,74±0,41 ^{de}	66,51±3,55 ^a
2	SFE ^{0,2;0,3}	0,0580±0,007 ^{ab}	4,59±0,29 ^c	31,41±2,90 ^b	27,92±1,18 ^b	4,93±0,44 ^{ab}	2,61±0,06 ^c	26,89±3,70 ^b	1,13±0,14 ^c	5,28±0,66 ^d	64,55±3,68 ^a
7	SFE ^{0,35;0,034}	0,0564±0,007 ^{ab}	3,85±0,25 ^c	17,57±2,04 ^e	20,95±2,07 ^{cd}	4,44±0,47 ^{bcd^{de}}	1,79±0,12 ^{ef}	28,55±1,30 ^{ab}	0,75±0,11 ^d	2,88±0,20 ^{ef}	62,78±1,30 ^{ab}
11	SFE ^{0,35;0,19}	0,0588±0,009 ^{ab}	7,15±0,54 ^b	20,39±2,07 ^e	20,23±1,99 ^{ee}	3,78±0,37 ^{bcd^{deg}}	2,47±0,13 ^{cd}	26,53±2,10 ^b	0,75±0,11 ^d	5,05±0,68 ^d	64,89±2,10 ^a
8	SFE ^{0,35;0,346}	0,0676±0,010 ^{ab}	10,31±0,45 ^a	17,84±2,48 ^e	17,55±1,34 ^{cf}	4,88±0,18 ^{ad}	4,52±0,11 ^{ab}	24,18±1,89 ^b	1,73±0,18 ^b	9,85±1,32 ^{bc}	67,71±2,02 ^a
3	SFE ^{0,5;0,08}	0,0604±0,009 ^{ab}	6,78±0,69 ^b	18,74±1,86 ^e	21,53±2,41 ^c	3,01±0,10 ^g	2,79±0,27 ^c	26,40±0,1,22 ^b	2,05±0,14 ^{ab}	8,22±1,02 ^c	65,32±1,29 ^a
4	SFE ^{0,5;0,3}	0,0740±0,006 ^a	7,99±0,52 ^b	23,74±2,71 ^{cde}	16,47±2,18 ^{def}	4,55±0,30 ^{ae}	4,85±0,19 ^a	26,97±1,70 ^b	2,37±0,16 ^a	12,63±1,28 ^a	65,40±1,57 ^a
6	SFE ^{0,562;0,19}	0,0710±0,007 ^{ab}	8,18±0,72 ^b	17,78±1,40 ^e	13,23±1,27 ^f	3,26±0,13 ^g	4,32±0,05 ^b	25,57±1,54 ^b	1,99±0,12 ^b	11,15±1,23 ^{ab}	66,52±1,60 ^a

Nota: Letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre os ensaios pelo teste de tukey (p<0,05).
*Expoente "x" e "y" indicam a massa (g) de OB e YS adicionadas a SFE.

Fonte: O Autor (2021).

A espessura dos filmes desenvolvidos neste trabalho apresentou $0,506 \pm 0,021$ mm para o filme base (SFB2) e uma variação de $0,554 \pm 0,005$ mm a $0,740 \pm 0,006$ mm para os filmes emulsionados (Tabela 5.5), onde apenas o filme SFE^{0,5;0,3} (Filme 4) apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) em relação a SFB2 e os demais SFE. Além disso, os maiores valores foram para as amostras SFE^{0,5;0,3} (Filme 4), SFE^{0,562;0,19} (Filme 6) e SFE^{0,35;0,346} (Filme 8), as quais possuem maior quantidade em gramas da combinação adicionada no filme base.

A variação entre o filme base e emulsionados pode ser atribuída principalmente a diferença de sólidos totais presentes, uma vez que é adicionada a combinação de OB e YS no filme SFB2. Entre estes componentes adicionados no filme base, alguns autores relacionam principalmente a incorporação de óleo como fator chave para este efeito (DASHIPOUR et al., 2015; SHOJAEI-ALIABADI et al., 2013).

Além disso, os resultados mais elevados de espessura para filmes emulsionados indicam também que a formação de micro aglomerações de emulsões – por meio de homogeneização em alta rotação – tiveram efeito positivo nos resultados. Isto pode ser um indicativo de uma eficiente interação e ligação entre os componentes do material emulsionado, principalmente ligações de carácter hidrofílicas presentes no amido, CMC e OB favorecidas principalmente pela presença da cadeia de carboidratos da molécula de YS. Para mais, destaca-se ainda ligações hidrofóbicas entre OB e a parte interior da conformação helicoidal da amilose.

Conforme Hasheminya et al., (2019), os quais estudaram a formação de filmes a base de CMC, Kefiran e óleo essencial de *Satureja Khuzestanica*, a adição de óleo essencial influenciou significativamente na disparidade da espessura. Arfat et al. (2014) também descreveram o aumento da espessura relacionado a elevação do conteúdo de sólidos ao incorporar óleo essencial na matriz formadora de filme.

Os resultados apresentados neste trabalho foram distintos em comparação a outros estudos como por exemplo ao incorporar 0,5 a 2,5% (m/v) de óleo essencial de canela (0,084 a 137 mm) (ZHOU et al., 2021b) e 0,3, a $0,7 \mu\text{Lg}^{-1}$ de óleo essencial de laranja (0,084 a 0,0142 mm) (EVANGELHO et al., 2019) em filmes a base de amido de mandioca. Esta disparidade pode ser relacionada à

metodologia desenvolvida pelos autores, principalmente com relação ao processo de secagem, diâmetro de placa, quantidade solução formadora de filme plaqueada e massa de componentes adicionados.

5.3.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas permitem avaliar a capacidade de uma embalagem em manter a integridade durante etapas de processamento, manuseio, estocagem e comercialização de um produto e, assim, desempenhar de maneira eficiente seu papel de proteção de um alimento. Essas propriedades dependem da composição do material e de condições extrínsecas.

ELO e RT são os principais parâmetros utilizados para mensurar as características mecânicas dos filmes. Assim, considera-se que esses dois parâmetros como a capacidade de um material se estender e resistir à ruptura sob uma tensão de tração, respectivamente. A Figura 5.5 ilustra a resistência à Tensão (MPa) e a Figura 5.6 a elasticidade (%) para os filmes base e emulsionados. Os dados tabelados estão na Tabela 5.5.

Com relação a Figura 5.5 sobre os resultados de RT, a adição de OB e YS aumentou significativamente a RT. O filme matriz (SFB2) apresentou RT de $0,86 \pm 0,10$ MPa, enquanto os filmes emulsionados apresentaram uma variação de $3,85 \pm 0,25$ a $10,31 \pm 0,45$ MPa. O maior resultado significativo foi para o filme SFE^{0,35;0,346} (Filme 8), o qual apresenta uma razão de OB e YS próxima de 1.

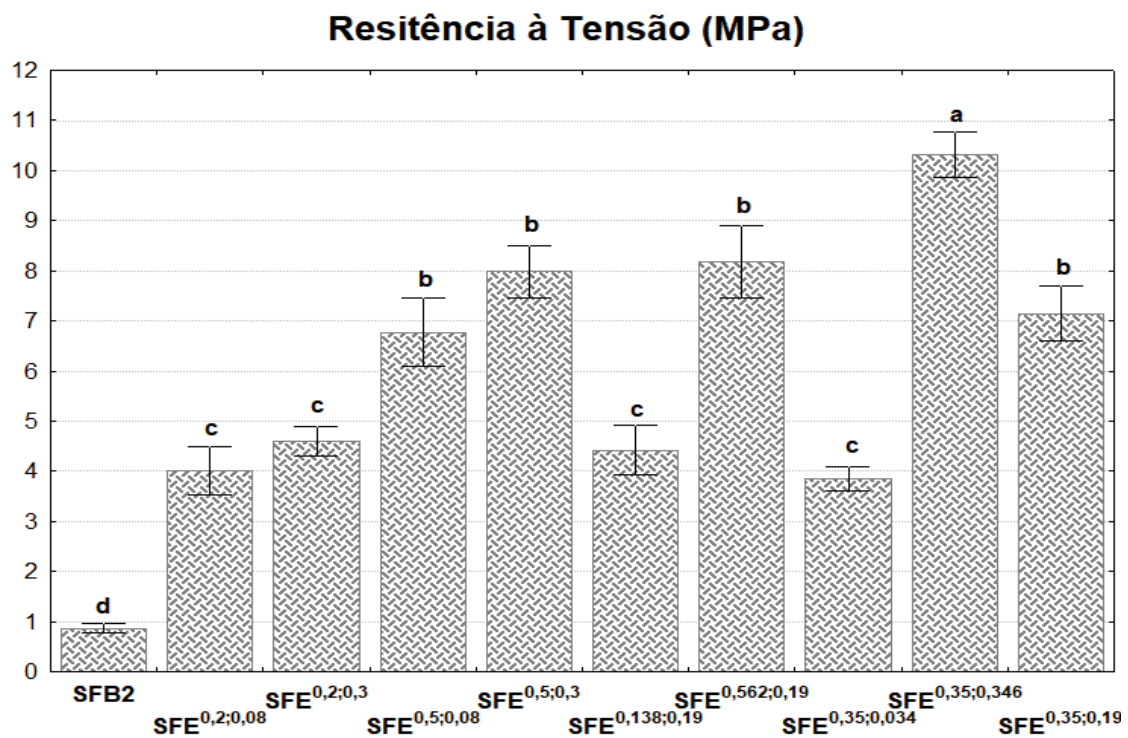
O maior valor de RT para o Filme 8 pode ser justificado devido a combinação de aproximadamente 1:1 de OB e YS, onde o surfactante YS pode facilmente interagir as cadeias de ácido graxos de OB com a rede de polimérica (principalmente na parte amorfa do amido de mandioca e os vários grupos carboximetil de sódio presentes na cadeia polimérica da CMC) e, assim, aumentar as interações intra e intermoleculares. Isto fortaleceu a matriz do filme contínuo, resultando na substituição parcial das interações mais fracas polímero-polímero por interações mais fortes entre polímero e óleo.

Neste sentido, Rodríguez-Castellanos et al. (2013) avaliaram o efeito da combinação de amido e YS na formação de filmes. Os autores identificaram que a adição de YS melhorou a propriedade RT dos filmes. Para mais, justificam tal efeito devido sua menor hidrofobicidade em comparação com outras moléculas que são aplicadas em biofilmes, uma vez que YS apresenta uma cadeia de

carboidratos na sua estrutura. Conseqüentemente, a incorporação de uma molécula menos hidrofóbica induz a formação de um filme mais contínuo e com melhor resistência à ruptura.

Hasheminya et al. (2019) destacam que o aumento da RT pode ser correlacionado à formação de novas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas presentes na matriz – neste caso presentes em fontes amilácea-celulósica, OB e YS – levando ao rearranjo da matriz polimérica. O aumento da RT também foi observado por Dashipour et al. (2014) ao incorporar 1% de OE de *Zataria multiflora* e 0,1% Tween 80 em filmes de CMC. Fortes interação intermoleculares entre CMC e a baixa concentração de OE foram apontadas como responsáveis pelo aumento da coesão da estrutura.

Figura 5.5. Resistência à Tensão do filme base e emulsionados produzidos com OB e YS.



*Valores de Resistência à tensão são média \pm desvios de cada formulação. Médias com diferentes letras são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: O Autor (2021).

A ELO variou conforme a incorporação da combinação OB e YS. Pela Figura 5.6, observa-se que a ELO do filme SFB2 apresentou maior valor ($54,76 \pm 2,01\%$) e diferença significativa ($p < 0,05$) em relação aos filmes emulsionados. Já entre os filmes emulsionados, há uma variação de $17,57 \pm 2,04$ a $31,41 \pm 1,89\%$. Destes,

os melhores resultados são observados para os filmes com menor composição de OB (SFE^{0,2;0,08} – Filme 1, SFE^{0,2;0,3} – Filme 2 e SFE^{0,138;0,19} – Filme 5).

Entre os filmes emulsionados, observa-se o efeito de diminuição da ELO conforme o aumento a concentração de sólidos de OB e YS. Esta observação é similar ao trabalho desenvolvido por Souza et al. (2013) em que a elasticidade diminuiu de 256,13% para 191,27% ao se elevar a concentração de óleo essencial de canela em filmes a base de amido de mandioca.

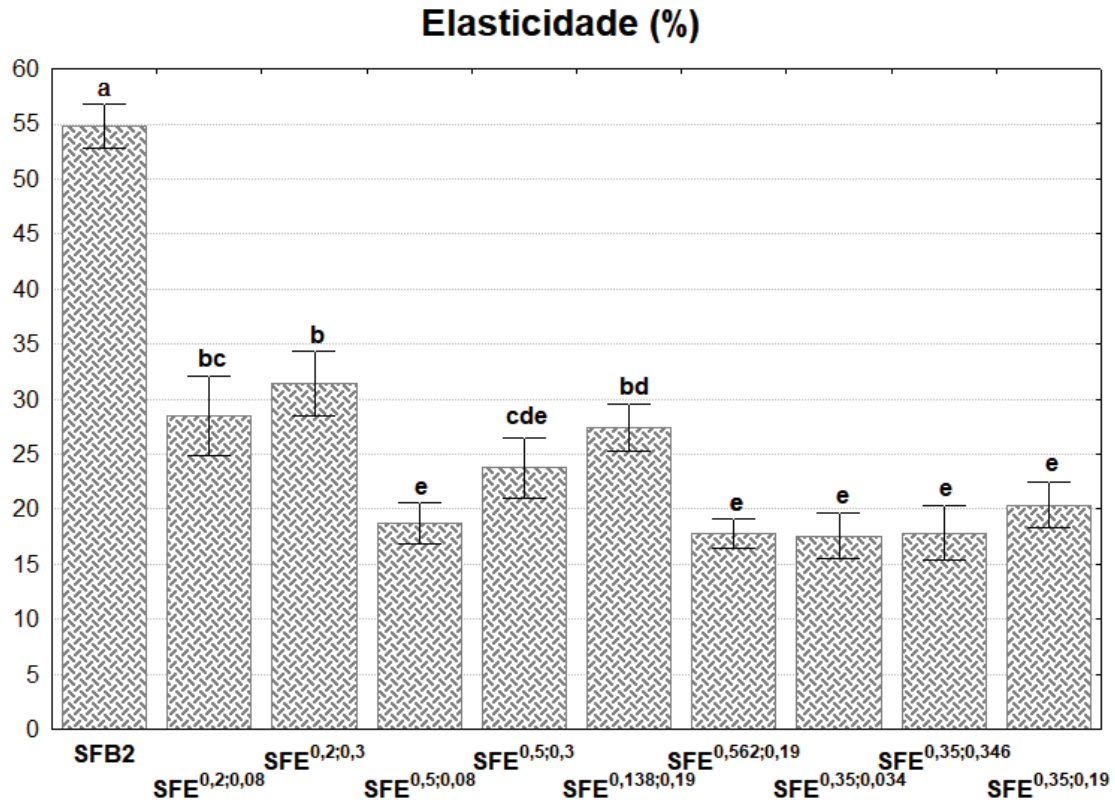
A partir destes dados, é possível inferir que a adição dos componentes OB e YS diminuiu a flexibilidade, o que é um indicativo de perda de mobilidade molecular na matriz a base de amido de mandioca e CMC. A mobilidade e, conseqüentemente, maior flexibilidade dos filmes base (SFB2), ocorre devido a interação do amido de mandioca (principalmente através da amilopectina que apresenta maior percentagem em comparação a outras fontes de amido) e a cadeia polimérica da CMC com o plastificante (glicerol). Como mencionado nos tópicos anteriores, com a incorporação de OB e YS, esta mobilidade é diminuída com a substituição das interações com o plastificante por ligações mais fortes (geradas pelo OB e efeito emulsificante da YS), ocasionando fortalecimento da coesão da rede e, por conseguinte, redução da flexibilidade dos filmes emulsionados.

(HASHEMINYA et al., 2019a) identificaram diminuição da ELO ao incorporar óleo essencial de *Satureja Khuzestanica* em filme a base de CMC. Os pesquisadores relatam que o rearranjo estrutural é o principal indicativo que reduz a flexibilidade. Além disso, apontam a redução do teor de umidade dos filmes contendo óleo essencial como capaz de reduzir a ELO devido a redução do efeito plastificante da água.

Os resultados obtidos neste trabalho apresentaram uma faixa de ELO superior a ELO relatadas em outras pesquisas utilizando diferentes OE's em variadas fontes naturais (Tabela 5.6). Mendes et al. (2020) identificou uma variação de 2,8 a 4,7% na ELO ao adicionar OE de capim-limão em filmes a base de amido de mandioca e pectina. Da mesma forma, Roy e Rhim (2021) – ao incorporar OE de árvore do chá em filmes de carragenina, ágar e nanofibra de celulose – apontaram uma variação de 4,0 a 5,3% na ELO. Evangelho et al. (2019) também identificou uma faixa inferior ao adicionar OE de laranja em filme de amido de milho (9,94 a 15,25%). Assim, é possível salientar que os resultados

obtidos para ELO nesta pesquisa foram satisfatórios em relação as pesquisas relacionadas.

Figura 5.6. Elasticidade do filme base e emulsionados produzidos com OB e YS.



*Valores de Elasticidade são média \pm desvios de cada formulação. Médias com diferentes letras são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: O Autor (2021).

Ao comparar o efeito de surfactantes na coesão das estruturas filmogênicas, observa-se que YS apresenta maior capacidade. Song, Zuo e Chen (2018) avaliaram a incorporação de 0,1% dos surfactantes Tween 80 e Span 80 em filmes contendo amido de trigo e milho e óleo essencial de limão (1%). Ambos os surfactantes reduziram a RT de 15,00 MPa para 11,16 MPa (Tween 80) e 11,50 (Span 80) e ELO de 32,10% para até 26,50% (Tween 80). Os autores atribuem o enfraquecimento das ligações intermoleculares como responsáveis pela menor coesão da estrutura e, posteriormente, diminuição da RT e ELO. Outros pesquisadores encontraram efeito semelhante ao se adicionar óleo essencial em filmes biodegradáveis, entretanto obtiveram RT e ELO com faixas inferiores (Tabela 5.6) em comparação com o presente trabalho (EVANGELHO

et al., 2019; HASHEMINYA et al., 2019; IAMAREERAT et al., 2018; SOUZA et al., 2013; ZHOU et al., 2021).

5.3.3 Solubilidade

Solubilidade em água é uma propriedade relevante para filmes destinados a embalagens, uma vez que avalia a resistência destes materiais em meio aquoso, servindo como indicativo de estabilidade. Assim, alimentos que contém em sua composição elevada percentagem de água irão requerer embalagens com baixa solubilidade, a fim de manter sua integridade e, por conseguinte, a qualidade do produto embalado. Os resultados referentes a solubilidade dos filmes estudados neste trabalho são apresentados na Figura 5.7 e Tabela 5.5.

Assim como nos parâmetros avaliados anteriormente, a amostra SFB apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) em relação aos filmes emulsionados. O filme SFB apresentou solubilidade de $43,67 \pm 0,77\%$. Já os filmes incorporados de OB e YS, uma variação entre $13,23 \pm 1,27$ a $30,78 \pm 1,89\%$. O menor e o maior valor encontrados para os filmes emulsionados correspondem aos filmes com maior e menor quantidade de OB, o que indica seu efeito positivo na solubilidade.

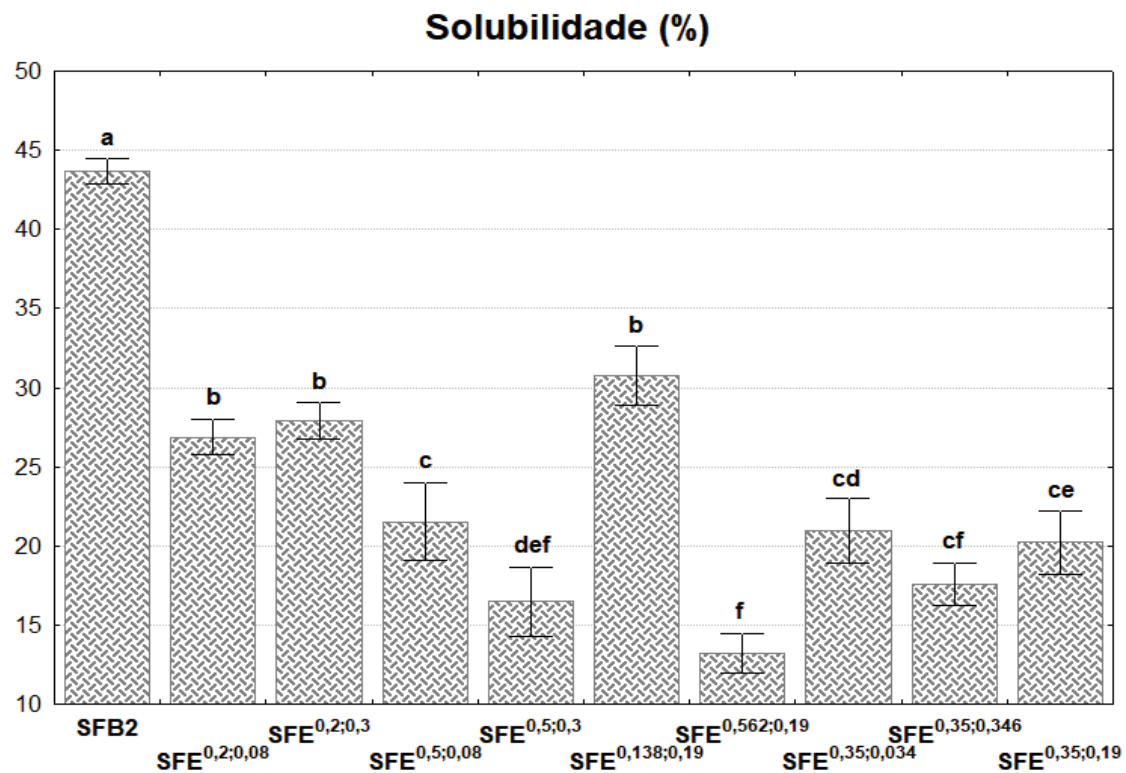
Ao correlacionar aos dados de solubilidade com a elasticidade dos filmes emulsionados, observa-se que o $SFE^{0,562;0,19}$ – Filme 6 apresentou tendência semelhante, ou seja, apresentaram valores baixos para as duas propriedades. Estes resultados mostram que apesar de haver a diminuição da elasticidade com adição de OB, há consequentemente o aprimoramento da resistência dos filmes a água. Isto pode ser relacionado ao aumento da hidrofobicidade da membrana, causada pela adição do OE. Ademais, a incorporação de surfactante na matriz favorece a interação entre os componentes hidrofóbicos e hidrofílicos, diminuindo a disponibilidade dos grupos hidrofílicos (hidroxilas, carboximetil de sódio e outros) e sua solubilidade.

Tabela 5.6. Propriedades de filmes desenvolvidos com diferentes fontes de óleo essencial.

Matriz do filme	Óleo essencial	Surfactante	RT (MPa)	ELO (%)	SOL (%)	PVA (g.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	OPA	AE	b	Referência
Amido de milho e trigo	Limão	Tween 80 e Span 80	11,16 a 15,50	26,50 a 36,30	33,45 a 72,00	3,07 a 3,68	--	--	--	(SONG; ZUO; CHEN, 2018)
Amido de mandioca	Canela	Éster de sacarose	0,12 a 2,32	14,02 a 264,03	--	1,13 a 1,71 x10 ⁻¹⁰	--	--	--	(SOUZA et al., 2013a)
Amido de mandioca e pectina	Capim-limão	Tween 80	16 a 31	2,8 a 4,7	--	2,60 a 3,01 x10 ⁻¹¹	0,3 a 0,7	1,7 a 3	--	(MENDES et al., 2020)
Amido de mandioca e celulose nanofibrilada	Árvore do chá	--	3,03 a 8,34	17,2 a 31	--	7,85 a 13,32 x10 ⁻¹¹	0,355 a 0,478	25,04 a 27,55	2,36 a 3,25	(SILVEIRA et al., 2020)
Amido de milho	laranja	--	2,40 a 4,08	9,94 a 15,25	18,27 a 18,67	4,51 a 5,24 x10 ⁻¹¹	--	--	2,51 a 2,97	(EVANGELHO et al., 2019)
Amido de mandioca	Canela	Tween 80	0,80 a 1,81	5,47 a 42,17	18,72 a 42,59	1,35 a 1,90 x10 ⁻¹⁰	--	11,86 a 35,42	3,97 a 26,78	(Zhou et al., 2021)
Carboximetilcelulose e fibra alimentar	Tomilho	--	14,40 a 21,42	13,95 a 5,82	--	2,85 a 4,55 x10 ⁻¹⁰	--	5,30 a 8,59	6,53 a 9,55	(LIN et al., 2020)
Carboximetilcelulose	<i>Zataria multiflora</i>	Tween 80	16,96 a 58,84	20,77 a 30,40	67,2 a 79,84	3,38 a 5,79 x10 ⁻¹⁰	--	22,26 a 31,09	0,73 a 1,21	(DASHIPOUR et al., 2014)
Carboximetilcelulose e quitosana	<i>Olibano</i>	--	29,99 a 35,45	25,07 a 37,98	--	1,31 a 1,63 x10 ⁻¹⁰	--	2,50 a 4,66	0,56 a 2,47	(SALAMA; ABDEL AZIZ; SABAA, 2019)
Carboximetilcelulose e Kefiran	<i>Satureja khuzestanica</i>	--	3,59 a 4,17	65,27 a 74,13	--	3,51 a 5,35 x10 ⁻¹²	--	9,19 a 16,79	7,20 a 12	(HASHEMINYA et al., 2019a)
Ácido poli lático	Rosemary, Alecrim, Murta e Tomilho	--	18 a 40	3 a 45	--	0,84 a 1,07	--	0,2 a 1,4	--	(YAHYAOUJ et al., 2016)
Gelatina	Bergamota e Capim-limão	--	21,21 a 43,82	3,06 a 8,76	89,16 a 93,54	1,00 a 1,94 x10 ⁻¹⁰	--	7,91 a 15,44	4,16 a 6,62	(AHMAD et al., 2012)
Kefiran e Poliuretano	<i>Zataria multiflora</i> e <i>Rosmarinus officinalis</i>	--	8,45 a 9,61	380,28 a 406,94	--	2,01 a 2,73 x10 ⁻¹¹	--	15,47 a 32,9	15,2 a 33,19	(HEDAYATI RAD; SHARIFAN; ASADI, 2018)
Pectina e Gelatina	Azeite virgem e Semente de uva	--	3,42 a 10,79	5,12 a 23,87	--	0,93 a 2,66 x10 ⁻³	--	30,98 a 36,79	--	(KHAH et al., 2021)
Ácido poli lático e Curcumina	Feno-grego	--	28,78 a 36,79	53,08 a 79,91	--	--	--	9,38 a 100,27	5,24 a 98,43	(SUBBUVEL; KAVAN, 2022)
Carragenina, Ágar e Nanofibra de celulose	Árvore do chá	--	45,8 a 60,4	4,0 a 5,3	44,8 a 52,3	0,52 a 0,58 x10 ⁻⁹	--	4,9 a 6,9	8,6 a 8,9	(ROY; RHIM, 2021)
Antocianidina e Quitosana	Canela e perila	--	12,83 a 32,12	91,61 a 140,96	--	2,19 a 5,67 x10 ⁻¹²	5,27 a 16,37	22,50 a 35,12	4,78 a 19,23	(ZHAO et al., 2022)

Fonte: O Autor (2022).

Figura 5.7. Solubilidade (%) do filme base e emulsionados produzidos com OB e YS.



*Valores de Solubilidade são média \pm desvios de cada formulação. Médias com diferentes letras são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).
Fonte: O Autor (2021).

Wang et al. (2021) avaliaram a solubilidade de filmes de amido de milho incorporados de OE de *Zanthoxylum bungeanum* e Tween 80. A adição de 0,5 a 2% de OE combinado com 1% (v/v) de surfactante gerou a redução até 45% da solubilidade do filme. Os autores destacam que a solubilidade depende de várias características dos componentes adicionados como, por exemplo, da hidrofobicidade. Com isso, aditivos hidrofóbicos tendem a reduzir a solubilidade dos filmes.

Zhou et al. (2021) verificaram o efeito na solubilidade ao adicionar óleo essencial de canela em filmes a base de amido de mandioca. Segundo estes pesquisadores, o óleo essencial de canela foi capaz de reduzir em 45% (incorporação de 2,5% de óleo essencial na solução formadora de filme) a solubilidade dos filmes. Song, Zuo e Chen (2018) também verificaram uma redução da solubilidade de 46,1 para 33,4% ao adicionar óleo essencial na matriz formadora de filme a base de amido.

Ao comparar os resultados obtidos nesta pesquisa com a Tabela 5.6, nota-se que os filmes com OB e YS apresentaram menor solubilidade frente as pesquisas de Dashipour et al. (2014) (67,2 a 79,84%), Ahmad et al. (2012) (89,16 a 93,54%) e Roy e Rhim (2021) (44,8 a 52,3%).

5.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA é uma característica importante dos materiais flexíveis com propriedade de barreira, relacionada à proteção dos produtos sensíveis à umidade e a gases como, por exemplo, oxigênio. Assim, uma elevada migração de vapor d'água pode aumentar a umidade do alimento e, por conseguinte, tornando o meio propício para o crescimento de microrganismos, ou permitir o processo inverso ocasionando a desidratação do alimento.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.8 e Tabela 5.5. Pela Figura 5.8, a PVA para amostra SFB2 foi o maior encontrado ($5,63 \pm 0,66 \text{ g.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot 10^{-11}$). Ao incorporar OB e YS observa-se uma diminuição da PVA: os filmes $\text{SFE}^{0,5;0,08}$ – Filme 3, $\text{SFE}^{0,562;0,19}$ – Filme 6 e $\text{SFE}^{0,35;0,19}$ – Filme 11 apresentaram menor valor e diferença significativa ($p < 0,05$) em relação ao filme SFB2. Dessa forma, é possível relacionar a diminuição da permeabilidade com a adição e aumento da concentração OB na matriz formadora de filme.

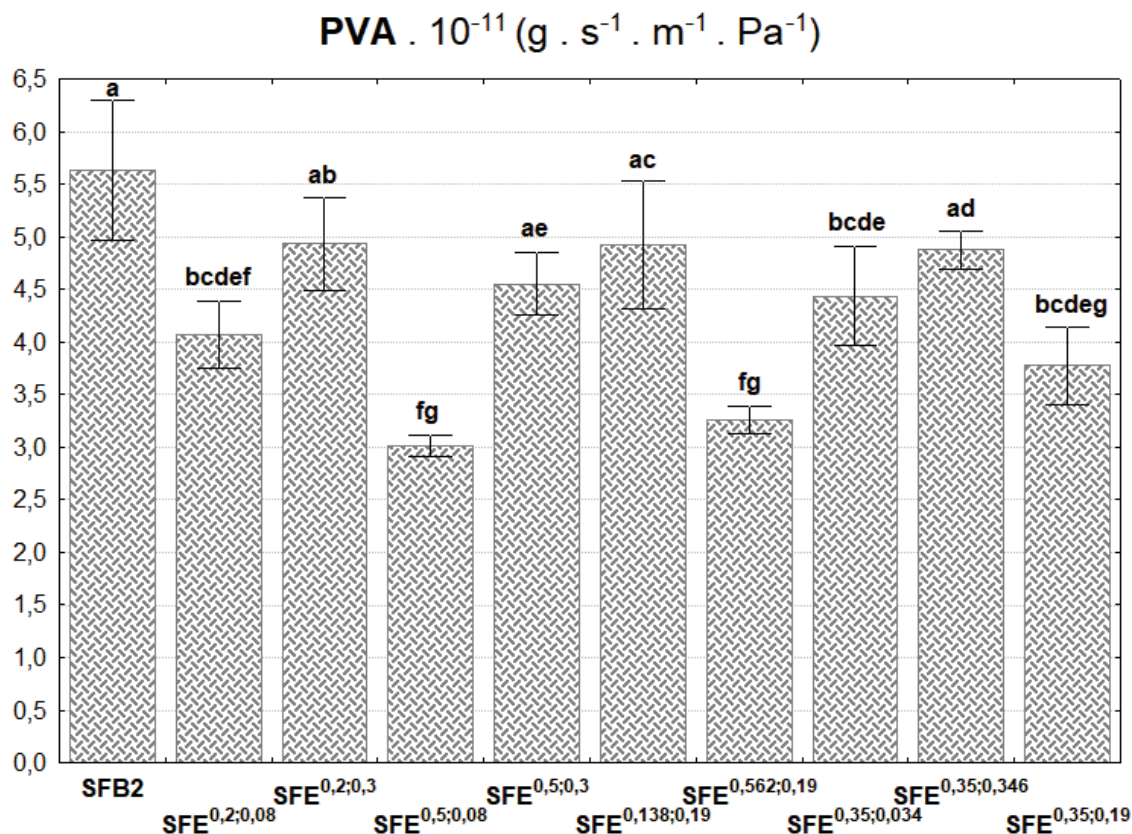
É possível salientar ainda que os filmes Filme 3 e Filme 6, além de apresentarem elevados resultados para RT, também resultaram em filmes com baixa PVA. A substituição das ligações mais fracas na cadeia polimérica ao incorporar OB e YS e, por conseguinte, aumento da continuidade e estabilidade da estrutura podem também justificar a diminuição da permeabilidade da membrana emulsionada.

Comparado ao filme base, houve uma redução de 46,5% da permeabilidade do filme SFB2 ao se incorporar uma maior proporção de OB e YS (0,5 e 0,08 g, respectivamente). Este comportamento observado pode ser atribuído a capacidade reduzida de ligação à água e o aumento do fator de tortuosidade do caminho de difusão do vapor, como consequência da maior presença de gotículas de OB (SONG; ZUO; CHEN, 2018).

Iamareerat et al. (2018) relataram mesmo efeito (diminuição de cerca de 21% da PVA) com a adição de OE de canela em filme de amido. Para estes autores, a natureza hidrofóbica dos OE afeta a propriedade hidrofílica dos filmes

de amido de mandioca, dificultando a transferência de vapores de água através do material.

Figura 5.8. Permeabilidade ao vapor d'água do filme base e emulsionados produzidos com OB e YS.



*Valores de PVA são média ± desvios de cada formulação. Médias com diferentes letras são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: O Autor (2021).

Shojaee-Aliabadi et al. (2013) identificaram efeito semelhante: os filmes de carregana contendo 3% de OE de *Satureja hortensis* tiveram uma PVA de $0,56 \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1} \cdot 10^{-10}$, enquanto os filmes sem OE obtiveram PVA de $2,38 \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1} \cdot 10^{-10}$, representando um aumento de cerca de 325%. Os autores também citam a tortuosidade como principal fator responsável pela alteração da permeabilidade.

Com relação aos filmes desenvolvidos no presente trabalho, o filme SFB2 não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) para os filmes emulsionados contendo uma maior proporção em composição de YS ($4,93 \pm 0,44$, $4,92 \pm 0,61$ e $4,88 \pm 0,18 \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1} \cdot 10^{-11}$ para SFE^{0,2;0,08} – Filme 1, SFE^{0,138;0,19} – Filme 5 e SFE^{0,35;0,346} – Filme 8, respectivamente), o que evidencia a influência do

surfactante na elevação da permeabilidade. É possível que os açúcares presentes no surfactante YS promovam uma maior interação com gases de vapor d'água, por meio de ligações com a hidroxila, ocasionando maior permeabilidade nestes filmes.

Fazendo um comparativo dos resultados apresentados na Figura 5.8 com algumas pesquisas (Tabela 5.6), observa-se ótimos resultados para os filmes contendo OB e YS. Por exemplo, filmes a base de amido de mandioca, OE de canela e surfactantes (éster de sacarose e Tween 80), apresentaram alta permeabilidade (variando entre $1,13$ a $1,90 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) (SOUZA et al., 2013; ZHOU et al., 2021). Da mesma forma, Yahyaoi et al. (2016) também relatou valores mais elevados ($0,84$ a $1,07 \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) ao testar OE de Rosemary, Alecrim, Murta e Tomilho em filmes a base de PLA.

5.3.5 Cor

A se tratar de materiais destinados a embalagens de alimentos, cor é uma propriedade de fundamental importância ao se avaliar um filme. É um parâmetro que está diretamente ligado a aceitabilidade de um produto, uma vez que os consumidores estão mais exigentes com relação ao aspecto visual das embalagens. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5.

Os dados obtidos para o parâmetro L^* , o qual mede a luminosidade do material variando de 0 (branco) a 100 (preto), apresentaram menores valores ao se adicionar a combinação de OB e YS. Apenas a amostra $\text{SFE}^{0,35;0,034}$ (filme 7) (28,55) não demonstrou diferença significativa ($p < 0,05$) ao se comparar ao filme base (34,05) (Tabela 5.5). Além disso, nota-se a maior influência do componente YS no parâmetro L^* , já que o menor valor foi observado para a amostra em que a quantidade em gramas adicionada de YS é superior a OB ($\text{SFE}^{0,138;0,19}$ – Filme 5) (23,34).

Os parâmetros a^* e b^* estão relacionados a variação do verde (-) ao vermelho (+) e azul (-) ao amarelo (+), respectivamente. Ambos tiveram aumento dos seus resultados e diferença significativa ($p < 0,05$) ao se incorporar a combinação OB e YS. Com relação ao parâmetro b^* , o maior valor foi encontrado para a amostra com maior adição dos componentes OB e YS ($\text{SFE}^{0,5;0,3}$ – Filme 4). Este resultado está de acordo com o efeito esperado, devido à coloração

amarelo escuro-alaranjado característica do OB incorporado no filme base (ABREU-NARANJO et al., 2020).

A diferença de cor (ΔE) dos filmes variou de 57,28 a 68,09, apontando para maior efeito para os filmes emulsionados (Tabela 5.5). O aumento da ΔE também foi observado por Khah et al. (2021) em filmes com adição de óleo de azeite de oliva, os quais apresentaram 29,85 e 36,79 para controle e com maior incorporação de óleo, respectivamente. Ademais, o mesmo efeito foi observado ao acrescentar combinações de óleo essencial de limão e surfactantes (Tween 80 e Span 80) em filmes a base de amido de trigo e milho.

5.3.6 Opacidade

Além da cor, outra propriedade de notória importância é a opacidade. Este parâmetro é um indicativo de quantidade de luz que pode atravessar uma superfície de determinado material e, assim, quanto maior a opacidade, menor será a quantidade de luz que entrará em contato com um alimento (CARPINÉ, 2015). Os principais fatores que afetam a opacidade são as estruturas dos componentes presentes na amostra e a espessura dos filmes (SHARMA et al., 2021).

A opacidade do filme base foi influenciada pela adição de OB e YS e são descritos na Tabela 5.5. A opacidade para o filme base foi de $1,02 \pm 0,01$ AU.mm⁻¹ e é semelhante ao descrito por Suriyatem, Auras e Rachtanapun (2019) nas mesmas proporções de combinação de amido e CMC.

Já para os filmes emulsionados foram observados valores mais elevados e diferença significativa ($p < 0,05$) em relação ao filme base: uma variação de $1,70 \pm 0,12$ a $4,85 \pm 0,19$ AU.mm⁻¹. Destaca-se maior opacidade para os filmes com maior quantidade de sólidos (SFE^{0,35;0,346} – Filme 8, SFE^{0,5;0,3} – Filme 4 e SFE^{0,562;0,19} – Filme 6), os quais estão correlacionados aos elevados valores de espessura. Assim, quanto maior a espessura, menor é a quantidade de luz que entrará em contato com o produto. Efeitos similares foram relatados por Caetano et al., (2018), que registrou opacidade significativamente maior quando as concentrações de óleo essencial de orégano aumentaram.

Além da maior espessura dos filmes emulsionados influenciar na opacidade, a presença de algumas estruturas pode também ser responsável por tal efeito. Carpiné et al. (2016) citam a presença de emulsões como capaz de promover a

opacidade em função do maior número dessas estruturas. Vianna et al. (2021) ainda ressaltam este efeito devido à alteração da estrutura cristalina, bem como espalhamento de luz induzido por gotículas de óleo na matriz do filme.

Além disso, os filmes emulsionados com menor opacidade foram os quais apresentaram uma razão de OB e YS mais elevada. Isto sugere que baixas concentrações de YS geram maiores aglomerações de OB e menor homogeneidade de distribuição de emulsões (menos surfactante). Dessa forma, é possível afirmar que a maior concentração de OB em relação a YS pode melhorar a propriedade de barreira à luz e a possibilidade de aumentar a vida de prateleira de um alimento, considerando que a luz é um agente deteriorante.

Por outro lado, maior opacidade sugere menor transparência do material de embalagem. Para determinados produtos, baixa transparência não é desejada. Por conseguinte, opacidade é um importante parâmetro a ser mensurado no desenvolvimento de embalagens. Tanto opacidade quanto cor são propriedades muito relevantes devido as suas influências na aparência dos filmes, diretamente relacionado ao processo de aceitabilidade de um produto pelos consumidores (LUCHESE; PAVONI; TESSARO, 2021).

5.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

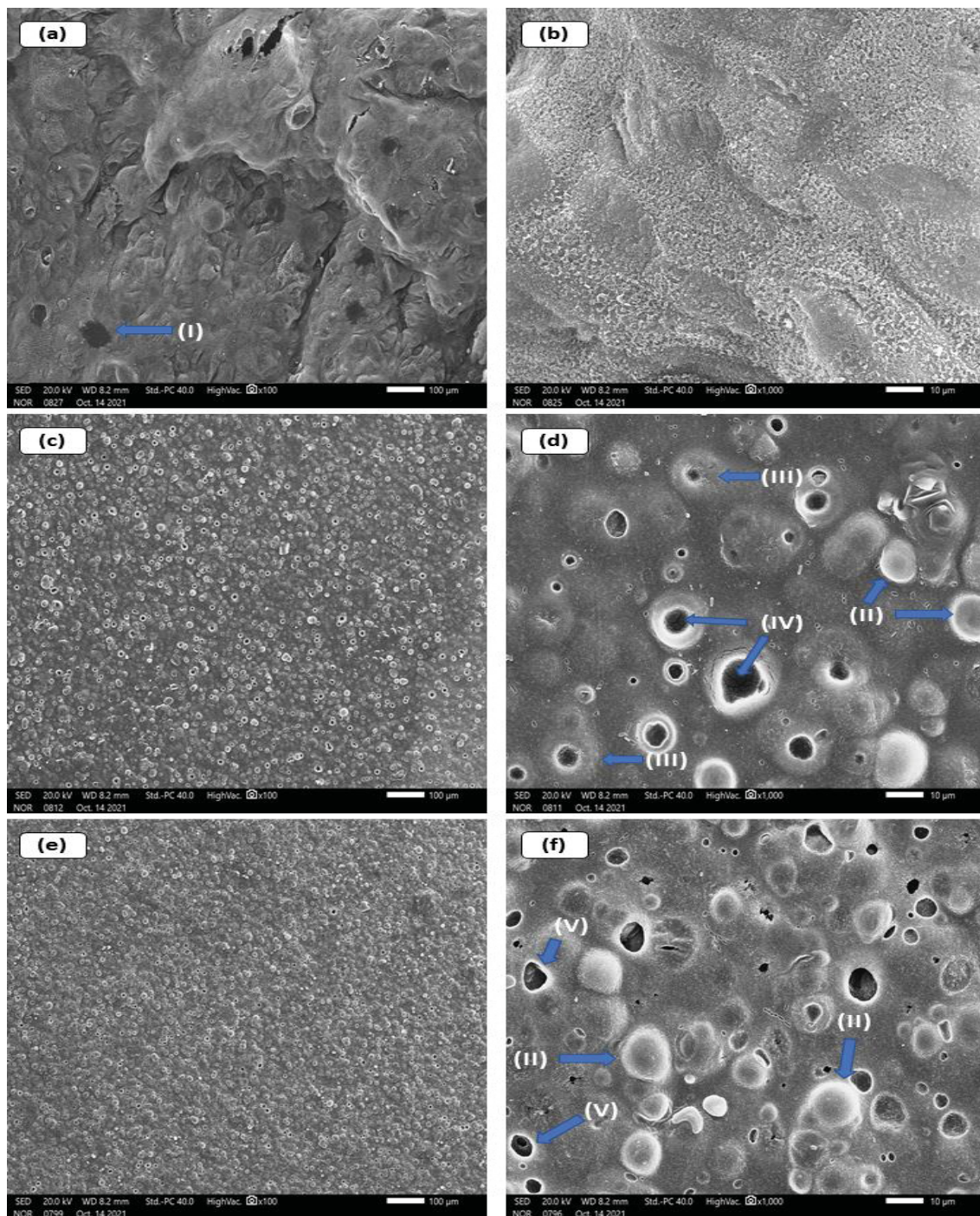
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para fornecer informações pertinentes sobre as características estruturais dos filmes, como por exemplo a homogeneidade da superfície, sua conformação estrutural e a presença de glóbulos de emulsão e micelas. Além disso, essas informações estão diretamente relacionadas às propriedades físicas dos materiais finais, tais como propriedades barreiras, mecânicas e ópticas (SONG; ZUO; CHEN, 2018).

Com objetivo de identificar diferenças estruturais, a análise foi realizada para os filmes base (SFB2) e emulsionados com menor e maior incorporação da combinação OB: YS (ensaios 1 e 8). As micrografias obtidas são mostradas na Figura 5.9.

As Figuras 5.9(a) e 5.9(b), correspondentes à superfície da amostra de filme base (SFB2), permitem a visualização de uma estrutura densa, com presença de irregularidades, rachadura e gotículas de glicerol. Segundo Tongdeesoontorn et al. (2011), a interação entre as duas matrizes citadas ocorre por meio de

interações intermoleculares por deslocamento de grupos carboxila (C=O) e hidroxila (OH).

Figura 5.9. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



Filme base: a-b; Filme emulsionado de menor concentração (OB:YS): c-d; Filme emulsionado de maior concentração (OB:YS): e-f. As indicações na figura referem-se: (I) Gotículas de glicerol; (II) Micro glóbulos de emulsão; (III) Micelas; (IV) Fissuras e (V) Micro covas.

Filme Base: 48 mL de solução formadora de filme - 0,020 g/mL de CMC + 0,020 g/mL de amido de mandioca + 0,008 g/mL de glicerol.

Filme emulsionado de menor concentração: Filme base + 0,138 g OB + 0,034 g YS.

Filme emulsionado de maior concentração: Filme base + 0,562 g de OB + 0,346 g YS.

A visualização de uma estrutura irregular nos permite inferir que houve uma maior interação molecular (ligações de hidrogênio) entre grupamentos presentes no amido de mandioca e CMC, conforme relatado por Lan et al. (2021) e Mansur et al. (2019). Isto ocorre devido ao maior teor de amilopectina (estrutura mais ramificada) e menor cristalinidade do amido de mandioca em comparação à outras fontes de amido (LEMOS et al., 2019).

As adições de OB e de YS provocaram modificações na estrutura do filme base, como pode ser observado nas Figuras 5.9(c) e 5.9(d) (menor concentração da combinação OB:YS) e Figuras 5.9(e) e 5.9(f) (maior concentração da combinação OB:YS). Foi observado uma distribuição uniforme dos componentes, o que pode ser relacionado ao efeito emulsificante do componente YS, que foi muito importante para aumentar a agregação das gotículas de OB.

A formação de micro glóbulos de emulsões (indicados na Figura 5.9 pela numeração "I") após o processo de desidratação foi visível dos filmes emulsionados, presentes em maior proporção na Figura 5.9e-f em comparação com a Figura 5.9c-d. Isto pode ser atribuído a maior incorporação dos componentes OB e YS.

Além disso, é possível identificar micelas (indicadas na Figura 5.9 pela numeração "II") ao redor de glóbulos de gordura. Isso sugere que o surfactante foi capaz de manter os glóbulos de gordura em suspensões coloidais após o processo de secagem (CARPINÉ et al., 2016).

Há de se salientar ainda a presença de fissuras e micro covas indicadas pelas numerações "III" e "IV", respectivamente. O aparecimento destas estruturas pode ser relacionado a etapa preliminar de preparação dos filmes emulsionados a serem analisados no MEV (desidratação com acetona e secagem com CO₂ crítico). Tanto a acetona como o CO₂ supercrítico são meios utilizados para extração de óleos vegetais bastante atrativos, uma vez que permite a remoção destes óleos sem o comprometimento ou degradação das suas estruturas (BATISTA, 2011).

A distribuição uniforme e contínua das emulsões observadas na Figura 5.9 c-f podem justificar a maior coesão da estrutura emulsionada em comparação ao filme SBF2. Portanto, as micrografias reafirmam os comportamentos obtidos e discutidos para RT, ELO, solubilidade e PVA com a incorporação de OB e YS no filme SFB2.

5.4.2 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para avaliar possíveis interações entre os componentes constituintes dos filmes. Por meio desta técnica, é possível evidenciar a presença de grupos funcionais por meio da radiação infravermelha que provoca vibrações das ligações covalentes entre os átomos de compostos orgânicos e, por conseguinte, auxiliar na sua caracterização estrutural. A técnica de FTIR foi aplicada para examinar as interações entre amido de mandioca, CMC, glicerol, OB e YS. Dessa forma, as amostras SFB2, SFE^{0,2;0,08} – FILME 3, SFE^{0,35;0,346} – FILME 8 e SFE^{0,562;0,19} – FILME 6 foram selecionadas devidos as melhores combinações de resultados obtidos para as propriedades mecânicas e de barreira.

De modo geral, todos os filmes apresentaram comportamento similar, com redução na intensidade dos picos para os filmes emulsionados em relação ao filme base (Figura 5.10). Picos com absorção entre 3600 a 2700 cm^{-1} foram verificados em todos os espectros e são indicativos de vibrações de deformação axial em átomos de hidrogênio ligados a carbono, oxigênio e nitrogênio (PERON-SCHLOSSER et al., 2021).

No espectro FTIR (Figura 5.10) pode-se observar que a ampla banda de absorção entre 3600-3250 cm^{-1} está relacionada com as vibrações intra e intermoleculares de -OH e CH₂-OH (vibrações de estiramento OH livre e ligado a H, respectivamente) (JAHED et al., 2017). Os picos de absorção destes são correlacionados principalmente aos seus alongamentos O-H presentes na estrutura do amido, CMC e também pelos grupos alcóolicos (representados pelos componentes hidroxil das frações da molécula da saponina (CARPINÉ et al., 2016). Estas ligações fazem parte de interações destacada por Hasheminya et al. (2019) para esses compostos, isto pode justificar os ótimos resultados obtidos com relação a RT, ELO, PVA e solubilidade.

Picos de banda entre 3000–3600 cm^{-1} podem ser correlacionados com grupos alcóolicos, representados pelas moléculas de hidroxila das frações de saponinas (ANDREUCCETTI; CARVALHO; GROSSO, 2010). Além disso, há sobreposição da ampla banda de absorção em 3262 cm^{-1} , a qual é devido à

frequência de estiramento do grupo -COO oriundo da CMC (TONGDEESOONTORN et al., 2011).

Os picos na faixa de 3000-2700 cm^{-1} e 1500-1250 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento e flexão de CH e CH₂ (assimétricas e simétricas) (JAHED et al., 2017; WANG et al., 2011). A intensidade do pico C-H em cerca de 2900 cm^{-1} aumentou significativamente no filme SFE^{0,35;0,346}, o que indica o incremento da interação do conteúdo de grupos éster presentes no OB.

Dessa forma, destaca-se a banda de 1700-1600 cm^{-1} que indica ligações éster, as quais são atribuídas a uma interação mais intensa entre o amido e OB (SOUZA et al., 2020) e amido e CMC (TONGDEESOONTORN et al., 2011), favorecidas pela presença da saponina. Segundo Tongdeesoontorn et al. (2011), as ligações éster foram formadas principalmente entre os grupos hidroxila nos ramos da amilopectina do amido e os grupos ácido carboxílico da CMC e OB. Essas ligações foram identificadas em maior intensidade para os Filmes 1, 6 e 8, o que pode justificar o aumento da RT e diminuição da ELO, solubilidade e PVA ao adicionar OB e YS no filme SFB2.

Resultados similares foram apontados por Zhou et al. (2021). Estes pesquisadores identificaram aumento na intensidade dos picos de C-H e correlacionaram este efeito com a adição de OE de canela em filme a base de amido.

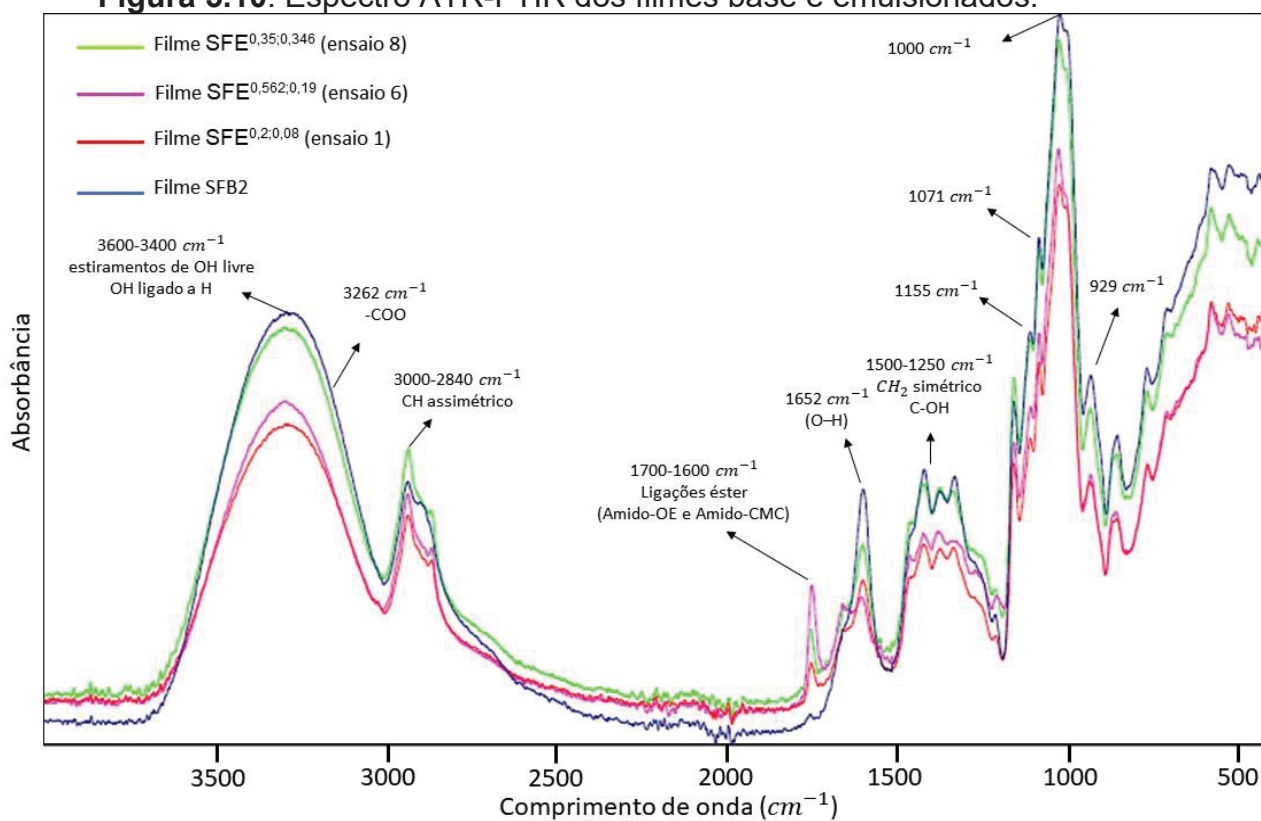
A forte absorção na banda de 1652 cm^{-1} confirma a presença de água, a qual se observa um maior pico nos filmes base (SFB2) e emulsionado com menor razão de OB em relação a YS (SFE^{0,35;0,346}). Assim, ao comparar os elevados resultados de PVA e solubilidade das amostras citadas anteriormente com seus respectivos espectros de FTIR, principalmente em relação ao filme base, nos permite afirmar que a amostra SFB2 é mais hidrofílica em comparação aos filmes emulsionados.

As bandas de absorção em 1423 e 1325 cm^{-1} são atribuídas ao glicerol e a ligação C-OH (MANSUR et al., 2020). Já para as bandas que ocorrem na região de 1000 cm^{-1} , estão relacionadas com a estrutura cristalina do amido (MANSUR et al., 2019), sugerindo que as bandas correspondentes aos filmes SFE^{0,562;0,19} e

SFE^{0,2;0,08} apresentam formação de estrutura mais amorfa em comparação aos espectros das outras amostras.

A banda localizada no comprimento de onda de aproximadamente 1071 cm^{-1} , provavelmente corresponde ao plastificante glicerol relacionado a fonte amido (JAFARZADEH et al., 2018). Os picos vistos em cerca de 1155 cm^{-1} podem estar relacionadas às pontes de hidrogênio do amido, e 927 cm^{-1} é atribuída às ligações glicosídicas (PERON-SCHLOSSER et al., 2021).

Figura 5.10. Espectro ATR-FTIR dos filmes base e emulsionados.



Fonte: O Autor (2022).

6 CONCLUSÃO

A metodologia DCCR se mostrou uma ferramenta eficaz para definir filmes emulsionados com características físicas, mecânicas e ópticas apropriadas para serem aplicados como embalagens. Dessa forma, verificou-se que a incorporação de OB e YS em diferentes teores resultou em melhorias na maioria das propriedades estudadas quando correlacionadas com os filmes base.

O aumento da concentração de OB e YS culminou com o aumento da espessura e RT. A espessura dos filmes emulsionados não diferenciou significativamente ($p < 0,05$) em relação ao filme base (0,0506 mm para SFB2), salvo a amostra com a maior incorporação da combinação OB e YS (0,0740 mm para SFE^{0,5;0,3} – ENSAIO 4). A adição de OB e surfactante foi eficiente para aumentar a RT de 0,86 do filme base para até 10,31 MPa do filme emulsionado – devido à formação de novas ligações de hidrogênio e rearranjo entre os grupos hidroxilas presentes na matriz (amido e CMC) e aditivos (OB e YS). Por outro lado, houve uma redução da elasticidade e propriedades ópticas (cor e opacidade).

Ademais, observa-se que a adição de diferentes concentrações de OB e YS geraram significativas melhorias ($p < 0,05$) na PVA e solubilidade. Os filmes emulsionados apresentaram maior barreira ao vapor de água, diminuindo sua permeabilidade em $2,62 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot 10^{-11}$ (redução de até 47%). Com relação a solubilidade, houve uma redução de até 70% em comparação ao filme base.

A aplicação de OB e YS provocou modificações na estrutura do filme base – conforme mostradas nas micrografias (MEV) – com uma distribuição mais uniforme dos componentes ao incorporar mais surfactante no filme. Os resultados de ATR-FTIR apresentaram-se similares, indicando que a adição de OB e surfactante não modificou a natureza química das regiões que formam filmes, entretanto alterou a intensidade dessas interações. Tanto ATR-FTIR quanto MEV foram capazes de gerar correlações com as propriedades físicas e mecânicas, observando os efeitos de OB e YS na uniformidade e coesão das estruturas dos filmes emulsionados.

Dessa forma, considerando a necessidade de um sistema de embalagem que exige maior resistência à tensão, menor solubilidade e permeabilidade ao vapor de água, os resultados sugerem que o filme E6 (0,562 g de OB e 0,19 g de YS) tem mais aplicabilidade em comparação ao filme SFB2. A potencial aplicação pode ser feita em embalagens primárias como de biscoitos, cereais, empanados, condimentos e afins. Além disso, há possibilidade de aplicação como revestimento de superfícies, como por exemplo embalagens cartonadas servindo como embalagens primárias e/ou secundárias.

Portanto, esta pesquisa confirma que é possível melhorar as características dos filmes de amido de mandioca e CMC ao incorporar OB e surfactante natural. Assim, estes materiais mostraram-se como promissores para o desenvolvimento de embalagens com matrizes naturais, sendo uma alternativa potencial para redução e substituição do uso de polímeros não biodegradáveis. Entretanto, há a necessidade de mais análises para entendimento da viabilidade, como por exemplo o estudo da sua estabilidade térmica, biodegradabilidade, presença de atividade antioxidante e antimicrobiana e aplicação à embalagens primárias e secundárias de alimentos.

7 REFERÊNCIAS

- ABERA, G. et al. The effect of plasticizers on thermoplastic starch films developed from the indigenous Ethiopian tuber crop Anchote (*Coccinia abyssinica*) starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 581–587, 15 jul. 2020.
- ABREU-NARANJO, R. et al. Bioactive compounds, phenolic profile, antioxidant capacity and effectiveness against lipid peroxidation of cell membranes of *Mauritia flexuosa* L. fruit extracts from three biomes in the Ecuadorian Amazon. **Heliyon**, v. 6, n. 10, p. e05211, 1 out. 2020.
- AHMAD, M. et al. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 1, p. 189–199, 1 jul. 2012.
- AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 108–117, 1 jan. 2012.
- ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAMI, A. A. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 1, p. 1–5, 2010.
- ANDREUCETTI, C.; CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Gelatin-based films containing hydrophobic plasticizers and saponin from *Yucca schidigera* as the surfactant. **Food Research International**, v. 43, n. 6, p. 1710–1718, 1 jul. 2010.
- ARFAT, Y. A. et al. Properties and antimicrobial activity of fish protein isolate/fish skin gelatin film containing basil leaf essential oil and zinc oxide nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 265–273, 2014.
- ASTM. **ASTM International - ASTM E96/E96M-16 - Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials | Engineering360**. Disponível em: <<https://standards.globalspec.com/std/10004829/astm-e96-e96m>>. Acesso em: 23 jan. 2022.
- ASTM D 882-02. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International**www.Astm.Org, 2002. Disponível em: <<https://www.astm.org/d0882-18.html>>. Acesso em: 23 jan. 2022
- ATAR, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. 2015.
- ATARÉS, L.; CHIRALT, A. **Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging***Trends in Food Science and Technology*Elsevier Ltd, , 1 fev. 2016.
- AZARIFAR, M. et al. The optimization of gelatin-CMC based active films containing chitin nanofiber and *Trachyspermum ammi* essential oil by response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, p. 457–468, 15 mar. 2019.
- BALLESTEROS-MÁRTINEZ, L.; PÉREZ-CERVERA, C.; ANDRADE-PIZARRO, R. Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film. **NFS Journal**, v. 20, p. 1–9, 1 ago.

2020.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 1 maio 2017.

BATISTA, C. DE C. R. Avaliação da extração do óleo de polpa de Buriti (*Mauritia flexuosa*) via processo mecânico combinado com pré-tratamento enzimático. 2011.

BEZERRA NOBRE, C. et al. Chemical composition and antibacterial activity of fixed oils of *Mauritia flexuosa* and *Orbignya speciosa* associated with aminoglycosides. 2018.

BIALECKA-FLORJAŃCZYK, E.; FLORJAŃCZYK, Z. Solubility of plasticizers, polymers and environmental pollution. In: **Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues**. [s.l.] Elsevier, 2007. p. 397–408.

BISWAL, D. R.; SINGH, R. P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, n. 4, p. 379–387, 22 set. 2004.

BOVI, G. G. **Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.). nanoemulsionado: produção por método de baixa energia, caracterização físico-química das dispersões e incorporação em bebida isotônica**. [s.l.: s.n.].

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BURT, S. **Essential oils: Their antibacterial properties and potential applications in foods - A review** *International Journal of Food Microbiology*, 1 ago. 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168160504001680>>. Acesso em: 3 mar. 2021

CAETANO, K. DOS S. et al. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 138–147, 1 jun. 2018.

CAMPOS, A. et al. **Biodegradação e propriedades mecânicas e morfológicas do biocompósito de amido termoplástico e policaprolactona com fibras de sisal**. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/963940/1/Proci13.00064.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2022.

CARPENA, M. et al. Essential oils and their application on active packaging systems: A review. **Resources**, v. 10, n. 1, p. 1–20, 2021.

CARPINÉ, D. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILME EMULSIONADO PRODUZIDO A PARTIR DE PROTEÍNA ISOLADA DE SOJA E GORDURA DE COCO**. 2015

CARPINÉ, D. et al. Effect of the natural surfactant *Yucca schidigera* extract on the properties of biodegradable emulsified films produced from soy protein isolate and coconut oil. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 364–371, 1 maio 2016.

- CARR, L. G. Desenvolvimento De Embalagem Biodegradável Tipo Espuma a Partir De Fécula De Mandioca. **Dissertação Doutorado em Engenharia Química**, p. 107, 2007.
- CARRANÇA, T. **Consumo de plásticos explode na pandemia e Brasil recicla menos de 2% do material - BBC News Brasil**. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-55131470>>. Acesso em: 7 mar. 2022.
- CASTRO, L. A. S. DE. Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura. **Pelotas: Embrapa Clima Temperado**, v. 93, p. 37 p, 2002.
- CHOWDHURY, S. et al. **Biodegradability and biocompatibility: Advancements in synthetic surfactants** *Journal of Molecular Liquids* Elsevier B.V., , 15 fev. 2021.
- COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; CHIRALT, A. Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibres isolated from rice or coffee husk. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, n. November 2018, 2019.
- CORREA, A. C. et al. Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 177–184, 2017.
- CRUZ, M. B. et al. Burity (Mauritia Flexuosa L.) pulp oil as an immunomodulator against enteropathogenic Escherichia coli. **Industrial Crops and Products**, v. 149, p. 112330, 1 jul. 2020.
- DAMMAK, M. et al. Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability. **Industrial Crops and Products**, v. 144, n. December 2019, 2020.
- DASHIPOUR, A. et al. ARTICLE IN PRESS G Model Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing Zataria multiflora essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2014.
- DASHIPOUR, A. et al. Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing Zataria multiflora essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 606–613, 2015.
- DEBIAGI, F. et al. Efeito 1522 de fibras vegetais nas. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 6, p. 1522–1529, 2010.
- DEBIAGI, F. et al. Embalagens biodegradáveis de amido reforçadas com fibras lignocelulósicas provenientes de resíduos agroindustriais. **BBR - Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 1, n. 2, p. 57–67, 2013.
- DESPLANQUES, S. et al. Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 2, p. 401–410, jun. 2012.
- DHALL, R. K.; ALAM, M. S. Biodegradable Packaging. **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**, p. 26–43, 2020.
- DHIFI, W. et al. Essential Oils' Chemical Characterization and Investigation of

Some Biological Activities: A Critical Review. **Medicines**, v. 3, n. 4, p. 25, 22 set. 2016.

DIOGÉNES, L. et al. Effects of the dietary inclusion of buriti oil on lamb performance, carcass traits, digestibility, nitrogen balance, ingestive behavior and blood metabolites. **Animals**, v. 10, n. 11, p. 1–13, 2020.

DO VAL SIQUEIRA, L. et al. Starch-based biodegradable plastics: methods of production, challenges and future perspectives. **Current Opinion in Food Science**, v. 38, p. 122–130, 2021.

E SANTOS. AMÉLIA, S. F. et al. Sacolas plásticas: Destinações sustentáveis e alternativas de substituição. **Polimeros**, v. 22, n. 3, p. 228–237, 2012.

EMIN, M. A.; SCHUCHMANN, H. P. A mechanistic approach to analyze extrusion processing of biopolymers by numerical, rheological, and optical methods. **Trends in Food Science and Technology**, v. 60, p. 88–95, 2017.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Glycerol | chemical compound | Britannica**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/glycerol>>. Acesso em: 26 fev. 2021.

EVANGELHO, J. A. et al. Antibacterial activity, optical, mechanical, and barrier properties of corn starch films containing orange essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, p. 114981, 15 out. 2019.

FAUSTINO PEREIRA, Y. et al. Modulation of the Antibiotic Activity by the *Mauritia flexuosa* (Buriti) Fixed Oil against Methicillin-Resistant *Staphylococcus Aureus* (MRSA) and Other Multidrug-Resistant (MDR) Bacterial Strains. **Pathogens**, v. 7, n. 4, p. 98, 10 dez. 2018.

FDA. **CFR - Code of Federal Regulations Title 21**. Disponível em: <<https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?fr=172.510>>. Acesso em: 2 mar. 2021.

GÓMEZ-ALDAPA, C. A. et al. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, p. 122027, 1 jan. 2020.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. -L. 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, 1 jan. 1992.

HASHEMINYA, S.-M. et al. Development and characterization of biocomposite films made from kefiran, carboxymethyl cellulose and *Satureja Khuzestanica* essential oil. **Food Chemistry**, v. 289, n. March, p. 443–452, ago. 2019.

HEDAYATI RAD, F.; SHARIFAN, A.; ASADI, G. Physicochemical and antimicrobial properties of kefiran /waterborne polyurethane film incorporated with essential oils on refrigerated ostrich meat. **LWT**, v. 97, p. 794–801, 1 nov. 2018.

IAMAREERAT, B. et al. Reinforced cassava starch based edible film incorporated with essential oil and sodium bentonite nanoclay as food packaging material. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 5, p. 1953–1959, 2018.

- INDUSTRY, G. P. **Global Plasticizers Industry**. Disponível em: <https://www.reportlinker.com/p05900089/Global-Plasticizers-Industry.html?utm_source=GNW>. Acesso em: 24 fev. 2021.
- IVANIČ, F.; KOVÁČOVÁ, M.; CHODÁK, I. The effect of plasticizer selection on properties of blends poly(butylene adipate-co-terephthalate) with thermoplastic starch. **European Polymer Journal**, v. 116, p. 99–105, 1 jul. 2019.
- JAFARZADEH, S. et al. International Journal of Food Properties Physico-mechanical and microstructural properties of semolina flour films as influenced by different sorbitol/glycerol concentrations Physico-mechanical and microstructural properties of semolina flour films as influenced by different sorbitol/glycerol concentrations. **International Journal of Food Properties**, v. 21, n. 1, p. 983–995, 2018.
- JAFARZADEH, S. et al. **Biodegradable green packaging with antimicrobial functions based on the bioactive compounds from tropical plants and their by-products** *Trends in Food Science and Technology* Elsevier Ltd, , 1 jun. 2020.
- JAHED, E. et al. Physicochemical properties of Carum copticum essential oil loaded chitosan films containing organic nanoreinforcements. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 325–338, 15 maio 2017.
- JIMÉNEZ, A. et al. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.
- KAEWPRACHU, P. et al. Carboxymethyl cellulose from Young Palmyra palm fruit husk: Synthesis, characterization, and film properties. **Food Hydrocolloids**, v. 124, p. 107277, 1 mar. 2022.
- KHAH, M. D. et al. Effects of virgin olive oil and grape seed oil on physicochemical and antimicrobial properties of pectin-gelatin blend emulsified films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 171, p. 262–274, 28 fev. 2021.
- KHORSHIDIAN, N. et al. **Potential application of essential oils as antimicrobial preservatives in cheese** *Innovative Food Science and Emerging Technologies* Elsevier Ltd, , 1 fev. 2018.
- KIBAR, E. A. A.; US, F. Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch–carboxymethylcellulose/methylcellulose biodegradable films. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 1, p. 123–131, 1 jan. 2013.
- KOCHKINA, N. E.; BUTIKOVA, O. A. Effect of fibrous TiO₂ filler on the structural, mechanical, barrier and optical characteristics of biodegradable maize starch/PVA composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 431–439, 2019.
- KOWALCZYK, M. et al. Qualitative and quantitative analysis of steroidal saponins in crude extract and bark powder of *Yucca schidigera* Roezl. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 15, p. 8058–8064, 10 ago. 2011.
- LA FUENTE, C. I. A. et al. Ozonation of cassava starch to produce biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, p. 713–720,

2019.

LAN, W. et al. Improving nisin production by encapsulated *Lactococcus lactis* with starch / carboxymethyl cellulose edible films. v. 251, n. September 2020, 2021.

LAUER, M. K.; SMITH, R. C. Recent advances in starch-based films toward food packaging applications: Physicochemical, mechanical, and functional properties. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 19, n. 6, p. 3031–3083, 1 nov. 2020.

LEE, S.; LEE, J. H.; CHUNG, H. J. Impact of diverse cultivars on molecular and crystalline structures of rice starch for food processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 33–40, 1 ago. 2017.

LEMOS, P. V. F. et al. Characterization of amylose and amylopectin fractions separated from potato, banana, corn, and cassava starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 32–42, 1 jul. 2019.

LIM, W. S. et al. Heat-sealing property of cassava starch film plasticized with glycerol and sorbitol. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100556, 1 dez. 2020.

LIN, D. et al. Physico-mechanical and structural characteristics of starch/polyvinyl alcohol/nano-titania photocatalytic antimicrobial composite films. **Lwt**, v. 96, p. 704–712, 2018.

LIN, D. et al. Study on physicochemical properties, antioxidant and antimicrobial activity of okara soluble dietary fiber/sodium carboxymethyl cellulose/thyme essential oil active edible composite films incorporated with pectin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 1241–1249, 15 dez. 2020.

LIU, C. et al. Effects of nano-tio₂ on the performance of high-amylose starch based antibacterial films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 32, p. 2–8, 2015.

LIU, W. et al. Preparation, reinforcement and properties of thermoplastic starch film by film blowing. **Food Hydrocolloids**, v. 108, n. February, p. 106006, 2020.

LUCENA, C. A. A. et al. Desenvolvimento de biofilmes à base de xilana e xilana/gelatina para produção de embalagens biodegradáveis. **Polimeros**, v. 27, p. 35–41, 2017.

LUCHESE, C. L.; PAVONI, J. M. F.; TESSARO, I. C. Influence of the incorporation form of waste from the production of orange juice in the properties of cassava starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 117, p. 106730, 1 ago. 2021.

MAHARDIKA, M. et al. Properties of cellulose nanofiber/bengkoang starch bionanocomposites: Effect of fiber loading. **Lwt**, v. 116, n. January, 2019.

MAIA, N. V. L. P. Produção E Caracterização De Blendas Poliméricas Com Poli (3-Hidroxi-butirato) (Phb) E Amido De Milho Para Produção De Plástico Biodegradável. **Dissertação de mestrado**, p. 75, 2016.

MAKHTAR, N. S. M. et al. *Tacca leontopetaloides* starch: New sources starch for biodegradable plastic. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 385–391, 2013.

- MANSUR, K. et al. Corn and cassava starch with carboxymethyl cellulose films and its mechanical and hydrophobic properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 223, n. June, p. 115055, 2019.
- MANSUR, K. et al. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on mechanical and water vapor barrier properties of corn starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 246, n. June, p. 116521, 2020.
- MATTA JUNIOR, M. D. DA. **Carcaterização de biofilmes obtidos a partir de amido de ervilha associado à goma xantana e glicerol**. [s.l: s.n.].
- MENDES, J. F. et al. Correlating emulsion characteristics with the properties of active starch films loaded with lemongrass essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 105428, 2020.
- NEVORALOVÁ, M. et al. Controlled biodegradability of functionalized thermoplastic starch based materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 170, 2019.
- NIKNAM, R. et al. The effects of Plantago major seed gum on steady and dynamic oscillatory shear rheology of sunflower oil-in-water emulsions. **Journal of Texture Studies**, v. 49, n. 5, p. 536–547, 1 out. 2018.
- NOSHIRVANI, N. et al. Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 36–45, 1 set. 2017.
- OJAGH, S. M. et al. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. **Food Chemistry**, v. 122, p. 161–166, 2010.
- OLIVEIRA, W. Q. DE et al. Food packaging wastes amid the COVID-19 pandemic: Trends and challenges. **Trends in Food Science & Technology**, v. 116, p. 1195–1199, 1 out. 2021.
- PARREIDT, T. S. et al. Effect of presence and concentration of plasticizers, vegetable oils, and surfactants on the properties of sodium-alginate-based edible coatings. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 3, p. 742, 6 mar. 2018.
- PAUS, I. **Food emulsions - principles, practices, and techniques.pdf | ikan paus - Academia.edu**. 3ª edition ed. [s.l: s.n.].
- PERON-SCHLOSSER, B. et al. Optimization of wheat flour by product films: A technological and sustainable approach for bio-based packaging material. **Journal of Food Science**, v. 86, n. 10, p. 4522–4538, 2021.
- PIACENTE, S. et al. Yucca schidigera bark: Phenolic constituents and antioxidant activity. **Journal of Natural Products**, v. 67, n. 5, p. 882–885, maio 2004.
- PONGSAWATMANIT, R. et al. Effect of carboxymethyl cellulose on properties of wheat flour-tapioca starch-based batter and fried, battered chicken product. **Agriculture and Natural Resources**, v. 52, n. 6, p. 565–572, 1 dez. 2018.
- RODRÍGUEZ-CASTELLANOS, W. et al. Functional properties of extruded and

tubular films of sorghum starch-based glycerol and Yucca Schidigera extract. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 405–412, 1 jan. 2013.

ROY, S.; RHIM, J. W. Carrageenan/agar-based functional film integrated with zinc sulfide nanoparticles and Pickering emulsion of tea tree essential oil for active packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 2038–2046, 15 dez. 2021.

SALAMA, H. E.; ABDEL AZIZ, M. S.; SABAA, M. W. Development of antibacterial carboxymethyl cellulose/chitosan biguanidine hydrochloride edible films activated with frankincense essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1162–1167, 15 out. 2019.

SANTACRUZ-REYES, R. A.; CHIEN, Y. H. The potential of Yucca schidigera extract to reduce the ammonia pollution from shrimp farming. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 311–314, 1 jun. 2012.

SAPPER, M.; BONET, M.; CHIRALT, A. Wettability of starch-gellan coatings on fruits, as affected by the incorporation of essential oil and/or surfactants. **Lwt**, v. 116, n. March, p. 108574, 2019.

SGANZERLA, W. G. et al. Bioactive and pH-sensitive films based on carboxymethyl cellulose and blackberry (*Morus nigra* L.) anthocyanin-rich extract: A perspective coating material to improve the shelf life of cherry tomato (*Solanum lycopersicum* L. var. *cerasiforme*). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 33, p. 101989, 1 maio 2021.

SHARMA, S. et al. **Essential oils as additives in active food packaging** Food Chemistry Elsevier Ltd, , 1 maio 2021.

SHIRAI, M. A. et al. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 19–22, 2013.

SHOJAEI-ALIABADI, S. et al. Characterization of antioxidant-antimicrobial κ-carrageenan films containing *Satureja hortensis* essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 52, n. 1, p. 116–124, 1 jan. 2013.

SILVA, K. V. DE A. et al. Celulose Bacteriana Produzida a Partir de Glicerol Residual da Produção de Biodiesel. **Anais do Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia**, v. 1, 27 nov. 2017.

SILVEIRA, M. P. et al. Development of active cassava starch cellulose nanofiber-based films incorporated with natural antimicrobial tea tree essential oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 21, p. 1–11, 2020.

SONG, X.; ZUO, G.; CHEN, F. Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, n. PartA, p. 1302–1309, 2018.

SOUZA, A. C. et al. Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: Antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 346–352, 2013.

SOUZA, A. G. et al. Synergic antimicrobial properties of Carvacrol essential oil

and montmorillonite in biodegradable starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 1737–1747, 2020.

SUBBUVEL, M.; KAVAN, P. Preparation and characterization of polylactic acid/fenugreek essential oil/curcumin composite films for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 194, p. 470–483, 1 jan. 2022.

SURIYATEM, R.; AURAS, R. A.; RACHTANAPUN, P. Utilization of Carboxymethyl Cellulose from Durian Rind Agricultural Waste to Improve Physical Properties and Stability of Rice Starch-Based Film. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 2, p. 286–298, 15 fev. 2019.

SURYANEGARA, L.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7–8, p. 1187–1192, 2009.

TATARA, R. A. Compression Molding. **Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications: Second Edition**, p. 291–320, 1 jan. 2017.

THAKUR, R. et al. **Starch-based films: Major factors affecting their properties** *International Journal of Biological Macromolecules* Elsevier B.V., , 1 jul. 2019.

TONGDEESOONTORN, W. et al. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. p. 1–8, 2011.

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Structural, morphological and thermal behaviour characterisations of fish gelatin film incorporated with basil and citronella essential oils as affected by surfactants. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 33–43, dez. 2014.

TSIBRANSKA, S. et al. Origin of the extremely high elasticity of bulk emulsions, stabilized by *Yucca Schidigera* saponins. **Food Chemistry**, v. 316, p. 126365, 30 jun. 2020.

URTADO, T. et al. Embalagem e Sustentabilidade: Desafios e orientações no contexto da Economia Circular. 2016.

VIANNA, T. C. et al. Essential oils as additives in active starch-based food packaging films: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 1803–1819, 1 jul. 2021.

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

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307–344, 2009.

WANG, B. et al. Physicochemical properties and antibacterial activity of corn starch-based films incorporated with *Zanthoxylum bungeanum* essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p. 117314, 15 fev. 2021.

- WANG, L. et al. Synergistic antimicrobial activities of natural essential oils with chitosan films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 23, p. 12411–12419, 14 dez. 2011.
- WANG, Z. C. et al. Effective inhibition and simplified detection of lipid oxidation in tilapia (*Oreochromis niloticus*) fillets during ice storage. **Aquaculture**, v. 511, p. 634183, 15 set. 2019.
- WU, F.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging. **Progress in Polymer Science**, v. 117, p. 101395, 1 jun. 2021.
- XING, J. JIE et al. Temperature thresholds and time-temperature dependence of gelatinization for heat-moisture treated corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 217, p. 43–49, 1 jan. 2018.
- YAHYAOU, M. et al. Development of novel antimicrobial films based on poly(lactic acid) and essential oils. 2016.
- YUSOF, F. M. et al. Properties of treated bamboo fiber reinforced tapioca starch biodegradable composite. **Materials Today: Proceedings**, v. 16, p. 2367–2373, 2019.
- ZABIHOLLAHI, N. et al. Development and characterization of carboxymethyl cellulose based probiotic nanocomposite film containing cellulose nanofiber and inulin for chicken fillet shelf life extension. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 160, p. 409–417, 1 out. 2020.
- ZAHEDI, Y.; FATHI-ACHACHLOUEI, B.; YOUSEFI, A. R. Physical and mechanical properties of hybrid montmorillonite/zinc oxide reinforced carboxymethyl cellulose nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 863–873, 2018.
- ZHAO, R. et al. The physiochemical and preservation properties of anthocyanidin/chitosan nanocomposite-based edible films containing cinnamon-perilla essential oil pickering nanoemulsions. **LWT**, v. 153, p. 112506, 1 jan. 2022.
- ZHONG, Y. et al. Comparison of gelatinization method, starch concentration, and plasticizer on physical properties of high-amylose starch films. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 2, p. 1–8, 2018.
- ZHONG, Y. et al. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 27–35, 2020.
- ZHOU, Y. et al. Effects of cinnamon essential oil on the physical, mechanical, structural and thermal properties of cassava starch-based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 184, n. December 2020, p. 574–583, 2021.