

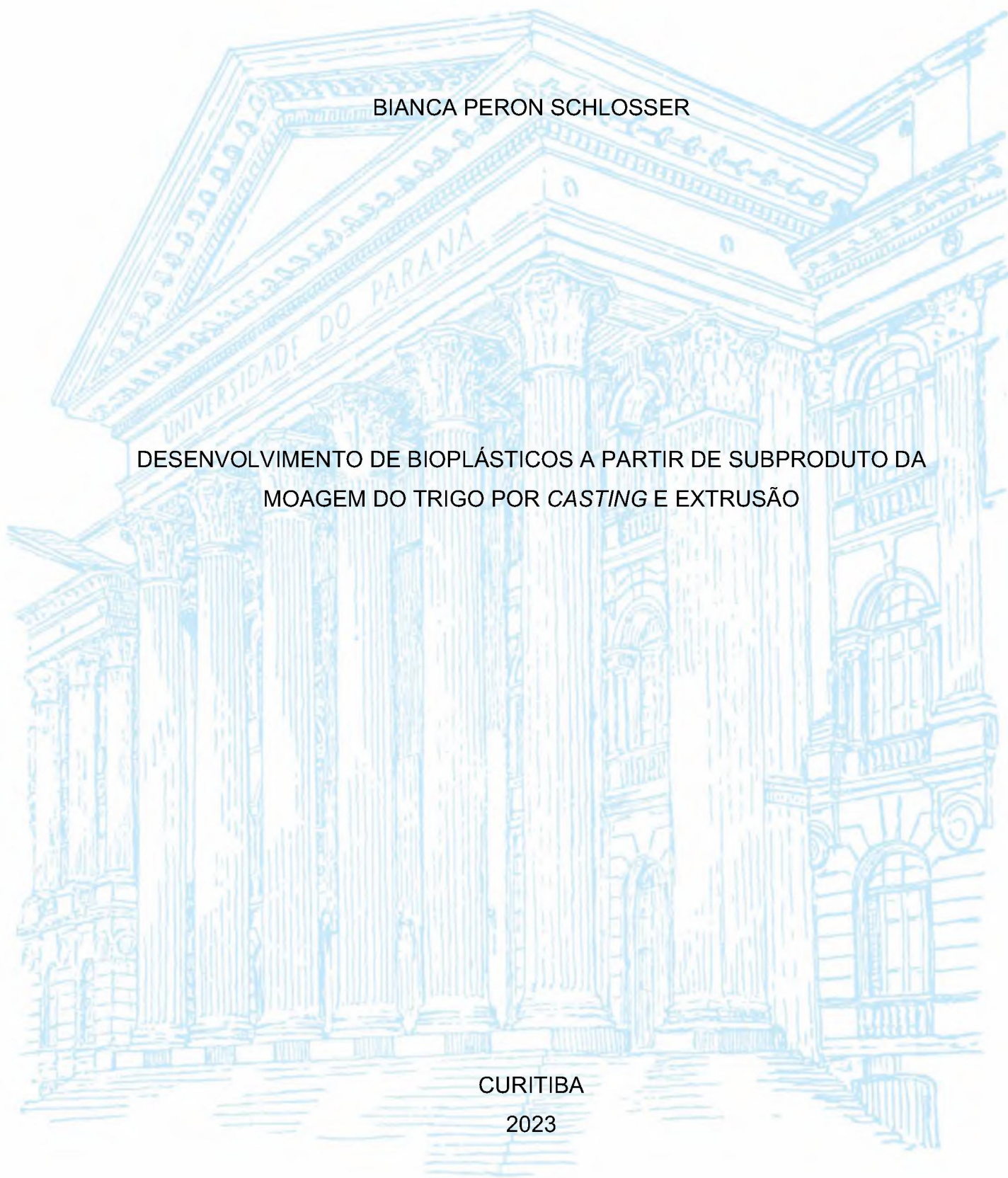
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BIANCA PERON SCHLOSSER

DESENVOLVIMENTO DE BIOPLÁSTICOS A PARTIR DE SUBPRODUTO DA
MOAGEM DO TRIGO POR CASTING E EXTRUSÃO

CURITIBA

2023



BIANCA PERON SCHLOSSER

DESENVOLVIMENTO DE BIOPLÁSTICOS A PARTIR DE SUBPRODUTO DA
MOAGEM DO TRIGO POR *CASTING* E EXTRUSÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutora em
Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Michele Rigon Spier

Coorientadora: Profa. Dra. Regina Maria Matos
Jorge

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Schlosser, Bianca Peron

Desenvolvimento de bioplásticos a partir de subproduto da moagem do trigo por casting e extrusão / Bianca Peron Schlosser. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Michele Rigon Spier

Coorientador: Regina Maria Matos Jorge

1. Plásticos biodegradáveis. 2. Polímeros. 3. Antimicrobianos. 4. Antioxidantes. 5. Farinha de cola. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Spier, Michele Rigon. IV. Jorge, Regina Maria Matos. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



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 tese de Doutorado de **BIANCA PERON SCHLOSSER** intitulada: **DESENVOLVIMENTO DE BIOLÁSTICOS A PARTIR DE SUBPRODUTO DA MOAGEM DO TRIGO POR CASTING E EXTRUSÃO**, sob orientação da Profa. Dra. MICHELE RIGON SPIER, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora 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, 25 de Janeiro de 2023.

Assinatura Eletrônica

31/01/2023 00:02:22.0

MICHELE RIGON SPIER

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

27/01/2023 09:12:14.0

ALESSANDRA CRISTINA PEDRO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ -UFPR)

Assinatura Eletrônica

26/01/2023 21:34:24.0

SUZANA MALI DE OLIVEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

Assinatura Eletrônica

27/01/2023 01:12:45.0

FRANCINY CAMPOS SCHMIDT

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

26/01/2023 21:00:25.0

FABIO YAMASHITA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

Dedico esta tese de doutorado primeiramente a Deus que me deu sabedoria, inteligência, força e coragem para chegar até aqui e a minha família por toda compreensão e suporte durante esta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me capacitado para concluir este doutorado.

Agradeço aos meus Pais, Antonio e Norma por todo amor, apoio e por nunca terem medido esforços para investir em minha educação.

Ao meu marido, Diego Fabricio Schlosser por todo amor, compreensão, incentivo e ajuda.

À orientadora Prof.^a Dr.^a Michele Rigon Spier por todo conhecimento compartilhado, orientação e incentivo no desenvolvimento deste trabalho. À coorientadora Prof.^a Dr.^a Regina Maria Matos Jorge por toda assistência.

À amiga Dr.^a Daniele Carpiné por não ter medido esforços para me auxiliar em muitas análises e dúvidas.

Ao Departamento de Nutrição da UFPR, em especial o técnico Jair pela ajuda nas análises físico-químicas, e à Prof.^a Dr.^a Márcia Beux nas análises de atividade antimicrobiana.

À Ana Carolina da empresa *Heide Natural Ingredients*, pela parceria e por nos ceder gentilmente as amostras de extratos vegetais.

À Universidade Estadual de Londrina (UEL), em especial ao Prof. Dr. Fabio Yamashita por permitir o uso da estrutura do seu laboratório para realizar a extrusão dos filmes, e aos colegas Fabíola, Samuel e Bruno que me auxiliaram na produção e caracterização dos filmes.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), em especial o Prof. Dr. Benjamim Melo de Carvalho e colega Bruno, pelo auxílio nas análises térmicas e mecânicas.

A todos os amigos do PPGEAL, em especial a equipe do LENGEBIO (2018-2022): Luana, Pablo, Rodolfo, Yann, Bianca, Leonardo, Luís Alberto e Daniel.

Às queridas amigas e companheiras de casa Leice, Paula e Maria, por todo momento de partilha e acolhimento. Às amigas de fé, Andressa, Aline, Damily e Luana, do Grupo de Partilha de Profissionais (GPP) Santa Gertrudes.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, e ao Prof. Dr. Roberto, ao Alexandre e a Técnica Raquel do Centro de Estudos em Biofarmácia.

Por fim, porém não menos importante a UFPR, à Secretaria, Técnicos e Professores do PPGEAL que de uma forma ou outra contribuíram durante esta caminhada.

Os obstáculos são ensinamentos para o seu espírito.
Santa Rita de Cássia

O que é impossível aos homens é possível a Deus.
Santa Rita de Cássia

RESUMO

O desenvolvimento de filmes biodegradáveis tem despertado interesse de pesquisadores no mundo todo. Os subprodutos da indústria de alimentos, geralmente, são ricos em polímeros (proteínas e amido), abundantes, biodegradáveis, de baixo custo, e elevada capacidade de formação de gel, o que os torna matérias-primas atraentes para a produção de bioplásticos. Desta forma, objetivou-se avaliar o potencial da Farinha de Cola (FC), subproduto da moagem do trigo, para o desenvolvimento de filmes ativos e blendas com poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), por meio das técnicas de *casting* e extrusão tubular. Inicialmente realizou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^3 para avaliar a influência da concentração de glicerol, sorbitol e FC nas propriedades dos filmes produzidos por *casting*. Os filmes foram caracterizados quanto à espessura, umidade, solubilidade, propriedades mecânicas [resistência à tração (RT) e alongação (ELO)], de barreira e ópticas (cor e opacidade). As propriedades foram influenciadas principalmente pelo plastificante e concentração de FC. Por meio da função de desejabilidade a formulação otimizada obtida foi: 8% de FC, 0% de glicerol e 4% de sorbitol. Nestas condições, os filmes apresentaram baixa umidade (12,1%), moderada solubilidade (35,5%) e RT (1,64 MPa), e alta ELO (72,06%), e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi de $8,44 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Diante destes resultados, prosseguiu-se com a formulação para incorporação de extratos vegetais comerciais. Após um *screening* inicial da atividade antimicrobiana, o extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) (EA) foi incorporado nos filmes nas concentrações de 1, 5, 10 e 20% (v. $\text{m}^3_{\text{água}}^{-1}$). Os filmes foram caracterizados conforme descrito anteriormente, e submetidos a testes antimicrobianos e antioxidantes. A incorporação do EA promoveu alterações nas propriedades de cor e mecânicas; os filmes apresentaram tons esverdeados e ocorreu redução na RT e ELO destes. A formulação com 20% de EA apresentou o maior potencial antioxidante e atividade antimicrobiana frente à *S. aureus*. Embora os resultados em *casting* tenham se mostrado importantes, esta técnica se limita a escala laboratorial, neste sentido os estudos na técnica de extrusão são essenciais, a fim de viabilizar a produção em larga escala dos filmes; portanto, foram produzidas blendas de FC e PBAT plastificadas com glicerol por extrusão tubular com a incorporação de 2 e 4% de EA. Os filmes apresentaram coloração amarelo/esverdeada, boa processabilidade, excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas, e de barreira comparáveis a blendas de amido e polietileno de baixa densidade (PEBD). O EA apresentou maior influência nas propriedades ópticas dos filmes. Os filmes não exibiram atividade antioxidante e antimicrobiana. É possível que a concentração de EA estudada ou as temperaturas acima de 90 °C da extrusão tenham afetado os compostos bioativos do EA. Por fim, conclui-se que a FC é um subproduto com potencial para substituição de amido convencional na produção de filmes tanto para aplicações em embalagens de alimentos quanto na agricultura. Estudos seguintes precisam ser realizados com variações nas concentrações dos componentes (FC, PBAT, glicerol e EA), e incorporação de aditivos como compatibilizantes, com objetivo de reduzir o PBAT e consequentemente o custo, e manter e/ou melhorar as propriedades dos filmes.

Palavras-chave: Filmes biodegradáveis. Polímeros. Farinha de cola. Atividade antimicrobiana. Atividade Antioxidante.

ABSTRACT

The development of biodegradable films has aroused the interest of researchers worldwide. The food industry by-products are generally rich in polymers (proteins and starch), abundant, biodegradable, low cost, and have high gel formation capacity, making them attractive raw materials for bioplastics production. Therefore, this study aimed to evaluate the potential of Glue Flour (GF), a wheat mill by-product, for developing active films and blends with poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) by casting and blown film extrusion techniques. Firstly, a Central Composite Rotational Design (CCRD) 2^3 was applied to evaluate the influence of the glycerol, sorbitol, and GF concentrations on the properties of the films produced by casting. The films were characterized according to thickness, moisture, solubility, mechanical [tensile strength (TS) and elongation (ELO)], barrier, and optical (color and opacity) properties. The properties were influenced mainly by plasticizer and GF concentrations. Though desirability function, the optimal formulation conditions were: 8% of GF, 0% of glycerol, and 4% of sorbitol. Under these conditions, the films showed low moisture (12.1%), moderate solubility (35.5%) and TS (1.64 MPa), and high ELO (72.06%), and the water vapor permeability (WVP) was $8.44 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. This formulation was used for the study of commercial vegetable extract incorporation. After an initial screening of antimicrobial activity, rosemary extract (*Rosmarinus officinalis*) (RE) was added to the films in the following concentrations 1, 5, 10, and 20% (v·w_{water}⁻¹). The films were characterized as described previously and were submitted to antimicrobial and antioxidant tests. The RE incorporation into the films alters optical and mechanical properties; films presented green coloration and reduction on TS and ELO. The formulations with 20% RE showed higher antioxidant potential and antimicrobial activity against *S. aureus*. Although the results in casting have been significant, this technique is limited to a laboratory scale; therefore, studies within the extrusion technique are essential to the feasibility of the films' large-scale production. GF and PBAT blended with glycerol and incorporated with 2, and 4% of RE were produced. The films showed a yellow/greenish coloration, good processability, and excellent physical, mechanical, and barrier properties comparable to starch blends and low-density polyethylene (LDPE). The RE presented more effect on films' optical properties. The films did not show antimicrobial and antioxidant activity. It is possible that the concentration studied and/or the extrusion temperatures higher than 90 °C may affect the RE's bioactive compounds. Finally, it was concluded that GF is a potential by-product for substituting conventional starch in film production for food packaging and agriculture applications. Subsequent studies must be done with different concentrations of the components (GF, PBAT, glycerol, and RE) and adding additives, such as compatibilizers, to reduce PBAT and consequently the final cost and improve the films' properties.

Keywords: Biodegradable films. Polymers. Glue Flour. Antimicrobial activity. Antioxidant activity.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS PLÁSTICOS QUANTO A FONTE E BIODEGRADAÇÃO	26
FIGURA 1.2 – CLASSIFICAÇÃO DOS BIOPLÁSTICOS QUANTO A ORIGEM E PROCESSO DE SÍNTESE	28
FIGURA 1.3 – CAPACIDADE GLOBAL DA PRODUÇÃO DE BIOPLÁSTICO POR TIPO DE MATERIAL (2021)	30
FIGURA 1.4 – COMPONENTES UTILIZADOS NA FORMULAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ELABORADOS POR <i>CASTING</i>	36
FIGURA 1.5 – ESTRUTURAS QUÍMICAS DO (a) GLICEROL E DO (b) SORBITOL	38
FIGURA 1.6 – DIAGRAMA DE SÍNTESE DO PBAT	40
FIGURA 1.7 – ESTRUTURA DO GRÃO DE TRIGO	43
FIGURA 1.8 – SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DO TRIGO	43
FIGURA 1.9 – PORCENTAGEM DE UTILIZAÇÃO DE CADA UMA DAS TÉCNICAS PARA A FABRICAÇÃO DE TRANSFORMADOS PLÁSTICOS	46
FIGURA 1.10 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA TÉCNICA DE <i>CASTING</i> PARA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	47
FIGURA 1.11 – EXTRUSORA DE ROSCA SIMPLES	49
FIGURA 1.12 – PROCESSO DE EXTUSÃO TUBULAR	52
FIGURA 1.13 – FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO DA TESE	63
FIGURA 2.1 – ESQUEMA PARA DETERMINAÇÃO DO PVA	74
FIGURA 2.2 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA E CURVAS DE CONTORNO PARA UMIDADE [(A) E (B)] E SOLUBILIDADE [(C) E (D)] DOS FILMES EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FC (%) E GLICEROL (%), FC (%) E SORBITOL, RESPECTIVAMENTE	85
FIGURA 2.3 – FOTOS DAS FORMULAÇÕES DO DCCR 2 ³ SOBRE UMA SUPERFÍCIE COM FUNDO BRANCO ESCRITO “TRANSPARENT” PARA DEMONSTRAR A TRANSPARÊNCIA DOS FILMES	87
FIGURA 2.4 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (A) E (C) E CURVAS DE CONTORNO (B) E (D) PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILMES EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FC (%), GLICEROL(%) E SORBITOL (%)	90

FIGURA 2.5 – FUNÇÕES DE DESEJABILIDADE.....	91
FIGURA 2.6 – ESPECTROS ATR-FT-IR DOS FILMES DE FC PLASTIFICADOS COM GLICEROL E/OU SORBITOL	93
FIGURA 2.7 – MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES (200x; 1700x) DOS FILMES DE FC PLASTIFICADOS COM GLICEROL E/OU SORBITOL	95
FIGURA 3.1 – FLUXOGRAMA DE ELABORAÇÃO DOS FILMES COM EXTRATO VEGETAL E DAS METODOLOGIAS ANTIMICROBIANAS APLICADAS NOS FILMES	108
FIGURA 3.2 – ESTÁGIOS DO CRESCIMENTO DO <i>A. brasiliensis</i> AO LONGO DE 172 H EM MEIOS CONTENDO 0, 1, 5 E 10% (v.v ⁻¹) DE EXTRATO COMERCIAL DE ALECRIM.....	113
FIGURA 3.3 – DIÂMETRO DA COLÔNIA DE <i>A. brasiliensis</i> AO LONGO DE 172 H DE INCUBAÇÃO EM MEIOS CONTENDO 0 (CONTROLE), 1, 5 E 10% DE EA	114
FIGURA 3.4 – UMIDADE (A) E SOLUBILIDADE (B) DOS FILMES ELABORADOS COM 1 (F1EA), 5 (F5EA), 10 (F10EA) E 20 (F20EA) % DE EXTRATO DE ALECRIM E DO FILME CONTROLE (FCC).....	117
FIGURA 3.5 – PVA DO FILME CONTROLE E DOS FILMES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EXTRATO DE ALECRIM	118
FIGURA 3.6 – FOTOS DO FILME CONTROLE (FCC) E DOS FILMES COM ADIÇÃO DE EXTRATO DE ALECRIM (F1EA, F5EA, F10EA, F20EA)	119
FIGURA 3.7 – GRÁFICOS DO ESPAÇO DE COR CIELAB DO FILME CONTROLE E DOS FILMES INCORPORADOS COM EXTRATO DE ALECRIM. (A) a* VERSUS L*, (B) b* VERSUS a* E (C) b* VERSUS L*	120
FIGURA 3.8 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DO FILME CONTROLE E DOS FILMES INCORPORADOS COM EA. (A) RT (MPa) E (B) ELO (%)	122
FIGURA 3.9 – ESPECTRO ATR-FT-IR DO FILME CONTROLE (FCC) E DOS FILMES COM EXTRATO DE ALECRIM (F1EA, F5EA, F10EA e F20EA).....	123
FIGURA 3.10 – MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE (x 1500) E DA SEÇÃO- TRANSVERSAL (x 250) DO FILME CONTROLE E DOS FILMES COM EA.....	125

FIGURA 3.11 – ATIVIDADE ANTIMICROBIANA (A) DE FILMES DE FC INCORPORADOS COM 1, 5, 10 E 20% DE EA FRENTE A 10^8 E 10^4 UFC·mL ⁻¹ DE <i>S.aureus</i> , E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DO FILME F20EA FRENTE AO <i>A. brasiliensis</i>	128
FIGURA 3.12 – NÚMERO DE CÉLULAS VIÁVEIS DE <i>S. AUREUS</i> APÓS 24 H DE EXPOSIÇÃO NO MEIO COM FILME CONTROLE (FCC) E NOS MEIOS COM OS FILMES COM EA.....	129
FIGURA 4.1 – ETAPAS DA PRODUÇÃO DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM ADIÇÃO DE EA POR EXTRUSÃO TUBULAR.....	136
FIGURA 4.2 – FILMES FC/PBAT OBTIDOS POR EXTRUSÃO TUBULAR.....	142
FIGURA 4.3 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DO FILME CONTROLE FC/PBAT (FCO) E DOS FILMES COM 2% (FEA2) E 4% (FEA4) DE EXTRATO DE ALECRIM.....	147
FIGURA 4.4 – MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE (1.700X) E SEÇÃO- TRANSVERSAL (250X) DOS FILMES FCC, F2EA E F4EA	152
FIGURA 4.5 – ESPECTROS ATR-FT-IR: FCO (FILME CONTROLE FC/PBAT); FEA2 (FILME FC/PBAT COM 2% DE EA); FEA4 (FILME FC/PBAT COM 4% DE EA)	154
FIGURA 4.6 – DIFRAÇÃO DE RAIO-X PARA OS FILMES FC/PBAT COM E SEM EA	155
FIGURA 4.7 – TERMOGRAMAS DE DSC DE AQUECIMENTO (A) E RESFRIAMENTO (B) DAS BLENDS FC/PBAT	157
FIGURA 4.8 – RESULTADO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DOS FILMES FC/PBAT COM EA PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO TUBULAR ..	159

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – NOMES COMERCIAIS E FORNECEDORES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS) E BLENDA, PBAT, PBAT/PLA E PLA...	33
TABELA 1.2 – PROPRIEDADES DE POLÍMEROS SINTÉTICOS CONVENCIONAIS E BIOPLÁSTICOS	34
TABELA 1.3 – PROPRIEDADES DO PEBD COMPARÁVEIS AS DO PBAT	40
TABELA 1.4 – COMPOSIÇÃO DOS SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DE TRIGO	44
TABELA 1.5 – DIFERENTES CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE FARINHAS E AMIDOS POR MEIO TÉCNICA DE <i>CASTING</i>	48
TABELA 1.6 – SOLUBILIDADE (SOL), PROPRIEDADES DE BARREIRA E MECÂNICAS DE FILMES BIODÉGRADÁVEIS, DO PEBD E PEBA	55
TABELA 1.7 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE FILMES DE DIFERENTES MATRIZES	57
TABELA 1.8 – APLICAÇÃO DE EXTRATOS VEGETAIS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS	60
TABELA 1.8 – APLICAÇÃO DE EXTRATOS VEGETAIS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS	61
TABELA 2.1 – NÍVEIS CODIFICADOS E REAIS DAS VARIÁVEIS DO DCCR 2 ³ ...	69
TABELA 2.2 – MATRIZ DO DCCR 2 ³ COM OS VALORES CODIFICADOS E OS RESULTADOS DA ESPESURA, UMIDADE, SOLUBILIDADE, PARÂMETROS DE COR, OPACIDADE, RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (RT) E ELONGAÇÃO (ELO) DOS FILMES ELABORADOS COM FARINHA DE COLA (FC)	78
TABELA 2.3 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA VARIÁVEIS RESPOSTA.....	79
TABELA 2.4 – MATRIZ DO DCCR 2 ³ COM OS VALORES CODIFICADOS E REAIS - APARÊNCIA FÍSICA E COMENTÁRIOS SOBRE OS ASPECTOS VISUAIS E TÁTEIS DOS FILMES	81
TABELA 2.5 – MODELOS PARA PREDIÇÃO DAS RESPOSTAS DE UMIDADE E SOLUBILIDADE DOS FILMES DE FC PLASTIFICADOS COM GLICEROL E SORBITOL	84

TABELA 2.6 – ANOVA DOS MODELOS QUADRÁTICOS DO DCCR 2 ³ PARA PREDIÇÃO DA UMIDADE E SOLUBILIDADE DOS FILMES	84
TABELA 2.7 – MODELO QUADRÁTICO PARA PREDIZER A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (RT) DOS FILMES	89
TABELA 2.8 – ANOVA DO MODELOS QUADRÁTICO DO DCCR 2 ³ PARA PREDIZER RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (RT) DOS FILMES	89
TABELA 2.9 – VALORES PREDITOS E EXPERIMENTAIS DAS RESPOSTA DE UMIDADE, SOLUBILIDADE E RT NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS	91
TABELA 2.10 – PROPRIEDADES DE FILMES PREPARADOS COM DIFERENTES MATRIZES	97
TABELA 3.1 – ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DE EXTRATOS LÍQUIDOS CONTRA OS MICRORGANISMOS PATÓGENOS <i>E. COLI</i> E <i>S. AUREUS</i> EM CONCENTRAÇÕES DE 10 ⁸ E 10 ⁴ UFC·mL ⁻¹ POR MEIO DAS TÉCNICAS DE DIFUSÃO EM DISCO E EM POÇOS	110
TABELA 3.2 – ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DE EXTRATOS LÍQUIDOS DE ALECRIM E CITRONELA EM DIFERENTES DILUIÇÕES CONTRA OS MICRORGANISMOS PATÓGENOS <i>E. coli</i> E <i>S. aureus</i> EM CONCENTRAÇÕES DE 10 ⁸ E 10 ⁴ UFC·mL ⁻¹	111
TABELA 3.3 – COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (CFT) DO EXTRATO DE ALECRIM E SUA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE MENSURADA ABTS, DPHH, E FRAP	115
TABELA 3.4 – ESPESSURA DO FILME CONTROLE (FCC) E DOS FILMES COM EXTRATO DE ALECRIM (F1EA, F5EA, F10EA, F20EA).....	116
TABELA 3.5 - PARÂMETROS DE COR (L*, A*, B* E ΔE*) E OPACIDADE DOS FILMES	120
TABELA 3.6 – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO FILME CONTROLE E DOS FILMES COM EXTRATO DE ALECRIM.....	126
TABELA 3.7 – HALO DE INIBIÇÃO DOS FILMES INCORPORADOS DE EA FRENTE A 10 ⁸ E 10 ⁴ UFC·mL ⁻¹ DE <i>S. aureus</i>	127
TABELA 3.8 – CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE EXTRATO DE ALECRIM (EA), ATIVIDADE ANTIOXIDANTE, ZONA DE INIBIÇÃO (ZI) PARA 10 ⁸ E 10 ⁴ UFC·mL ⁻¹ DE <i>S. AUREUS</i> , OPACIDADE, PARÂMETROS DE COR, PROPRIEDADES	

MECÂNICAS, UMIDADE, SOLUBILIDADE, PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA) E ESPESSURA DOS FILMES	131
TABELA 4.1 – FORMULAÇÕES DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM ADIÇÃO DE EXTRATO DE ALECRIM (EA).....	137
TABELA 4.2 – ESPESSURA, DENSIDADE E GRAMATURA DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM EXTRATO DE ALECRIM (EA) ELABORADOS POR EXTRUSÃO TUBULAR	143
TABELA 4.3 – UMIDADE E SOLUBILIDADE DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM EXTRATO DE ALECRIM (EA) ELABORADOS POR EXTRUSÃO TUBULAR	144
TABELA 4.4 – PARÂMETROS DO MODELO DE GAB AJUSTADOS PARA AS ISOTERMAS DOS FILMES DE FC/PBAT COM E SEM EA	146
TABELA 4.5 – PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA), COEFICIENTES DE SOLUBILIDADE (B) E DE DIFUSÃO (DW) DOS FILMES FC/PBAT	148
TABELA 4.6 – COR E OPACIDADE DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM EA.....	149
TABELA 4.7 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM EA	151
TABELA 4.8 – TEMPERATURAS E ENTALPIAS DE FUSÃO E CRISTALINIZAÇÃO DOS FILMES FC/PBAT	158

LISTA DE SIGLAS

ABIPLAST	– Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABITRIGO	– Associação Brasileira da Indústria do Trigo
ABRE	– Associação Brasileira de Embalagem
ASTM	– <i>American Society for Testing Materials</i>
BIO-PE	– Polietileno de fonte renovável
BIO-PET	– Polietileno tereftalato de fonte renovável
Cf	– Concentração de Farinha de Cola
CFT	– Compostos Fenólicos Totais
Cg	– Concentração de Glicerol
Cs	– Concentração de Sorbitol
EA	– Extrato de Alecrim
EC	– Extrato de Citronela
ELO	– Elongação
EVC	– Extratos vegetais comerciais
FC	– Farinha de Cola
OE	– Óleo Essencial
OEO	– Óleo essencial de orégano
PA	– Poliamida
PBAT	– Poli(butileno co-tereftalato adipato)
PBS	– Poli(butileno succinato)
PCL	– Policaprolactona
PE	– Polietileno
PEA	– Poli(éster amida)
PEAD	– Polietileno de alta densidade
PEBD	– Polietileno de baixa densidade
PET	– Polietileno tereftalato
PGA	– Poli(ácido glicólico)
PHA	– Poli(hidroxialcanoatos)
PHB	– Poli(hidroxibutirato)
PHHX	– Poli(3-hidroxihexanoato)
PHV	– Poli(hidroxivalerato)
PLA	– Poli(ácido láctico)

PP	– Polipropileno
PS	– Poliestireno
PTT	– Poli(tereftalato de trimetileno)
PVA	– Permeabilidade ao vapor de água
PVC	– Policloreto de vinila
PVOH	– Poli(álcool vinílico)
RDC	– Resolução da Diretoria Colegiada
RT	– Resistência à tração
TPS	– Amido termoplástico
UR	– Umidade relativa
USDA	– <i>United States departament of agriculture</i>
YM	– Módulo de Young

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	20
	OBJETIVOS	23
	OBJETIVO GERAL	23
	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
1	REVISÃO DE LITERATURA	26
1.1	BIOPLÁSTICOS	26
1.2	MERCADO MUNDIAL E NACIONAL DE PLÁSTICOS E BIOPLÁSTICOS ..	29
1.3	EMBALAGENS PLÁSTICAS	31
1.4	FILMES BIODEGRADÁVEIS	35
1.5	COMPONENTES ESSENCIAIS NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR <i>CASTING</i>	35
1.5.2	Plastificantes	37
1.6	COMPONENTES UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR EXTRUSÃO	38
1.7	AMIDO	41
1.8	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DO PROCESSAMENTO DE TRIGO	42
1.9	TÉCNICAS PARA A PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	45
1.9.1	A técnica de <i>casting</i>	46
1.9.2	A técnica de extrusão	49
1.10	PROPRIEDADES DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	52
1.10.1	Propriedades mecânicas	52
1.10.2	Propriedades de barreira	53
1.10.3	Propriedades térmicas.....	56
1.10.4	Propriedades ópticas	57
1.11	EMBALAGENS ATIVAS	58
1.12	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
2	PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE FARINHA DE COLA PLASTIFICADOS COM GLICEROL E SORBITOL.....	65
2.1	INTRODUÇÃO	65
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
2.2.1	Matéria-prima	68

2.2.2	Análise da composição química da FC	68
2.2.3	Planejamento experimental	69
2.2.4	Elaboração dos filmes	69
2.2.5	Caracterização	70
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
2.3.1	Composição química da FC	75
2.3.2	Delineamento experimental	76
2.3.3	Espessura, aspectos visuais e táteis.....	80
2.3.4	Umidade e solubilidade dos filmes do DCCR.....	83
2.3.5	Cor e opacidade	86
2.3.6	Propriedades mecânicas	88
2.3.7	Desejabilidade e validação experimental da otimização	90
2.3.8	PVA de formulação otimizada	95
2.3.9	Comparação das propriedades do filme de FC com filmes reportados na literatura.....	96
2.4	CONCLUSÃO	98
3	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIMICROBIANO DE EXTRATOS VEGETAIS COMERCIAIS PARA APLICAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	100
3.1	INTRODUÇÃO	100
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	102
3.2.1	Materiais e microrganismos.....	102
3.2.2	Atividade antibacteriana dos extratos.....	103
3.2.3	Atividade antifúngica do extrato	103
3.2.4	Atividade antioxidante do extrato e dos filmes	104
3.2.5	Preparação dos filmes.....	106
3.2.6	Caracterização	106
3.2.7	Atividade antimicrobiana dos filmes	108
3.2.8	Atividade antifúngica	109
3.2.9	Análise estatística.....	109
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	110
3.3.1	Atividade antibacteriana dos extratos frente à <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i>	110
3.3.2	Atividade antifúngica	113
3.3.3	Atividade antioxidante e CFT	115

3.3.4	Caracterização	116
3.4	CONCLUSÃO	132
4	DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE FARINHA DE COLA E POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) PBAT INCORPORADOS COM EXTRATO DE ALECRIM POR EXTRUSÃO TUBULAR	134
4.1	INTRODUÇÃO	134
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	136
4.2.1	Materiais	136
4.2.2	Produção dos filmes FC/PBAT por extrusão tubular	136
4.2.3	Caracterização	137
4.2.4	Análise estatística.....	142
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	142
4.3.1	Aspectos visuais, espessura, gramatura e densidade	142
4.3.2	Umidade e solubilidade em água	144
4.3.3	Isotermas de sorção	145
4.3.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficientes de solubilidade (β) e de difusão (D_w) dos filmes	148
4.3.5	Propriedades ópticas.....	149
4.3.6	Propriedades mecânicas	150
4.3.7	Morfologia.....	152
4.3.8	Identificação dos grupos funcionais dos filmes FC/PBAT	153
4.3.9	Cristalinidade.....	155
4.3.10	Propriedades térmicas.....	157
4.3.11	Atividades antioxidante e antimicrobiana	158
4.4	CONCLUSÃO	160
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	161
	REFERÊNCIAS	162
	APÊNDICE 1	180
	APÊNDICE 2	181
	APÊNDICE 3	182

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a produção e o consumo de plásticos derivados de fonte fóssil foram crescentes. Conforme o último relatório da *PLASTICS EUROPE* (2021), estima-se que em 2020 a produção global de plásticos atingiu aproximadamente 367 milhões de toneladas. Segundo Horodytska, Valdés e Fullana (2018) o “sucesso” dos plásticos convencionais é atribuído principalmente ao baixo custo e densidade, e suas propriedades mecânicas e térmicas, que os tornam adequados para uma ampla gama de aplicações, como construção civil, embalagens, indústria automobilística, entre outros. O setor de embalagens é um dos com maior demanda e consumo de plásticos (WU; MISRA; MOHANTY, 2021). Segundo o panorama da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), no Brasil, em 2019, o setor de alimentos consumiu 21,6% do total de plásticos (ABIPLAST, 2021).

Em 2020, o Brasil, produziu 7,34 e 7,1 milhões de toneladas de resinas termoplásticas e transformados plásticos, respectivamente. No referido ano, 2,9 milhões de toneladas de resíduos plásticos foram gerados e destinados a aterros e outros descartes. O resíduo reciclável pós-consumo no Brasil foi de 1,0 milhão de toneladas, e o volume de resina plástica pós-consumo produzido foi de 884,4 mil toneladas, o que indicou um índice de reciclagem de 23,1%. Este índice foi inferior ao índice de 2019, que atingiu cerca de 24% (ABIPLAST, 2021).

É importante destacar que essa alta produção e consumo e baixo índice de reciclagem acarretam no aumento de problemas ambientais. A poluição por plásticos de origem petroquímica não biodegradáveis tem sido tema na mesa de todas as Cúpulas do Clima das Nações Unidas, desde o início dos anos 2000, e vários países têm tentado incluir ações em seus governos para minimizar esta problemática (NANDAKUMAR; CHUAH; SUDESH, 2021).

Como uma forma de mitigar os problemas causados pelo descarte inadequado de plásticos convencionais, os bioplásticos têm se apresentado como alternativa, uma vez que podem ser biodegradáveis e/ou de fonte renovável (SELVAMURUGAN; PRAMASIVAM, 2019). Cada vez mais pesquisadores têm unido esforços para desenvolver embalagens biodegradáveis com propriedades similares as dos plásticos convencionais.

Uma abordagem complementar à produção de embalagens biodegradáveis é a utilização de recursos naturais subutilizados, subprodutos, ou resíduos resultantes

da produção de alimentos e bebidas (FLÔRES *et al.*, 2017; GRAICHEN *et al.*, 2017). Diversos estudos têm utilizado polímeros obtidos a partir de recursos renováveis da agroindústria [amido de mandioca e de milho (LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017); farinha de arroz (SILVA-RODRIGUES *et al.*, 2020); farinha de trigo (BALAN *et al.*, 2021)], de origem animal [gelatina (DAMMAK *et al.*, 2017); proteína do soro de leite (AZEVEDO *et al.*, 2017)], e de resíduos marinhos (quitosana) (BARON *et al.*, 2017), como matrizes para elaboração de filmes biodegradáveis (FLÔRES *et al.*, 2017; LECETA *et al.*, 2014).

Do processo de moagem do trigo para obtenção da farinha, resultam diversos subprodutos (farelo de trigo, farinha de fundo de moinho, farinha de varredura e farinha de cola), destinados à alimentação animal e/ou outros desígnios, como a indústria de cola (FRANTZ *et al.*, 2019). Contudo, devido à composição rica em amido e proteína desses subprodutos, esses tornam-se matéria-prima de interesse para produção de filmes biodegradáveis, uma vez que os amidos (trigo, milho, mandioca) em geral, têm sido amplamente estudados para este fim.

As exigências dos consumidores e tendências de mercado demandam da indústria de alimentos e embalagens constante inovação. No mesmo sentido, a preocupação ambiental e a garantia da qualidade e segurança dos alimentos despertam o interesse no desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes, definidas como, aquelas cuja funcionalidade é armazenar e proteger o alimento de fatores físicos e químicos externos, além de prolongar a sua vida útil. Neste contexto, é crescente a incorporação de compostos ativos (como óleos essenciais e extratos vegetais) na elaboração de filmes biodegradáveis, a fim de conferir a estes, propriedades antimicrobianas e antioxidantes (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018).

Não obstante, são necessários e importantes estudos que visem a otimização de formulações, por meio da avaliação da influência de plastificantes, extratos e óleos essenciais de plantas, quantidade de polímero e reforçadores. Essas matérias-primas e aditivos em diferentes concentrações na matriz do bioplástico podem alterar propriedades físicas, térmicas, mecânicas, ópticas e de barreira.

A técnica de *casting* é a mais amplamente empregada em estudos de desenvolvimento de filmes biodegradáveis devido sua praticidade e facilidade, entretanto esta fica limitada a escala laboratorial. Portanto, é importante expandir e realizar estudos na técnica de extrusão, a fim de levar soluções mais rápidas as indústrias, agilizar e viabilizar o processo de substituição dos plásticos convencionais

por biodegradáveis, de modo a contribuir com a diminuição do impacto ambiental causado pelo acúmulo de plásticos no meio ambiente.

Neste sentido, esta tese teve como objetivo utilizar um subproduto da moagem do trigo e um extrato vegetal comercial para produzir filmes e caracterizar biodegradáveis por meio das técnicas de *casting* e extrusão tubular.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar bioplásticos ativos a partir de farinha de cola (FC), subproduto da moagem do trigo, por meio da técnica de *casting* e blendas de FC e poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) por meio de extrusão.

Objetivos específicos

- Determinar a composição centesimal da FC e verificar se esta apresenta potencial para desenvolvimento de filmes biodegradáveis;
- Otimizar o processo de produção de filmes biodegradáveis por *casting*, por meio da avaliação da influência da concentração da FC e dos plastificantes (glicerol e sorbitol), sobre a umidade, solubilidade, opacidade, cor e propriedades mecânicas dos filmes;
- Determinar a permeabilidade ao vapor de água (PVA) da formulação ótima;
- Comparar os resultados das propriedades obtidos para os filmes de FC com filmes à base de outras farinhas e amidos;
- Adquirir extratos vegetais comerciais (EVC) e analisar seus respectivos potenciais antimicrobianos frente à *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*;
- Selecionar um EVC, com intuito de aplica-lo na matriz do filme previamente otimizada, e analisar a sua concentração de compostos fenólicos totais (CFT) seu potencial antioxidante pelos métodos DPPH, ABTS e FRAP, e sua atividade antifúngica frente ao *Aspergillus brasiliensis*.
- Avaliar a influência da incorporação das concentrações 1, 5, 10 e 20% ($v \cdot m_{\text{água}}^{-1}$) do EVC selecionado sobre as propriedades físicas, químicas, ópticas, de barreira, mecânicas, morfológicas e bioativas dos filmes;
- Quantificar a atividade antioxidante dos filmes incorporados com o EVC selecionado por DPPH e ABTS, e o potencial antimicrobiano por meio das técnicas de difusão em discos, viabilidade celular e atividade antifúngica;

- Desenvolver filmes a partir de blendas de FC e PBAT por extrusão tubular e caracterizar os mesmos quanto as propriedades físicas, químicas, ópticas, de barreira, mecânicas, térmicas, morfológicas e bioativas.

CAPÍTULO I

REVISÃO DE LITERATURA

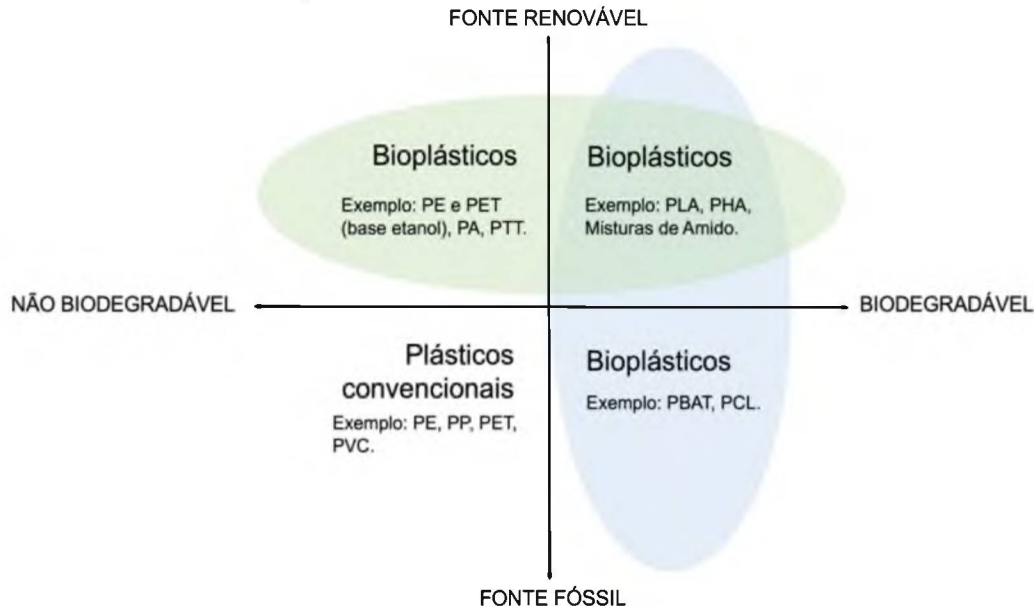
1 REVISÃO DE LITERATURA

Neste tópico apresenta-se a fundamentação teórica desta tese. Os seguintes assuntos foram abordados: bioplásticos, mercado mundial e nacional de plásticos e bioplásticos; embalagens; componentes essenciais para elaboração de filmes biodegradáveis; subprodutos da moagem do trigo; Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT); técnicas de produção (*casting* e extrusão); e propriedades dos filmes.

1.1 BIOPLÁSTICOS

Os bioplásticos consistem em uma classe diversificada de materiais que podem diferir significativamente uns dos outros. O termo bioplástico denota materiais de base biológica¹ (fonte renovável), biodegradáveis ou ambos (Figura 1.1) (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020; PANDIT *et al.*, 2018; PAUL *et al.*, 2021; ROSENBOOM; LANGER; TRAVERSO, 2022).

FIGURA 1.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS PLÁSTICOS QUANTO A FONTE E BIODEGRADAÇÃO



LEGENDA: PE: polietileno; PET: polietileno Tereftalato; PA: poliamida; PTT: politereftalato de trimetileno; PP: polipropileno; PVC: policloreto de vinila; PLA: poli(ácido láctico); PHA: poli(hidroxiálcanoatos); PBAT: poli(butileno adipato-co-tereftalato); PCL: policaprolactona
 FONTE: Adaptado de EUROPEAN BIOPLASTICS (2019) e Pandit *et al.* (2018).

¹ O termo “base biológica” significa que o material ou produto é (parcialmente) derivado de biomassa (plantas). A biomassa usada para bioplásticos deriva de, por exemplo, milho, cana-de-açúcar ou celulose (European Bioplastics, 2018).

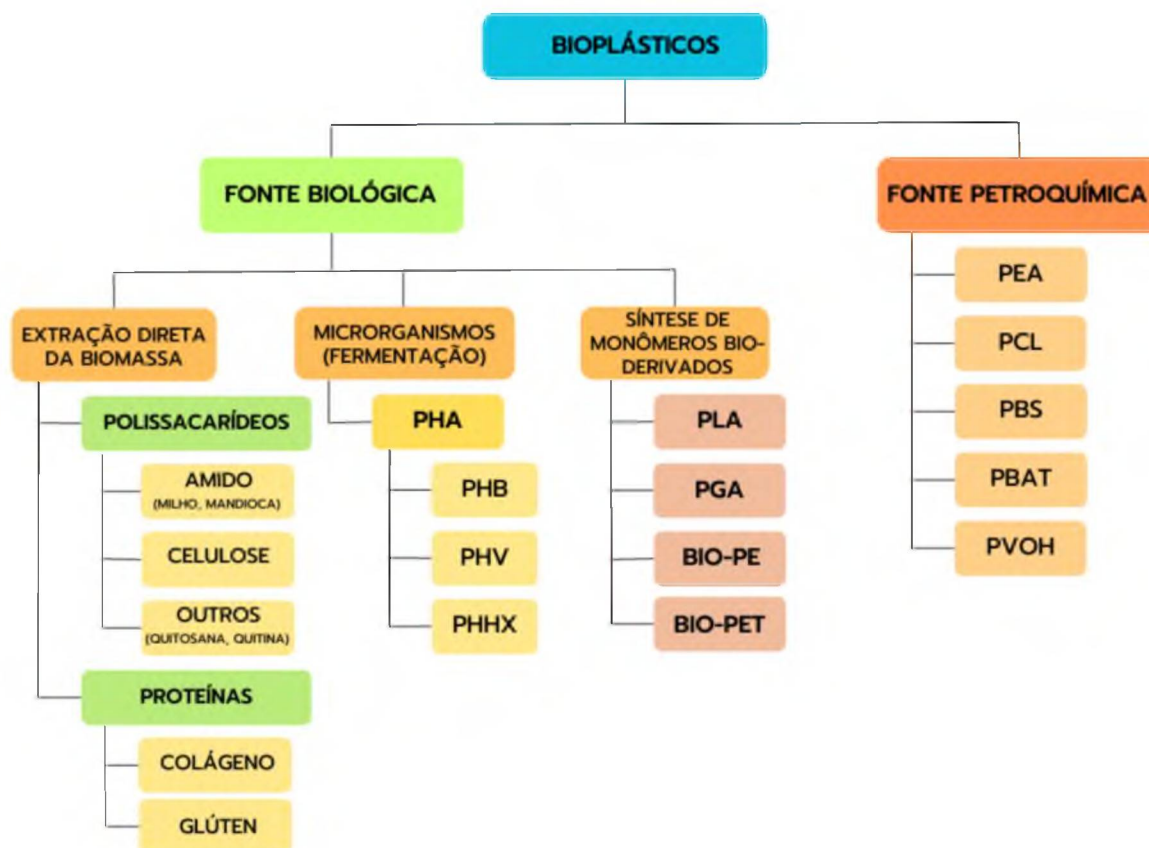
Notavelmente, os termos base biológica e biodegradável não são intercambiáveis. Os materiais de base biológica podem ter a biodegradabilidade como uma de suas propriedades, enquanto os materiais biodegradáveis podem não ser de base biológica (REGUBALAN *et al.*, 2018; ROSENBOOM; LANGER; TRAVERSO, 2022). A propriedade da biodegradação não depende da base de recursos, mas sim da estrutura química do material (WU; MISRA; MOHANTY, 2021; NANDAKUMAR; CHUAH; SUDESH, 2021).

De acordo com o padrão de terminologias relacionados aos plásticos (D883-19a) da *American Society for Testing Materials* (ASTM) (2019a) o plástico biodegradável é aquele capaz de sofrer degradação pela ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas. Água, dióxido de carbono, compostos inorgânicos ou biomassa são os principais produtos formados pela decomposição do plástico biodegradável (PAUL *et al.*, 2021; SHAIKH; YAQOOB; AGGARWAL, 2021).

Segundo Paul *et al.* (2021) a biodegradabilidade depende de alguns fatores, como composição (n-alcanos > alcanos ramificados > aromáticos de baixo peso molecular > cíclicos alcanos > aromáticos de alto peso molecular = polímeros polares) e características físicas (forma, área de superfície exposta, espessura, temperatura, fotodegradação, atmosfera concentração de água ou sal, hidrólise, presença de cepas próprias dos microrganismos). Ainda, este processo depende das condições ambientais do entorno (por exemplo, localização ou temperatura) (ASTM, 2019b; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2019). Esta deterioração pode ser medida por testes padronizados, em um período especificado (ASTM, 2019, 2019a, 2019b).

A classificação dos bioplásticos pode ser principalmente em dois tipos de acordo com suas características: biodegradável e base biológica (Figura 1.1), entretanto podem ser categorizados segundo a sua origem ou protocolo de fabricação (Figura 1.2) (PAUL *et al.*, 2021).

FIGURA 1.2 – CLASSIFICAÇÃO DOS BIOPLÁSTICOS QUANTO A ORIGEM E PROCESSO DE SÍNTESE



LEGENDA: PHA: poli(hidroxialcanoatos); PHB: poli(hidroxibutirato); PHV: poli(hidroxivalerato); PHHX: poli(3-hidroxihexanoato); PLA: poli(ácido láctico); PGA: poli(ácido glicólico) BIO-PE: polietileno de fonte renovável; BIO-PET: polietileno tereftalato de fonte renovável; PEA: poli(éster amida); PCL: policaprolactona; PBS: poli(butileno succinato); PBAT: poli(butileno adipato co-tereftalato); PVOH: poli(álcool vinílico).

FONTE: Adaptado de Paul *et al.* (2021).

Subprodutos e resíduos (por exemplo, alimentares, agrícolas, vegetais), matérias-primas renováveis (por exemplo, biomassa) são as principais fontes para produção de bioplásticos por extração direta da biomassa ou fermentação (PAUL *et al.*, 2021).

A natureza sustentável e a biodegradabilidade de alguns bioplásticos os tornaram alternativas ideais para substituir o plástico sintético convencional em muitas aplicações industriais (PAUL *et al.*, 2021; SHAIKH; YAQOOB; AGGARWAL, 2021), incluindo embalagens, agricultura e têxteis, devido à sua biocompatibilidade, não toxicidade e biodegradabilidade (KUMAR *et al.*, 2022).

1.2 MERCADO MUNDIAL E NACIONAL DE PLÁSTICOS E BIOPLÁSTICOS

Em 2020, a produção global de resinas plásticas alcançou 367 milhões de toneladas², destinados a uma variedade de setores (alimentos, construção civil, automobilística, entre outros) (PLASTICS EUROPE, 2021). Já a produção mundial de transformados plásticos foi de 373 milhões de toneladas (ABIPLAST, 2021).

O Brasil, em 2020, produziu 7,34 milhões de toneladas de resinas termoplásticas e 7,1 milhões de toneladas de transformados plásticos. No mesmo ano, a geração de resíduos plásticos destinados a aterros e outros descartes foi de 2,9 milhões de toneladas. Enquanto o resíduo reciclável pós-consumo no Brasil foi de 1,0 milhão de toneladas, e o volume de resina plástica pós-consumo produzido foi de 884,4 mil toneladas, o que indicou um índice de reciclagem de 23,1%. Este índice foi inferior ao índice de 2019 que atingiu 24% (ABIPLAST, 2021).

Segundo a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE) na produção de embalagens os plásticos representam a maior participação, correspondem a 40% do total. A indústria de alimentos é um dos setores comerciais que têm amplamente utilizado embalagens plásticas (FLÔRES *et al.*, 2017). Conforme a ABIPLAST (2021) em 2019, o setor de alimentos consumiu 21,6% do plástico produzido.

O crescimento do mercado de embalagens de alimentos promoveu ativamente o desenvolvimento do sistema alimentar (ZHANG; SABLANI, 2021). Com o aumento de alimentos prontos para consumo em nossa civilização industrial moderna, a embalagem de alimentos torna-se uma grande parte do mercado de embalagens, esperando atingir US\$ 411,3 bilhões até 2025 no mercado global (WU; MISRA; MOHANTY, 2021). Estes fatos ocasionam o constante aumento da inovação e do progresso científico nesta vertente, mas também às principais preocupações relacionadas aos aspectos ambientais e econômicos (GRUMEZESCU; HOLBAN, 2018).

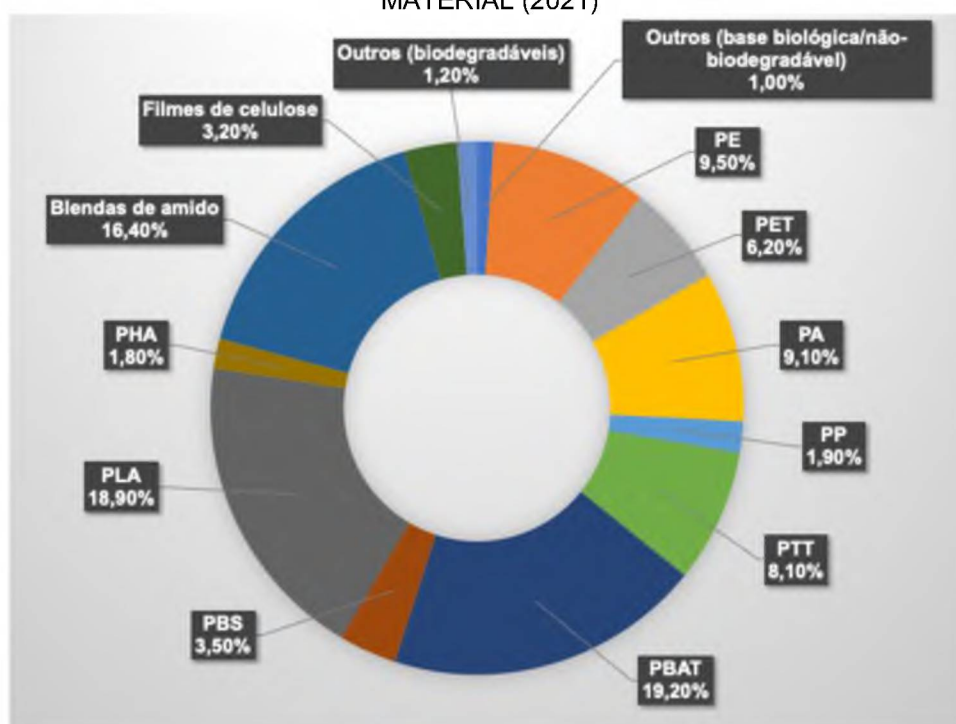
Embora os plásticos obtidos por meio de rotas petroquímicas sejam tradicionalmente os mais empregados devido seu custo-benefício, e suas propriedades (barreira, mecânicas, térmicas, etc.), a preocupação ambiental com o descarte de materiais não biodegradáveis é crescente (OTONI *et al.*, 2018; REGUBALAN *et al.*, 2018). Fatores como lotação de aterros, alterações climáticas,

² Inclui termoplásticos, poliuretanos, termofixos, elastômeros, adesivos, revestimentos e selantes, e fibras PP. Não incluído: fibras PET, fibras PA e fibras de poliacril.

poluição de solos, mares e rios, motivam o mundo a investir na produção de bioplásticos, ainda que este mercado represente apenas cerca de 1% da produção mundial de plásticos (SHAIKH; YAQOOB; AGGARWAL, 2021).

A capacidade global de produção de bioplásticos em 2021 foi de aproximadamente 2,41 milhões de toneladas, deste total, 64,25% correspondem à bioplásticos biodegradáveis e o restante (35,75%) refere-se aos de base biológica/não-biodegradáveis. Estima-se que em 2026 esta capacidade seja de 7,59 milhões de toneladas (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Na Figura 1.3 está apresentada a capacidade de produção mundial por tipo de material.

FIGURA 1.3 – CAPACIDADE GLOBAL DA PRODUÇÃO DE BIOPLÁSTICO POR TIPO DE MATERIAL (2021)



LEGENDA: PHA: poli(hidroxialcanoatos); PLA: poli(ácido láctico); PBS: poli(butileno succinato); PBAT: poli(butileno adipato co-tereftalato); PTT: poli (tereftalato de trimetileno); PP: polipropileno; PA: poliamida; PET: polietileno tereftalato; PE: poliestireno.

FONTE: Adaptado de EUROPEAN BIOPLASTICS (2021).

Quanto a região de concentração da produção de bioplásticos, em 2021 a Ásia deteve 49,9% da capacidade de produção global, enquanto a América do Sul apenas 9,1% (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Em relação ao Brasil, estima-se que este represente cerca de 9,5% do total mundial, com cerca de 200 mil toneladas produzidas em 2019. Importante ressaltar que no Brasil a produção de bioplásticos é de fonte renovável, porém não biodegradável (ABIPLAST, 2019).

Assim como os plásticos convencionais, os bioplásticos são utilizados em um número crescente de segmentos, desde embalagens, eletrônicos de consumo, automotivo, agricultura/horticultura, construção, até brinquedos e têxteis (NANDAKUMAR; CHUAH; SUDESH, 2021). O mercado de embalagens é o maior campo de aplicação de bioplásticos com mais de 48% (1,15 milhões de toneladas) do mercado total de bioplásticos em 2021 (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

1.3 EMBALAGENS PLÁSTICAS

Dentre todos os processos de fabricação de alimentos, o processo de embalagem é um dos mais importantes. Durante a distribuição, a qualidade dos alimentos pode ser alterada por deterioração biológica, química e/ou física. Neste contexto, as embalagens têm como função principal a preservação e a entrega segura de produtos alimentícios até o consumidor. Além de proteger o alimento, a embalagem prolonga a sua vida útil, e pode ter como função secundária um papel importante no *marketing* do produto (HAN, 2014; SAHA, 2022).

De acordo com a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº91 de 11 de maio de 2001, a embalagem de alimentos é:

o artigo que está em contato direto com alimentos, destinado a contê-los, desde a sua fabricação até a sua entrega ao consumidor, com a finalidade de protegê-los de agente externos, de alterações e de contaminações, assim como de adulterações. (BRASIL, 2001).

As embalagens para produtos alimentícios podem ser classificadas quanto à estrutura dos materiais em rígidas (bandejas, garrafas, potes, etc.), semirrígidas (copos termo formados, bandejas de poliestireno expandido, etc.) e flexíveis (filmes, estruturas laminadas, etc.). Ainda, são classificadas quanto ao seu nível ou função (ABRE, 2011; JORGE, 2013).

A embalagem primária é aquela que está em contato direto com alimento, geralmente responsável pela contenção e conservação do produto (por exemplo, latas, garrafas, sacos filmes). Uma embalagem secundária é a que irá conter uma ou mais embalagens primárias, geralmente responsável pela proteção físico-mecânica durante o transporte e distribuição, e muitas vezes pela comunicação com o consumidor (por exemplo caixas de cartão ou cartolina). A embalagem terciária, por sua vez, reúne diversas embalagens primárias e secundárias, destinada para o

transporte (por exemplo, caixas de papelão ou plásticas para garrafas de bebidas) (SAHA, 2022; JORGE, 2013; ABRE, 2011).

O plástico é considerado o mais recente material destinado para embalagens. E neste século XXI, estes tornaram-se os materiais mais populares devido sua versatilidade e inúmeras vantagens para aplicação em embalagens de alimentos (SAHA, 2022). Dentre as vantagens, pode-se citar: baixo custo, são mais leves que outros materiais, alta estabilidade ambiental, fácil processamento, resistência à água, alta resistência mecânica, e fácil reciclagem (ARIFFIN *et al.*, 2022; SASHA *et al.*, 2022; HORODYTSKA; VALDÉS; FULLANA, 2018). Por apresentarem estas características podem estar presentes nos tanto nas embalagens primárias como nas secundárias e terciárias.

Os principais plásticos sintéticos utilizados para embalagens de alimentos são o polietileno tereftalato (PET), policloreto de vinila (PVC), polietileno (PE) de alta (PEAD) e baixa (PEBD) densidade, polipropileno (PP), poliestireno (PS) e a poliamida (PA) (ARIFFIN *et al.*, 2022; PLASTICS EUROPE, 2021).

A utilização de plásticos derivados do petróleo para a produção de embalagens apresenta vantagens como: disponibilidade a um custo relativamente baixo, boas propriedades mecânicas (alta resistência à tração e ao rompimento) e de barreira ao oxigênio, dióxido de carbono, anidrido e compostos aromáticos, e vedação ao calor. Todavia, como desvantagens, eles não são totalmente recicláveis e/ou biodegradáveis (ARIFFIN *et al.*, 2022). Após seu uso final, esses materiais demandam centenas de anos para se degradarem em compostos básicos, além disso, o seu descarte indevido gera impactos ambientais, como mudanças climáticas, e poluição ambiental e marinha, uma vez que eles tendem a se acumular nos ecossistemas devido à sua resistência à degradação microbiana (ARIFFIN *et al.*, 2022; ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018; ESPITIA *et al.*, 2014). Por outro lado, os bioplásticos, dependendo do polímero usado na produção, podem demorar de 2-3 meses (por exemplo: sacolas, canudos de amido e celulose) a 2-4 anos (por exemplo: garrafas de PHA) para degradar (KUMAR *et al.*, 2022).

Diante do exposto, a preocupação com os impactos ambientais e a demanda do consumidor por materiais sustentáveis são as principais razões do amplo interesse das indústrias em desenvolver embalagens ecologicamente corretas, as quais são produzidas por rotas sustentáveis que não agredem o meio ambiente (TRIPATHY *et al.*, 2022). Com intuito de reduzir a quantidade de plásticos enviados aos aterros, bem

como a dependência por combustíveis fósseis, é crescente o interesse na fabricação de materiais biodegradáveis e de fontes renováveis (ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018).

Alguns dos tipos comuns de bioplásticos, originados de produtos naturais, são os seguintes: polihidroxialcanoatos (PHAs), poli (ácido láctico) (PLA), plásticos a base de amido, celulose e lignina (TRIPATHY *et al.*, 2022). Na Tabela 1.1 estão apresentados os bioplásticos, os nomes comerciais, as empresas e respectivos países dos materiais biodegradáveis disponíveis comercialmente.

TABELA 1.1 – NOMES COMERCIAIS E FORNECEDORES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS) E BLENDA, PBAT, PBAT/PLA E PLA

Bioplásticos	Nome comercial	Empresa (País)
Amido e Blendas	Mater-Bi [®] , Biocool [®]	Novamont (Itália)
	Solanyl [®]	Rodenburg Biopolymers (Holanda)
	Ecofram [®]	National Starch (Estados Unidos)
	Vegeplast [®]	Végémat (França)
	Biolice [®]	Limagrain (França)
	Biotech [®]	Biotech (Alemanha)
	Bioplast [®]	Biotec (Inglaterra)
	Plantic [®]	Plantic Technologies (Austrália)
PBAT	Ecoflex [®]	BASF (Alemanha)
	Easter Bio [®]	Eastman Chemical (USA)
	Origo-Bi [®]	Novamont (Itália)
PBAT/PLA	Ecovio [®]	BASF (Alemanha)
PLA	NatureWorks [®]	Cargill Dow (Estados Unidos)
	Galacid [®]	Galactic (Bélgica)
	Lacea [®]	J Mitsui Chem. (Japão)
	Lacty [®]	Shimadzu (Japão)
	Heplon [®]	Chronopol (Estados Unidos)
	CPLA [®]	Dainippon Ink Chem (Japão)
	Eco plastic [®]	Toyota (Japão)
	Treofan [®]	Treofan (Holanda)
	PDLA [®]	Purac (Holanda)
	Ecoloju [®]	Mitsubishi (Japão)
	Biomer [®] L	Biomer (Alemanha)

LEGENDA: PBAT: poli(butileno co-tereftalato adipato) PLA: poli(ácido láctico).

FONTE: adaptado de Shaikh, Yaqoob e Aggarwal (2021) e Vroman e Tighzert (2009).

Segundo Tripathy *et al.* (2022) algumas companhias já utilizam polímeros a base de PLA, amido e celulose como materiais embalagens, a citar McDonalds, Pepsico, Walmart, respectivamente. Conforme já mencionado anteriormente o “sucesso” dos plásticos convencionais sintéticos é devido as suas propriedades. Neste sentido, na Tabela 1.2 estão apresentadas as propriedades de polímeros sintéticos e biodegradáveis amplamente utilizados para embalagens de alimentos e/ou desenvolvidos com esta finalidade.

TABELA 1.2 – PROPRIEDADES DE POLÍMEROS SINTÉTICOS CONVENCIONAIS E BIOPLÁSTICOS

Polímeros sintéticos						
Polímero	Característica	Resistência à tração (MPa)	Elongação (%)	WVTR (g/m²/dia)	Temperatura de fusão (T_m) (°C)	Referência
PEBD	Material resistente e translúcido com excelente resistência química, mas sensível a hidrocarbonetos, óleos e graxas. Usado para fazer sacos de alimentos e filmes	9,93	349,0	16–23	109	(SHEBANI <i>et al.</i> , 2018)
PEAD	Devido à natureza linear, o impacto e a resistência ao rasgo são menores e a resistência à tração e ao rompimento são muito maiores em comparação com o PEBD	27,93	213,1	4,7–7,8	115–135	(SHEBANI <i>et al.</i> , 2018; CONTRERAS <i>et al.</i> , 2018)
Bioplásticos						
Polímero	Característica	Resistência à tração (MPa)	Elongação (%)	WVTR (g/m²/dia)	Temperatura de fusão (T_m) (°C)	Referência
Amido	Usado como TPS, tem sensibilidade à umidade. Em embalagens de alimentos, o amido é misturado com outros polímeros como o PVC, PLA, PBAT, para melhorar a eficiência do filme	1,5	216	-	147	(GARALDE <i>et al.</i> , 2019)
PBAT	É comercializado como uma alternativa biodegradável ao PEBD, pois apresenta propriedades semelhantes, o que permite que seja utilizado em embalagens de alimentos	21 – 26,7	670 – 1383,2	-	110 – 125	(LIU <i>et al.</i> , 2020; JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020)
PLA	A alta transparência aumenta seu potencial na indústria de engarrafamento. Usado principalmente para fazer recipientes para armazenamento de alimentos	43 – 44	30,7 – 30,8	27-50	115/115,4	(MESSIN <i>et al.</i> , 2020; ARRUDA <i>et al.</i> , 2015)
PBS	Possui grande compatibilidade com fibras, portanto, para aplicação em alimentos, os filmes são feitos usando uma mistura com diferentes fibras, como juta, celulose	40	150	2200 – 2300	90 – 120	(MESSIN <i>et al.</i> , 2020)

LEGENDA: PEBD: polietileno de baixa densidade; PEAD: polietileno de alta densidade; PBAT: poli(butileno adipato co-tereftalato); PLA: poli(ácido láctico); PBS: poli(butileno succinato); PVC: policloreto de vinila; WVTR: taxa de transferência de vapor de água.

FONTE: adaptado de Shaikh, Yaqoob and Aggarwal (2021).

1.4 FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes biodegradáveis são obtidos a partir de polímeros biodegradáveis (FLÔRES *et al.*, 2017; CAZÓN *et al.*, 2017). Podem ser aplicados para recobrir alimentos ou serem colocados entre os componentes alimentares (ATARÉS; CHIRALT, 2016). Os filmes apresentam potencial para uso como embalagens de alimentos e podem ser comestíveis ou não (FALGUERA *et al.*, 2011).

De acordo com sua composição, os filmes biodegradáveis podem atuar de diversas maneiras sobre os alimentos (FALGUERA *et al.*, 2011). As características exigidas para os filmes dependem em parte do tipo de alimento a ser aplicado. Por exemplo, produtos sensíveis à oxidação, como óleos, necessitam de embalagens com baixa permeabilidade ao oxigênio (AGUIRRE-JOYA *et al.*, 2018). Logo, diferentes matrizes alimentícias demandam embalagens com funcionalidades distintas para prolongar sua vida útil (LANGOWSKI, 2017).

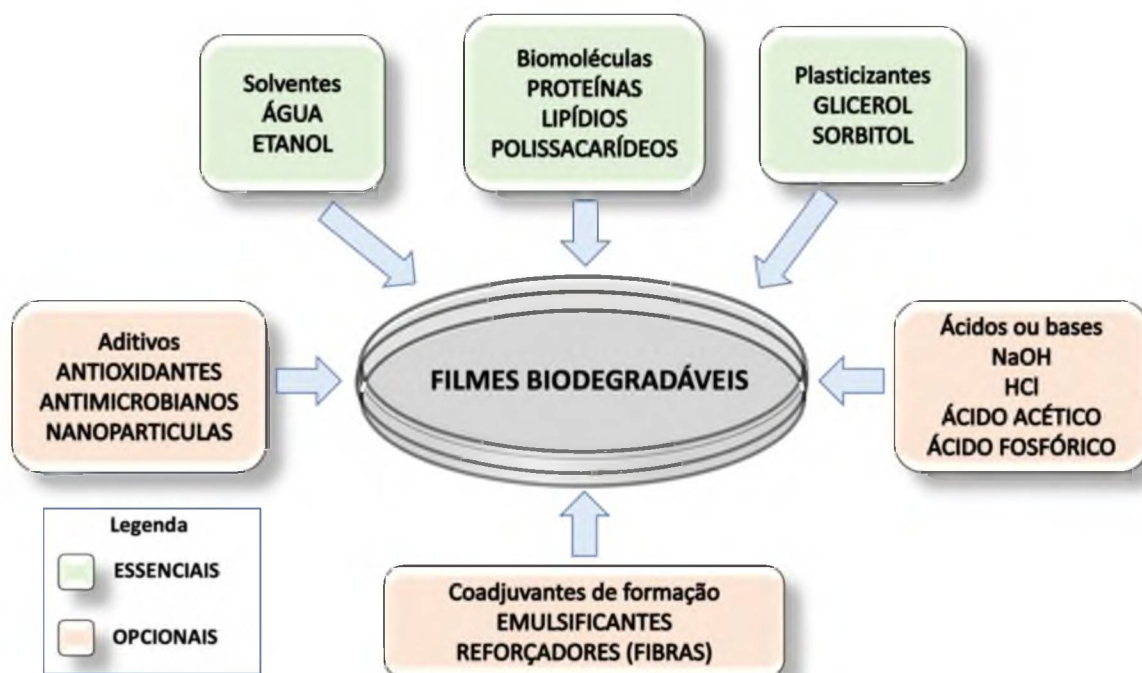
Em vários estudos os filmes biodegradáveis têm sido utilizados para proteger produtos alimentícios, como frutas (COSTA *et al.*, 2023), cogumelos (ZHANG *et al.*, 2019), carnes (CARDOSO *et al.*, 2017) e queijos (COSTA *et al.*, 2018; PIERETTI *et al.*, 2019; PLUTA-KUBICA *et al.*, 2019) de contaminação microbiana patogênica, e como barreira à umidade, oxigênio e outros gases.

1.5 COMPONENTES ESSENCIAIS NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR CASTING

A preparação de filmes biodegradáveis por *casting* envolve três componentes básicos: no mínimo um agente formador de filme (polissacarídeos, proteínas ou lipídeos), um solvente e um plastificante. Os hidrocoloides (proteínas e polissacarídeos) são amplamente investigados para formação de filmes (FALGUERA *et al.*, 2011; HANANI; ROOS; KERRY, 2014). Água e etanol, ou a combinação dos dois, são amplamente utilizados como solventes (OTONI *et al.*, 2017). Alguns aditivos são comumente utilizados, como os agentes antimicrobianos, vitaminas, antioxidantes, aromatizantes e pigmentos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022).

Na Figura 1.4 estão ilustrados exemplos dos possíveis componentes para formulação de filmes biodegradáveis por meio da técnica de *casting*.

FIGURA 1.4 – COMPONENTES UTILIZADOS NA FORMULAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ELABORADOS POR *CASTING*



FONTE: Adaptado de Carpiné (2015).

1.5.1.1 Biomoléculas

Filmes biodegradáveis têm sido produzidos a partir de materiais obtidos de fontes naturais renováveis que incluem principalmente proteínas, lipídios, polissacarídeos e todas as combinações possíveis entre eles.

Os principais polissacarídeos reportados na literatura com potencial para produção de embalagens de alimentos são o amido, a celulose e seus derivados, e a quitosana (CAZÓN *et al.*, 2017). Os materiais produzidos por polissacarídeos apresentam excelentes propriedades mecânicas e estruturais, mas, por outro lado, uma barreira fraca a permeabilidade ao vapor de água (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018). Entretanto, apresentam uma efetiva barreira a gases como O₂ e CO₂ (CAZÓN *et al.*, 2017).

Filmes produzidos a partir de proteínas são geralmente superiores aos polissacarídeos. As proteínas contribuem com as propriedades mecânicas, e ópticas (transparência), além de barreira a aromas, oxigênio, vapores orgânicos e uma permeabilidade seletiva a outros gases (HANANI; ROOS; KERRY, 2014; GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2016; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018). Em comparação com os filmes

sintéticos, os filmes à base de proteínas exibem baixa resistência à água e menor resistência mecânica (HANANI; ROOS; KERRY, 2014).

Materiais à base de lipídios incluem ceras, acilgliceróis e ácidos graxos (CAZÓN *et al.*, 2017). Lipídios em revestimentos e filmes fornecem vantagens como brilho, minimizam a perda de umidade, reduzem custos e complexidade da embalagem (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020).

Na elaboração de filmes, os lipídios são geralmente combinados com outras biomoléculas. A combinação deles com proteínas e/ou carboidratos aumenta significativamente a resistência à penetração de água, ou seja, reduz a permeabilidade ao vapor de água (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018). Ainda, estes geram impacto em outras propriedades dos filmes (mecânicas, ópticas, estrutural), além de fornecerem efeitos antioxidantes e/ou antimicrobianos (ATARÉS; CHIRALT, 2016).

1.5.2 Plastificantes

Os plastificantes são compostos de baixa massa molecular (ANTONIOU *et al.*, 2014), e a adição destes na composição de filmes ou em revestimentos apresenta diversas vantagens, dentre estas: aumento da extensibilidade³, flexibilidade⁴, e elasticidade⁵. Por outro lado, devido à capacidade de redução das forças intermoleculares em um polímero, o aumento da permeabilidade ao vapor de água e aos gases é favorecido (SUDERMAN; ISA; SARBON, 2018).

Um plastificante deve atender a vários requisitos, incluindo alta estabilidade térmica, baixa volatilidade, não toxicidade e alta compatibilidade com a matriz polimérica (KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022).

Os plastificantes comumente usados são polióis (propilenoglicol, glicerol, xilitol, sorbitol, polietilenoglicol), monossacarídeos ou dissacarídeos (lactose, sacarose), e derivados lipídicos (ácidos mirístico, palmítico, esteárico, araquidônico, beênico e láurico) (PURKAYASTHA; KUMAR, 2022). Outros plastificantes: ácido láctico oligomérico, triacetina, citratos de baixa massa molecular (AGUIRRE-JOYA *et*

³ Qualidade daquilo que se pode estender ou alongar.

⁴ Característica do que é flexível, ou seja, aquilo que consegue se dobrar com facilidade; maleável.

⁵ Propriedade de um corpo sofrer deformação, quando submetido à tração, e retornar parcial ou totalmente à forma original.

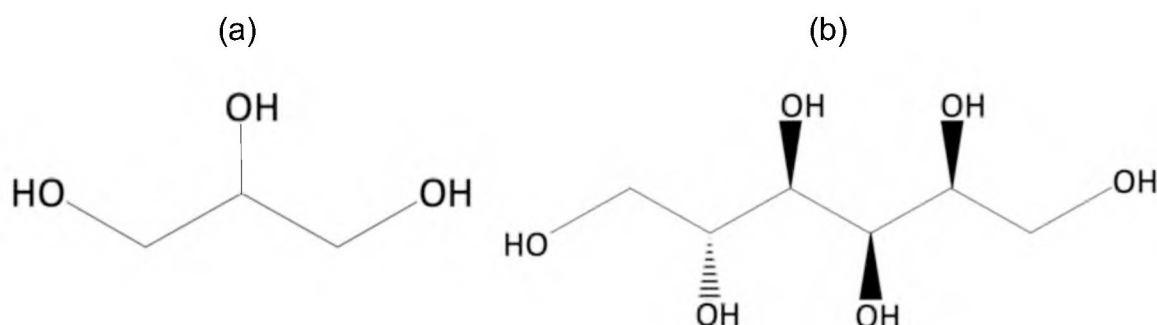
al., 2018), citrato de tributil acetil, citrato de tributil, triacetato de glicerol e citrato de trietil-2-acetil (PANDIT, 2018).

Os plastificantes mais indicados para aplicação em filmes são o glicerol e o sorbitol (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010), devido à sua compatibilidade com a maioria dos polímeros e facilidade de obtenção (LUSIANA *et al.*, 2019).

O glicerol ($C_3H_8O_3$, massa molecular: $92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) [Figura 1.5 (a)] é frequentemente citado como bom plastificante devido à sua capacidade de reduzir a ligação intermolecular de ligações de hidrogênio, enquanto aumenta o espaçamento intermolecular e consequentemente a flexibilidade dos filmes (JIMÉNEZ *et al.*, 2012; SUDERMAN; ISA; SARBON, 2018).

O sorbitol ($C_6H_{14}O_6$, massa molecular: $182,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) [Figura 1.5 (b)] apresenta, em relação a sua estrutura química, similaridade com unidades de glicose. Portanto, filmes com sorbitol, comparado aos plastificados com glicerol, têm maiores forças intermoleculares, com menor capacidade de interagir com a água (DIAS *et al.*, 2010).

FIGURA 1.5 – ESTRUTURAS QUÍMICAS DO (a) GLICEROL E DO (b) SORBITOL



FONTE: A autora (2021).

1.6 COMPONENTES UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS POR EXTRUSÃO

Na extrusão as propriedades dos polímeros de fontes renováveis puros (biomoléculas) não são tecnicamente viáveis e adequadas para a produção de filmes biodegradáveis. Portanto, estes polímeros de baixo custo podem e precisam ser combinados com materiais sintéticos para obter filmes com melhores propriedades (KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022).

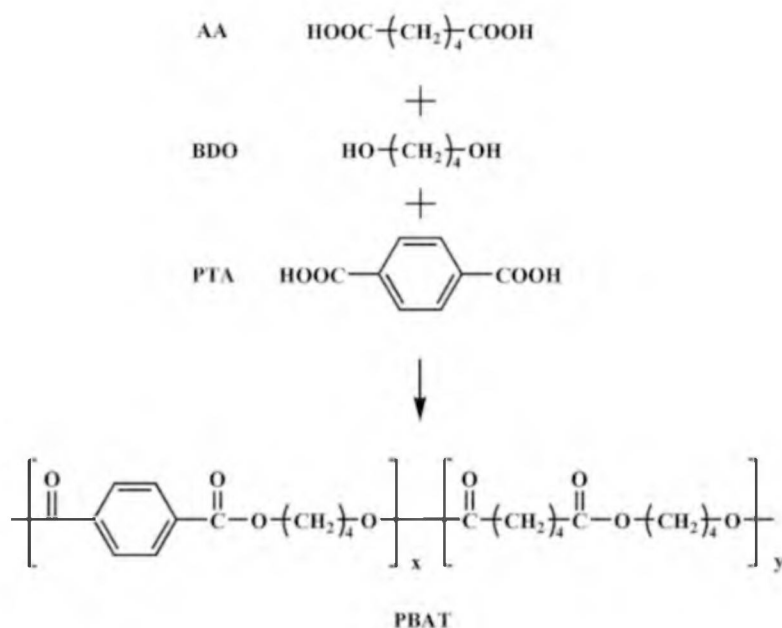
Assim como na técnica de *casting* alguns aditivos (antioxidantes, antimicrobianos, agentes compatibilizantes e reforçadores) e plastificantes são adicionados para melhorar a processabilidade dos polímeros (ARIFFIN *et al.*, 2022). Diferente do *casting*, a extrusão é um processo a seco, não é necessário o uso de solventes (AGUIRRE-JOYA *et al.*, 2018).

A produção de blendas de polímeros de base biológica com polímeros como PBAT, poli(ácido láctico) (PLA), poli(butileno succinato) (PBS) e poli(hidroxicarboxilatos) (PHA) é amplamente estudada. Essas blendas viabilizam a produção de materiais com alto desempenho e baixo custo, possibilitam alcançar melhores propriedades dos materiais e um equilíbrio entre os recursos, economia e impacto ambiental (GAO *et al.*, 2022; RODRIGUES *et al.*, 2021).

O PBAT é um polímero biodegradável alternativo aos plásticos convencionais não biodegradáveis. Apresenta propriedades mecânicas adequadas e competitivas para serem utilizadas em escala industrial. Entretanto, não é comumente utilizado no dia-a-dia industrial devido ao seu alto custo em comparação aos convencionais (DAMMAK *et al.*, 2020; JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020; BELUCI *et al.*, 2023). O PBAT custa 4,1 US\$/kg, sendo pelo menos três vezes mais caro que o polietileno de baixa densidade (PEBD), polímero amplamente utilizado para embalagens de alimentos (ROSENBOOM; LANGER; TRAVERSO, 2022). Neste sentido, uma alternativa viável é misturá-los com amido, um polímero natural que pode produzir blendas com menores custos de fabricação e maiores taxas de degradação (DAMMAK *et al.*, 2020; BELUCI *et al.*, 2023).

Os poliésteres, em geral, são sintetizados por policondensação de combinações de dióis e ácidos dicarboxílicos. Ele pode ser produzido por reação de policondensação do butanodiol (BDO), ácido adípico (AA) e ácido tereftálico (PTA) por meio do emprego de tecnologia e equipamentos convencionais utilizados na fabricação de poliéster. A síntese do PBAT (Figura 1.6) pode ser dividida em processo de pré-mixagem, pré-polimerização e polimerização final. A preparação do PBAT requer longo tempo de reação, vácuo elevado e temperaturas geralmente acima de 190 °C. Essas condições são necessárias para favorecer reações de condensação e remover as moléculas mais leves (água) obtidas como produto (JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020).

FIGURA 1.6 – DIAGRAMA DE SÍNTESE DO PBAT



FONTE: Jian, Xiangbin e Xianbo (2020).

Na Tabela 1.3 estão apresentadas algumas propriedades do polietileno de baixa densidade (PEBD) e do PBAT.

TABELA 1.3 – PROPRIEDADES DO PEBD COMPARAVÉIS AS DO PBAT

Propriedades	PEBD ^a	PBAT ^a	PBAT ^b
Resistência à tração (MPa)	14	25	21
Módulo de Young (MPa)	124	72	-
Elongação (%)	837	1206	670
T _m	110,62	123,41	115-125
T _c	-	-	60
WVTR (g/m ² dia)	~1,5	~18	-

LEGENDA: PEBD: polietileno de baixa densidade; PBAT: poli(butileno adipato co-tereftalato); T_m: temperatura de fusão; T_c: temperatura de cristalização; WVTR: taxa de transferência de vapor de água; ^aHemsri *et al.*, (2020); ^bJian, Xiangbin e Xianbo (2020).

FONTE: A autora (2022).

As propriedades do PBAT, apresentadas na Tabela 1.3, semelhantes ao PEBD demonstram o potencial do deste polímero para produção de embalagens e blendas poliméricas. Comercialmente há uma diversidade de materiais à base de PBAT disponíveis que podem ser processados para fazer embalagens. Algumas das empresas importantes que desenvolvem esses materiais são a BASF, Novamont, BIOTECH e KINGFA (JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020).

1.7 AMIDO

O amido é um dos polissacáridos mais utilizados na produção de filmes biodegradáveis, obtido principalmente do milho, mandioca, batata, arroz e trigo (KUMAR *et al.*, 2022; MAJUMDER *et al.*, 2022). É composto de dois polímeros, um linear e outro com estrutura altamente ramificada, amilose e amilopectina, respectivamente. A amilose e amilopectina consistem em inúmeras unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6, respectivamente (ARFIN, 2022; ARFIN; SONAWANE, 2018; CRUZ *et al.*, 2018).

A amilose e amilopectina possuem estrutura e massa molecular diferentes, consequentemente apresentam diferenças em suas propriedades moleculares e de formação de filme. Nos amidos a proporção de amilose/amilopectina é geralmente de 20-25%/75-80%. As cadeias ramificadas curtas da amilopectina formam as regiões cristalinas, enquanto a amilose e os pontos de ramificação da amilopectina formam as regiões amorfas (PRIYADARSHINI *et al.*, 2022; CAZÓN *et al.*, 2017).

Filmes com alta concentração de amilopectina apresentam maior viscosidade na solução *casting*, maior espessura, menor interação com o plastificante, e uma estrutura menos ordenada e rígida. Por outro lado, filmes com alta concentração de amilose apresentam solução de baixa viscosidade, menor espessura, alta interação com o plastificante, e uma estrutura mais ordenada e rígida (HENNING *et al.*, 2021).

As propriedades mecânicas dos filmes de amido dependem particularmente do conteúdo de amilose (CRUZ *et al.*, 2018). Os filmes à base de amido carecem de resistência mecânica, o que os torna quebradiços. Essa fragilidade é principalmente devido às regiões amorfas formadas pela amilose (CAZÓN *et al.*, 2017). Para mitigar este problema, os amidos podem ser misturados com outros polímeros e nanomateriais, quimicamente modificados ou plastificados, ou submetidos a uma combinação desses tratamentos (KUMAR *et al.*, 2022; CAZÓN *et al.*, 2017). A utilização de plastificantes pode melhorar as propriedades mecânicas e também influenciar na umidade, solubilidade e permeabilidade dos materiais (MAJUMDER *et al.*, 2022). Já a mistura com outros polímeros biodegradáveis permite manter a biodegradabilidade e melhorar as propriedades mecânicas (RAMOS *et al.*, 2018).

Segundo Cazón *et al.* (2017) filmes de amido apresentam excelentes propriedades de barreira ao oxigênio. Este fato está relacionado a sua estrutura de rede altamente ordenada na qual a amilose e a amilopectina formam regiões

cristalinas e não cristalinas em camadas alternadas. Ainda, o amido não possui propriedades antioxidantes e antimicrobianas inerentes, mas é frequentemente usado como veículo para agentes antimicrobianos e antioxidantes (KUMAR *et al.*, 2022).

Além das vantagens citadas, o amido é vastamente disponível, biodegradável e de baixo custo (ARIFFIN, 2022; KUMAR *et al.*, 2022; MAJUMDER *et al.*, 2022). Entretanto, por apresentar diversas aplicações na indústria alimentícia (retenção de água, gelificação, espessante, estabilizante e agente de volume) (ALAM *et al.*, 2022) sua utilização na produção de materiais biodegradáveis compete com a produção de alimentos.

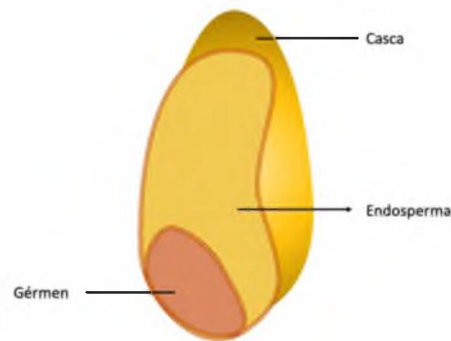
Neste sentido, farinhas representam uma alternativa aos polímeros a base de amido, pois são facilmente processadas sem necessidade de um pré-tratamento. Estas são misturas em que diferentes constituintes (amido, proteínas, lipídios, fibras) estão naturalmente presentes, o que desperta interesse no desenvolvimento de filmes (ORSUWAN; SOTHORNVIT, 2018b). A utilização de farinha de trigo de baixa qualidade (BALAN *et al.*, 2021; BENINCASA *et al.*, 2017), farinha de cola (subproduto do moinho de trigo) (PERON-SCHLOSSER *et al.*, 2021), farinha de casca de jabuticaba (SANCHES *et al.*, 2021) para produção de filmes biodegradáveis tem sido reportada na literatura.

1.8 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DO PROCESSAMENTO DE TRIGO

O trigo é um dos principais cereais produzidos e consumidos no mundo. Na produção mundial ele ocupa a terceira posição, atrás apenas do milho e do arroz (ENGHIAD *et al.*, 2017). A produção mundial de trigo prevista para 2022/2023 é de aproximadamente 788,94 milhões de toneladas. O Brasil tem uma previsão de produção de 10,40 milhões de toneladas (USDA, 2023).

O grão de trigo (Figura 1.7) é uma estrutura complexa, constituído basicamente por três frações: o farelo (casca), o gérmen e o endosperma (ABITRIGO, 2019). O farelo (casca) é a camada protetora externa, rica em fibras e minerais. O gérmen (embrião do grão) é constituído majoritariamente por lipídios e nutrientes essenciais. A parte interna restante é o endosperma amiláceo, principal componente dos grãos e das farinhas, caracterizado pela sua elevada concentração de amido e moderado de proteína (glúten) (FINNIE; ATWELL, 2016).

FIGURA 1.7 – ESTRUTURA DO GRÃO DE TRIGO



FONTE: Adaptado de ABITRIGO (2019).

Os principais subprodutos da moagem do trigo são o farelo de trigo, farinha de trigo de baixo grau e gérmen. Estes são de significância econômica considerável, pois o rendimento de moagem destes produtos representa cerca de 26% do grão original (farelo: 24,8%; farinha de baixo grau: 1,3%; germe: 0,2%) (NEVES *et al.*, 2006). Estes são geralmente usados para a produção de ração animal e/ou adesivo na indústria de manufatura, mesmo com sua composição rica em proteínas e carboidratos com alto potencial de uso em processos biotecnológicos (FRANTZ *et al.*, 2019; PALUDO *et al.*, 2018), e desenvolvimento de embalagens biodegradáveis (DRAKOS; PELAVA; EVAGELIOU, 2018; FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES, 2009; LEBLANC *et al.*, 2008). Na Figura 1.8 está representado um esquema com a descrição dos subprodutos e seus prováveis destinos.

FIGURA 1.8 – SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DO TRIGO



FONTE: Adaptado de Frantz (2018).

Neste estudo, os subprodutos gentilmente cedidos por um moinho de Curitiba, denominados como Farelo de Trigo (FT), Farinha de Cauda ou Fundo (FF), Farinha de Cola (FC) e Farinha de Varredura (FV) foram submetidos a análise de composição centesimal (Tabela 1.4). Frantz *et al.* (2019) obtiveram resultados para caracterização dos subprodutos citados, que corroboram com os alcançados nesta pesquisa.

TABELA 1.4 – COMPOSIÇÃO DOS SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DE TRIGO

Composição centesimal	Subprodutos da moagem do trigo			
	FC ^a	FF ^b	FV ^c	FT ^d
Umidade (%)	13,59 ± 0,37	12,10 ± 0,32	10,76 ± 0,39	10,42 ± 0,37
Cinzas (%)	0,60 ± 0,01	1,08 ± 0,00	1,93 ± 0,02	4,39 ± 0,06
Proteínas (%) [*]	11,23 ± 0,15	15,09 ± 0,26	15,98 ± 0,08	15,38 ± 0,29
Lipídios (%)	1,63 ± 0,43	2,32 ± 0,16	3,05 ± 0,07	3,45 ± 0,09
Fibras (%)	8,28 ± 0,25	9,40 ± 0,14	18,17 ± 0,24	45,98 ± 1,25
Carboidratos (%)	64,81 ± 0,33	60,56 ± 0,56	49,85 ± 0,25	19,41 ± 0,61

LEGENDA: ^a Farinha de Cola; ^b Farinha de Fundo; ^c Farinha de Varredura; ^d Farelo de Trigo; ^{*}Fator de conversão = 5,7

FONTE: a autora (2019).

Farinhas são blendas naturais de proteínas, amido, lipídios e fibras (PERON-SCHLOSSER *et al.*, 2021; DRAKOS; PELAVA; EVAGELIOU, 2018). Este fato destaca o potencial desses subprodutos para elaboração de filmes biodegradáveis, uma vez que estes podem ser elaborados a partir de polímeros (proteínas e carboidratos) e lipídios, ou a combinação deles (CAZÓN *et al.*, 2017).

A utilização de farinha de trigo na elaboração de materiais biodegradáveis não é recente. Seu uso já foi proposto a mais de duas décadas por Leblanc *et al.* (2008). Os autores investigaram a viabilidade de obter materiais plásticos a partir de subproduto da farinha de trigo e de amido de trigo pela técnica de extrusão. Para todos os testes realizados, não houve diferenças drásticas entre os materiais à base de farinha de trigo e amido de trigo. Outros estudos demonstraram o potencial da farinha de trigo na produção de blendas biodegradáveis. Chabrat *et al.* (2012) e Abdillahi *et al.* (2013) produziram materiais a partir de blendas de PLA e farinha de trigo. Balan *et al.* (2021) desenvolveram filme ativos com farinha de trigo, PBAT e óleo essencial de orégano por extrusão tubular.

Drakos, Pelava e Evageliou (2018) elaboraram filmes de farinha de trigo e farinha de centeio por *casting*. Os filmes elaborados com farinha de trigo, quando comparados aos filmes de farinha de centeio e de blendas, foram brilhosos e com maior transparência. Entretanto, os filmes de centeio, embora opacos e com alta solubilidade, apresentaram maior resistência mecânica.

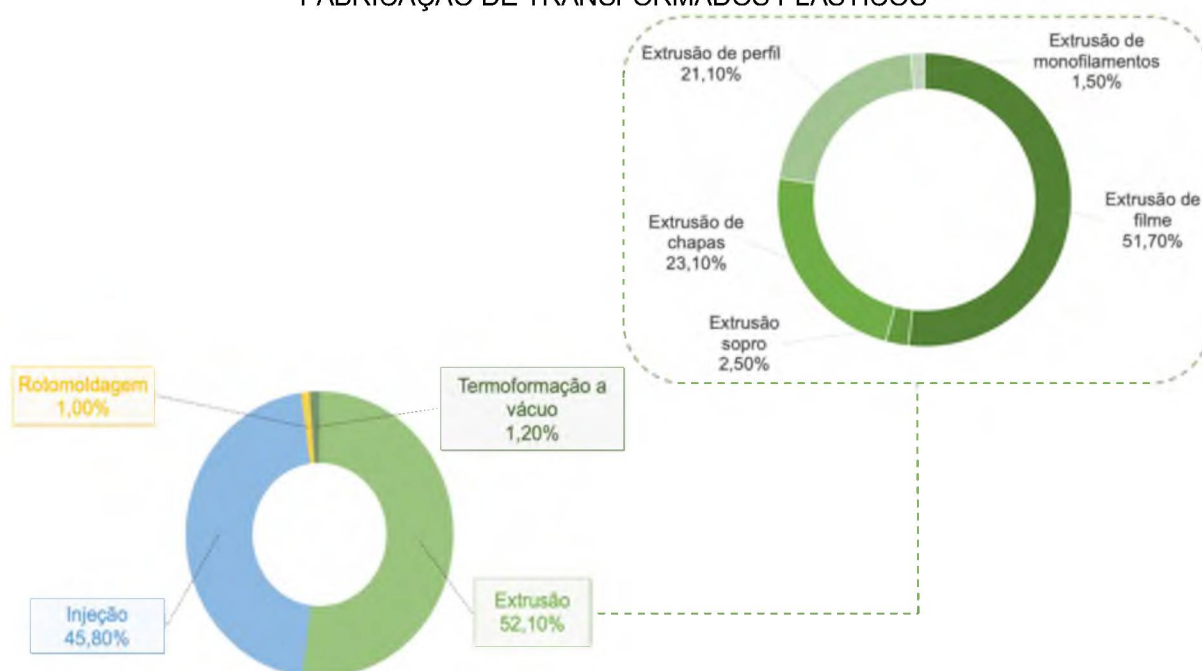
A utilização de farinha de trigo, imprópria para consumo, e dos demais subprodutos da moagem do trigo, em especial a farinha de cola, para produção de filmes biodegradáveis em comparação ao amido convencional, apresenta as seguintes vantagens: não compete com a produção de alimentos, possui baixo custo, carboidratos, proteínas, lipídios e fibras naturalmente presentes que contribuem para as propriedades dos filmes. Entretanto, as farinhas de maneira geral afetam as propriedades ópticas, os filmes a base de farinha são mais opacos que os filmes de amido e tendem a coloração amarela em virtude da reação de Maillard que ocorre sob as condições de processamento.

1.9 TÉCNICAS PARA A PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os materiais plásticos podem ser transformados por diversas técnicas (Figura 1.9), a citar: moldagem por injeção (injeção-sopro), por extrusão (filme soprado, calandragem, extrusão sopro e coextrusão), moldagem por compressão, termoformagem a vácuo, moldagem rotacional (ou rotomoldagem) (ABIPLAST, 2021).

A preparação de filmes biodegradáveis, é geralmente realizada por dois métodos – *casting* ou extrusão, também chamados como método úmido ou seco, respectivamente (KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022). Em escala laboratorial o *casting* e a extrusão são as técnicas mais estudadas cientificamente, entretanto, quando se refere ao aumento de escala (produção industrial), o *casting* apresenta limitações.

FIGURA 1.9 – PORCENTAGEM DE UTILIZAÇÃO DE CADA UMA DAS TÉCNICAS PARA A FABRICAÇÃO DE TRANSFORMADOS PLÁSTICOS



FONTE: Adaptado de ABIPLAST (2021).

1.9.1 A técnica de *casting*

A técnica de *casting*, também conhecida por “processo úmido” ou “*casting* por solução”, consiste basicamente em fundir e evaporar o solvente no qual o polímero está em solução. Essa metodologia é amplamente utilizada na produção de filmes biodegradáveis e apresenta três principais etapas: dispersão do polímero, transferência da solução para as placas e evaporação do solvente (secagem) (Figura 1.10) (MAJUMDER *et al.*, 2022).

Inicialmente é realizada a dispersão e homogeneização dos componentes para a formação do filme, na sequência a solução filmogênica é espalhada em placas (por exemplo, placas de Petri). A espessura do filme é controlada pela massa vertida na placa. As condições de secagem neste método podem variar desde a temperatura ambiente até 30-40 °C em estufas com circulação de ar, por 12 a 48 h (KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022; ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018). Na Tabela 1.5 estão apresentadas as condições, recentemente publicadas, utilizadas para elaboração de filmes biodegradáveis, a partir de amidos e farinhas, por meio da técnica de *casting*.

FIGURA 1.10 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA TÉCNICA DE CASTING PARA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS



FONTE: A autora (2019).

As quantidades e os tipos de polímeros e plastificantes, a temperatura e tempo de preparo das soluções, são variáveis desta técnica que podem ser estudadas e otimizadas (AGUIRRE-JOYA *et al.*, 2018; JIMÉNEZ *et al.*, 2012).

Embora esta técnica para obtenção de filmes biodegradáveis seja simples e requer equipamentos de baixo custo, devido aos longos tempos de secagem o consumo de energia é maior, portanto, esta se limita a aplicação em escala laboratorial (KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022; OCHOA-YEPES *et al.*, 2019; ESPITIA *et al.*, 2014). Em contrapartida, embora a prática não seja comum, o método *casting* contínuo pode ser utilizado em escala industrial, este é consideravelmente mais prático, pois os tempos de secagem são reduzidos (AGUIRRE-JOYA *et al.*, 2018; ESPITIA *et al.*, 2014).

Na moldagem contínua de filmes, as soluções são distribuídas uniformemente em uma esteira contínua que passa por uma câmara de secagem. Uma vantagem dessa técnica é a capacidade de lançar soluções aquosas diretamente na superfície da esteira, de modo a otimizar a uniformidade, a transferência de calor e a eficiência de secagem (OTONI *et al.*, 2017).

TABELA 1.5 – DIFERENTES CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA OBTER FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE FARINHAS E AMIDOS POR MEIO TÉCNICA DE *CASTING*

Matriz	Plastificante	Condições de gelatinização	Condições de secagem	Condições de armazenamento	Referência
Farinha de amaranto	Glicerol Sorbitol	75 °C por 15 min	Estufa com circulação de ar forçado a 40 °C e 55% UR	58% UR; 48 h	(TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2011)
Farinha de milho azul	Glicerol Sorbitol	89 °C por 20 min	Estufa a 65 °C com 55% UR	53% UR; 48 h	(SOLANO; GANTE, 2014)
Farinha de chia	Glicerol	70 °C por 15 min	Estufa com circulação de ar forçado a 35 °C, por 12-14 h	52% UR; 25 °C; 48 h	(DICK <i>et al.</i> , 2016)
Farinha de pinhão	Glicerol	80 °C por 30 min	Temperatura ambiente por 24 h	28% UR; 25 °C	(DAUDT <i>et al.</i> , 2016)
Farinha de mesocarpo de babaçu	Glicerol	81 °C por 30 min	Estufa com circulação de ar forçado a 35 °C, com 45% de UR por 10 h	58% UR; 48 h	(MANIGLIA <i>et al.</i> , 2017)
Amido termoplástico (TPS)	Glicerol	96 °C por 40 min	Estufa a 50 °C por 48 h à UR ambiente	57% UR; 25 °C; 10 dias	(MEDINA-JARAMILLO <i>et al.</i> , 2017)
Amido de milho e amido de mandioca	Glicerol	90 °C por 35 min	Estufa com circulação de ar forçado a 35 °C por 24 h	-	(LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017)
Amido de mandioca	Glicerol	80°C por 5 min	Estufa com circulação de ar forçado a 40 °C por 9 h.	58% UR; 25 °C; 24 h	(STOLL <i>et al.</i> , 2017)
Farinha de trigo e Farinha de centeio	Glicerol	90 °C por 10 min	Estufa a 30 °C por 48 h	Dessecador com sílica	(DRAKOS; PELAVA; EVAGELIOU, 2018)
Farinha de berinjela	Glicerol	85 °C por 30 min	Temperatura ambiente por 48 h	55% UR; 25 °C; 48 h	(NOURADDINI; ESMAILI; MOHTARAMI, 2018)
Amido de mandioca	Glicerol	70 °C por 30 min	Estufa com circulação de ar 40 °C por 16 h	UR controlada; 7 dias	(MARQUES <i>et al.</i> , 2019)
Amido de mandioca	Glicerol	70 °C por 30 min	Estufa com circulação de ar 40 °C por 16 h	54% UR; 7 dias	(LAUREANTI <i>et al.</i> , 2021)
Farinha de cola	Glicerol Sorbitol	80 °C por 10 min	Estufa a 35 °C por 24 h	58% UF; 7 dias	(PERON-SCHLOSSER <i>et al.</i> , 2021)

LEGENDA: UR: umidade relativa.

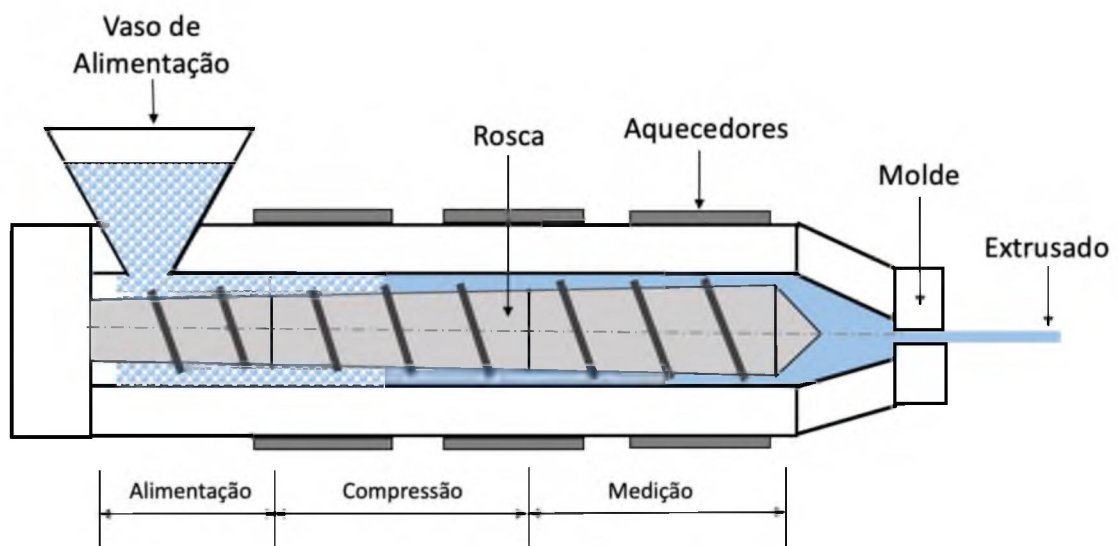
FONTE: A autora (2020).

1.9.2 A técnica de extrusão

A extrusão é comumente definida como a operação de formar e moldar um material fundido ou semelhante a uma massa, forçando-o por uma restrição ou matriz (BOUVIER; CAMPANELLA, 2014). Na extrusão ocorrem modificações físicas e químicas por meio de forças de cisalhamento e alta temperatura de compressão. Industrialmente, a extrusão é amplamente utilizada para a fabricação de filmes plásticos de fonte petroquímica e pode ser promissora para a produção de filmes biodegradáveis (KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022).

Existem vários tipos de extrusoras, porém todas têm a característica comum de forçar o extrudado de uma seção transversal mais ampla através da restrição da matriz (BREITENBACH, 2002). As extrusoras podem ser categorizadas conforme o número de roscas em simples (1 rosca) ou dupla (2 roscas) (BOUVIER; CAMPANELLA, 2014; KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022). Ainda, apresentam em sua estrutura um alimentador, o barril, a rosca, a matriz, o mecanismo de acionamento, o arranjo de ventilação e sistemas e controles de aquecimento e resfriamento (Figura 1.11) (RAUWENDAAL, 2014).

FIGURA 1.11 – EXTRUSORA DE ROSCA SIMPLES



FONTE: Adaptado de Breitenbach (2002)

O funcionamento básico da extrusora de rosca simples foi descrito por Rauwendaal (2014). O material entra na alimentação e flui por gravidade para dentro do barril, a rosca gira em uma velocidade ajustável e como resultado, as forças de

atrito atuam no material. Estas forças são responsáveis pelo transporte do material para a frente, pelo menos enquanto o este estiver no estado sólido (abaixo do seu ponto de fusão). À medida que o material avança, aquece com o calor gerado pelo atrito e aquecedores. Quando a temperatura do material excede o ponto de fusão, um filme fundido se forma na superfície do barril. Quando todo o polímero estiver fundido, este é bombeado para o molde e ao fluir adota a forma do molde.

Segundo Bouvier e Campanella (2014) as características e as funções das três zonas, localizadas ao longo do perfil da rosca, são:

- **Zona de alimentação:** possui passos profundos, a fim de oferecer uma alta capacidade de transporte de matéria-prima sólida e particulada (pós sólidos e particulados) pela rosca;
- **Zona de compressão:** na qual o material é comprimido sob o efeito de compressão da rosca (em um canal de profundidade decrescente). Simultaneamente, o material é aquecido por fricção entre as partículas e ocorre a transferência de calor condutivo para a fusão. Nesta seção, o material muda de um estado particulado sólido para um estado de fusão (fluido viscoso). Esta é a seção mais longa, e é essencial para o correto funcionamento da extrusora, pois deve ser projetada para fundir completamente os materiais poliméricos;
- **Zona de dosagem:** na qual o material é uma massa totalmente fundida. Esta é uma seção de bombeamento, na qual a pressão necessária para transportar e alimentar o material fundido através da abertura da matriz é construída;

A mistura e o cisalhamento podem ser afetados pelos seguintes parâmetros: velocidade da rosca, intensidade e gradiente de temperatura, taxa de alimentação do polímero, tempo, tipo e quantidade de plastificante, presença de outros aditivos, nível de umidade, forma e tamanho da matriz, relação de comprimento/diâmetro da rosca, perfil de temperatura do barril e configuração da matriz em diferentes zonas (KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022). Estes são parâmetros importantes que precisam ser mensurados e otimizados para o controle deste processo (RAUWENDAAL, 2014; BOUVIER; CAMPANELLA, 2014).

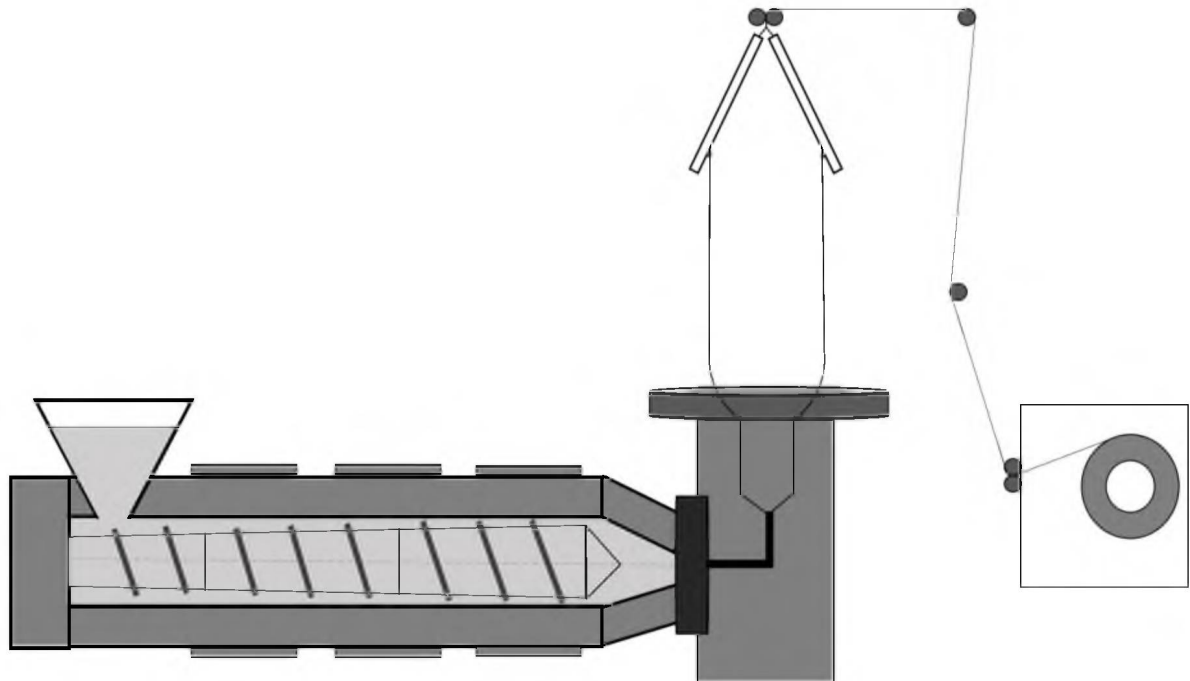
1.9.2.1 Extrusão tubular

A extrusão tubular, também conhecida como extrusão de filme balão, do inglês *blown film*, é um dos métodos de processamento de polímeros mais significativos. A maioria dos produtos fabricados por essa técnica são usados em aplicações como: sacos de mercado, sacos de lixo e embalagens flexíveis (CANTOR, 2019; BOUVIER; CAMPANELLA *et al.*, 2014).

De acordo com Ochoa-Yepes *et al.* (2019) nos últimos anos a técnica de extrusão começou a ser foco das investigações para a produção de filmes biopoliméricos. Devido aos altos níveis de produtividade com baixos custos, alta velocidade e automação da produção, a extrusão é uma alternativa para atender altas demandas (FLORES *et al.*, 2010; OTONI *et al.*, 2017). Recentemente foram publicados diversos estudos sobre desenvolvimento de filmes biodegradáveis por meio da técnica de extrusão tubular (BALAN *et al.*, 2021; CAMPOS *et al.*, 2019; GALLO-GARCÍA *et al.*, 2022; GAO *et al.*, 2022; LOPES *et al.*, 2021; MÜCKE *et al.*, 2021).

A Figura 1.12 exemplifica uma linha de extrusão tubular. A extrusora alimenta o polímero fundido na matriz de filme soprado, que o expulsa através de uma abertura circular como um tubo fino. O ar é injetado através de um orifício no centro da matriz e a pressão faz com que o material fundido se expanda em forma de balão. O balão é puxado para cima da matriz e um anel de resfriamento sopra ar no filme, para reduzir a temperatura do balão enquanto mantém seu diâmetro. Uma vez resfriado o suficiente, o balão é prensado através dos rolos e achatado em um filme de camada dupla (BOUVIER; CAMPANELLA, 2014). A espessura do filme na extrusão tubular é controlada principalmente pelo fluxo de ar na matriz do balão (BALAN *et al.*, 2021) e pela velocidade do enrolador (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010).

FIGURA 1.12 – PROCESSO DE EXTUSÃO TUBULAR



FONTE: A autora (2022).

1.10 PROPRIEDADES DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os subitens apresentados a seguir focam nos fundamentos e na importância das propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água e a gases, assim como das propriedades ópticas e térmicas de filmes biodegradáveis.

1.10.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes são importantes, pois a capacidade da embalagem em proteger o seu conteúdo e manter a integridade durante o manuseio e armazenamento depende diretamente destas (MAJUMDER *et al.*, 2022; BERK, 2018; WIHODO; MORARU, 2013).

A resistência à tração (RT), a elongação na ruptura (ELO) e o módulo de Young (YM) são parâmetros das propriedades de tensão (HORVATH; MIN; KIM, 2017) e podem ser mensuradas utilizando a norma internacional D882-18 (ASTM, 2018) (MAJUMDER *et al.*, 2022; HORVATH; MIN; KIM, 2017). A RT é a força máxima que mede a resistência do filme, enquanto a ELO é uma medida da capacidade de elongação ou flexibilidade do filme antes da ruptura (MIR *et al.*, 2018). Já o YM é o

coeficiente angular da parte linear da curva de tensão versus deformação (HORVATH; MIN; KIM, 2017). Esses valores são importantes para obter informações sobre a performance dos filmes biodegradáveis a serem comparados com os não biodegradáveis comerciais (SIRACUSA *et al.*, 2008).

As propriedades de tração dos corpos de prova podem ser influenciadas pela espessura, preparações de amostras e condições de teste (HORVATH; MIN; KIM, 2017). Estes parâmetros dependem fortemente da composição do filme, relacionam as propriedades mecânicas dos filmes às suas estruturas químicas. A interação de proteínas, hidrocolóides e outros aditivos, incluindo água, plastificantes e compostos bioativos, influenciam diretamente na resistência à tração e na elongação na ruptura de filmes (BOURBON *et al.*, 2011).

1.10.2 Propriedades de barreira

Um polímero necessita apresentar atributos para aplicações em embalagens de alimentos. A propriedade de barreira de um polímero plástico é a medida da capacidade de permitir a transferência de permeantes, como gases e vapor de água. Portanto, são cruciais serem determinadas para conservar a qualidade e prever a vida útil do alimento e da embalagem (MAJUMDER, *et al.* 2022; GALIĆ; KUREK; ŠČETAR, 2017). Testes de permeabilidade de vapor de água (PVA), O₂, CO₂, etileno, aroma, sabor e resistência a óleo de filmes são geralmente realizados para definir as aplicações em alimentos (KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022).

A função de uma embalagem de alimentos é muitas vezes evitar ou diminuir a transferência de umidade entre os alimentos e a atmosfera circundante. Para isso a PVA deve ser mínima (MIR *et al.*, 2018). A permeabilidade é definida como um estado que permite a transmissão de permeantes (água/gás/soluto de baixa massa molecular) através de materiais (KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022).

Geralmente, a migração de vapor de água e gases (O₂, CO₂) através do material de embalagem é a primeira transferência de massa que ocorre durante o armazenamento de produtos alimentícios (PREMJIT, MALIK, MITRA, 2022). Essa transferência pode ocasionar alterações químicas e físicas, deteriorar parte dos alimentos embalados e permitir o crescimento de microrganismos, ou seja, alterar a qualidade e vida útil do produto (SANGRONIZ *et al.*, 2019).

Existem dois processos pelos quais os permeantes atravessam materiais poliméricos: o primeiro é conhecido como efeito de poro, os permeantes fluem através de imperfeições no material (poros microscópicos, cavidades e rachaduras); o segundo efeito é a solubilidade-difusão, os permeantes dissolvem de um lado do polímero, se difundem através do polímero e evaporam do outro lado (GALIĆ; KUREK; ŠČETAR, 2017). Importante ressaltar que no desenvolvimento de embalagens materiais com imperfeições não são utilizados para as análises de caracterização.

Vários tipos de embalagens plásticas com diferentes propriedades de barreira estão disponíveis (GALIĆ; KUREK; ŠČETAR, 2017). Em geral, os plásticos são relativamente permeáveis a pequenas moléculas, como gases, vapor de água, vapores e líquidos orgânicos, e fornecem uma ampla gama de características de transferência de massa, e variam de excelente a baixo valor de barreira, sendo importante no caso de alimentos (SIRACUSA *et al.*, 2008).

O “sucesso” dos filmes biodegradáveis em atender às necessidades de barreira de um produto alimentício é fortemente influenciado por muitos fatores, desde a natureza e composição do filme até as condições ambientais (KHUNTIA; PRASANNA; MITRA, 2022). Por exemplo, polímeros altamente polares, tais como filmes à base de amido e proteína, exibem geralmente elevada permeabilidade ao vapor de água (PVA) mas baixa permeabilidade ao gás (WIHODO; MORARU, 2013).

Na Tabela 1.6 estão apresentadas as propriedades: PVA ($\times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), solubilidade (%), RT(MPa) e ELO (%), de filmes biodegradáveis, obtidas em publicações recentes.

TABELA 1.6 – SOLUBILIDADE (SOL), PROPRIEDADES DE BARREIRA E MECÂNICAS DE FILMES BIODEGRADÁVEIS, DO PEBD E PEBA

Matriz	Técnica	PVA ($\times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	SOL (%)	RT (MPa)	ELO (%)	Referência
Amido de mandioca: proteína de lentilha	<i>Casting</i>	22 – 28	32 – 37	1,2 – 0,8	58 – 93	(OCHOA-YEPES <i>et al.</i> , 2019)
Amido de mandioca: proteína de lentilha	Extrusão/termo- compressão	14 – 15	30 – 32	1,5 – 2,4	38 – 55	(OCHOA-YEPES <i>et al.</i> , 2019)
Amido de mandioca: biomassa e extrato de microalgas	<i>Casting</i>	3,58 – 12,15	18,3 – 97,4	0,5 – 14,1	3,2 – 83,7	(CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018)
Amido de mandioca: resíduo de abobora: óleo essencial de orégano	<i>Casting</i>	10 – 18,35	17,64 – 21,75	0,32 – 1,07	114,04 – 258,84	(CAETANO <i>et al.</i> , 2018)
Pectina: Glúten	<i>Casting</i>	5 – 20	30 – 55	2,5 – 14,5	7 – 82	(SARTORI <i>et al.</i> , 2018)
Quitosana: Gelatina: Metilcelulose	<i>Casting</i>	13,45 – 19,72	-	7,26 – 27,3	30,1 – 86,3	(HALIM; KAMARI; PHILLIP, 2018)
Gelatina de peixe: extrato de casca de manga	<i>Casting</i>	0,19 – 0,24	20,06 – 40,06	7,65 – 15,78	42,09 – 59,30	(ADILAH <i>et al.</i> , 2018)
Amido de milho e proteína isolada de soro de leite	Extrusão	0,25 – 0,46	-	3,07 – 5,73	2,83 – 32,76	(AZEVEDO <i>et al.</i> , 2017)
Amido de mandioca	Extrusão	61 – 120	25 – 32	0,55 – 1,4	45 – 78	(GONZÁLEZ-SELIGRA <i>et al.</i> , 2017)
Amido de mandioca: nanocápsulas de licopeno	<i>Casting</i>	7,78 – 15,85	15,18 – 22,45	2,43 – 3,09	61,27 – 233,13	(ASSIS <i>et al.</i> , 2017)
Amido de milho	<i>Casting</i>	8,06 – 9,45	16 – 16,5	2,9 – 3,9	70 – 122	(LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017)
Amido de mandioca	<i>Casting</i>	4,17 – 11,68	16 - 24	1,6 – 8,8	21 – 124	(LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017)
Farinha de mesocarpo de babaçu	<i>Casting</i>	93	39,02	12,50	2,85	(MANIGLIA <i>et al.</i> , 2017)
PEBD	-	0,0834	-	3,9	99	(LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017)
PEAD	-	0,0843	-	11,2	388,5	(CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018)

LEGENDA: PVA: permeabilidade ao vapor de água (valores convertidos para padronizar unidades); SOL: solubilidade; RT: Resistência à tração; ELO: alongação; PEBD: polietileno de baixa densidade; PEAD: polietileno de alta densidade.

FONTE: A autora (2021).

1.10.3 Propriedades térmicas

A determinação das propriedades térmicas dos bioplásticos permite comparar a adequação da embalagem em relação aos plásticos convencionais. Em geral, os bioplásticos existentes apresentam resistência ao calor inferior aos polímeros convencionais (AHMED, 2018). Na Tabela 1.7 estão apresentadas algumas propriedades térmicas de filmes convencionais e biodegradáveis.

As propriedades térmicas são críticas na área de embalagens plásticas e incluem, além da temperatura de fusão (T_m), transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de decomposição, propriedades como a taxa de expansão de calor e a temperatura de deformação (deflexão/deformação) do calor. Essas propriedades são comumente mensuradas por instrumentos sofisticados chamados de analisadores térmicos: calorimetria exploratória diferencial (DSC), analisador termogravimétrico, analisador termomecânico e analisadores mecânicos dinâmicos (KIM; WANG; MIN, 2017).

O DSC mede a taxa de fluxo de calor na amostra com referência a uma amostra com capacidade calorífica conhecida (JAYAN; MOSES; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2018). A T_g , T_m e T_c são determinadas por DSC.

A T_m é a temperatura na qual um material muda do estado sólido para o estado líquido, à medida que as cadeias do polímero se tornam móveis e, portanto, as propriedades mecânicas são reduzidas a zero. A T_g é definida como a temperatura em que o polímero muda de um material vítreo rígido para um material emborrachado flexível (não derretido), à medida que 30-50 cadeias de carbono começam a se mover (MAJUMDER *et al.*, 2022). A T_c é a temperatura na qual um material passa do estado líquido para o estado sólido, formando uma estrutura cristalina ordenada.

A análise termogravimétrica (TGA) registra a massa da amostra *versus* a temperatura. É uma técnica útil para determinar como a amostra é degradada em diferentes temperaturas. Dessa maneira, além de fornecer dados sobre a decomposição térmica e estabilidade de materiais, a técnica também possibilita obter informações estruturais importantes (JAYAN; MOSES; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2018).

A curva termogravimétrica que é obtida a partir da TGA é uma ferramenta eficaz para monitorar a degradação térmica de polímeros em ambiente inerte e oxidativo. Alterações insignificantes na perda de massa e inclinação nas curvas

indicam a estabilidade térmica do material na faixa de temperatura desejada (SINGH; WANI; LANGOWSKI, 2017).

TABELA 1.7 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE FILMES DE DIFERENTES MATRIZES

Matriz	T _m (°C)	T _g (°C)	Referência
PEAD	137	-125	(ROBERTSON, 2006)
PEBD	98 – 115	-25	(KIM; MIN; KIM, 2014; ROBERTSON, 2006)
Pectina: óleo essencial de cravo	228,86 – 234,88	-	(NISAR <i>et al.</i> , 2018)
Amido de araruta: farinha e extrato de resíduo de uva.	131,9 – 131,3	-	(GUTIÉRREZ <i>et al.</i> , 2018)
Amido nativo de tubérculos (<i>Dioscoreaceae</i>)	128,67 – 169,92	41,25 – 52,06	(HORNUNG <i>et al.</i> , 2018)
Amido de milho	106	31	(LUCHESE <i>et al.</i> , 2018a)
Amido de trigo	122	31	(LUCHESE <i>et al.</i> , 2018a)
Amido de mandioca	124	53	(LUCHESE <i>et al.</i> , 2018a)
PLA:PBAT	146,81 – 146,97	63,92 – 65,74	(MANGARAJ <i>et al.</i> , 2019)
PBAT	115 – 125	-	(JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020)
Amido: PBAT	147,89	≈ -30	(GALLO-GARCÍA <i>et al.</i> , 2022)

LEGENDA: T_m: temperatura de fusão; T_g: temperatura de transição vítrea; PLA: poli(ácido láctico); PBAT: poli(butileno adipato co-tereftalato); PEAD: polietileno de alta densidade; PEBD: polietileno de baixa densidade.

FONTE: A autora (2021).

1.10.4 Propriedades ópticas

A determinação das propriedades ópticas (cor, transparência e brilho) de filmes e revestimentos biodegradáveis são importantes, uma vez que estas apresentam impacto na função de proteção da embalagem, na aparência do produto alimentício e, conseqüentemente, na aceitabilidade do consumidor (ATARÉS; CHIRALT, 2016; BERK, 2018).

De acordo com Kim, Wang e Min (2017) a cor é um dos fatores fundamentais para a interação com os clientes, afeta sua impressão inicial, percepção e reconhecimento, que fazem parte da identidade e da qualidade da marca. Por exemplo, a maioria dos produtos de marcas globais, logotipos ou marcas registradas estão intimamente ligadas a cores específicas. Portanto, medições de cores precisas e consistentes são essenciais para o controle de qualidade do sistema de embalagem, incluindo impressão e rotulagem.

As características de cor e opacidade estão diretamente ligadas ao aspecto visual do filme. Eles devem ser atraentes para os consumidores e não devem influenciar a cor do produto embalado ao longo do tempo de armazenamento. A

transparência e opacidade do polímero é devida à morfologia ou estrutura química e está relacionada a massa molecular do material (ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018). A incorporação de partículas sólidas muito finas, de pigmentos brancos ou coloridos torna os materiais plásticos opacos (BERK, 2018).

A transparência é importante no caso de filmes. Muitas reações deteriorantes (oxidação lipídica, geração de sabor estranho, descoloração, destruição de componentes nutricionalmente importantes como riboflavina, β -caroteno, ácido ascórbico e certos aminoácidos) são catalisadas pela luz. Por outro lado, pacotes transparentes permitem que os consumidores olhem o produto através deles e julgue sua qualidade pela aparência. Esse é o caso em carnes frescas embaladas, aves, frutas e legumes (BERK, 2018).

1.11 EMBALAGENS ATIVAS

Atualmente as embalagens não apresentam somente a função de proteção para comercialização de alimentos. Neste contexto, as embalagens ativas são as tecnologias mais dinâmicas e inovadoras, usadas para aumentar a vida útil e garantir a qualidade e segurança dos alimentos, sem que haja necessidade de adição de aditivos ao alimento (AHMED, 2018; GANIARI; CHOULITOU DI; OREOPOULOU, 2017; OLIVEIRA FILHO *et al.*, 2019).

Segundo o Regulamento da Comissão (EUGCR) n.º 450/2009 da União Europeia (EU, 2009), a embalagem ativa possui componentes que liberam ou absorvem substâncias (conservantes, antioxidantes e aromas) no alimento embalado ou no ambiente da embalagem ao redor dos alimentos.

É crescente a utilização de óleos essenciais (OEs) e extratos vegetais como substitutos para aditivos sintéticos de embalagens ativas e inteligentes. Entretanto, o forte odor da maioria dos OEs é uma desvantagem. Neste sentido, é importante determinar a concentração mínima a ser adicionada, sem que as características sensoriais do alimento sejam modificadas (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018). Para o sucesso da incorporação de substâncias em embalagens é importante considerar os seguintes fatores: legislação (migração de substâncias), economia e preferências dos consumidores (FANG *et al.*, 2017).

De acordo com Luchese *et al.* (2018), na elaboração de filmes biodegradáveis a incorporação de compostos antioxidantes naturais (catequinas, polifenóis, ácido

ascórbico, urucum e OEs, entre outros) podem provocar mudanças nas características estruturais e morfológicas, bem como nas propriedades de barreira dos filmes. A liberação controlada de compostos ativos sob uma taxa adequada durante o armazenamento de alimentos pode prolongar a vida útil do alimento. Portanto, este é um parâmetro importante para avaliar as propriedades da embalagem (LUCHESE *et al.*, 2018b).

Na Tabela 1.8 estão apresentados alguns estudos nos quais foram incorporaram extratos vegetais com atividade antioxidante e antimicrobiana na matriz de filmes biodegradáveis.

TABELA 1.8 – APLICAÇÃO DE EXTRATOS VEGETAIS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

(continua)

Extrato adicionado	Composição do filme	Tipo de extrato	Concentração do Extrato	Principais resultados	Referência
Erva-mate	Amido de mandioca	Aquoso	10 – 20%	Os filmes apresentaram atividade antioxidante e mudança de coloração em diferentes pHs o que indica potencial para utilização como embalagem ativa e inteligente.	(CEBALLOS <i>et al.</i> , 2020)
	Amido de batata e fibras de poli (álcool vinílico) (PVOH)	Aquoso	-	O extrato e o PVOH apresentaram efeito sinérgico que aumentou significativamente o módulo elástico dos filmes. Os filmes apresentaram polifenóis e atividade de eliminação de radical DPPH.	(LÓPEZ-CÓRDOBA; ESTEVEZ-ARECO; GOYANES, 2019)
	Proteína furcellaran / soro de leite	Aquoso	20%	A adição do extrato de erva-mate reduziu a solubilidade em água, a quantidade de água e a taxa de transição de vapor de água dos filmes. E o filme como uma embalagem para queijo prolongou a vida útil do mesmo.	(PLUTA-KUBICA <i>et al.</i> , 2019)
	Amido de mandioca	Aquoso	0,5 – 20%	O extrato de erva-mate apresentou efeito plasticizante nos filmes e contribuiu para acelerar a biodegradação.	(JARAMILLO <i>et al.</i> , 2016)
Alecrim	Furcellaran/gelatina hidrolisada	Aquoso	5, 10 e 20%	O extrato aumentou a espessura, a quantidade de água e a resistência à tração dos filmes. As propriedades de barreira UV foram melhoradas. Os filmes apresentaram atividade antioxidante por DPPH e FRAP.	(JANCIKOVA <i>et al.</i> , 2019)
	Amido nanocompósito	Hidroalcólico pó	2,5, 5 e 10%	Os filmes obtidos por extrusão apresentaram atividade antioxidante sem necessidade de encapsulação.	(ESTEVEZ-ARECO <i>et al.</i> , 2019)
	Amido de mandioca	Aquoso	5, 10, e 20%	Com aumento da concentração do extrato houve um aumento na quantidade de polifenóis e na atividade antioxidante dos filmes e a barreira a UV foi favorecida.	(PIÑEROS-HERNANDEZ <i>et al.</i> , 2017)
	Amido de mandioca	Etanólico	5 e 20%	A incorporação do extrato contribuiu para aumento das propriedades mecânicas (RT e módulo de Young).	(LÓPEZ-CÓRDOBA <i>et al.</i> , 2017)

TABELA 1.9 – APLICAÇÃO DE EXTRATOS VEGETAIS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

(conclusão)

Extrato adicionado	Composição do filme	Tipo de extrato	Concentração do Extrato	Principais resultados	Referência
Chá verde e semente de uva	Alginato	Comercial	0,5 e 0,75%	Os filmes exibiram atividade antioxidante e antiviral significativa contra 32 norovírus murino e vírus da hepatite A. As propriedades de barreira foram melhoradas com a maior concentração de extrato.	(FABRA <i>et al.</i> , 2018)
Curcumina	Gelatina	Pó	0,02%	Os filmes apresentaram atividade antioxidante e sensibilidade ao pH do meio com alterações nas colorações.	(MUSSO; SALGADO; MAURI, 2017)
Casca de manga	Gelatina de peixe	Hidroalcólico	1, 3 e 5%	Os filmes incorporados do extrato apresentaram uma redução da PVA e da solubilidade, por outro lado foram mais rígidos menos flexíveis. Com maior concentração de extrato maior foi a atividade de capturar radicais livres.	(ADILAH <i>et al.</i> , 2018)
Casca de romã	Gelatina de peixe	Pó	1 – 5%	A incorporação do extrato contribuiu para melhora da resistência à tração, entretanto aumentou a PVA dos filmes. O conteúdo de fenólicos totais aumentou com o aumento da concentração do extrato.	(HANANI; YEE; NOR-KHAIZURA, 2019)
Pimenta rosa	Amido de mandioca	Etanólico	0,48, 3,0 e 5,52%	Filmes com alta concentração de extrato exibiram um aumento na elongação. Quanto maior foi a concentração do extrato maior foi a atividade antioxidante. A incorporação do extrato diminuiu a PVA e solubilidade dos filmes.	(LAUREANTI <i>et al.</i> , 2021)

LEGENDA: PVA: permeabilidade ao vapor de água; UV: ultravioleta; RT: resistência à tração; PVOH: poli(álcool vinílico); DPPH: método 2,2-difenil-1-picrilhidrazil; FRAP: método poder antioxidante de redução de ferro.

FONTE: A autora (2021).

1.12 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os polímeros provenientes de base biológica são uma fonte promissora para desenvolvimento de filmes biodegradáveis. O amido é um dos polímeros mais amplamente estudado para esta aplicação. Entretanto, a sua utilização para fabricação de embalagens biodegradáveis compete com a produção de alimentos. Neste sentido, cada vez mais os pesquisadores têm dedicado atenção aos subprodutos agroindustriais, uma vez que estes, devido à rica composição em carboidratos (principalmente amido) e proteínas, apresentam potencial para produção de bioplásticos.

Neste contexto, a FC, subproduto do moinho de trigo, por ser uma matriz complexa em que amido, proteínas, lipídios e fibras se encontram naturalmente presentes, foi selecionada neste estudo para desenvolvimento de filmes biodegradáveis. Não obstante, estudos que visam a otimização de formulações, são necessários e importantes para avaliar a influência de plastificantes e quantidade de polímero sob as propriedades dos filmes.

Além da valorização de subprodutos, as exigências de mercado demandam cada vez mais embalagens “ecologicamente corretas”, ativas e inteligentes. Neste sentido, a incorporação de extratos vegetais e óleos essenciais em filmes biodegradáveis têm sido alvo interesse nos estudos dos últimos anos, com intuito de conferir propriedades antioxidantes e antimicrobianas aos materiais.

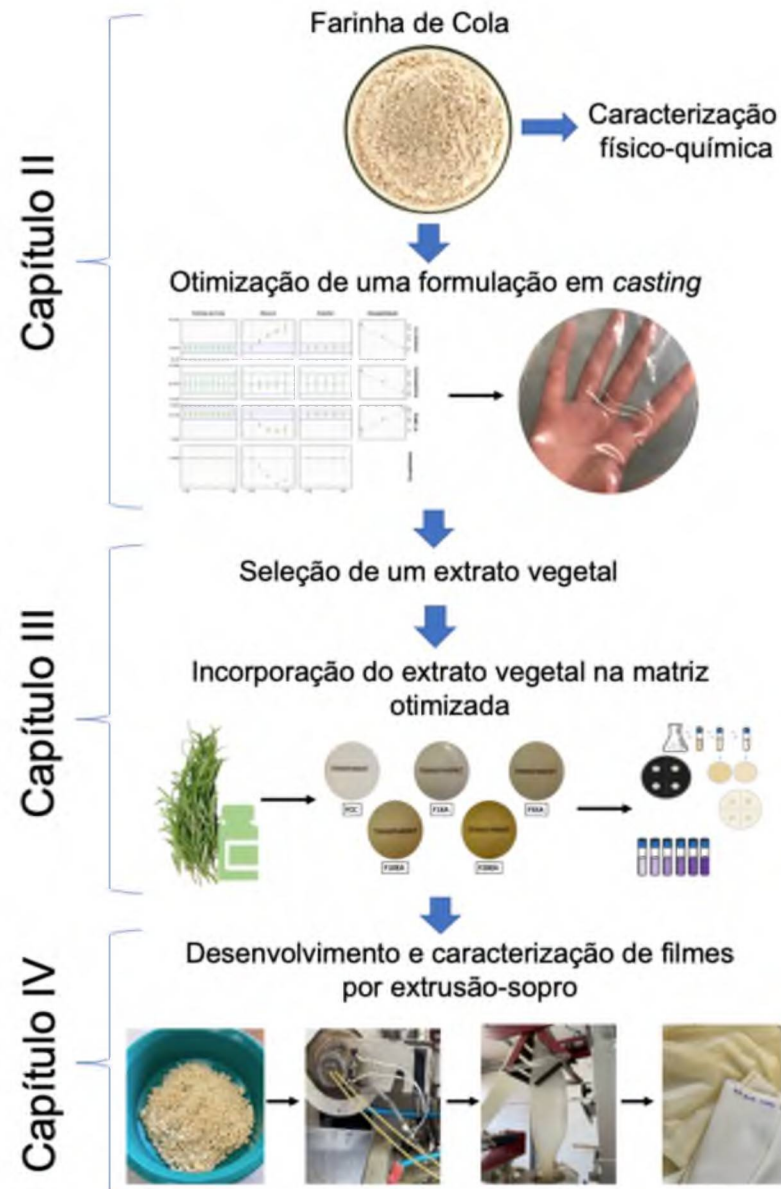
A extrusão é o processo mais utilizado industrialmente para produção de embalagens com plásticos convencionais e é o mais adequado para viabilização de filmes biodegradáveis em larga escala. Porém, as propriedades da FC pura, por exemplo, não são favoráveis para a operação de extrusão. Assim, o método de *casting* é importante e muito utilizado nos estudos em laboratório. Este método permite avaliar o comportamento do polímero na presença de solvente e plastificante, verificar a capacidade em formar uma solução filmogênica. Todavia, conforme já mencionado, o *casting* fica limitado a escala laboratorial, e então é de amplo valor realizar estudos na técnica de extrusão.

A produção de blendas de polímeros de base biológica com PBAT possibilita o processamento por extrusão. Estas blendas são amplamente investigadas, a fim de reduzir custos da produção, viabilizar e agilizar o processo de substituição dos

plásticos convencionais por biodegradáveis. Neste sentido, este estudo também objetivou produzir uma blenda de FC com PBAT por meio da técnica de extrusão.

A Figura 1.13 apresenta um fluxograma contendo as etapas do desenvolvimento da presente tese.

FIGURA 1.13 – FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO DA TESE



FONTE: A autora (2022).

CAPÍTULO II

PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE FARINHA DE COLA PLASTIFICADOS COM GLICEROL E SORBITOL

2 PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE FARINHA DE COLA PLASTIFICADOS COM GLICEROL E SORBITOL⁶

RESUMO

Este estudo teve como objetivo, avaliar a viabilidade da produção de embalagens sustentáveis e biodegradáveis produzidas a partir de um subproduto pouco explorado da moagem de trigo, a farinha de cola (FC). A técnica de *casting* foi utilizada para elaboração dos filmes. Os efeitos da incorporação de glicerol, sorbitol e FC na umidade, solubilidade, propriedades mecânicas e ópticas dos filmes foram investigados por meio da abordagem de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Os resultados foram analisados estatisticamente pela metodologia da superfície de resposta e pela função de desejabilidade. Devido a rica composição na reserva amilácea (64,81%; 26% de amilose), concentração considerável de proteínas (11,23%) e fibras (8,28%), a FC mostrou-se adequada para uso como matriz em filmes biodegradáveis. Todas as propriedades foram influenciadas principalmente pelo tipo de plastificante e concentração de FC. O filme plastificado apenas com glicerol (ensaio 13) foi mais flexível, apresentou maior umidade (28,39%) e foi mais adesivo em relação a formulação com sorbitol (ensaio 11). A elongação (ELO) dos filmes variou de 25,84 a 56,71%, e a resistência à tração (RT) de 0,10 a 2,8 MPa. As condições de processo otimizadas foram de 8% para concentração de FC (Cf), 0% para concentração de glicerol (Cg) e 4% para concentração de sorbitol (Cs). Nessas condições, os filmes apresentaram baixa umidade (12,1%), solubilidade moderada (35,5%) e RT (1,64 MPa) e alta ELO (72,06%). Este estudo mostrou que a FC é uma fonte promissora para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis.

2.1 INTRODUÇÃO

Em 2018, a produção mundial de plástico atingiu aproximadamente 360 milhões de toneladas (PLASTICS EUROPE, 2019). As indústrias de alimentos e bebidas destacaram-se em 2017, foram responsáveis por 26,4% do consumo de plásticos no Brasil. Ainda, em 2018, a produção de resinas plásticas no Brasil foi de aproximadamente 7,1 milhões de toneladas e apenas 22,1% foi reciclada (ABIPLAST, 2019).

Embora o plástico obtido por meio de rotas petroquímicas seja tradicionalmente o mais utilizado, devido ao seu custo-benefício, bem como boas propriedades (barreira, mecânica, térmica, etc.), a preocupação ambiental com o

⁶ Este Capítulo foi publicado na revista Journal of Food Science "Optimization of wheat flour by product films: A technological and sustainable approach for bio-based packaging material"

descarte de materiais não biodegradáveis tem aumentado (OTONI *et al.*, 2018; SIRACUSA *et al.*, 2008). Atualmente, existem plásticos biodegradáveis como o PBAT (co-poliéster de ácido adípico, 1,4-butanodiol e ácido tereftalato), PBS (esterificação direta de ácido succínico com 1,4-butanodiol), PLA (ácido láctico de fontes renováveis), poli(hidroxialcanoatos) (PHA) e poli(hidroxibutirato) (PHB) (produzidos por microrganismos) que são alternativas aos plásticos convencionais. Além disso, nos últimos anos, polímeros biodegradáveis capturados a partir de recursos renováveis, como agroindustrial, a citar resíduos de laranja (BÁTORI *et al.*, 2019), casca de batata e bagaço de limão doce (BORAH; DAS; BADWAIK, 2017), bagaço de beterraba (ŠIMKOVIC *et al.*, 2017), e bagaço de mandioca (CARVALHO *et al.*, 2019), ou recursos marinhos como extrato de gelatina de peixes (LE *et al.*, 2015) e extrato de quitina de cascas de camarão (LOPEZ *et al.*, 2014), têm sido utilizados como alternativas aos polímeros derivados do petróleo.

Outra alternativa à produção de filmes biodegradáveis é o uso de farinhas, que são misturas complexas em que amido, proteína, lipídios e fibras estão naturalmente presentes (PELISSARI *et al.*, 2013; TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2011). As excelentes características desses filmes são devidas as interações moleculares naturais e intrínsecas que ocorrem entre seus componentes.

De acordo com o *United States Department of Agriculture* (USDA) o processamento do trigo é um dos mais proeminentes entre os diversos segmentos agroindustriais. A produção mundial de trigo prevista para 2022/2023 é de aproximadamente 788,94 milhões de toneladas (USDA, 2023), com rendimento aproximado de 75% para a produção de farinha. Os 25% restantes são considerados resíduos e subprodutos agroindustriais. Farelo de trigo, germe, farinhas de baixo grau e resíduos de limpeza de moinhos (CLÉMENT *et al.*, 2018; FRANTZ *et al.*, 2019), são exemplos de subprodutos que são geralmente usados para ração animal e/ou adesivo na indústria de manufatura, mesmo com sua composição rica em proteínas e carboidratos com alto potencial de uso em processos biotecnológicos (FRANTZ *et al.*, 2019; PALUDO *et al.*, 2018), e desenvolvimento de embalagens biodegradáveis (DRAKOS; PELAVA; EVAGELIOU, 2018; FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES, 2009; LEBLANC *et al.*, 2008).

A farinha de cola (FC) é a denominação para farinha de trigo fora dos padrões de qualidade exigidos no regulamento técnico de identidade e qualidade da Instrução Normativa Nº 8 de 2 de junho de 2005 (BRASIL, 2005); geralmente destinada para a

indústria de fabricação de cola (FRANTZ *et al.*, 2019). Devido a alta concentração de amido (64,81%) presente na FC, essa matriz é uma alternativa com potencial para a produção de filmes biodegradáveis. Além disso, de acordo com informações fornecidas por um moinho no Paraná (Brasil), no mesmo, são geradas aproximadamente 50 toneladas por ano desse subproduto, com preço entre R\$ 0,50/kg e R\$ 0,60/kg equivalente a aproximadamente 16-20% do preço da farinha de trigo. Embora os filmes à base de farinha ainda precisem de tecnologias e aditivos que melhorem propriedades de barreiras, mecânicas e térmicas quando comparados a produtos baseados em polímeros biodegradáveis, como PLA e PBAT, o preço de um produto obtido a partir de FC terá o menor e mais acessível valor.

Para produzir filmes eficientes e viabilizar aplicações industriais, as propriedades (mecânicas, térmicas, de barreira, físicas e químicas) dos filmes devem ser otimizadas (BALLESTEROS-MÁRTINEZ; PÉREZ-CERVERA; ANDRADE-PIZARRO, 2020). Filmes à base de polissacarídeos são geralmente frágeis e racham durante o manuseio e armazenamento. Portanto, compostos de baixa massa molecular são tipicamente adicionados como plastificantes para reduzir a fragilidade e aumentar a flexibilidade (ANTONIOU *et al.*, 2014). Dentre os plastificantes mais utilizados, glicerol e sorbitol podem ser citados, devido à sua compatibilidade com a maioria dos polímeros e facilidade de obtenção (LUSIANA *et al.*, 2019).

As moléculas de glicerol ($C_3H_8O_3$, massa molecular: $92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) são pequenas e facilmente ganham acesso entre as cadeias de polissacarídeos por meio de ligações de hidrogênio, de modo a reduzir as interações intermoleculares dos polissacarídeos, e aumentar o espaçamento intermolecular e a flexibilidade dos filmes de amido. Consequentemente, a taxa de transferência de vapor de água aumenta à medida que a umidade e a concentração de plastificantes dos filmes de amido aumentam (JIMÉNEZ *et al.*, 2012). Por outro lado, as chances de que as moléculas de sorbitol ($C_6H_{14}O_6$, massa molecular: $182,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) interajam com as cadeias de amido polimérico são maiores, devido à semelhança de sua estrutura molecular com unidades de glicose. Portanto, filmes contendo sorbitol têm maiores forças intermoleculares, e menor capacidade de interagir com a água (DIAS *et al.*, 2010).

Os efeitos dos plastificantes nas propriedades dos filmes dependem do tamanho da molécula, da massa molecular e da compatibilidade com a matriz polimérica. Portanto, é necessário avaliar diferentes plastificantes para cada polímero

estudado, especialmente neste caso, no qual há uma farinha composta por uma mistura complexa de várias biomoléculas.

Embora existam estudos que usaram farinha de trigo para fazer filmes biodegradáveis (DRAKOS; PELAVA; EVAGELIOU, 2018; LEBLANC *et al.*, 2008), o uso de FC para produção de filmes não foi reportado na literatura. Nesse sentido, este estudo teve como objetivo avaliar a influência da concentração de FC (Cf), glicerol (Cg) e sorbitol (Cs), nos aspectos visuais e táteis, propriedades mecânicas, umidade, solubilidade, cor e opacidade dos filmes por meio de metodologia de superfície de resposta, e uma análise multi-resposta, para otimizar a formulação dos filmes a base de FC para estudos subsequentes na técnica de extrusão.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Matéria-prima

A FC (tamanho de partícula 250 μm) foi gentilmente fornecida por um moinho localizado na cidade de Curitiba, PR, Brasil. Glicerol (Alphatec, Brasil) e sorbitol 70% (Dinâmica, Brasil) foram utilizados como plastificantes.

2.2.2 Análise da composição química da FC

A FC foi submetida a análises de composição centesimal. As metodologias utilizadas foram – a) Método Micro-Kjeldahl (AOAC, 1998) para determinar proteínas, utilizou-se 5,7 como fator de conversão de proteína-nitrogênio. b) Percentuais de umidade: Método 925,10 (AOAC, 1998); c) Lipídios: Método 945.16 (AOAC, 2000); d) Cinzas: Método 942.05 (AOAC, 1995); e) Fibras alimentares: Método 991.43 (AOAC, 1995). O percentual de amido foi obtido pela diferença da quantidade dos outros componentes. A concentração de amilose foi determinada pelo método colorimétrico simplificado de iodo, de acordo com a metodologia proposta por Martínez, Cuevas e Medina (1989). Todos os experimentos foram realizados em triplicada.

2.2.3 Planejamento experimental

Três variáveis independentes (concentração de FC (Cf), de glicerol (Cg) e sorbitol (Cs)) foram selecionadas com base em testes preliminares. Um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2³ (total de 17 ensaios, sendo 3 repetições no ponto central e 6 pontos axiais) foi elaborado para obter um modelo de segunda ordem para variáveis dependentes (umidade, solubilidade, cor, opacidade e propriedades mecânicas) em função das variáveis estudadas (variáveis independentes). Os níveis codificados e decodificados das variáveis estudadas no DCCR são apresentados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – NÍVEIS CODIFICADOS E REAIS DAS VARIÁVEIS DO DCCR 2³

Variáveis independentes		Unidades	Níveis				
			-1,68	-1	0	1	1,68
x ₁	Concentração de farinha de cola (Cf)	%	5,0	5,6	6,5	7,4	8,0
x ₂	Concentração de glicerol (Cg)	%	0,0	0,8	2,0	3,2	4,0
x ₃	Concentração de sorbitol (Cs)	%	0,0	0,8	2,0	3,2	4,0

FONTE: A autora (2020).

Os dados experimentais obtidos para os 17 ensaios experimentais foram ajustados ao seguinte modelo polinomial de segunda ordem (Equação 2.1):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon_{123} \quad (2.1)$$

2.2.4 Elaboração dos filmes

Os filmes foram preparados pela técnica de *casting*. Uma solução filmogênica aquosa de Cf (5, 5,6, 6,5, 7,4 ou 8% m·m⁻¹), Cg (0, 0,8, 2, 3,2 ou 4% m·m⁻¹) e Cs (0, 0,8, 2, 3,2 ou 4% m·m⁻¹), conforme DCCR 2³ (Tabela 3.1), foi agitada magneticamente por 1 min, em temperatura ambiente, e posteriormente aquecida até 80 °C (temperatura de processamento), enquanto manteve-se uma agitação suave, para evitar a formação de bolhas de ar. A solução filmogênica foi mantida a 80 °C por 10 min. Em seguida, resfriada a 40 °C e 40 ± 2 g, vertida e espalhada em placas de acrílico (150 x 10 mm). Na sequência, os filmes foram secos a 35 °C em estufa por 24

h. Antes da caracterização, os filmes foram removidos das placas e armazenados a 25 °C por 7 dias em dessecador contendo solução saturada (58% de umidade relativa) de nitrato de magnésio $[(\text{MgNO}_3)_2]$.

2.2.5 Caracterização

Os filmes foram avaliados visualmente e caracterizados quanto as propriedades físicas, ópticas e mecânicas. Para a caracterização física, foram realizadas as medidas de espessura, análises de umidade e solubilidade em água. Os ensaios mecânicos realizados foram de tração e alongação. As análises ópticas incluíram ensaios de cor e opacidade.

2.2.5.1 Espessura, aspectos visuais e táteis

A espessura dos filmes foi determinada com uso de micrômetro digital (resolução de 0,001 mm) (Mitutoyo, Japão). A medida da espessura foi obtida pela média aritmética de no mínimo 10 repetições em 5 diferentes posições do filme. Essa medida foi utilizada para o cálculo das demais análises.

A avaliação subjetiva dos parâmetros visuais e táteis dos filmes foi realizada. A maneabilidade refere-se à capacidade de manuseio do filme sem quebrá-lo; a continuidade indica a ausência ou presença de rachaduras no filme; a homogeneidade está relacionada à uniformidade do filme; a adesividade indica se o filme é pegajoso ou não, e a transparência refere-se a quão claro é o filme.

2.2.5.2 Umidade e solubilidade em água

A solubilidade em água dos filmes foi determinada segundo a metodologia proposta por Gontard *et al.* (1994). Três discos (2 cm de diâmetro) de cada amostra de filme foram cortados e pesados (M_i), submetidos a secagem em estufa a 105 °C por 24 h e novamente pesados (M_{is}), para obtenção da umidade e da massa seca inicial do filme antes da solubilização. Na sequência, as amostras foram imergidas em Erlenmeyers com 50 mL de água destilada, e mantidos sob agitação (150 rpm) por 24 h, a 25 °C em *shaker* (TECNAL, Modelo TE-424, Brasil). Após esse período, a solução foi filtrada com papel filtro para se recuperar o filme não dissolvido e depois seca em

estufa a 105 °C por 24 h. A umidade (U) e a solubilidade (S) foram calculadas por meio das Equações 2.2 e 2.3, respectivamente:

$$U(\%) = \frac{(M_i - M_{is}) \cdot 100}{M_i} \quad (2.2)$$

$$S(\%) = \frac{(M_{is} - M_{fs}) \cdot 100}{M_{is}} \quad (2.3)$$

Em que,

M_i : a massa inicial do filme (g);

M_{is} : a massa seca do filme antes da solubilização (g);

M_{fs} : a massa seca do resíduo de filme não dissolvido em água (g);

2.2.5.3 Opacidade

A opacidade foi realizada por método espectrofotométrico, segundo Gontard, Guilbert e Cuq (1992). Os filmes foram cortados em retângulos (1 x 4 cm) e o espectro (360 a 800 nm) de cada corpo de prova foi determinado em espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu, UV-1800, Japão), uma célula de quartzo vazia foi utilizada como referência. A razão entre a absorbância (600 nm) e a espessura do filme (mm) foi considerada como a opacidade do material (NOURADDINI; ESMAILI; MOHTARAMI, 2018).

2.2.5.4 Cor

A análise de cor dos filmes foi realizada com colorímetro MiniScan XE Plus (HunterLab, Reston, VA, EUA), previamente calibrado, operando no sistema CIELab (L^* , a^* , b^*). As amostras foram colocadas sobre uma superfície branca (cerâmica de calibração) e as medições foram realizadas em pontos aleatórios do filme. Foram coletados os valores de luminosidade [$L^* = 0$ (preto) a 100 (branco)], os valores de a^* que demonstram a variação de cor do vermelho ao verde ($+a$ = vermelho, $-a$ = verde) e os valores de b^* referentes a variação de cor do azul ao amarelo ($+b$ = amarelo, $-b$

= azul). A diferença de cor foi quantificada por meio da Equação 2.4, a cerâmica de calibração foi utilizada como padrão.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2.4)$$

Em que,

$$\Delta L^* = L^*_{\text{padrão}} - L^*_{\text{amostra}};$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{padrão}} - a^*_{\text{amostra}};$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{padrão}} - b^*_{\text{amostra}};$$

2.2.5.5 Propriedades mecânicas

A elongação na ruptura (ELO, %) e resistência à tração (RT, MPa) dos filmes foram determinadas em texturômetro Brookfield CT3 (Brookfield Engenharia, EUA), com a *probe* TA-DGA (Conjunto aperto duplo, Brookfield) segundo o método padrão D882-18 (ASTM, 2018). Para os ensaios, utilizou-se corpos de prova retangulares de 80 mm de altura x 20 mm de largura. A separação inicial das garras e a velocidade da *probe* foram de 50 mm e 0,5 mm·s⁻¹, respectivamente. Para cada tipo de filme foram realizadas 5 repetições. A ELO e a RT foram calculadas conforme as Equações 2.5 e 2.6, respectivamente.

$$ELO(\%) = \frac{d_{\text{final}}}{d_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (2.5)$$

Em que,

ELO (%): elongação dos filmes (%);

d_{inicial}: distância inicial de separação (50 mm);

d_{final}: distância que foi percorrida até o momento de ruptura da amostra (mm).

$$RT = \frac{(F_{\text{máxima}})}{A_t} \quad (2.6)$$

Em que,

RT: resistência à tração (MPa);

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

A_t: área da seção transversal do filme (m²).

2.2.5.6 Morfologia

A morfologia da superfície dos filmes foi analisada por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (JEOL, modelo JSM 6360-LV, Japão). Anteriormente a análise, os filmes permaneceram em dessecador contendo sílica por um período de 7 dias. As amostras foram fixadas em suportes com fita de cobre e metalizadas por uma fina camada de ouro (Balzers Union, modelo FL 9496). A análise das imagens foi realizada em voltagem de 10 kV, com aumento de 200x e 1700x.

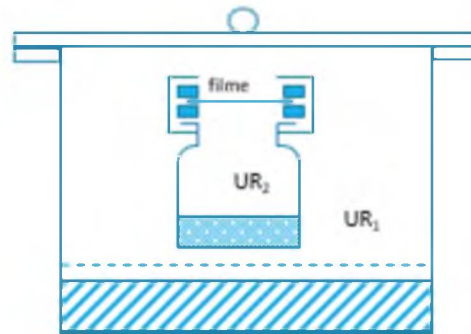
2.2.5.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os filmes foram submetidos a análise de FT-IR com o intuito de verificar interações químicas entre os componentes da matriz do filme. A análise foi conduzida em com um espectrômetro Alpha FT-IR (Bruker, 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.

2.2.5.8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA dos filmes foi determinada por meio do método gravimétrico segundo a ASTM E96/E96M-16 (ASTM, 2016), com algumas modificações. Células de permeação (área 0,0028 m²) foram preenchidas com sílica (0% UR) e seladas com discos de filmes, na sequência pesadas (massa no tempo 0) e colocadas em dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) (22 °C, 67% UR), conforme Figura 2.1. A massa das células foi monitorado a cada 24 h por 7 dias. Essa análise foi realizada apenas para a formulação otimizada.

FIGURA 2.1 – ESQUEMA PARA DETERMINAÇÃO DO PVA



FONTE: A autora (2020).

A permeabilidade do filme foi inferida pela regressão linear entre o ganho de massa (g) e o tempo (s), já o coeficiente angular da reta determinou a massa de água por tempo ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$). Para o cálculo do PVA ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), foi plotado um gráfico (massa do sistema *versus* tempo) e utilizou-se a Equação 2.7.

$$PVA = \frac{G}{t} \cdot \frac{\varepsilon}{A \cdot P_s (UR_1 - UR_2)} \quad (2.7)$$

Em que,

G/t : inclinação da reta no gráfico ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$);

ε : espessura média (m) da amostra;

A : área (m^2) disponível para permeação;

P_s : pressão (Pa) de saturação do vapor de água na temperatura de teste;

UR_1 e UR_2 : são as umidades relativas (expressas em fração) no interior do dessecador (67% UR) e da cápsula (0% UR), respectivamente.

2.2.5.9 Otimização das condições do processo e validação experimental

A otimização das condições do processo para a produção de filmes de FC foi realizada por meio de um método de múltiplas respostas denominado desejabilidade (DERRINGER; SUICH, 1980). Esse método envolve a transformação de cada resposta Y_i em uma desejabilidade individual (d_i), que representa o quão próximo o valor da resposta ajustada está das configurações de fatores ideais. Então, as funções

desejáveis individuais de respostas significativas foram combinadas pela Equação 2.8 para obter a conveniência global (D):

$$D = \sqrt[k]{d_1 d_2 \dots d_k} \quad (2.8)$$

Em que, k é o número de respostas consideradas. Assim, sendo $0 \leq D \leq 1$, um alto valor de D mostra que todos os d_k estão na direção do valor alvo, que é considerado como a solução ideal do sistema. Este método foi realizado com o *software* Statistica 7.0® (Statsoft, EUA).

O cálculo da desejabilidade foi realizado a partir dos modelos significativos. Realizou-se as considerações do nível de desejabilidade para cada uma das variáveis, atribuindo o mesmo peso para todas. Por fim, preparou-se os filmes de FC nas condições indicadas pela desejabilidade, a fim de validar as condições otimizadas do processo obtidas pela análise de respostas múltiplas. Os experimentos de validação sucederam-se em triplicata e os filmes resultantes foram caracterizados em relação às suas propriedades mecânicas, umidade, solubilidade, cor, opacidade e PVA.

2.2.5.10 Análise estatística

Todos os ensaios do planejamento experimental foram realizados aleatoriamente e os resultados tratados com o programa *software* Statistica 7.0® (Statsoft, EUA). O mesmo *software* foi utilizado para gerar as superfícies de resposta obtidas a partir da realização do DCCR. A adequação dos modelos foi avaliada por meio da análise de variância (ANOVA). As análises foram realizadas em triplicata.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Composição química da FC

A partir das análises químicas a FC apresentou $64,81\% \pm 0,33$ amido (26% amilose), $11,23\% \pm 0,15$ proteína, $8,28\% \pm 0,25$ fibra alimentar total, $1,63\% \pm 0,43$ lipídios, $0,60\% \pm 0,01$ cinzas e $13,59\% \pm 0,37$ umidade.

A concentração de amilose é importante para a formação do gel e posterior geração dos filmes. A conformação das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos polímeros adjacentes é facilitada pela estrutura linear da amilose, que permite as moléculas se orientem em paralelo, e resulta em filmes com maior cristalinidade (MANIGLIA *et al.*, 2017; TAKO *et al.*, 2014). A porcentagem de amilose na fração de amido da FC (26%) é comparável a outras fontes convencionais de amido, como milho (23-28%), mandioca (18-24%) e batata (17-27%) (WATERSCHOOT *et al.*, 2015), normalmente utilizados na elaboração de embalagens biodegradáveis.

Além disso, a FC possui importante conteúdo proteico, o qual é reconhecido na literatura por conferir propriedades mecânicas e de barreira aos materiais (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018). Por outro lado, filmes feitos com polissacarídeos (amido), em geral, possuem excelentes propriedades mecânicas, mas possuem maior permeabilidade ao vapor de água (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018; GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2016). A composição química da FC apresentou uma quantidade considerável de polímeros (amido e proteínas), o que atesta seu potencial como matriz para o desenvolvimento de filmes e revestimentos biodegradáveis.

2.3.2 Delineamento experimental

Os resultados do DCCR 2³ estão apresentados na Tabela 2.2. Os dados referentes às variáveis dependentes (umidade, solubilidade, cor, opacidade e propriedades mecânicas) foram ajustados a uma equação de segunda ordem (Eq. (2.1)) em função das variáveis independentes. A análise estatística desses dados foi realizada em nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), e os coeficientes de regressão obtidos dos modelos de segunda ordem estão listados na Tabela 2.3.

Os modelos obtidos para umidade (Y_1) e RT (Y_8), apresentaram valores de R^2 satisfatórios, 0,93 e 0,87, respectivamente. Conforme Granato, Calado e Jarvis (2014), um modelo pode ser utilizado para prever uma resposta com base nos valores de fatores específicos (variáveis independentes) quando as equações de regressão geradas são estatisticamente significativas (o valor $p < \alpha$ estipulado) e podem explicar mais de 70% da variabilidade nos dados ($R^2 > 0,70$). A ANOVA para esses modelos indicou que eles eram estatisticamente significantes ($p < 0,05$, valor de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$). No entanto, os modelos para solubilidade (Y_2), parâmetros de cor [L^* (Y_3), a^*

(Y_4), b^* (Y_5) e ΔE^* (Y_6)], opacidade (Y_7) e ELO (Y_9), embora o R^2 apresentou-se entre 0,54 e 0,79, a ANOVA indicou que não foram estatisticamente significantes ($p > 0,05$, valor $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$).Nos itens a seguir estão apresentadas as discussões para cada variável resposta.

TABELA 2.2 – MATRIZ DO DCCR 2³ COM OS VALORES CODIFICADOS E OS RESULTADOS DA ESPESSURA, UMIDADE, SOLUBILIDADE, PARÂMETROS DE COR, OPACIDADE, RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (RT) E ELONGAÇÃO (ELO) DOS FILMES ELABORADOS COM FARINHA DE COLA (FC)

Ensaio	Variáveis independentes			Variáveis dependentes									
				Respostas									
	x ₁ ^a	x ₂ ^b	x ₃ ^c	Espessura (mm)	Umidade (%) Y ₁	Solubilidade (%) Y ₂	L* Y ₃	a* Y ₄	b* Y ₅	ΔE* Y ₆	Opacidade (AU ₆₀₀ /mm) Y ₇	RT (MPa) Y ₈	ELO (%) Y ₉
1	-1	-1	-1	0,149 ± 0,006	25,10 ± 2,93	15,99 ± 1,17	90,71 ± 0,13	-1,45 ± 0,03	4,52 ± 0,26	4,75 ± 0,29	2,06 ± 0,21	1,04 ± 0,10	56,71 ± 7,32
2	1	-1	-1	0,170 ± 0,002	19,04 ± 0,74	18,98 ± 0,20	89,02 ± 0,21	-1,42 ± 0,02	7,60 ± 0,42	8,25 ± 0,46	3,18 ± 0,34	1,48 ± 0,20	54,54 ± 7,81
3	-1	1	-1	0,235 ± 0,010	45,40 ± 1,11	26,78 ± 3,30	90,33 ± 0,55	-1,42 ± 0,01	5,13 ± 1,04	5,47 ± 1,17	1,29 ± 0,10	0,12 ± 0,01	36,70 ± 3,56
4	1	1	-1	0,239 ± 0,009	39,73 ± 1,53	21,27 ± 0,88	89,74 ± 0,23	-1,44 ± 0,02	6,11 ± 0,49	6,61 ± 0,53	1,63 ± 0,07	0,23 ± 0,02	40,53 ± 2,67
5	-1	-1	1	0,206 ± 0,007	23,14 ± 1,62	33,30 ± 3,84	90,51 ± 0,26	-1,50 ± 0,03	4,88 ± 0,65	5,16 ± 0,68	2,62 ± 0,10	0,58 ± 0,05	56,37 ± 8,30
6	1	-1	1	0,184 ± 0,009	17,98 ± 3,01	34,55 ± 3,13	88,75 ± 0,35	-1,32 ± 0,06	7,53 ± 0,59	8,34 ± 0,68	3,72 ± 0,22	0,33 ± 0,04	33,43 ± 3,93
7	-1	1	1	0,206 ± 0,007	42,30 ± 3,69	37,37 ± 3,13	88,26 ± 0,08	-1,33 ± 0,02	8,59 ± 0,07	9,49 ± 0,10	1,41 ± 0,10	0,14 ± 0,04	25,98 ± 3,03
8	1	1	1	0,217 ± 0,002	38,28 ± 1,20	32,12 ± 0,61	89,76 ± 0,20	-1,45 ± 0,03	6,46 ± 0,22	6,89 ± 0,28	1,74 ± 0,16	0,13 ± 0,03	26,20 ± 3,39
9	-1,68	0	0	0,184 ± 0,003	39,89 ± 4,25	25,57 ± 1,37	90,92 ± 0,33	-1,43 ± 0,03	4,78 ± 0,37	4,87 ± 0,34	1,81 ± 0,12	0,27 ± 0,03	33,31 ± 1,86
10	1,68	0	0	0,247 ± 0,005	25,05 ± 1,82	29,75 ± 0,21	89,18 ± 0,36	-1,40 ± 0,01	7,29 ± 0,71	7,90 ± 0,79	1,68 ± 0,10	0,41 ± 0,08	50,29 ± 6,71
11	0	-1,68	0	0,126 ± 0,009	7,0 ± 0,35	26,16 ± 3,41	89,87 ± 0,14	-1,39 ± 0,06	6,05 ± 0,23	6,48 ± 0,26	1,99 ± 0,10	2,82 ± 0,30	27,90 ± 2,67
12	0	1,68	0	0,189 ± 0,020	47,37 ± 0,61	23,54 ± 2,45	90,26 ± 0,56	-1,41 ± 0,06	5,33 ± 0,89	5,67 ± 1,04	1,50 ± 0,16	0,10 ± 0,01	25,84 ± 4,00
13	0	0	-1,68	0,176 ± 0,008	28,39 ± 2,24	18,37 ± 0,64	89,65 ± 0,42	-1,44 ± 0,06	5,96 ± 0,67	6,53 ± 0,79	2,97 ± 0,02	0,31 ± 0,08	27,28 ± 3,37
14	0	0	1,68	0,208 ± 0,009	37,29 ± 0,42	23,98 ± 1,37	90,07 ± 0,13	-1,50 ± 0,05	5,82 ± 0,39	6,19 ± 0,39	1,81 ± 0,07	0,23 ± 0,03	38,71 ± 2,78
15	0	0	0	0,176 ± 0,008	34,49 ± 2,12	24,53 ± 2,90	89,43 ± 0,28	-1,40 ± 0,02	6,44 ± 0,47	7,06 ± 0,55	3,69 ± 0,31	0,38 ± 0,09	26,44 ± 7,59
16	0	0	0	0,195 ± 0,006	37,27 ± 1,13	20,53 ± 1,03	90,14 ± 0,23	-1,46 ± 0,03	5,65 ± 0,47	6,00 ± 0,51	2,22 ± 0,44	0,32 ± 0,04	33,72 ± 3,55
17	0	0	0	0,234 ± 0,008	25,72 ± 3,15	26,43 ± 1,70	90,70 ± 0,26	-1,40 ± 0,02	6,35 ± 0,35	6,64 ± 0,28	3,57 ± 0,13	0,31 ± 0,05	28,09 ± 5,07

LEGENDA: ^a concentração de farinha de cola (Cf) (%); ^b concentração de glicerol (Cg) (%); ^c concentração de sorbitol (Cs) (%); RT: resistência à tração; ELO: alongação.

FONTE: A autora (2021).

TABELA 2.3 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA VARIÁVEIS RESPOSTA

Coeficientes de Regressão	Umidade (%) Y ₁	Solubilidade (%) Y ₂	L* Y ₃	a* Y ₄	b* Y ₅	ΔE* Y ₆	Opacidade (AU.nm) Y ₇	RT ^a (MPa) Y ₈	ELO ^b (%) Y ₉
<i>b₀</i>	32,460*	23,662*	90,113*	-1,421*	5,434*	5,845*	3,138*	0,350	28,941*
<i>Lineares</i>									
<i>b₁</i>	-3,360*	-0,204	-0,400*	0,009	0,645*	0,756*	0,196	0,039	0,547
<i>b₂</i>	10,768*	0,528	-0,018	0,001	0,040	0,044	-0,464	-0,541*	-5,504
<i>b₃</i>	0,541	5,388*	-0,133	0,002	0,283	0,310	-0,045	-0,134	-2,000
<i>Quadráticos</i>									
<i>b₁₁</i>	0,104	1,224	-0,092	0,005	0,302	0,305	-0,430	-0,045	5,980
<i>b₂₂</i>	-1,627	0,924	-0,087	0,010	0,179	0,196	-0,430	0,352*	0,690
<i>b₃₃</i>	0,235	0,325	-0,160	-0,015	0,250	0,297	-0,201	-0,070	2,860
<i>Interações</i>									
<i>b₁₂</i>	0,191	-1,486	0,545*	-0,044*	-0,860*	-1,017*	-0,194	-0,011	3,645
<i>b₁₃</i>	0,318	-0,574	0,253	0,006	-0,443	-0,508	-0,004	-0,101	-3,048
<i>b₂₃</i>	-0,191	-1,041	-0,198	0,004	0,440	0,475	-0,109	0,191	-0,450
<i>R²</i>	0,93	0,79	0,69	0,60	0,75	0,74	0,64	0,87	0,54
<i>R² ajustado</i>	0,84	0,53	0,28	0,08	0,44	0,40	0,17	0,70	0,00
<i>F_{calculado}^c</i>	10,11	2,98	1,69	1,15	2,39	2,17	1,37	5,15	0,91
<i>F_{tabelado}^d</i>	3,68	3,68	3,68	3,68	3,68	3,68	3,68	3,68	3,68
<i>p-valor</i>	0,0030*	0,0822	0,2496	0,4356	0,1316	0,1591	0,3474	0,0210*	0,5629

LEGENDA: ^a resistência à tração; ^b alongação; ^c Razão entre o quadrado médio da regressão e o quadrado médio dos resíduos; ^d F tabelado para teste de Fisher usando o nível de significância e graus de liberdade; * p-valor < 0.05.

FONTE: A autora (2021).

2.3.3 Espessura, aspectos visuais e táteis

A espessura dos filmes variou de 0,126 a 0,240 mm (Tabela 2.2), essas variações podem estar relacionadas a quantidade de massa de solução filmogênica que foi adicionada as placas, quantidade de sólidos na solução, com o processo de secagem e composição dos filmes.

Na Tabela 2.4 estão dispostas as imagens dos filmes do DCCR 2³ e a avaliação subjetiva dos aspectos visuais e táteis dos filmes. Após a secagem, a maioria dos filmes mostraram capacidade de manuseio, exceto os ensaios 2, 6 e 11, os quais se apresentaram mais rígidos, possivelmente devido ao Cg inferior nessas formulações. Quanto à adesividade, os ensaios 3 e 7 foram os que exibiram maior adesão, o que dificultou o manuseio dos filmes, provavelmente devido ao baixo Cf e aos altos Cg e Cs, nestes ensaios. Os pontos centrais (ensaios 15, 16 e 17) e o ensaio 1 apresentaram melhor continuidade (não racharam e foram fáceis de remover da placa). Ainda, os pontos centrais apresentaram algumas partes opacas que caracterizaram a heterogeneidade.

TABELA 2.4 – MATRIZ DO DCCR 2³ COM OS VALORES CODIFICADOS E REAIS - APARÊNCIA FÍSICA E COMENTÁRIOS SOBRE OS ASPECTOS VISUAIS E TÁTEIS DOS FILMES

(continua)

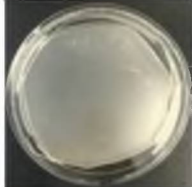
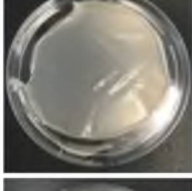
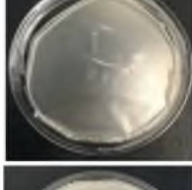
Ensaio	Cf (%) X ₁	Cg (%) X ₂	Cs (%) X ₃	Aparência física	Comentários
1	-1(5,6)	-1(0,8)	-1(0,8)		Excelente maneabilidade Não pegajoso Excelente continuidade
2	1(7,4)	-1(0,8)	-1(0,8)		Pouca maneabilidade Não pegajoso Boa continuidade
3	-1(5,6)	1(3,2)	-1(0,8)		Boa maneabilidade Pegajoso Pouca continuidade
4	1(7,4)	1(3,2)	-1(0,8)		Excelente maneabilidade Não pegajoso Excelente continuidade
5	-1(5,6)	-1(0,8)	1(3,2)		Excelente maneabilidade Não pegajoso Excelente continuidade
6	1(7,4)	-1(0,8)	1(3,2)		Boa maneabilidade Não pegajoso Excelente continuidade
7	-1(5,6)	1(3,2)	1(3,2)		Boa maneabilidade Pegajoso Pouca continuidade
8	1(7,4)	1(3,2)	1(3,2)		Boa maneabilidade Pegajoso Pouca continuidade

TABELA 2.4 – MATRIZ DO DCCR 2³ COM OS VALORES CODIFICADOS E REAIS - APARÊNCIA FÍSICA E COMENTÁRIOS SOBRE OS ASPECTOS VISUAIS E TÁTEIS DOS FILMES

(conclusão)

Ensaio	Cf (%) X ₁	Cg (%) X ₂	Cs (%) X ₃	Aparência física	Comentários
9	-1,68(5,0)	0(2,0)	0(2,0)		Boa maneabilidade Pegajoso Boa continuidade
10	1,68(8,0)	0(2,0)	0(2,0)		Boa maneabilidade Pouco pegajoso Pouca continuidade
11	0(6,5)	-1,68(0,0)	0(2,0)		Pouca maneabilidade Não pegajoso Boa continuidade
12	0(6,5)	1,68(4,0)	0(2,0)		Boa maneabilidade Pegajoso Boa continuidade
13	0(6,5)	0(2,0)	-1,68(0,0)		Excelente maneabilidade Não pegajoso Boa continuidade
14	0(6,5)	0(2,0)	1,68(4,0)		Boa maneabilidade Pouco pegajoso Excelente continuidade
15, 16 e 17	0(6,5)	0(2,0)	0(2,0)		Excelente maneabilidade Não pegajoso Excelente continuidade

FONTE: A autora (2021).

Em geral, ao considerar apenas os testes visuais, foi possível inferir que altas concentrações de glicerol fizeram com que os filmes perdessem as características da processabilidade, o que resultou em filmes com maior adesividade e menor capacidade de manuseio. Isso implica que esses filmes seriam menos adequados para processos de maior escalonamento, quando comparados aos plastificados com

sorbitol. O sorbitol, por sua vez, teve melhor desempenho no processo de *casting*, o que resultou em filmes com boa transparência, baixa adesividade e boa flexibilidade.

2.3.4 Umidade e solubilidade dos filmes do DCCR

As respostas de umidade e solubilidade dos filmes de FC, estão apresentados na Tabela 2.2. A análise estatística foi realizada para determinar os efeitos da Cf, Cg e Cs sobre estas respostas (Tabela 2.3).

Conforme observa-se na Tabela 2.2, a umidade dos filmes variou de 7,8% (ensaio 11) a 47,37% (ensaio 12). Nota-se na Tabela 2.3 que os parâmetros lineares de Cf e Cg foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$). A variável Cg apresentou efeito positivo, ou seja, ao passar do nível inferior (0%) para o nível superior (4%), ocorreu um incremento na umidade dos filmes. Por outro lado, a variável Cf teve efeito negativo, devido ao aumento na concentração de sólidos, portanto, ao passar do nível inferior (4%) para o nível superior (8%), ocorreu uma redução, em média de 6,7% na umidade dos filmes. De fato, filmes com maior concentração de plastificantes apresentaram valores de umidade mais elevados em comparação com aqueles de menor concentração. Outros estudos (DIAS *et al.*, 2010; DRAKOS; PELAVA; EVAGELIOU, 2018; PELISSARI *et al.*, 2013; SANCHES *et al.*, 2021) com filmes a base de farinhas observaram o mesmo, o que foi atribuído à hidrofiliidade do glicerol.

Por outro lado, a solubilidade não foi afetada por Cg (Tabela 2.3), como também observado por Drakos, Pelava e Evageliou (2018). A solubilidade em água dos filmes variou de 15,99% (ensaio 1) a 37,37% (ensaio 7). Observa-se na Tabela 2.3 que a Cs apresentou um efeito positivo e significativo ($p < 0,05$) sobre a solubilidade dos filmes, portanto ao passar do nível inferior (0%) para o nível superior (4%) da variável Cs ocorreu um aumento na solubilidade, em média de 10,83%. Dias *et al.* (2018), observaram o mesmo comportamento, filmes de farinha de arroz elaborados com 0,30 g de sorbitol/ g de farinha apresentaram maior solubilidade do que filmes com 0,20 g de sorbitol/ g de farinha. Além disso, Jafarzadeh *et al.* (2018) e Ballesteros-Mártinez, Pérez-Cervera e Andrade-Pizarro (2020) observaram que a solubilidade dos filmes aumentou proporcionalmente a concentração do plastificante.

Ao comparar o ensaio 11 (6,5% Cf; 0% Cg; 2% Cs) com o ensaio 13 (6,5% Cf; 2% Cg; 0% Cs), observou-se que a umidade foi maior no ensaio 13 do que no 11, e o inverso ocorreu para solubilidade. Segundo Tapia-Blácido, Sobral e Menegalli

(2011), os dois polióis (glicerol e sorbitol) interagem com os polímeros presentes na farinha de diferentes formas. Embora o glicerol aumente a afinidade dos filmes de FC com moléculas de água, filmes plastificados com glicerol não se dissolvem facilmente na presença de água. Filmes plastificados com sorbitol, por sua vez, são mais solúveis. Portanto, enquanto o sorbitol atua como um plastificante com contribuição mínima de moléculas de água, o glicerol age como um agente de retenção de água. O mesmo foi observado neste estudo.

Filmes insolúveis são ideais para alimentos com alta atividade hídrica. No entanto, porções de alimentos pré-cozidos (por exemplo, arroz), que serão dissolvidos em água ou aquecidos, podem exigir filmes com alta solubilidade.

Na Tabela 2.5 estão apresentados os modelos obtidos a partir dos coeficientes de regressão dos parâmetros estudados. Os fatores não significativos ($p > 0,05$) foram incorporados aos resíduos para o cálculo da ANOVA (Tabela 2.6).

TABELA 2.5 – MODELOS PARA PREDIÇÃO DAS RESPOSTAS DE UMIDADE E SOLUBILIDADE DOS FILMES DE FC PLASTIFICADOS COM GLICEROL E SORBITOL

Reposta	Modelo	R ²	R ² ajustado
Umidade	$= 32,76 - 3,36x_1 + 0,03x_1^2 + 10,77x_2 - 1,70x_2^2$	0,93	0,90
Solubilidade	$= 25,80 + 5,39x_3 + 0,17x_3^2$	0,70	0,65

LEGENDA: x_1 : concentração de farinha de cola (Cf) (%); x_2 : concentração de glicerol (Cg) (%); x_3 : concentração de sorbitol (Cs) (%); R² = variação explicada; R² ajustado = variação explicada ajustada.

FONTE: A autora (2021).

TABELA 2.6 – ANOVA DOS MODELOS QUADRÁTICOS DO DCCR 2³ PARA PREDIÇÃO DA UMIDADE E SOLUBILIDADE DOS FILMES

Variável Resposta	Fonte de variação	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	F _{calc}	F _{tab}	p-valor	R ²	R ² ajustado
Umidade	Regressão	1783,83	4	445,96	37,45	3,26	0,0000*	0,93	0,90
	Resíduos	142,90	12	11,91					
	Total	1927	16						
Solubilidade	Regressão	396,55	2	198,27	16,09	3,74	0,0002*	0,70	0,65
	Resíduos	172,48	14	12,32					
	Total	569	16						

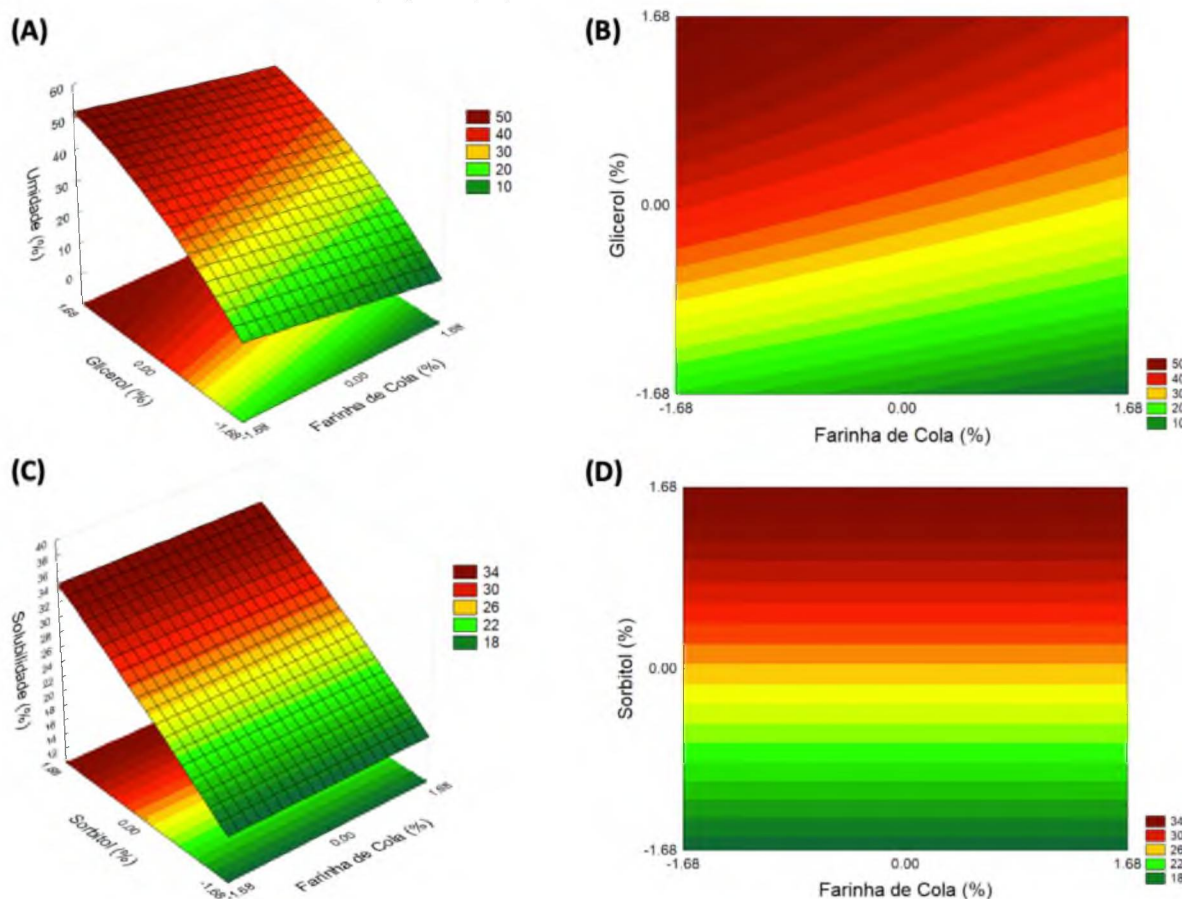
LEGENDA: ^a = soma de quadrados; ^b = graus de liberdade; ^c = quadrados médios; *($p > 0,05$); R² = variação explicada; R² ajustado = variação explicada ajustada.

FONTE: A autora (2021).

Ambos os modelos apresentaram um bom coeficiente de correlação ($R^2 > 0,70$). Com base no teste F, verificou-se que tanto para umidade quanto para solubilidade o F calculado (F_{calc}) foi maior que o F tabelado (F_{tab}), portanto pode-se concluir que os modelos são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança e ajustam-se bem aos dados experimentais, o que torna possível gerar as superfícies de respostas (Figura 2.2).

Dessa forma, pode-se observar por meio da análise das superfícies de resposta [Figura 2.2 (a) e (b)] e curvas de contorno [Figura 2.2 (c) e (d)], que há uma região ótima de máximo e mínimo de umidade e solubilidade.

FIGURA 2.2 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA E CURVAS DE CONTORNO PARA UMIDADE [(A) E (B)] E SOLUBILIDADE [(C) E (D)] DOS FILMES EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FC (%) E GLICEROL (%), FC (%) E SORBITOL, RESPECTIVAMENTE



FONTE: A autora (2021).

De acordo com Rodrigues e lemma (2014), a indicação de uma faixa maximizada das variáveis é mais interessante do que apenas um valor pontual, visto que se pode admitir uma variação nas concentrações das variáveis estudadas ao redor dos valores ótimos, mantendo-se ainda, o processo na condição otimizada. No entanto, os autores sugerem a realização de ensaios, ao menos em triplicata, nas condições definidas após a análise de superfície de resposta para validação experimental da resposta prevista pelo modelo proposto. Entretanto, neste estudo utilizou-se a função desejabilidade para definir a formulação a ser avaliada, levando em consideração as outras características do filme.

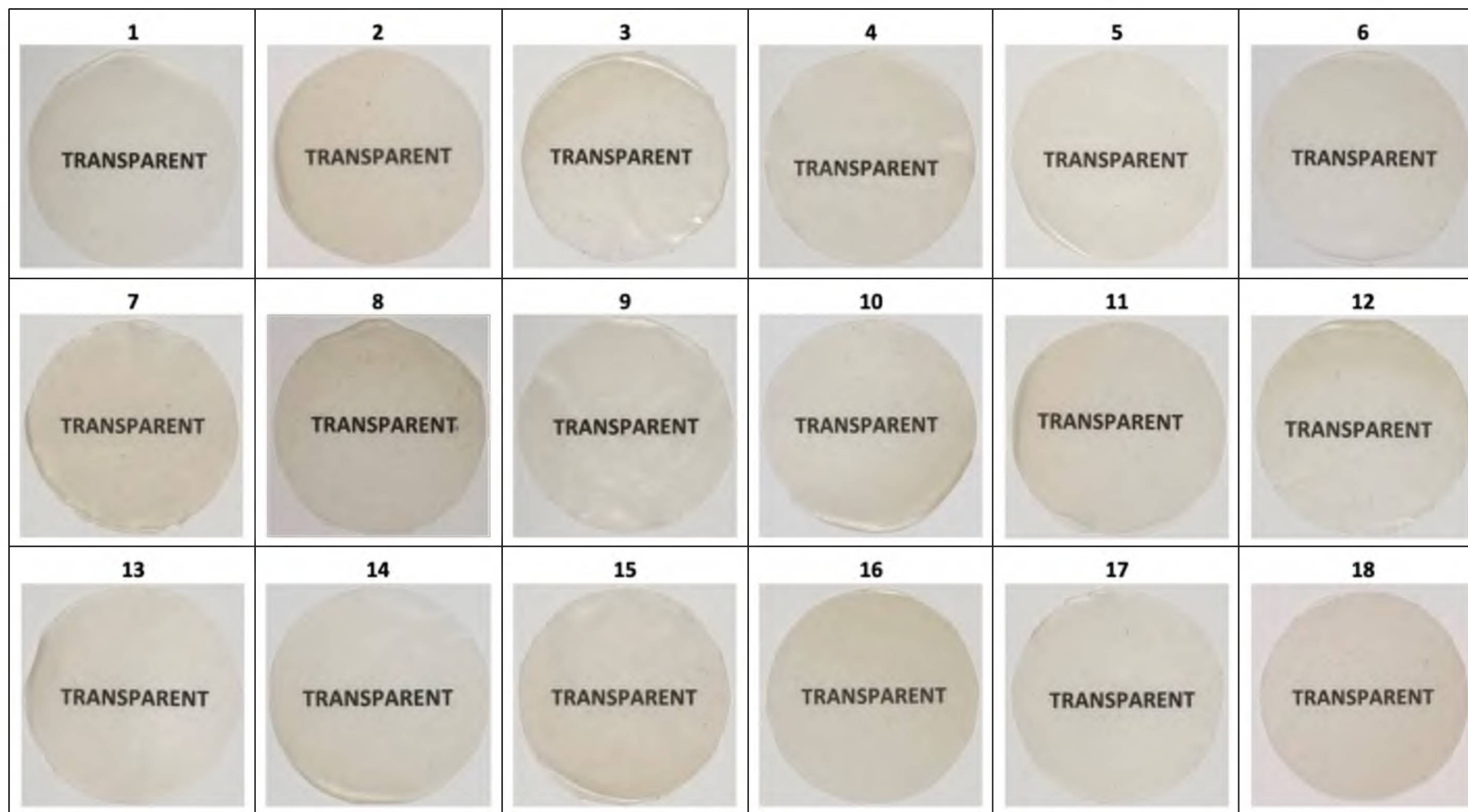
2.3.5 Cor e opacidade

A determinação das propriedades ópticas dos filmes é de extrema importância, estas têm grande impacto na função protetora da embalagem, na visibilidade do alimento, e consequentemente, na aceitabilidade pelo consumidor (ATARÉS; CHIRALT, 2016). Os resultados da análise de cor e opacidade dos filmes do DCCR 2³ estão apresentados na Tabela 2.2.

Todos os filmes apresentaram L^* próximo de 90, o que indica uma boa luminosidade. O parâmetro a^* para todos os filmes (média: -1,42) mostrou um sinal negativo, ou seja, uma tendência para a cor verde. O parâmetro b^* (média: 6,04) por sua vez, teve um sinal positivo, tendência para a cor amarela. Na Tabela 3.9 estão dispostos os coeficientes de regressão das variáveis estudadas. Observa-se que para L^* , b^* e ΔE^* o parâmetro linear de Cf e a interação de FC e glicerol foram significativos ($p < 0,05$). Por outro lado, para a^* apenas a interação de FC e glicerol foi significativa ($p < 0,05$). Portanto, filmes com alta concentração de farinha e/ou glicerol apresentaram maior diferença de cor em relação ao padrão. O ensaio 1 apresentou filmes com uma cor mais clara (menor ΔE^*), o que pode ser justificado pelos baixos Cf, Cg e Cs. Drakos, Pelava e Evageliou (2018) observaram em seu estudo que a cor dos filmes foi afetada pela origem da farinha.

Embora a opacidade não tenha sido significativamente influenciada pelas variáveis independentes (Cf, Cg e Cs), nenhuma das formulações foi considerada totalmente transparente (Figura 2.3). Como apontam outros estudos da literatura (DAUDT *et al.*, 2016; MANIGLIA *et al.*, 2017; NOURADDINI; ESMAILI; MOHTARAMI, 2018), filmes produzidos com farinhas têm a característica de baixa transparência, em comparação com filmes feitos de amido, devido à presença de diferentes partículas com características diferentes (tamanho, forma e reflexão de luz). Esse aspecto pode ser considerado positivo, uma vez que filmes mais opacos permitem passagem limitada de luz, uma barreira desejável para alimentos suscetíveis a reações catalisados pela luz (THORAT *et al.*, 2013). Além disso, a predominância da alta luminosidade nos filmes também é um aspecto visual desejável para aplicações comerciais.

FIGURA 2.3 – FOTOS DAS FORMULAÇÕES DO DCCR 2³ SOBRE UMA SUPERFÍCIE COM FUNDO BRANCO ESCRITO “TRANSPARENT” PARA DEMONSTRAR A TRANSPARÊNCIA DOS FILMES



FONTE: A autora (2020).

2.3.6 Propriedades mecânicas

As respostas obtidas para RT e ELO, estão apresentadas na Tabela 2.2. Pode-se observar que a ELO dos filmes variou de 25,84% (ensaio 12) a 56,71% (ensaio 1). Por outro lado, a RT variou de 0,10 MPa (ensaio 3) a 2,82 MPa (ensaio 11).

Com a análise dos resultados do DCCR 2³ foi possível obter os efeitos e os coeficientes de regressão das variáveis independente sobre as respostas de RT e ELO (Tabela 2.3). Observa-se na Tabela 2.3 que a ELO dos filmes não foi significativamente ($p > 0,05$) influenciada por Cf, Cg e Cs. Por outro lado, para a RT, os parâmetros lineares e quadráticos de Cg foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$). O Cg apresentou correlação negativa com a RT. Portanto, com o aumento da Cg, a RT reduziu. A literatura relata que o efeito de Cg influencia negativamente na RT (ANDRADE-MAHECHA; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2012; DRAKOS; PELAVA; EVAGELIOU, 2018; PELISSARI *et al.*, 2013; TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2011). Filmes produzidos à base de farinha de trigo tiveram suas propriedades mecânicas diminuídas com aumento de Cg (DRAKOS; PELAVA; EVAGELIOU, 2018).

Essa correlação negativa de glicerol com a RT está possivelmente relacionada à estrutura do glicerol. O glicerol interage com as cadeias dos polímeros, o que leva a uma redução das forças intermoleculares e ao aumento da mobilidade molecular (ANDRADE-MAHECHA; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2012; DRAKOS; PELAVA; EVAGELIOU, 2018; PELISSARI *et al.*, 2013).

Neste estudo, o filme plastificado com glicerol (ensaio 13) apresentou RT (0,31 MPa) menor do que o filme plastificado com sorbitol (ensaio 11) (2,82 MPa). Isso porque a molécula de glicerol ($92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) possui aproximadamente metade da massa molecular do sorbitol ($182 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Além disso, o glicerol tem apenas três hidroxilas (-OH) para interagir com as hidroxilas dos polímeros, o que ocasiona uma estrutura mais frágil devido à descontinuidade da cadeia. Por outro lado, o sorbitol possui seis hidroxilas (-OH), o que permite ligações de hidrogênio com cadeias de água e amilose que são orientadas linearmente na solução. Dessa forma, filmes mais resistentes são esperados quando o sorbitol é usado. Outros estudos observaram o mesmo comportamento para filmes de farinha de arroz (DIAS *et al.*, 2010) e de farinha de amaranto (TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2011). Portanto, neste estudo,

para obter filmes com maior RT, pode-se indicar o uso de baixas concentrações de glicerol na razão (sorbitol: glicerol), ou usar apenas sorbitol como plastificante.

Assim, considerou-se os parâmetros significativos ($p < 0,05$) e obteve-se o modelo quadrático para a resposta de RT em função das variáveis estudadas (Tabela 2.7). Os parâmetros não significativos ($p > 0,05$) foram incorporados aos resíduos para o cálculo da ANOVA (Tabela 2.8).

TABELA 2.7 – MODELO QUADRÁTICO PARA PREDIZER A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (RT) DOS FILMES

Reposta	Modelo	R ²	R ² ajustado
RT	$Y_1 = 0,24 - 0,54x_2 + 0,38x_2^2$	0,78	0,74

LEGENDA: x_2 : concentração de glicerol (Cg) (%); R² = variação explicada; R² ajustado = variação explicada ajustada.

FONTE: A autora (2021).

Como o $F_{\text{calculado}}$ para a regressão foi maior que o F_{tabelado} , e o percentual de variação explicada pelo modelo foi adequado ($R^2 \approx 78\%$), pode-se concluir que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais, sendo possível construir as superfícies de resposta e as curvas de contorno (Figura 2.4).

TABELA 2.8 – ANOVA DO MODELOS QUADRÁTICO DO DCCR 2³ PARA PREDIZER RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (RT) DOS FILMES

Variável resposta	Fonte de Variação	SQ ^a	GL ^b	QM ^c	F _{calc}	F _{tab}	p-valor	R ²	R ² ajustado
Resistência à tração (RT)	Regressão	5,85	2	2,92	24,20	3,74	0,0000*	0,78	0,74
	Resíduos	1,69	14	0,12					
	Total	7,54	16						

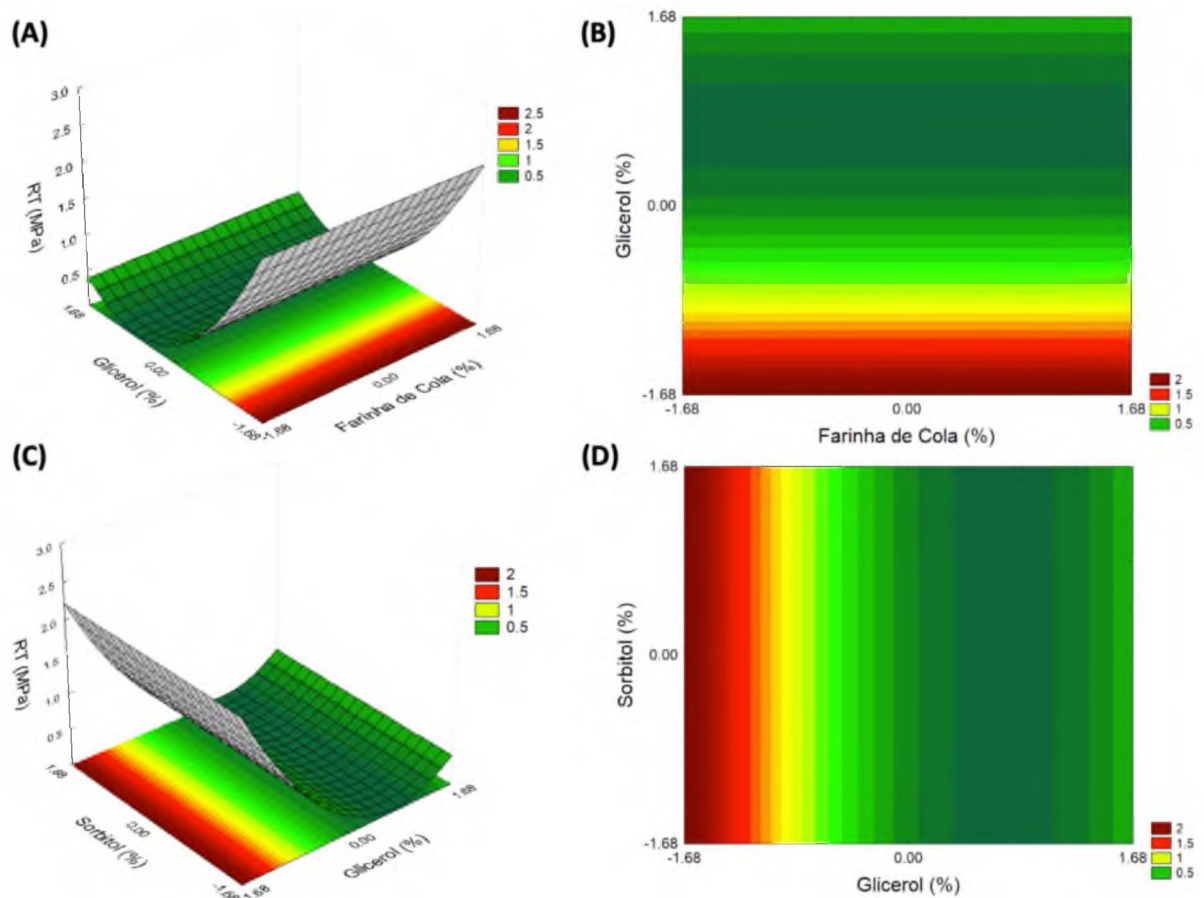
LEGENDA: ^a = soma de quadrados; ^b = graus de liberdade; ^c = quadrados médios; *($p > 0,05$); R² = variação explicada; R² ajustado = variação explicada ajustada.

FONTE: A autora (2021).

Por meio das superfícies de resposta e curvas de contorno apresentadas na Figura 2.4 é possível observar que com o aumento da concentração de glicerol a RT dos filmes é reduzida, conforme observado anteriormente na análise dos efeitos. A região de máxima RT é alcançada com níveis inferiores de glicerol.

As superfícies de respostas e as curvas de contorno indicam que formulações com a concentração de sorbitol fixa em 2%, e variações de 4 a 8%, e 0 a 2% na concentração de FC e glicerol, respectivamente, resultam em filmes com maior resistência à tração.

FIGURA 2.4 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (A) E (C) E CURVAS DE CONTORNO (B) E (D) PARA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS FILMES EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FC (%), GLICEROL(%) E SORBITOL (%)

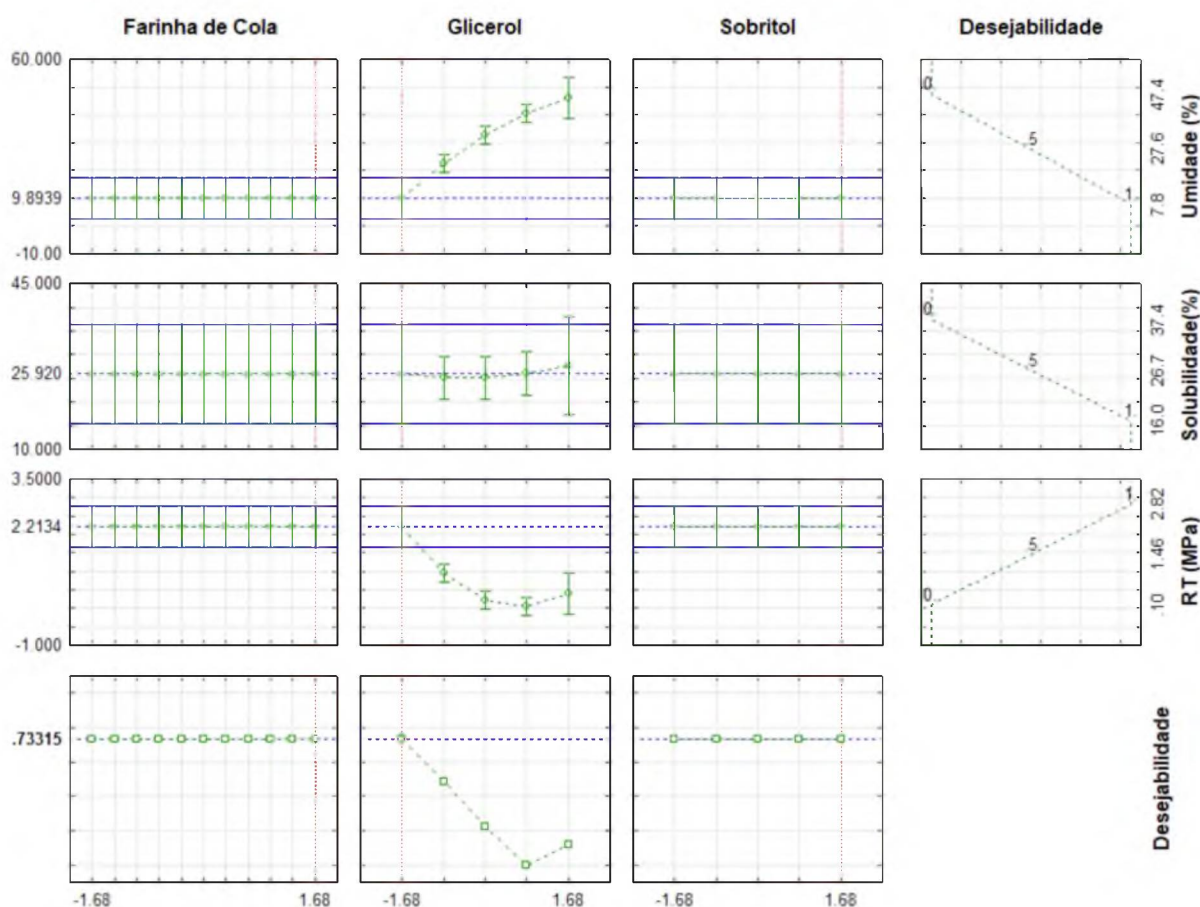


FONTE: A autora (2021).

2.3.7 Desejabilidade e validação experimental da otimização

Os modelos calculados para umidade, solubilidade e RT dos filmes de FC (Tabelas 2.5 e 2.7) forneceram a função de desejabilidade (D). Um filme com baixa umidade e solubilidade, e alta RT foi considerado desejável. A função d_i individual foi obtida com a consideração dos valores mínimos e máximos de cada variável de resposta derivados dos resultados experimentais obtidos no DCCR 2^3 (Tabelas 2.2). Na Figura 2.5 estão apresentadas as funções de desejabilidade. As condições ideais de processo que levaram à máxima conveniência geral da função D (0,73) foram Cf: 8%, Cg: 0%, Cs: 4%.

FIGURA 2.5 – FUNÇÕES DE DESEJABILIDADE



FONTE: A autora (2021).

As condições foram validadas experimentalmente e os resultados estão apresentados na Tabela 2.9. Nestas condições, filmes a base de FC foram obtidos com as seguintes propriedades: solubilidade = 35,5%, umidade = 12,10%, RT = 1,64 MPa e ELO= 72,06%. A partir dos valores dos desvios relativos (% DR) obtidos para cada variável de resposta, pode-se concluir que a metodologia utilizada para a otimização das condições do processo foi satisfatória.

TABELA 2.9 – VALORES PREDITOS E EXPERIMENTAIS DAS RESPOSTA DE UMIDADE, SOLUBILIDADE E RT NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS

Propriedades	Predito	Experimental	DR(%) ^a
Umidade (%)	13,93	12,10 ± 2,6	-15,12
Solubilidade (%)	34,38	35,50 ± 2,3	3,15
RT (MPa)	0,51	1,64 ± 0,20	68,9

LEGENDA: RT: resistência à tração; ^a Desvio Relativo (DR): [(valor experimental – valor predito) / valor experimental] × 100.

FONTE: A autora (2021).

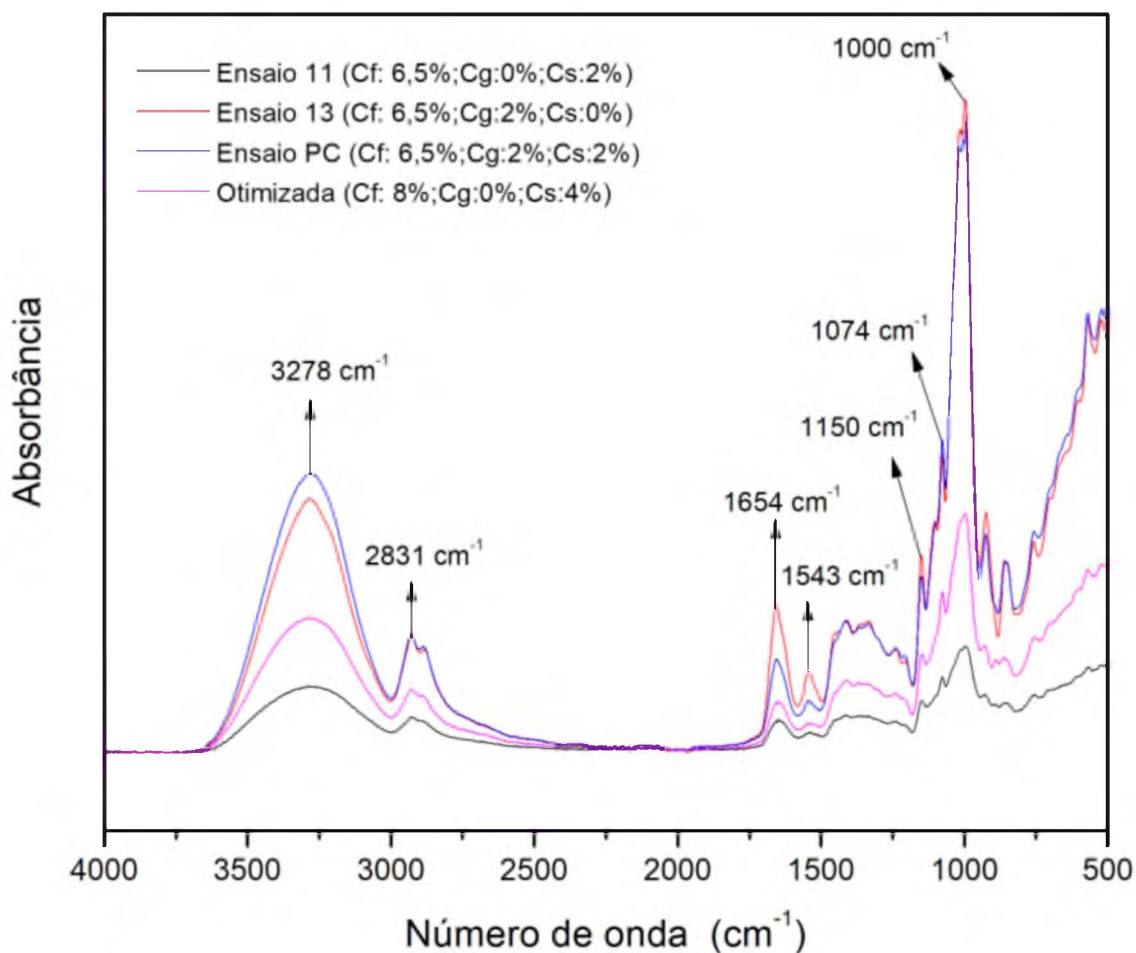
O valor experimental determinado para a RT foi maior do que o valor previsto pelo modelo da RT, isso se deve ao fato de o modelo para a RT ter uma porcentagem de variação explicada pelo modelo de apenas 78%. Em outras palavras, as respostas alcançadas para esta propriedade indicaram que, sob as condições de processo otimizada, os filmes FC apresentaram maior resistência mecânica, em comparação com os filmes preparados nas diversas condições de processo estudadas no DCCR 2³. Além disso, é possível notar que o valor da umidade (12,10%) foi menor do que o valor previsto pelo modelo (13,93%).

2.3.7.1 Análise das interações químicas dos filmes

Na Figura 2.6 está apresentado o espectro ATR-FT-IR dos filmes. A análise foi empregada nos filmes os ensaios 11 (Cf: 6,5%; Cg: 0%; Cs: 2%), 13 (Cf: 6,5%; Cg: 2%; Cs: 0%), 16 (Cf: 6,5%; Cg: 2%; Cs: 2%) e na formulação otimizada pela função de desejabilidade (Cf: 8,0%; Cg: 0%; Cs: 4%). A absorção na região de 3600 – 2700 cm^{-1} está associada a vibrações de tensão axial em átomos de hidrogênio ligados a carbono, oxigênio e nitrogênio (C–H, O–H e N–H). Entre as bandas, na região de 3400–3200 cm^{-1} observa-se uma banda forte e larga referente a hidroxila (O–H) associada por ligação de hidrogênio (PAVIA *et al.*, 2010), a qual pode ser atribuída às interações de proteínas e amido presentes na FC com glicerol e/ou sorbitol, e água.

As bandas na região de 3000–2800 cm^{-1} são resultado do alongamento C–H, característico de materiais orgânicos com matriz polimérica (SANCHES *et al.*, 2021). Verificou-se que os filmes plastificados com glicerol [ensaio 13 e ponto central (CP)] apresentaram maior absorção nessas regiões e também apresentaram maior umidade, como corroborado por Antoniou *et al.* (2014).

FIGURA 2.6 – ESPECTROS ATR-FT-IR DOS FILMES DE FC PLASTIFICADOS COM GLICEROL E/OU SORBITOL



FONTE: A autora (2020).

As bandas mais nítidas em $\sim 1654 \text{ cm}^{-1}$ podem indicar a presença de moléculas de água ligadas ao amido (ORSUWAN; SOTHORNVIT, 2018a). Além disso, as bandas de $1640\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$ (N–H) são dobramentos de aminas e amidas primárias e secundárias, já as bandas presentes em $1350\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ podem ser de aminas (C – N) (PAVIA *et al.*, 2010), e estar diretamente ligadas ao conteúdo proteico da FC. A banda localizada em $\sim 1074 \text{ cm}^{-1}$ provavelmente corresponde ao plastificante relacionado ao amido (JAFARZADEH *et al.*, 2018). As bandas visualizadas em $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ podem ser características de ligações de hidrogênio do amido, e em $\sim 927 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída às ligações glicosídicas (SANCHES *et al.*, 2021).

Os espectros das quatro formulações analisadas apresentaram bandas de absorção nos mesmos números de onda com apenas intensidades mais elevadas quando o glicerol estava presente. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de

que os filmes com glicerol têm maior umidade quando comparados às formulações produzidas com sorbitol. Não foram formadas ligações diferentes nos filmes quando variou o plastificante. Isso demonstrou que todos os filmes tinham grupos funcionais semelhantes devido à natureza dos plastificantes utilizados, ambos polióis (HAZRATI *et al.*, 2021). Outros estudos, como filmes de farinha de arroz plastificadas com glicerol (SILVA-RODRIGUES *et al.*, 2020) e filmes de farinha de sêmola plastificadas com glicerol e sorbitol (JAFARZADEH *et al.*, 2018), apresentaram espectros semelhantes aos deste estudo.

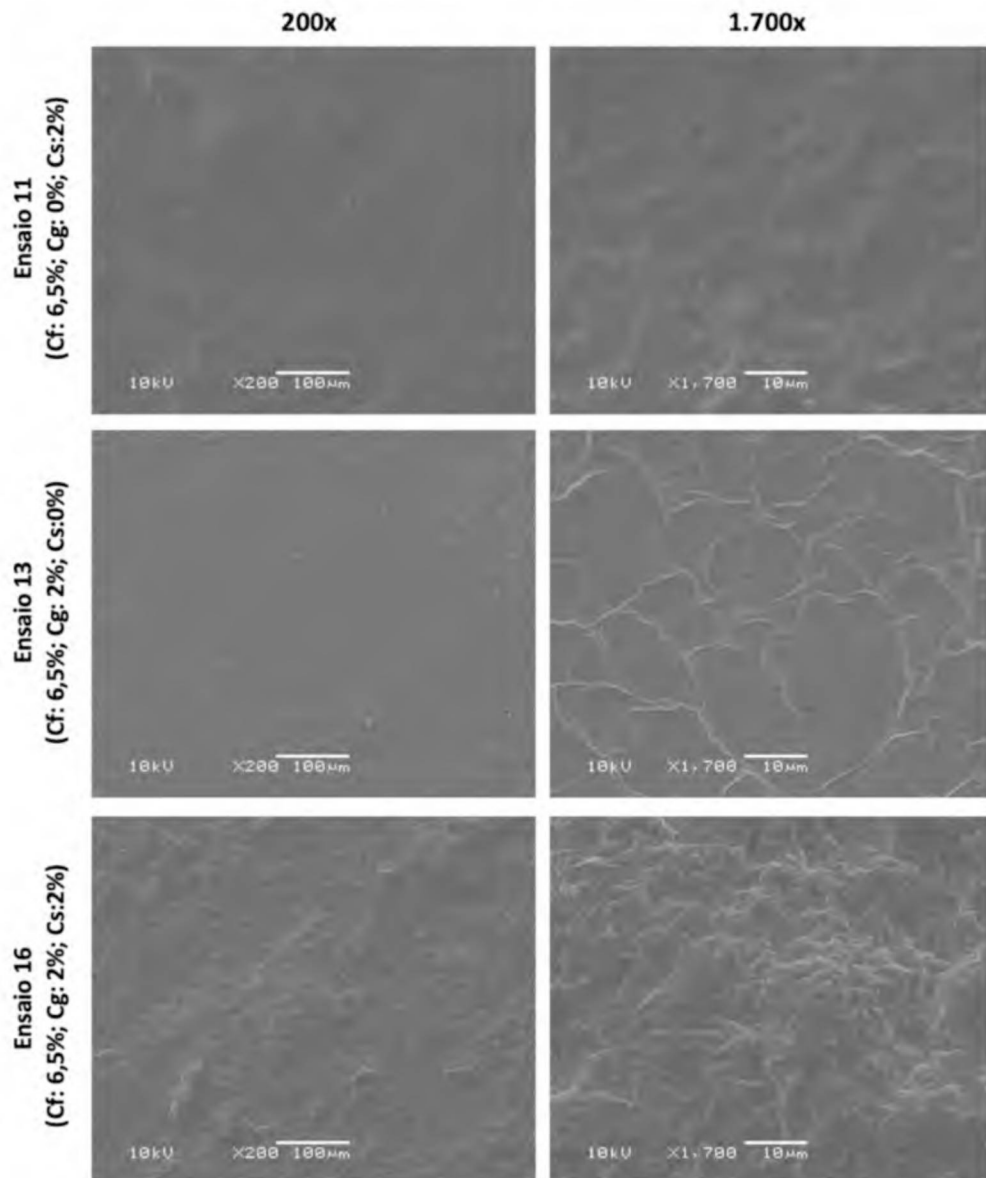
2.3.7.2 Morfologia dos filmes

As micrografias dos filmes de FC estão apresentadas na Figura 2.7. A análise de MEV foi empregada nos ensaios 11 (Cf: 6,5%; Cg: 0%; Cs: 2%), 13 (Cf: 6,5%; Cg: 2%; Cs: 0%) e 16 (Cf: 6,5%; Cg: 2%; Cs: 2%).

De maneira geral, as superfícies dos filmes analisados apresentaram-se homogêneas, sem rachaduras e sem presença de poros. As imagens revelaram que o tipo de plastificante afeta a microestrutura dos filmes. O filme do ensaio 11, contendo sorbitol como plastificante, apresentou uma estrutura mais compacta quando comparado ao filme plastificado com glicerol (ensaio 13). A matriz homogênea do ensaio 11 é um bom indicador da integridade estrutural e, conseqüentemente, de maior resistência mecânica. Esses resultados confirmaram as interações químicas entre glicerol e/ou sorbitol, água e a matriz polimérica (amido e proteínas), observadas no ATR-FT-IR (Figura 2.6).

Por outro lado, diversos autores (DICK *et al.*, 2016; MANIGLIA *et al.*, 2017; VARGAS *et al.*, 2017) observaram superfícies não homogêneas, com rachaduras e poros em filmes desenvolvidos com farinha. Segundo os estudos, as irregularidades foram atribuídas à presença de diferentes biomoléculas na matriz polímera, como amido, lipídios, proteínas e fibras, além das interações entre esses componentes (VARGAS *et al.*, 2017).

FIGURA 2.7 – MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES (200x; 1700x) DOS FILMES DE FC PLASTIFICADOS COM GLICEROL E/OU SORBITOL



FONTE: A autora (2021).

2.3.8 PVA de formulação otimizada

A principal função de uma embalagem de alimentos, dependendo do alimento, é prevenir ou diminuir a transferência de umidade entre o alimento e a atmosfera circundante, para a qual, o PVA deve ser o mais baixo possível (MIR *et al.*, 2018). Por outro lado, em alguns casos, uma certa permeabilidade ao vapor de água em filmes pode ser benéfica, pois permite o movimento de vapor de água em todo o filme,

impedindo assim a condensação da água e evitando a deterioração microbiana (SAREBANHA; FARHAN, 2018).

O PVA medido para a formulação otimizada, em 22 °C e 67% UR, foi de $8,44 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Esses valores de PVA foram comparáveis aos relatados na literatura para filmes de farinha de mesocarpo de babaçu ($9,30 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) (MANIGLIA *et al.*, 2017) e farinha de berinjela ($7,5 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) (NOURADDINI; ESMAILI; MOHTARAMI, 2018), mas ligeiramente maior para filmes à base de amido, como babaçu ($3,52\text{-}5,52 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) (MANIGLIA *et al.*, 2017), pinhão (*Araucaria angustifolia*) ($3,11 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) (DAUDT *et al.*, 2016) e arroz ($0,5 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) (DIAS *et al.*, 2010).

De acordo com Maniglia *et al.* (2017), é esperado que filmes produzidos com farinhas tenham maior PVA, comparado a filmes de amido, devido à maior quantidade de grupos hidrofílicos presentes nestas (proteínas e fibras, por exemplo) (PELLISSARI *et al.*, 2013). Além disso, a amilopectina, presente em maior quantidade na FC, é mais hidrofílica do que a amilose, o que deve culminar em maior interação entre a amilopectina e água, e facilitar a difusão de moléculas de água. Em conjunto a isso, o PVA de um filme está relacionado à sua estrutura química e morfologia, bem como à natureza permeável e à temperatura do ambiente (SAREBANHA; FARHAN, 2018).

2.3.9 Comparação das propriedades do filme de FC com filmes reportados na literatura

Devido à composição química da FC (proteínas, carboidratos, lipídios e fibras), o filme produzido a partir desta tem propriedades comparáveis aos filmes produzidos de outras fontes, conforme apresentado na Tabela 2.10. Ao comparar os valores de umidade dos filmes a base de FC, farinha de babaçu (MANIGLIA *et al.*, 2017), farinha de chia (DICK *et al.*, 2016), amido de mandioca (ASSIS *et al.*, 2017) e farinha de amaranto (TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2011), todos apresentaram umidade semelhante.

TABELA 2.10 – PROPRIEDADES DE FILMES PREPARADOS COM DIFERENTES MATRIZES

Matriz dos filmes	Matéria-prima (g/100g)	Plastificante (g/100g matéria-prima)	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA ($10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	RT (Mpa)	ELO (%)	Referência
Farinha de arroz	5,0	30	15	-	1,1	1,3	66,4	Dias <i>et al.</i> (2010)
Farinha de amaranto	4,0	20	13,78	41,9	3,8	2,1	51,9	Tapia-Blácido, Sobral e Menegalli (2011)
Farinha de Achira	4,0	17	-	38,3	5,3	7,0	14,5	Andrade-Mahecha <i>et al.</i> (2012)
Farinha de banana	4,0	19	-	27,9	2,1	9,2	24,2	Pelissari <i>et al.</i> (2013)
Farinha de pinhão	5,0	40	-	-	5,25	1,60	29,8	Daudt <i>et al.</i> (2016)
Farinha de chia	6,0	16,67	12,23	25,57	1,57	0,58	9,73	Dick <i>et al.</i> (2016)
Farinha de trigo	5,0	50	25,06	42,98	-	1,04	-	Drakos, Pelava e Evageliou. (2018)
Farinha de berinjela	6,0	36	26,03	82,60	7,5	1,94	20,43	Nouraddini, Esmaili e Mohtarami (2018)
Farinha de banana	4,0	40	-	-	8,03	8,8	21,0	Orsuwan e Sothornvit (2018a)
Farinha de lentilha	5,0	40	35,57	32,01	2,8	2,04	45,5	Aydogdu <i>et al.</i> (2018)
Farinha de babaçu	4,0	19	11,82	39,02	9,30	12,5	2,85	Maniglia <i>et al.</i> (2017)
Farinha de arroz vermelho	5,0	40	26,16	24,59	4,33	0,55	28,29	Vargas <i>et al.</i> (2017)
Farinha de semolina	4,0	50	8,82	45,14	0,09	3,85	58,78	Jafarzadeh <i>et al.</i> (2018)
Farinha de arroz	5,0	24	-	16,64	0,08	1,29	91,52	Silva-Rodrigues <i>et al.</i> (2020)
Farinha de grão-de-bico	4,0	25	34,61	65,74	0,36	3,09	30,04	Camiletti <i>et al.</i> (2021)
Farinha de casca de jabuticaba	-	-	6,40	20,48	0,78	-	-	Sanches <i>et al.</i> (2021)
Amido de mandioca	4,0	25	11,5	17,88	1,23	3,09	134,59	Assis <i>et al.</i> (2017)
Amido de milho	4,0	22,5	21	16	1,29	3,9	122	Luchese, Spada e Tessaro (2017)
Farinha de Cola	8,0	50	12,2	35,5	8,44	1,64	72,06	Este trabalho

LEGENDA: PVA: permeabilidade ao vapor de água; RT: resistência à tração; ELO: elongação.

FONTE: A autora (2021).

O filme de FC tem menor solubilidade (35,5%), do que os filmes produzidos a partir de farinhas de babaçu (39,02%), trigo (42,98%), achira (38,3%), amaranto (41,9%) e berinjela (82,60%). Por outro lado, filmes a base de farinha de banana, chia, mandioca e amido de milho têm menor solubilidade do que o filme de FC. Essas diferenças podem estar relacionadas ao conteúdo das fibras e às interações de polímeros (proteínas e polissacarídeos da matriz) e dos plastificantes (glicerol e/ou sorbitol). Segundo (MANIGLIA *et al.*, 2015) a menor solubilidade está associada à forte interação entre a matriz e as fibras. Além disso, filmes feitos com sorbitol são mais solúveis em água do que aqueles feitos com glicerol (TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2011).

O filme de FC mostrou menor RT (1,64MPa) em comparação com outras fontes, exceto para filmes de arroz, chia e trigo (Tabela 2.10). A elongação foi maior do que destes e mais próximo do ELO de filmes de mandioca e amido de milho. Isso pode ser explicado pelo conteúdo do plastificante adicionado no filme de FC, que influencia as propriedades mecânicas dos filmes. Uma maior quantidade de plastificador aumenta a ELO, mas reduz o RT. Além disso, filmes plastificados com sorbitol são mais resistentes que o glicerol, pois o sorbitol tem seis hidroxilas, o que permite ligações de hidrogênio com água e cadeias de amilose que são orientadas linearmente na solução filmogênica.

2.4 CONCLUSÃO

A FC é uma fonte alternativa promissora para a produção de filmes biodegradáveis, cujas propriedades podem ser modificadas por meio do controle das variáveis estudadas (Cf, Cg e Cs). O aumento na concentração de glicerol melhorou a capacidade de manuseio, mas aumentou a adesividade e umidade, e reduziu a RT dos filmes. Enquanto, o aumento na concentração de sorbitol aumentou a solubilidade dos filmes.

As condições otimizadas para a obtenção de um filme FC foram Cf: 8%, Cg: 0%, Cs: 4%. Nessas condições, os filmes de FC apresentaram as seguintes propriedades: solubilidade= 35,5%, umidade= 12,10%, PVA= $8,44 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, RT= 1,64 MPa e ELO= 72,06%. Estudos subsequentes precisam ser realizados para incorporar aditivos que possam melhorar a barreira e as propriedades mecânicas dos filmes.

CAPÍTULO III

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIMICROBIANO DE EXTRATOS VEGETAIS COMERCIAIS PARA APLICAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

3 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIMICROBIANO DE EXTRATOS VEGETAIS COMERCIAIS PARA APLICAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

RESUMO

O objetivo deste estudo foi investigar o potencial antimicrobiano de extratos vegetais comerciais (EVC) para aplicação em filmes biodegradáveis. Inicialmente realizou-se uma triagem da atividade antimicrobiana dos EVC adquiridos em comércio local, por meio das técnicas de difusão de discos e poços frente aos microrganismos *E. coli* e *S. aureus*. O extrato de citronela (EC) apresentou atividade antimicrobiana frente a *S. aureus* e a *E. coli*, por outro lado, o extrato de alecrim (EA) exibiu atividade somente frente a *S. aureus*. Após essa etapa, o EA, devido as melhores propriedades sensoriais e por ser *food grade*, foi selecionado para aplicação nos filmes de Farinha de Cola (FC) plastificados com sorbitol, nas concentrações de 1, 5, 10 e 20% (v·m_{água}⁻¹). Os filmes obtidos pela técnica de *casting* foram caracterizados quanto a espessura (~ 0,19 mm), umidade (~ 12%), solubilidade (~ 35%), propriedades mecânicas, de barreira e ópticas, atividades antioxidante e antimicrobiana. Com aumento da concentração de EA nas formulações ocorreu um aumento da PVA e da atividade antioxidante. As propriedades mecânicas dos filmes foram afetadas negativamente pela incorporação do EA. A coloração dos filmes apresentou tons esverdeados, sendo a formulação com 20%, a mais escura. O filme com 20% de EA apresentou o maior potencial antioxidante e consequentemente atividade antimicrobiana frente a 10⁸ UFC·mL⁻¹ de *S. aureus*. Os filmes com 5 e 10% de EA por sua vez também demonstraram atividade antioxidante, e exibiram ação antimicrobiana frente a uma carga microbiana de 10⁴ UFC·mL⁻¹ de *S. aureus*. Esses resultados indicam o potencial do EA na aplicação de filmes biodegradáveis. Estudos subsequentes precisam ser realizados para avaliar a aplicação dos filmes em matrizes alimentares.

3.1 INTRODUÇÃO

A embalagem desempenha um papel importante na contenção e preservação de alimentos em toda a cadeia de suprimentos. Materiais de embalagem de fonte petroquímica são os mais empregados, todavia a utilização destes está associada a preocupações ambientais. Nesse sentido, nos últimos anos diversos estudos têm se concentrado no desenvolvimento de embalagens para alimentos a partir polímeros naturais (CAZÓN *et al.*, 2017; OLIVEIRA FILHO *et al.*, 2019).

A crescente demanda por alimentos saudáveis com maior vida útil incentiva a indústria buscar desenvolver novos sistemas de embalagem (ABDOLLAHZADEH; NEMATOLLAHI; HOSSEINI, 2021). As embalagens de alimentos não têm mais apenas uma função passiva na proteção e comercialização de um produto alimentício. Novos conceitos de embalagens ativas (EA) e inteligentes (EI) desempenham um

papel cada vez mais importante, estas oferecem inúmeras e inovadoras soluções para estender o prazo de validade, manter, melhorar ou monitorar a qualidade e segurança dos alimentos (GANIARI; CHOULITOU DI; OREOPOULOU, 2017). O relatório de mercado da empresa de pesquisa *Grand view* (São Francisco, Califórnia, Estados Unidos) declarou que em 2024, a receita do mercado de embalagens nos Estados Unidos alcançará US \$ 6 bilhões para EA e quase US \$ 3,45 bilhões para EI, ou seja, o mercado para estes tipos de embalagens está em alta.

Neste contexto, filmes incorporados com substâncias naturais com atividade antimicrobiana têm despertado grande interesse científico e tecnológico (ABDOLLAHZADEH; NEMATOLLAHI; HOSSEINI, 2021; YONG; LIU, 2021). Extratos de ervas e especiarias, subprodutos agroindustriais, apresentam propriedades antioxidantes e antimicrobianas, o que os torna aditivos interessantes para uso direto nos alimentos e em embalagens (GANIARI; CHOULITOU DI; OREOPOULOU, 2017; GÖKSEN *et al.*, 2020). Segundo Ziani *et al.*, (2009) o uso de polímeros *eco-friendly* com antimicrobianos está em crescimento devido à necessidade de reduzir o impacto negativo dos tratamentos convencionais no meio ambiente e na saúde humana.

Diversos pesquisadores têm avaliado o potencial antimicrobiano e antioxidante de extratos naturais de frutas, especiarias, legumes, ervas e grãos aplicados em filmes biodegradáveis (ESTEVEZ-ARECO *et al.*, 2019; FABRA *et al.*, 2018; HANANI; YEE; NOR-KHAIZURA, 2019; MARTÍNEZ *et al.*, 2019; PLUTA-KUBICA *et al.*, 2019). No entanto, poucos estudos avaliam o potencial e aplicação de extratos vegetais já comercializados.

Outro desafio tem sido as técnicas para determinar a atividade antimicrobiana em filmes. Os protocolos disponíveis divergem, e são poucos os estudos que realizam mais de uma técnica em filmes, bem como é difícil encontrar estudos que submetem os filmes a testes de atividade antifúngica. Segundo Abdollahzadeh, Nematollahi e Hosseini (2021) a técnica de difusão em disco e a viabilidade celular (contagem de células viáveis de um meio com exposição de 24 h de pedaços dos filmes) são as técnicas que têm sido frequentemente empregadas em estudos dessa vertente.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi selecionar extratos comerciais por meio da realização de testes antimicrobianos; após esse *screening* inicial, escolher um extrato para testar a atividade antifúngica e adicionar à matriz dos filmes biodegradáveis. Ainda, após elaboração dos filmes caracterizar os mesmos e

submete-los as análises antioxidantes (ABTS e DPPH) e determinação da atividade antimicrobiana (difusão disco, viabilidade celular e antifúngica).

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Materiais e microrganismos

Os extratos glicólicos de maracujá, guaraná, aroeira, calêndula, chá verde, cúrcuma e extrato de fluido de citronela (EC) foram adquiridos em comércio local. Os extratos de canela, cravo e alecrim (EA), foram gentilmente fornecidos pela HEIDE *Natural Ingredients* (Pinhais, Paraná, Brasil). Caldo e Ágar *Brain and Heart Infusion* (BHI) (Biobrás, Minas Gerais, Brasil), *Potato Dextrose Agar* (PDA) (Kasvi, Espanha), Ágar Muller Hilton (MH) (Biobrás, Minas Gerais, Brasil). A Farinha de Cola (FC) foi cedida por moinho de trigo de Curitiba (Brasil, Paraná) e o sorbitol 70% foi adquirido da Dinâmica (São Paulo).

As cepas de *Escherichia coli* (LB 25922), *Staphylococcus aureus* (LB 25923) e *Aspergillus brasiliensis* (ATCC 16404) utilizadas para os testes de atividade antimicrobiana foram gentilmente fornecidas por um banco de cepas de laboratórios de Curitiba (Paraná, Brasil).

3.2.1.1 Reativação e manutenção das cepas

As cepas de *E. coli* e *S. aureus* foram reativados em caldo BHI e incubados a 35 °C por 24 – 48 h. Depois disso, realizou-se o teste de coloração Gram para verificar a pureza das cepas; e, posteriormente, as culturas puras e o repique dos microrganismos foram realizados pela técnica de estriamento em placas contendo ágar BHI. As placas foram embaladas em filme plástico e armazenadas em 4–10 °C.

O *A. brasiliensis* foi reativado a partir do estriamento de esporos de um tubo antigo em novos tubos contendo ágar PDA inclinado. Os tubos permaneceram incubados a 28 °C por 5 dias. Após cobertura completa do ágar por esporos, embrulhou-se os tubos com filme plástico e armazenou-os em 4–10 °C. Repetiram-se ambos os procedimentos a cada 2 meses durante a execução dos experimentos.

3.2.2 Atividade antibacteriana dos extratos

A atividade antibacteriana dos extratos foi avaliada frente à *S. aureus* e *E. coli* por meio dos métodos de difusão de disco e poços, conforme a *Clinical & Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2003), com modificações. Inicialmente, os microrganismos foram reativados no ágar BHI e incubados a 35 °C por 24 h, para obtenção de uma cultura *over night*. A partir desta, realizou-se uma suspensão bacteriana em solução salina 0,85% (m.v⁻¹) e comparou-se à turbidez com a escala padrão de 0,5 McFarland (10⁸ UFC.mL⁻¹).

Para o método de difusão em poços, os microrganismos foram inoculados pela técnica de *pour plate*, na qual 1 mL da suspensão foi adicionado às placas de Petri, e posteriormente adicionou-se aproximadamente 20 mL de ágar MH. Após a solidificação do ágar, com auxílio de um perfurador, fez-se os poços (Ø 5 mm) no ágar e cerca de 20 µL dos extratos sem diluição, e antibiótico, foram adicionados nesses orifícios.

Para o método de difusão de disco, as placas de ágar MH foram inoculadas na superfície com 0,1 mL de suspensão bacteriana. Na sequência, os discos brancos estéreis (Ø 6 mm) (570640, Laborclin, Brasil) impregnados com extratos foram colocados na superfície da placa com o auxílio de uma pinça.

O antibiótico cloranfenicol (Vetec, Sigma-Aldrich®, Rio de Janeiro, Brasil) 3%(m.v⁻¹) foi usado como controle positivo de formação de halo de inibição. Incubou-se as placas em estufa a 35 °C por 24 h e, posteriormente, realizou-se a medição dos diâmetros dos halos formados, e o halo de inibição foi calculado de acordo com a Equação 3.1. Os testes foram realizados em triplicata.

$$\text{Halo de inibição} = D_{ext} - D_{int} \quad (3.1)$$

em que, D_{ext} é o diâmetro externo formado pela ação do agente antibacteriano sob os microrganismos (mm); e o D_{int} é o diâmetro ocupado pelo agente antibacteriano (mm).

3.2.3 Atividade antifúngica do extrato

O inóculo de *A. brasiliensis* foi preparado por meio da suspensão dos esporos de um tubo inclinado com PDA em 20 mL de uma solução salina de NaCl a 0,85%

(m.v⁻¹). A partir desta suspensão, foram realizadas diluições para contagem de esporos. A contagem de esporos foi realizada na câmara de Neubauer e o inóculo foi ajustado para 10⁷ esporos.mL⁻¹ (SPIER *et al.*, 2006).

Para avaliar a atividade antifúngica do extrato, utilizou-se o meio de cultura PDA, elaborado de acordo com as instruções do fabricante. O meio foi autoclavado a 121 °C por 20 min e resfriado até atingir aproximadamente 50 °C, momento em que o extrato foi adicionado e homogeneizado no meio.

As concentrações do extrato avaliado foram 1, 5 e 10% (v.v⁻¹). Utilizou-se placas (Ø 60 mm) nas quais depositou-se 10 mL de meio de cultura. Após solidificação do meio de cultura, foi adicionado ao centro das placas 5 mL do inóculo de *A. brasiliensis*. Como meio controle utilizou-se placas contendo meio PDA sem a adição do extrato. Para cada tratamento, realizou-se triplicatas. As placas foram incubadas em estufa a 28 °C, até o crescimento radial sob a superfície do ágar. A placa de controle foi usada como parâmetro para o crescimento. A atividade antifúngica foi avaliada medindo o diâmetro da colônia ao longo dos dias.

3.2.4 Atividade antioxidante do extrato e dos filmes

Para avaliação da atividade antioxidante do extrato selecionado, realizou-se diluições do extrato em água ultrapura. Já para determinar a atividade dos filmes, preparou-se soluções a partir dos mesmos conforme descrito por Piñeros-Hernandez *et al.* (2017), 80 mg de amostras de filme foram colocadas em Erlenmeyer com 5 mL de água destilada. As misturas foram incubadas em *shaker* a 125 rpm e temperatura ambiente por 24 h. Após, coletou-se alíquotas do sobrenadante e avaliou-se a atividade antioxidante conforme descrito nos itens 3.2.5.1 e 3.2.5.3.

3.2.4.1 Avaliação do potencial antioxidante por DPPH

A atividade antioxidante foi determinada pela adaptação do método 2,2-difenil-1- picrilhidrazil (DPPH) proposto por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), com modificações. Adicionou-se 50 µL do extrato e 1,95 mL de solução de DPPH (Apêndice 1) em tubos de ensaio. Os tubos foram agitados em vórtex e armazenados no escuro por 30 min. Posteriormente, realizou-se a leitura das amostras em espectrofotômetro UV-VIS (Q898DPT, Quimis, Brasil) a 517 nm. A atividade

antioxidante foi calculada por meio da curva padrão de trolox (Apêndice 1). Os resultados foram expressos em μmol de equivalente de trolox (ET) por g de extrato seco. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.2.4.2 Poder antioxidante de redução de ferro (FRAP)

O método FRAP analisa a transferência de elétrons com base na capacidade de reduzir o ferro (BENZIE; STRAIN, 1996). A análise foi realizada por meio da adição 100 μL de extrato e 3,4 mL do reagente FRAP (Apêndice 2) em tubos de ensaios, os mesmos foram homogeneizados e mantidos em banho-maria por 30 min a 37 °C, após esse tempo realizou-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-VIS (Q898DPT, Quimis, Brasil) a 593 nm, zerou-se o equipamento com o branco. A curva padrão de trolox está apresentada no Apêndice 2. Os resultados foram expressos em μmol de ET por g de extrato seco. O método foi realizado em triplicata e ao abrigo da luz.

3.2.4.3 Método de captura de radical ABTS

A atividade antioxidante é medida por meio da captura do radical 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS) (RE *et al.*, 1999). Nos tubos de ensaio foram adicionados 3 mL de solução de ABTS (Apêndice 3) e 30 μL de extrato, os mesmos foram homogeneizados com a utilização em vórtex. O meio reacional foi armazenado por 2 h na ausência de luz e posteriormente a absorbância foi mensurada em espectrofotômetro UV-VIS (Q898DPT, Quimis, Brasil) a 734 nm. A curva padrão de trolox está apresentada no Apêndice 3. Os resultados foram expressos em μmol de ET por g de extrato seco. A análise foi realizada em triplicata.

3.2.4.4 Compostos fenólicos totais (CFT)

Os compostos fenólicos totais foram obtidos pela determinação da capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu, conforme Singleton e Rossi (1965), com modificações. Uma mistura de 20 μL de extrato e 1,68 mL de água destilada foram homogeneizados em vórtex modelo 772 (Fisatom, Brasil), na sequência adicionou-se 100 μL do reagente de Folin-Ciocalteu. Após 3 min de

repouso, adicionou-se 200 μL de carbonato de sódio (20%, $\text{m}\cdot\text{v}^{-1}$) e homogeneizou-se em vórtex, os tubos foram armazenados ao abrigo de luz por 60 min, para posterior leitura das absorbâncias. Mensurou-se as absorbâncias à 760 nm em espectrofotômetro UV-Vis (Q898DPT, Quimis, Brasil). A calibração foi realizada com ácido gálico (AG) diluído em água (50 a 1000 $\text{mg EAG}\cdot\text{L}^{-1}$, $y = 1,056x + 0,0092$, $R^2 = 0,9959$) e os resultados de CFT foram expressos em mg de equivalente ácido gálico (EAG) por g do extrato seco.

3.2.5 Preparação dos filmes

Os filmes foram preparados pela técnica de *casting*, conforme descrito por Peron-Schlosser *et al.* (2021). Uma solução filmogênica aquosa com 8,0% ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) de FC e 4,0% ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) sorbitol 70% foi homogeneizada por 1 min em temperatura ambiente, na sequência aquecida até 80 °C e mantida sob agitação magnética por 10 min. O pH da solução foi de aproximadamente 6. Para evitar formação de bolhas de ar, a agitação foi mantida vagarosamente. Em seguida, a solução foi resfriada a 40 °C e as concentrações de 1, 5, 10 e 20% ($\text{v}\cdot\text{m}_{\text{água}}^{-1}$) de extrato foram adicionadas à solução, a qual posteriormente foi vertida e espalhada em placas de acrílico (90 x 10 mm) em superfície nivelada. Os filmes foram secos a 35 °C em estufa com circulação de ar por 24 h, removidos das placas, cortados em discos ($\varnothing$ 2 cm) e em quadrados (1x1 cm), esterilizados por 1 h em luz UV antes da realização dos testes antimicrobianos. Antes da caracterização, os filmes restantes foram armazenados a 25 °C por 7 dias em dessecadores, contendo uma solução saturada $[(\text{MgNO}_3)_2]$ (58% de umidade relativa). Um filme sem adição de extrato foi considerado como controle.

3.2.6 Caracterização

3.2.6.1 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada conforme descrito no item 2.2.5.1 do Capítulo II.

3.2.6.2 Umidade e solubilidade em água

A umidade e solubilidade dos filmes foi determinada conforme descrito no item 2.2.5.2 do Capítulo II.

3.2.6.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA dos filmes foi realizada de acordo com o item 2.2.5.8 do Capítulo II.

3.2.6.4 Cor e opacidade

A cor e a opacidade dos filmes foram mensuradas conforme descrito nos itens 2.2.5.4 e 2.2.5.3 do Capítulo II, respectivamente. Entretanto, no presente capítulo os resultados de cor foram plotados no *software* R com uso do pacote “*colorspace*”.

3.2.6.5 Propriedades mecânicas

A RT e a ELO dos filmes foram determinadas conforme explicado no item 2.2.5.5 do Capítulo II.

3.2.6.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de FT-IR dos filmes foi conduzida da mesma forma que descrito no item 2.2.5.7 do Capítulo II.

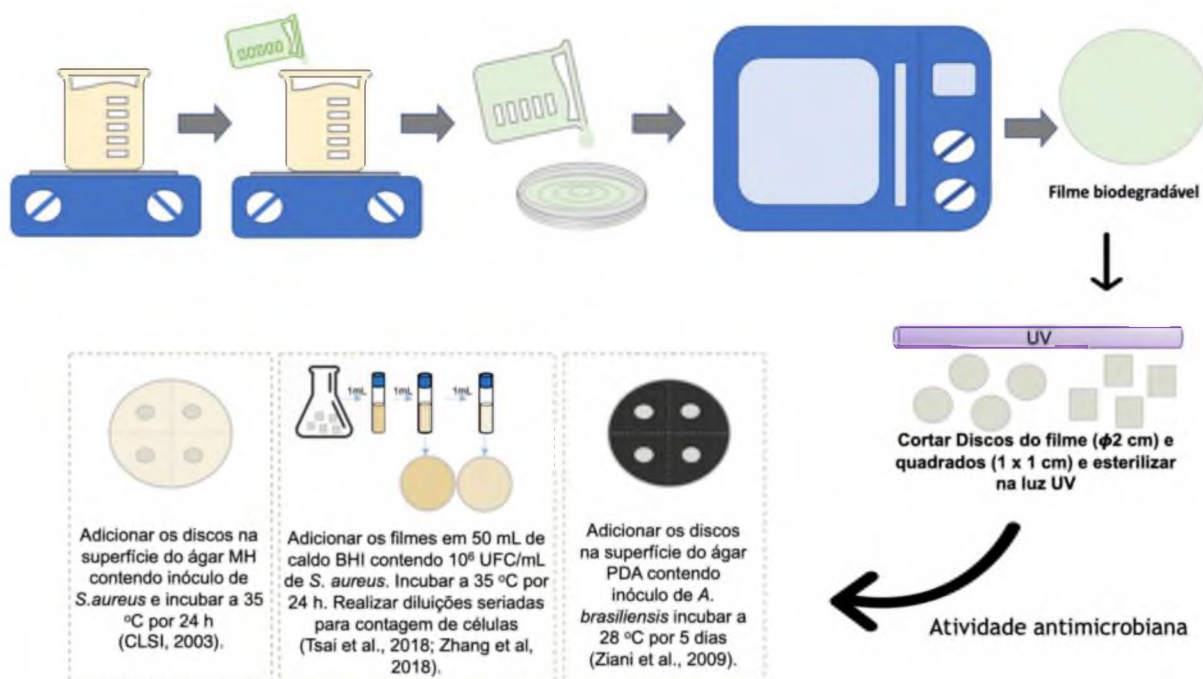
3.2.6.7 Morfologia

A morfologia da superfície e da seção transversal dos filmes foi analisada por meio do MEV (JEOL, modelo JSM 6360-LV, Japão). Anteriormente a análise, as amostras de filme foram mantidas em dessecador contendo sílica por um período de 7 dias. As amostras foram fraturadas com nitrogênio líquido, fixadas em suportes com fita de cobre e metalizadas por uma fina camada de ouro (Balzers Union, modelo FL 9496). As imagens foram analisadas em voltagem de 10 kV, com aumento de 250x para seção-transversal e 1500x para superfície.

3.2.7 Atividade antimicrobiana dos filmes

Nos itens a seguir estão detalhadas as metodologias utilizadas para testar a atividade antibacteriana e antifúngica dos filmes contendo extratos vegetais. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma de execução das análises.

FIGURA 3.1 – FLUXOGRAMA DE ELABORAÇÃO DOS FILMES COM EXTRATO VEGETAL E DAS METODOLOGIAS ANTIMICROBIANAS APLICADAS NOS FILMES



FONTE: A autora (2021).

3.2.7.1 Difusão em discos

A partir de uma cultura *overnight* realizou-se uma suspensão bacteriana solução salina 0,85% ($m \cdot v^{-1}$), a qual foi comparada à turbidez com a escala padrão do tubo 0,5 McFarland (10^8 UFC $\cdot mL^{-1}$). As placas de ágar MH foram inoculadas na superfície com 0,1 mL de suspensão bacteriana. Na sequência, os filmes cortados em forma de disco ($\phi 2$ cm) e previamente esterilizados por 1 h em luz UV foram adicionados nas placas com auxílio de uma pinça. As placas foram incubadas em estufa a 35 °C por 24 h. Posteriormente, os diâmetros dos halos de inibição foram medidos e o halo de inibição foi calculado por meio da Equação 3.1.

3.2.7.2 Viabilidade celular

A contagem de células *in vitro* viáveis, foi realizada conforme descrito por Tsai *et al.* (2018) e Zhang *et al.* (2018), com algumas modificações. Frascos do tipo Erlenmeyers contendo 50 mL de caldo BHI e pedaços de filme (1 cm × 1 cm de filme por 10 mL do meio), previamente esterilizados em luz UV por 1 h, foram inoculados com 10^5 - 10^6 UFC·mL⁻¹ de *S. aureus* e incubados em um shaker (TECNAL, modelo TE-421, Brasil) a 36 ± 1 °C, 100 rpm por 24 h. Após 24 h, foram preparadas diluições seriadas, e 0,1 mL das diluições foram distribuídos nas placas contendo ágar BHI. As placas foram incubadas em estufa a 36 °C por 24 – 48 h e, em seguida, as células viáveis foram contadas com auxílio de um contador de placas. As contagens microbianas foram expressas como log de UFC·mL⁻¹, e o percentual de inibição de crescimento celular foi calculado conforme a Equação 3.2

$$Inibição(\%) = \left(1 - \frac{UFC_{amostra}}{UFC_{branco}}\right) \times 100 \quad (3.2)$$

em que, UFC_{amostra} representam as unidades formadoras de colônias de cultura microbiana por mL incubadas na presença dos filmes, e UFC_{branco} representa as unidades formadoras de colônias por mL incubadas sem a presença do filme.

3.2.8 Atividade antifúngica

A atividade antifúngica dos filmes foi realizada conforme descrito por Ziani *et al.* (2009), o preparo do inóculo foi de acordo com o item 3.2.4. A inoculação do *A. brasiliensis* nas placas com ágar PDA foi realizada por deposição de 0,1 mL de inóculo nas placas. Filmes contendo EA foram cortados em formato quadricular (2x2 cm) e adicionado as placas. O tratamento controle consistiu em uma placa inoculada sem nenhum filme. Todos os tratamentos foram realizados em triplicata.

3.2.9 Análise estatística

Todos as análises foram realizadas em triplicata e os resultados tratados com o programa Statistica 7.0® (Statsoft Inc. 2325 East 13th Street, Tulsa, OK, 74104,

USA). O teste de *Tukey* ($p < 0,05$) foi utilizado para comparação de médias. A correlação de *Pearson* ($p < 0,05$) foi aplicada para verificar a correlação entre as propriedades dos filmes.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Atividade antibacteriana dos extratos frente à *S. aureus* e *E. coli*

Na Tabela 3.1 estão apresentados os resultados dos testes antibacterianos realizados para os extratos líquidos. Os testes foram efetuados frente a duas concentrações dos microrganismos *E. coli* e *S. aureus*, 10^8 e 10^4 UFC·mL⁻¹, por meio de duas técnicas, difusão em poços e discos. Essa triagem inicial serviu de base para seleção dos extratos com potencial para aplicação em filmes biodegradáveis.

Neste estudo observou-se que entre os extratos comerciais analisados apenas o EC mostrou atividade antibacteriana frente a *E. coli* e *S. aureus*. Por outro lado, o EA apresentou atividade antibacteriana apenas para *S. aureus*. Contudo, outros estudos demonstraram que extratos de canela, alecrim, maracujá, chá verde, guaraná, calêndula e cúrcuma possuem atividade antibacteriana frente à *S. aureus* e *E. coli*.

TABELA 3.1 – ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DE EXTRATOS LÍQUIDOS CONTRA OS MICRORGANISMOS PATÓGENOS *E. COLI* E *S. AUREUS* EM CONCENTRAÇÕES DE 10^8 E 10^4 UFC·mL⁻¹ POR MEIO DAS TÉCNICAS DE DIFUSÃO EM DISCO E EM POÇOS

Extratos	<i>E. coli</i> (gram-negativa)				<i>S. aureus</i> (gram-positiva)			
	Difusão em disco		Difusão em poços		Difusão em disco		Difusão em poços	
	Concentração (UFC·mL ⁻¹)							
	10 ⁸	10 ⁴	10 ⁸	10 ⁴	10 ⁸	10 ⁴	10 ⁸	10 ⁴
Canela	-	-	-	-	-	-	-	-
Alecrim	-	-	-	-	+	+	+	+
Maracujá	-	-	-	-	-	-	-	-
Chá-verde	-	-	-	-	-	-	-	-
Guaraná	-	-	-	-	-	-	-	-
Calêndula	-	-	-	-	-	-	-	-
Citronela	+	+	+	+	+	+	+	+
Açafrão	-	-	-	-	-	-	-	-

LEGENDA: + = apresentou atividade antimicrobiana; - = não apresentou atividade antimicrobiana.

FONTE: A autora (2021).

Após a triagem, os extratos líquidos que apresentaram atividade antibacteriana (EC e EA) foram diluídos e novamente submetidos ao teste de difusão

em poços, para verificar até qual diluição ainda teriam atividade. Conforme apresentado na Tabela 3.2, o EA e EC demostraram atividade antibacteriana mesmo diluídos na proporção 30:70(v.v⁻¹) (extrato: água).

TABELA 3.2 – ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DE EXTRATOS LÍQUIDOS DE ALECRIM E CITRONELA EM DIFERENTES DILUIÇÕES CONTRA OS MICRORGANISMOS PATÓGENOS *E. coli* E *S. aureus* EM CONCENTRAÇÕES DE 10⁸ E 10⁴ UFC·mL⁻¹

		<i>E. coli</i> (gram-positiva)		<i>S. aureus</i> (gram-negativa)	
Extratos	Diluição (extrato:água)	Concentração (UFC.mL ⁻¹)			
		10 ⁸	10 ⁴	10 ⁸	10 ⁴
Alecrim	100:0	-	-	9,00 ± 1,00	21,50 ± 1,05
	80:20	-	-	8,50 ± 1,64	18,83 ± 0,75
	50:50	-	-	6,20 ± 0,84	14,83 ± 1,83
	30:70	-	-	3,33 ± 0,52	8,33 ± 0,82
Citronela	100:0	14,80 ± 1,11	26,05 ± 3,25	14,83 ± 0,41	25,51 ± 2,90
	80:20	13,87 ± 0,60	18,50 ± 1,39	13,17 ± 1,17	19,49 ± 0,88
	50:50	12,00 ± 0,60	17,69 ± 2,45	9,20 ± 1,10	18,71 ± 2,28
	30:70	9,88 ± 0,38	13,68 ± 0,99	7,00 ± 0,82	16,96 ± 2,33

NOTA: Média ± desvio padrão.

FONTE: A autora (2021).

O EA é um conservante natural de alimentos devido à sua capacidade antioxidante e antimicrobiana (XIE *et al.*, 2017). Essas propriedades e o perfil polifenólico do alecrim têm sido amplamente descritos na literatura científica (MARTÍNEZ *et al.*, 2019; MORENO *et al.*, 2006; NIETO; ROS; CASTILLO, 2018)

O estudo realizado por Del Campo, Amiot e Nguyen-The (2000) corroborou com os resultados encontrados neste estudo. O extrato comercial de alecrim não apresentou efeito antibacteriano para a bactéria gram-negativa *E. coli*, por outro lado, inibiu o crescimento de *S. aureus*, e outras bactérias gram-positivas como *L. monocytogenes*, *B. cereus*, *L. mesenteroides*, e *S. mutans*.

Moreno *et al.* (2006) avaliaram a atividade antimicrobiana de EA com diferentes solventes (acetona, metanol e água). O EA obtido com acetona e metanol apresentaram inibição para *E. coli*, entretanto, o extrato a base de água exibiu atividade antimicrobiana apenas para *S. aureus*. A inibição do extrato a base de metanol, foi maior para *S. aureus* do que comparado a *E. coli*.

A partir do extrato comercial em pó de alecrim, Andrade *et al.* (2018), verificaram a atividade antimicrobiana frente aos *S. aureus*, *L. monocytogenes*, *C. perfringens* e *E. coli*, entretanto, observaram que para *E. coli* o EA não apresentou atividade. Martínez *et al.* (2019) também detectaram efeito antimicrobiano de extrato

comercial de alecrim enriquecido com ácido rosmanílico frente a esses três microrganismos.

O alecrim apresenta em sua composição ácido rosmanílico, rosmaridifenol, carnosol, epirosmanol, ácido carnósico, rosmanol e isorosmanol (NIETO; ROS; CASTILLO, 2018). O efeito inibidor do EA é resultado da ação desses compostos. Por meio da interação destes com a membrana celular dos microrganismos, ocorrem alterações no material genético, nutrientes, transporte de elétrons e produção de ácidos graxos. Além disso, a interação dos compostos com a membrana proteica resulta em perda e destruição da sua funcionalidade (NIETO; ROS; CASTILLO, 2018).

O fato do EA avaliado neste estudo não ter apresentado efeito antimicrobiano frente a *E. coli* pode estar associado à diferença no tipo da parede das bactérias gram-positivas e gram-negativas. As gram-negativas possuem uma membrana externa adicional ao redor da parede celular, que pode restringir a difusão de compostos hidrofóbicos através da camada de lipopolissacarídeos, o que as tornam mais resistentes contra agentes antimicrobianos (AKHTER *et al.*, 2019; SARICA OGLU; TURHAN, 2020).

O EC por sua vez, apresentou atividade antibacteriana frente a *S. aureus* e a *E. coli* (Tabela 3.2). Segundo Rodrigo e Palop (2021) os principais componentes da citronela são o geraniol, citronelal e citronelol. Wei e Wee (2013) identificaram os compostos químicos de OE de *C. nardus* e verificaram que o citronelal (ou 3,7-dimetil-6-octenal) foi o composto majoritário. Estes resultados corroboraram com os obtidos por Zhang e Wang (2019) na quantificação dos compostos do OE de *C. nardus*, em que citronelal (36,94%), geraniol (16,78%), citronelol (16,320), biciclo[2,2,1]heptano-7,7-dimetil-2-metileno (4,73%), β -cadineno (4,05%) e ciclohexilmetanol (4,03%) foram os principais componentes identificados.

A membrana celular dos microrganismos tem como uma de suas funcionalidades manter a estabilidade da solução intracelular e a atividade de vida normal da célula. Quando as bactérias são expostas a um agente antibacteriano, como óleos essenciais e extratos de plantas, o mecanismo de ação antimicrobiana é geralmente considerado uma perturbação na membrana plasmática, ou seja, a função desta é danificada, e substâncias intracelulares como proteínas podem ser exsudadas através das paredes da membrana (SIEWE *et al.*, 2015; ZHANG; WANG, 2019).

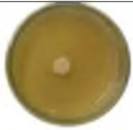
Embora o EC demonstrou atividade antimicrobiana para os dois microrganismos testados, o EA, devido principalmente as melhores características

sensoriais e por ser de grau alimentício, possuir grande disponibilidade da marca adquirida, foi selecionado para os ensaios subsequentes com aplicação nos filmes biodegradáveis.

3.3.2 Atividade antifúngica

Na Figura 3.2 estão exibidas as imagens do acompanhamento do crescimento da colônia do *A. brasiliensis* em meios com 0 (controle), 1, 5 e 10% de EA ao longo de 172 h. Observa-se que para a concentração de 10% de extrato não houve o crescimento do fungo. Com 5% de extrato sucedeu a interrupção do desenvolvimento dos esporos e com 1% ocorreu um atraso no crescimento em comparação ao meio controle.

FIGURA 3.2 – ESTÁGIOS DO CRESCIMENTO DO *A. brasiliensis* AO LONGO DE 172 H EM MEIOS CONTENDO 0, 1, 5 E 10% (v.v⁻¹) DE EXTRATO COMERCIAL DE ALECRIM

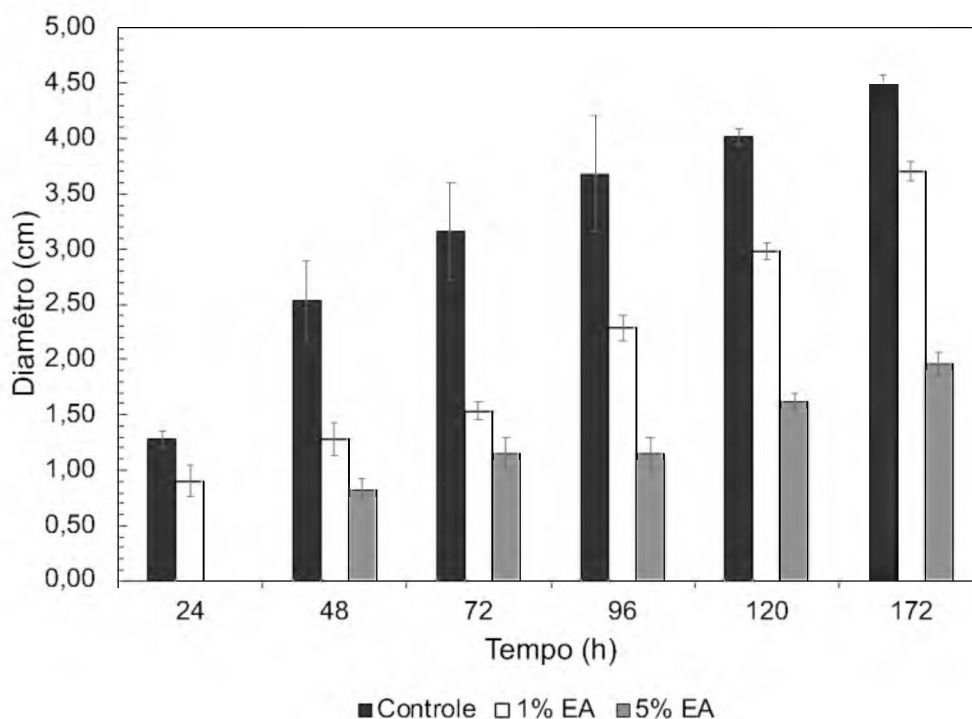
Tempo (h)	Controle	1% alecrim	5% alecrim	10% alecrim
24				
48				
72				
96				
120				
172				

FONTE: A autora (2020).

Os diâmetros de crescimento do *A. brasiliensis* ao longo do tempo nos diferentes ensaios estão apresentados na Figura 3.3. Após 24 h de incubação o meio controle exibiu um diâmetro de aproximadamente 1,3 cm, enquanto o do meio com 1% de EA foi de cerca 0,9 cm. Os meios com 5 e 10% de EA não demonstraram crescimento neste período. Após 172 h, o meio com 10% de EA não apresentou desenvolvimento da colônia de *A. brasiliensis*, por outro lado, o meio controle com 1 e 5% de EA atingiram diâmetros de aproximadamente 4,5, 3,6, e 1,9 cm, respectivamente.

Segundo Özcan e Chalchat (2008), a eficácia do OE de alecrim no crescimento de fungos é provavelmente devido a substâncias como timol, carvacrol e mentol. Pelas técnicas de determinação da concentração mínima inibitória e da concentração fungicida mínima, Bouddine *et al.* (2012) verificaram uma fraca inibição do OE de alecrim frente ao *A. niger*. Em contrapartida, Ferdes *et al.* (2017) constataram atividade antifúngica de OE de alecrim contra *Aspergillus oryza*, *Aspergillus niger* e *Fusarium oxysporum*.

FIGURA 3.3 – DIÂMETRO DA COLÔNIA DE *A. brasiliensis* AO LONGO DE 172 H DE INCUBAÇÃO EM MEIOS CONTENDO 0 (CONTROLE), 1, 5 E 10% DE EA



FONTE: A autora (2020).

O estudo da avaliação do OE de *C. nardus* frente ao *A. niger* realizado por Billerbeck *et al.* (2001) possibilitou observar modificações na estrutura citológica do *A. niger*, as quais podem ter sido ocasionadas pela interferência do OE nas enzimas responsáveis pela síntese da parede celular que alteram o desenvolvimento normal. Além disso, o OE causou ruptura da membrana plasmática e desorganização da estrutura mitocondrial.

Segundo Brito *et al.* (2015), o mecanismo de ação dos OEs sobre fungos parece ocorrer de forma similar sobre as bactérias. Além disso, alterações morfológicas nos fungos podem ser observadas tanto microscopicamente quanto macroscopicamente. Essas alterações podem estar diretamente relacionadas com a interferência dos constituintes químicos dos OEs sobre enzimas responsáveis pela biossíntese ou manutenção da parede celular, o que afeta o crescimento e morfologia fúngica.

Nesse sentido, foi possível observar macroscopicamente alterações morfológicas no *A. brasiliensis* no ensaio com 5% de EA. Sugere-se, portanto, que o mecanismo de ação do EA comercial sobre o *A. brasiliensis* foi similar aos de OEs relados por Billerbeck *et al.* (2011) e Brito *et al.* (2015).

3.3.3 Atividade antioxidante e CFT

As atividades antioxidantes por DPPH, ABTS, FRAP e a concentração de CFT do EA estão apresentados na Tabela 3.3. O extrato EA é uma rica fonte de compostos fenólicos que mostra alto desempenho antioxidante tanto em estudos de ensaio químico *in vitro* quanto em aplicações alimentares reais. Ambos os compostos solúveis em óleo e em água do EA podem ser usados para diferentes tipos de aplicações alimentares (XIE *et al.*, 2017).

TABELA 3.3 – COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (CFT) DO EXTRATO DE ALECRIM E SUA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE MENSURADA ABTS, DPPH, E FRAP

Atividade antioxidante	Extrato de Alecrim
DPPH ($\mu\text{mol ET}\cdot\text{g}^{-1}$ extrato seco)	3814,41 $\pm$ 46,90
ABTS ($\mu\text{mol ET}\cdot\text{g}^{-1}$ extrato seco)	380,77 $\pm$ 2,01
FRAP ($\mu\text{mol ET}\cdot\text{g}^{-1}$ extrato seco)	1,92 $\pm$ 0,08
CFT (mg GAE $\cdot\text{g}^{-1}$ de extrato seco)	123,45 $\pm$ 2,36

NOTA: Média $\pm$ desvio padrão.

LEGENDA: ET: equivalente Trolox; EAG: equivalente ácido gálico; CFT: compostos fenólicos totais.

FONTE: A autora (2021).

O EA avaliado neste estudo apresentou concentração de CFT de 123,45 mg GAE·g⁻¹ de extrato seco, esse resultado foi semelhante ao encontrado por Moreno *et al.* (2006), em que, o EA com solvente metanol exibiu um conteúdo fenólico de 120 mg GAE·g⁻¹ de extrato, e ao obtido por López-Córdoba *et al.* (2017) para EA extraído com etanol, 133,33 mg GAE·g⁻¹ extrato. Por outro lado, Martínez *et al.* (2019) obteve um CFT de 36,37 mg GAE·g⁻¹ de extrato para EA rico em ácido rosmarínico.

A função antioxidante do alecrim provém dos compostos encontrados nos óleos naturais e extratos desta planta. Os principais constituintes responsáveis pela atividade antioxidante do alecrim são o ácido carnósico e o carnosol (AZIZ *et al.*, 2021). A abundância de grupos hidroxil fenólicos nas estruturas dos aditivos faz com que essas substâncias sejam capazes de capturar radicais livres, devido a doação de átomos de hidrogênio fenólicos.

3.3.4 Caracterização

3.3.4.1 Espessura

A espessura é um parâmetro importante que afeta tanto as propriedades mecânicas quanto às de barreira dos filmes (ADILAH *et al.*, 2018; LAUREANTI *et al.*, 2021). A espessura dos filmes com EA variou de 0,159 mm (F1EA) à 0,211 mm (F5EA), e a do FCC foi de 0,163 mm (Tabela 3.4). A FCC e F1EA não diferiram estatisticamente entre si ($p > 0,05$), porém apresentaram diferença ($p < 0,05$) em relação a F5EA, F10EA e F20EA.

TABELA 3.4 – ESPESSURA DO FILME CONTROLE (FCC) E DOS FILMES COM EXTRATO DE ALECRIM (F1EA, F5EA, F10EA, F20EA)

Formulação	Extrato de Alecrim (% m·m ⁻¹)	Espessura (mm)
FCC	-	0,163 ± 0,015 ^b
F1EA	1	0,159 ± 0,020 ^b
F5EA	5	0,211 ± 0,015 ^a
F10EA	10	0,199 ± 0,016 ^a
F20EA	20	0,190 ± 0,018 ^a

NOTA: Média ± desvio padrão.

FONTE: A autora (2021).

Embora as massas das soluções filmogênicas adicionadas as placas acrílicas (Ø 15 cm) foram similares, aproximadamente 40 ± 2 g, as espessuras apresentaram

variações entre as formulações. Essa diferença é comum na elaboração de filmes pela técnica de *casting* e pode ser influenciada pela massa adicionada à placa, pelos componentes da matriz bem como pelas condições de secagem (ADILAH *et al.*, 2018; HOSSEINI *et al.*, 2015).

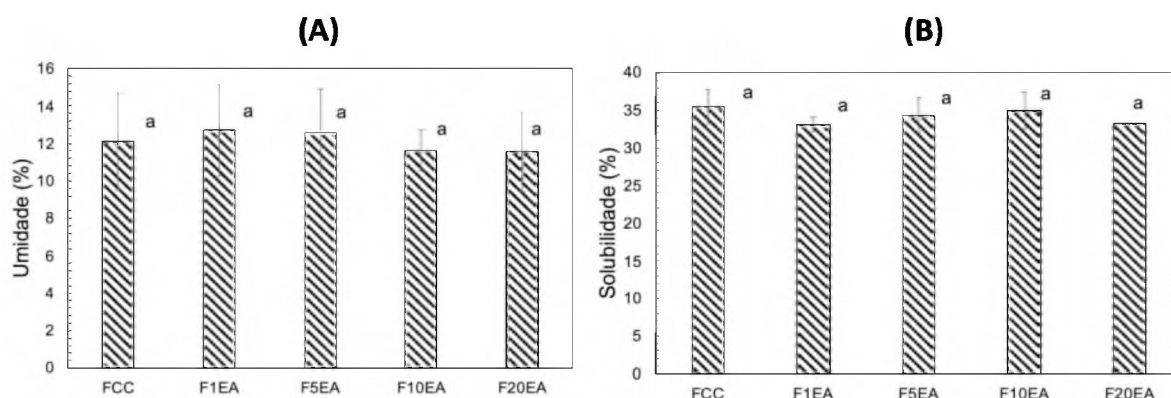
Na literatura foram encontrados estudos de filmes adicionados de extratos vegetais com espessuras similares a este estudo. Filmes a base de amido de mandioca adicionados de extrato de erva-mate apresentaram espessuras de aproximadamente 0,25 mm. (JARAMILLO *et al.*, 2016). Piñeros-Hernandez *et al.* (2017) elaboraram filmes de amido de mandioca com EA e as espessuras dos mesmos foram próximas a 0,20 mm.

O aumento da espessura nos filmes com a incorporação de extratos vegetais na matriz polimérica foi verificado por Adilah *et al.* (2018) em filmes de adicionados de extrato de casca de manga e por Laureanti *et al.* (2021) em filmes de amido de mandioca com a adição de extrato de pimenta rosa.

3.3.4.2 Umidade, solubilidade em água e PVA

A umidade e a solubilidade dos filmes incorporados de EA estão apresentados nos gráficos da Figura 3.4. A presença do EA nos filmes não influenciou significativamente na umidade e solubilidade dos filmes quando comparados ao filme controle ($p > 0,05$). Os valores de umidade obtidos foram de aproximadamente 12%, enquanto a solubilidade ficou próxima a 35%.

FIGURA 3.4 – UMIDADE (A) E SOLUBILIDADE (B) DOS FILMES ELABORADOS COM 1 (F1EA), 5 (F5EA), 10 (F10EA) E 20 (F20EA) % DE EXTRATO DE ALECRIM E DO FILME CONTROLE (FCC).



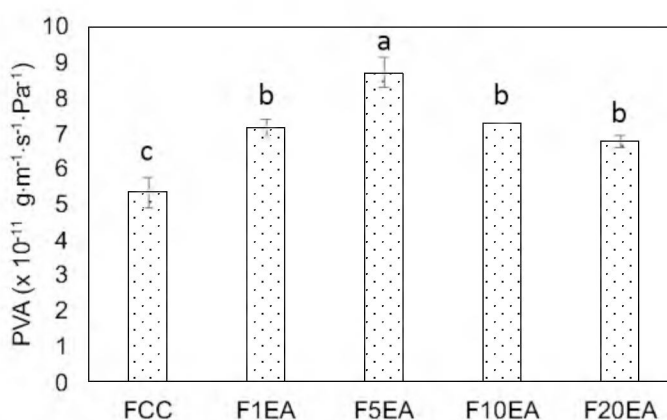
NOTA: Média $\pm$ desvio padrão. Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

FONTE: A autora (2021).

Outros estudos (ADILAH *et al.*, 2018; LAUREANTI *et al.*, 2021) demonstram que a incorporação de extratos vegetais nos filmes reduziu a solubilidade, e esse comportamento pode estar relacionado à formação de interações intermoleculares entre a rede de amido e os compostos de polifenólicos. Essas interações diminuem a disponibilidade de ligações de hidrogênio e formação ligações hidrofílicas com a água e, logo, reduz a afinidade com a água.

Na Figura 3.5 está apresentado a PVA do filme controle e dos filmes com EA. A PVA variou de 5,36 (FCC) a 8,7 (F5EA) $\times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. Segundo Mir *et al.* (2018) reduções nas propriedades de barreira de água foram relatadas quando extratos de plantas foram adicionados a filmes, o mesmo foi observado neste estudo em relação ao filme controle. O teste de *Tukey* demonstrou diferença estatística ($p < 0,05$) entre a PVA dos filmes. Entretanto, a PVA de todos os filmes encontra-se na mesma escala (10^{-11}) o que na prática indica que a permeabilidade é semelhante nas diferentes formulações.

FIGURA 3.5 – PVA DO FILME CONTROLE E DOS FILMES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EXTRATO DE ALECRIM



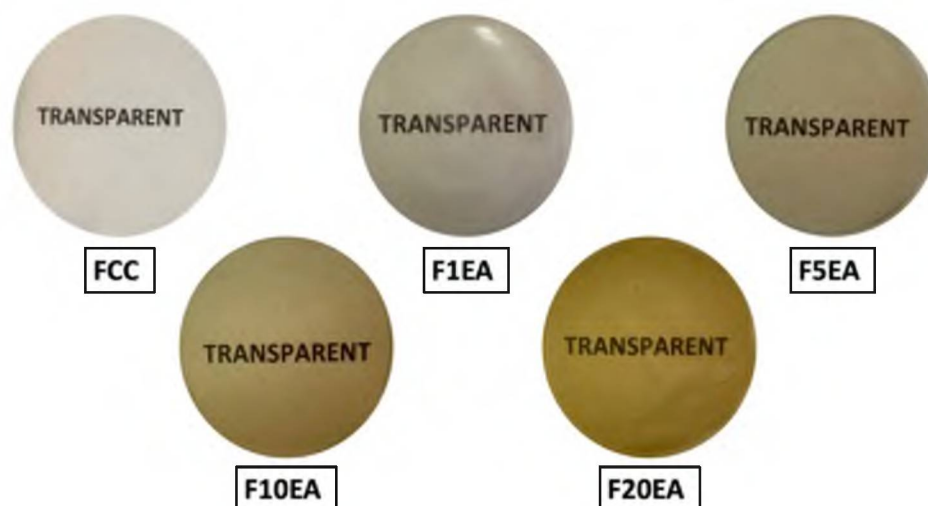
NOTA: Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).
 FONTE: A autora (2021).

3.3.4.3 Propriedades ópticas

A adição de extratos vegetais em filmes comumente altera as propriedades de cor. Na Figura 3.6 estão apresentadas as imagens do filme controle e dos adicionados de EA sob uma superfície escrito “TRANSPARENT”, a fim de demonstrar a transparência dos filmes. Assim como os filmes obtidos por Piñeros-Hernandez *et*

al. (2017), todos os filmes foram transparentes o suficiente para serem utilizados como embalagens *see-through*.

FIGURA 3.6 – FOTOS DO FILME CONTROLE (FCC) E DOS FILMES COM ADIÇÃO DE EXTRATO DE ALECRIM (F1EA, F5EA, F10EA, F20EA)



FONTE: A autora (2021).

Conforme era esperado os filmes apresentaram cor esverdeada e o aumento da intensidade da cor foi diretamente proporcional ao da concentração de extrato, as diferenças foram perceptíveis a olho nu.

Os parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*), diferença de cor (ΔE) e opacidade dos filmes estão apresentados na Tabela 3.5. Os resultados da análise de cor foram ainda plotados com o pacote “*colorspace*” do *software* R (Figura 3.7). Todos os filmes apresentaram tendência a coloração verde (a^* negativo) e amarelo (b^* positivo). Tons verdes são encontrados em todos os gráficos com variação na luminosidade. De acordo com Mir *et al.* (2018) extratos vegetais são uma fonte rica de polifenóis, o que leva a vários tipos de interações com os polímeros, de modo a exibir variação nas propriedades de cor.

Com o aumento da concentração de EA nos filmes o parâmetro L^* teve um decréscimo nos seus valores, o que indicou a redução da luminosidade dos filmes. Os filmes apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) nos valores do parâmetro L^* , a^* , b^* e ΔE^* .

TABELA 3.5 - PARÂMETROS DE COR (L^* , a^* , b^* E ΔE^*) E OPACIDADE DOS FILMES

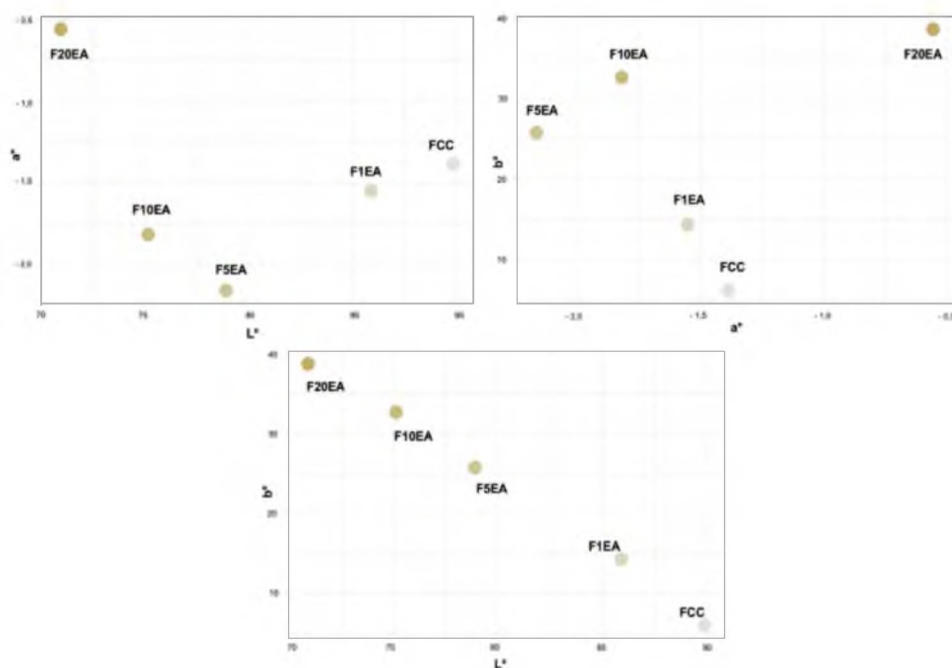
Formulação	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	Opacidade
FCC	$89,87 \pm 0,14^a$	$-1,39 \pm 0,06^b$	$6,05 \pm 0,23^e$	-	$1,99 \pm 0,10^b$
F1EA	$85,89 \pm 3,17^a$	$-1,55 \pm 0,11^b$	$14,24 \pm 2,14^d$	$9,49 \pm 1,21^d$	$2,07 \pm 0,23^b$
F5EA	$78,92 \pm 1,53^b$	$-2,16 \pm 0,28^a$	$25,73 \pm 2,38^c$	$22,54 \pm 2,86^c$	$2,17 \pm 0,01^b$
F10EA	$75,15 \pm 0,94^{b,c}$	$-1,82 \pm 0,22^{b,a}$	$32,69 \pm 1,01^b$	$30,45 \pm 1,08^b$	$2,33 \pm 0,04^b$
F20EA	$70,94 \pm 0,40^c$	$-0,56 \pm 0,12^c$	$38,69 \pm 0,52^a$	$35,75 \pm 0,50^a$	$4,18 \pm 0,18^a$

NOTA: Média $\pm$ desvio padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

FONTE: A autora (2021).

A luminosidade da formulação F20EA diferiu estatisticamente ($p < 0,05$) das formulações FCC, F1EA e F5EA, e foi semelhante ($p > 0,05$) para os filmes F10EA. A FCC e F1EA, bem como as formulações F5EA e F10EA não apresentaram diferença significativa entre si ($p > 0,05$). O parâmetro a^* da formulação F20EA diferiu estatisticamente ($p < 0,05$) das demais formulações, isso se justifica pela maior intensidade da coloração verde no filme F20EA. Quanto ao parâmetro b^* todas as formulações diferiram entre si ($p < 0,05$). Conforme era esperado, com o aumento da concentração de EA nos filmes o ΔE^* foi maior, ou seja, a incorporação do EA nos filmes acarretou colorações distantes da coloração do FCC.

FIGURA 3.7 – GRÁFICOS DO ESPAÇO DE COR CIELAB DO FILME CONTROLE E DOS FILMES INCORPORADOS COM EXTRATO DE ALECRIM. (A) a^* VERSUS L^* , (B) b^* VERSUS a^* E (C) b^* VERSUS L^*



FONTE: A autora (2021).

A opacidade dos filmes consequentemente também foi afetada pela adição do EA na matriz dos filmes. Observa-se na Tabela 3.5 que a formulação F20EA apresentou maior opacidade e diferiu estatisticamente ($p < 0,05$) das demais formulações. Adilah *et al.* (2018) também verificaram aumento da opacidade dos filmes com a adição de extrato da casca de manga.

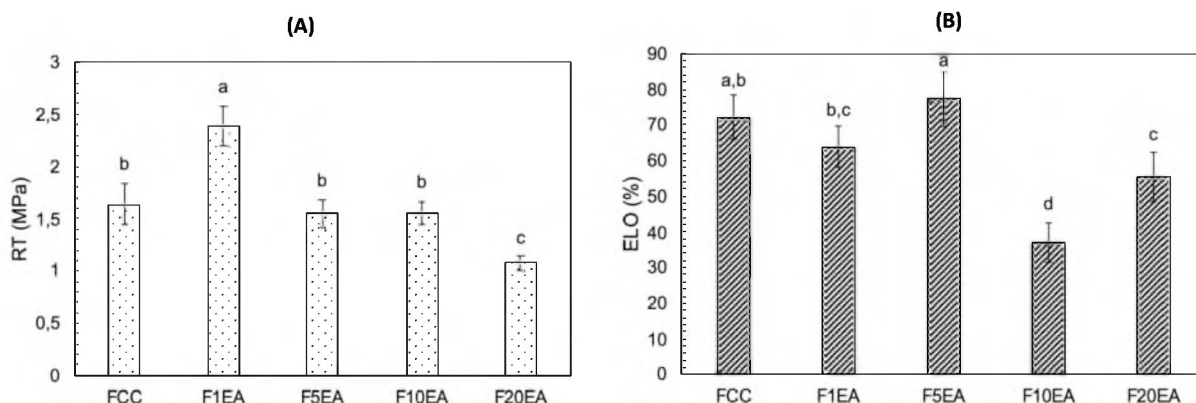
Filmes de embalagem devem proteger os alimentos dos efeitos da luz, especialmente a radiação UV. A incorporação de extratos vegetais em filmes fornece uma barreira adequada, que é importante para evitar a degradação de componentes sensíveis à luz (MIR *et al.*, 2018). Segundo Cardoso *et al.* (2019) filmes opacos podem ser usados para produtos sensíveis à luz que não requerem embalagens transparentes para convencer os consumidores.

3.3.4.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis são influenciadas diversos os fatores, a citar: espessura, técnica de formação de filmes, compatibilidade entre aditivos, composição química e sua estrutura coesa (LAUREANTI *et al.*, 2021).

A RT e A ELO da FCC e dos filmes com EA estão apresentadas na Figura 3.8. Nota-se na Figura 4.8 (A) que a RT dos filmes variou de 1,08 MPa (F20EA) à 2,39 MPa (F1EA); e partir da FCC ocorreu uma elevação e posteriormente um decréscimo no seu valor com conforme foi adicionado o EA. Por meio do teste de *Tukey* a RT da F1EA apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) em relação as demais formulações. A FCC, no entanto, apresentou RT estatisticamente semelhante ($p > 0,05$) à F5EA e F10EA. O valor da RT da F20EA foi significativamente ($p < 0,05$) menor em relação as demais formulações.

FIGURA 3.8 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DO FILME CONTROLE E DOS FILMES INCORPORADOS COM EA. (A) RT (MPa) E (B) ELO (%)



NOTA: Média $\pm$ desvio padrão. Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

FONTE: A autora (2021).

A ELO dos filmes variou de 36,92% (F10EA) à 79,69% (F5EA) com a incorporação de EA. Com exceção da formulação F5EA ($p < 0,05$), as demais formulações apresentaram um decréscimo na ELO em relação a FCC.

Outros estudos corroboram com os resultados alcançados. Yan *et al.* (2013) verificaram que o valores de RT e ELO diminuíram com o aumento da concentração de EA em filmes de amido e alginato de sódio. Laureanti *et al.* (2021) observaram um decréscimo de aproximadamente 75% na RT dos filmes com adição de extrato de pimenta rosa.

Piñeros-Hernandez *et al.* (2017) notaram na ELO de filmes com EA uma redução estatisticamente significativa ($p < 0,05$) de 60%, em comparação com os filmes de amido. Os autores atribuíram esse comportamento ao desenvolvimento de um filme com estrutura heterogênea e ao enfraquecimento das interações glicerol-amido por efeito da presença de EA.

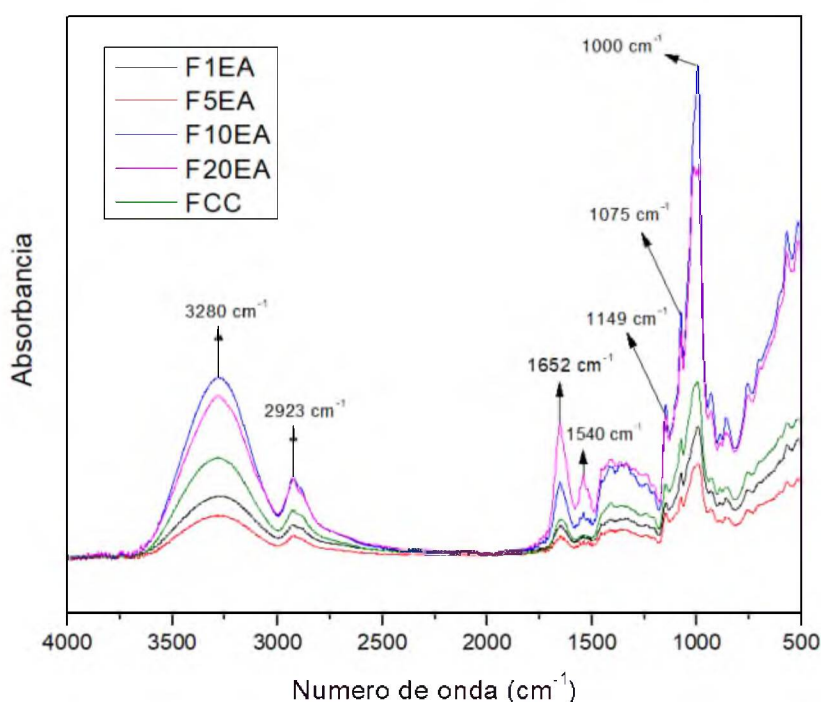
Pluta-Kubica *et al.* (2019) observaram redução da elongação após a adição de extrato de erva-mate nos filmes. Afirmaram que possivelmente a mobilidade dos filmes foi reduzida por interações mais fortes dos compostos polifenólicos com a cadeia do polímero.

Neste contexto, a presença do EA como aditivo provavelmente levou ao desenvolvimento de uma estrutura heterogênea dos filmes, e na diminuição da RT e ELO os filmes. Além disso, segundo Yan *et al.* (2013) o EA pode enfraquecer a forte interação intermolecular entre as proteínas e amido presentes nos filmes.

3.3.4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de ATR-FT-IR do filme controle (FCC) e dos filmes incorporados com EA (F1EA, F5EA, F10EA e F20EA) estão apresentados na Figura 3.9. Observa-se que os espectros de todos os filmes apresentaram as bandas características do amido presente na FC em: 3280 cm^{-1} (alongamento O–H), 2923 cm^{-1} (C–H de grupos alquil) e 1149 cm^{-1} (alongamento C–O). A banda larga e forte em 3280 cm^{-1} está associada a hidroxilas que interagem por ligações de hidrogênio, e pode ser atribuída às interações de proteínas e amido presentes na FC com sorbitol, e água (PERON-SCHLOSSER *et al.*, 2021).

FIGURA 3.9 – ESPECTRO ATR-FT-IR DO FILME CONTROLE (FCC) E DOS FILMES COM EXTRATO DE ALECRIM (F1EA, F5EA, F10EA e F20EA)



FONTE: A autora (2021).

Segundo Orsuwan e Sothornvit (2018a) as bandas mais nítidas em $\sim 1654\text{ cm}^{-1}$ podem indicar a presença de moléculas de água ligadas ao amido. Ainda, de acordo com Pavia *et al.* (2010) bandas na região entre $1640\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ (N–H) podem representar dobramentos de aminas e amidas primárias e secundárias, já entre $1350\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ podem ser de aminas (C–N), e podem estar diretamente ligados ao conteúdo proteico da FC.

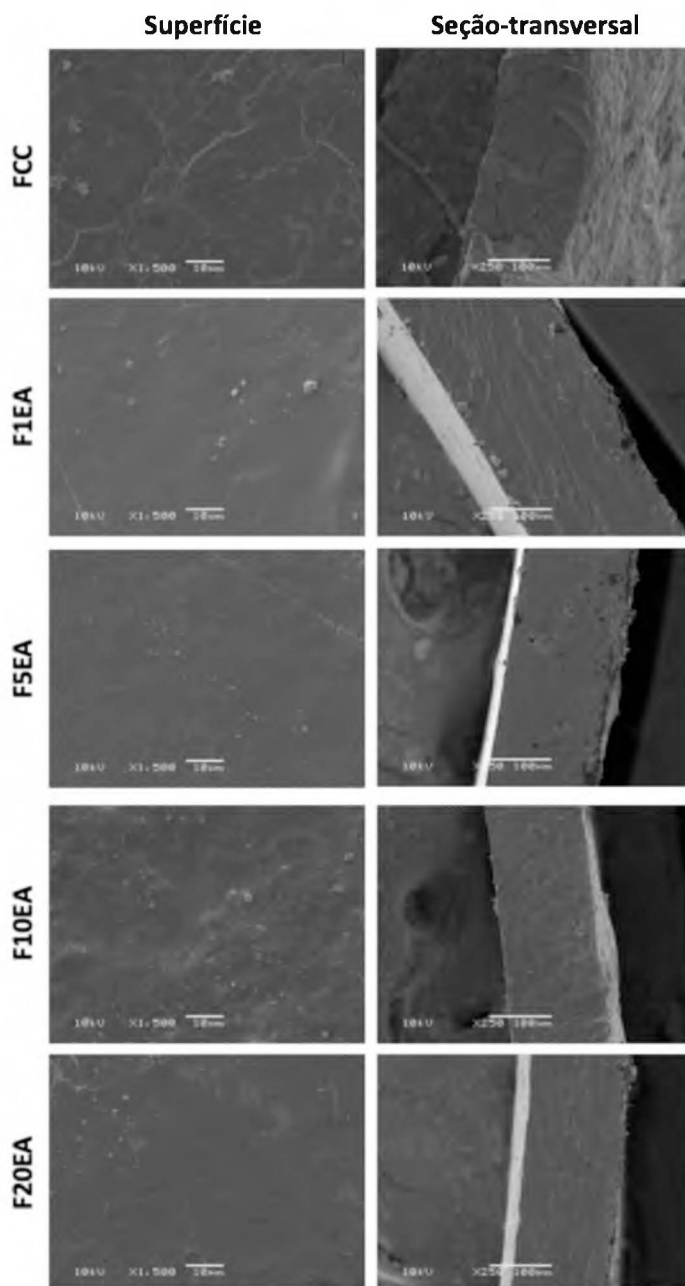
A banda em $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ pode estar relacionada com as ligações de hidrogênio do amido, já em $\sim 927\text{ cm}^{-1}$ é característica de ligações glicosídicas (SANCHES *et al.*, 2021). A interação do amido presente na FC com o plastificante sorbitol provavelmente é responsável pela banda localizada em $\sim 1074\text{ cm}^{-1}$ (JAFARZADEH *et al.*, 2018).

Os perfis espectrais das formulações analisadas mostraram bandas de absorção similares. Isso demonstrou que todos os filmes apresentam os mesmos grupos funcionais e nenhuma ligação nova foi formada com a incorporação do EA na matriz dos filmes.

3.3.4.6 Morfologia dos filmes

Na Figura 3.10 está apresentada as micrografias (superfície e seção-transversal) do filme de controle e filmes com EA. A partir das micrografias, pode-se concluir que houve uma interação positiva entre os componentes das matrizes dos filmes.

FIGURA 3.10 – MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE (x 1500) E DA SEÇÃO-TRANSVERSAL (x 250) DO FILME CONTROLE E DOS FILMES COM EA



FONTE: A autora (2021).

É possível notar que o filme controle apresentou uma superfície áspera e algumas rachaduras. As outras formulações também mostraram uma superfície áspera e cavidades nas imagens transversais.

A rugosidade na superfície do filme pode estar associada com as partículas de FC não submetidas à gelatinização completa. Além disso, essa característica pode estar relacionada com as fibras presentes na FC e os polifenóis presentes no extrato, os quais podem migrar para a superfície durante a etapa de secagem.

3.3.4.7 Atividade antioxidante dos filmes com EA

Os resultados da atividade antioxidante dos filmes incorporados de EA estão apresentados na Tabela 3.6. Conforme era esperado, ocorreu um aumento significativo ($p < 0,05$) na capacidade antioxidante mensurada por DPPH e ABTS do filme controle para os incorporados com EA. Observa-se que o F20EA quando comparado com o FCC apresentou uma atividade antioxidante 89 vezes maior em relação ao radical DPPH e 24 vezes maior em relação ao radical ABTS.

As atividades antioxidantes dos filmes por meio do radical ABTS foram diferentes estatisticamente ($p < 0,05$). Pela análise de DPPH a amostra controle FCC e com 1% de extrato (F1EA) não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre si, entretanto diferiram ($p < 0,05$) das demais.

TABELA 3.6 – ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO FILME CONTROLE E DOS FILMES COM EXTRATO DE ALECRIM

Filme	ABTS	DPPH
	($\mu\text{mol ET} \cdot \text{g extrato seco}^{-1}$)	($\mu\text{mol ET} \cdot \text{g extrato seco}^{-1}$)
FCC	$2,10 \pm 0,15^a$	$0,27 \pm 0,06^d$
F1EA	$6,12 \pm 2,08^d$	$0,44 \pm 0,10^d$
F5EA	$13,91 \pm 1,84^c$	$5,55 \pm 0,16^c$
F10EA	$28,78 \pm 0,80^b$	$13,24 \pm 1,68^b$
F20EA	$50,92 \pm 1,49^a$	$24,01 \pm 0,47^a$

NOTA: Média $\pm$ desvio padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras. ($p < 0,05$).

LEGENDA: ET: equivalente Trolox;

FONTE: A autora (2021).

Piñeros-Hernandez *et al.* (2017) elaboraram filmes a base de amido de mandioca com 5, 10 e 20% de EA. Na avaliação da composição de fenólicos totais e da atividade antioxidante dos filmes por DPPH observaram o mesmo comportamento que foi verificado neste estudo, com o aumento da concentração de EA nos filmes, aumentou a concentração de compostos fenólicos e, conseqüentemente a atividade antioxidante nas amostras.

Kurek *et al.* (2018) desenvolveram filmes de quitosana com extratos de bagaço de amora e mirtilo e verificaram que, com a adição dos extratos, houve um acréscimo significativo na atividade antioxidante dos filmes. Laureanti *et al.* (2021) detectaram por meio dos métodos DPPH e ABTS, que com o aumento da concentração do extrato de pimenta rosa nos filmes de amido de mandioca ocorreu um acréscimo do potencial antioxidante.

Filmes a base de amido de mandioca incorporados de 20% de extrato de erva-mate apresentaram atividade antioxidante em meio ácido de $15,8 \mu\text{mol ET/g}$ (CEBALLOS *et al.*, 2020), valor este próximo ao obtido neste estudo para o filme com 10% de EA.

A inclusão de extratos vegetais representa um aditivo interessante para materiais de embalagem de alimentos biodegradáveis, principalmente devido à sua origem natural e fonte antioxidantes. Sabe-se que radicais livres podem causar deterioração oxidativa dos alimentos e também perda de qualidade nutricional, um dos aspectos promissores da embalagem ativa antioxidante é sua aplicação para limitar processos oxidativos (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018). Assim, filmes com potencial antioxidante podem ser usados em aplicações de embalagens de alimentos como carnes, peixes e óleos (LÓPEZ-CÓRDOBA *et al.*, 2017). Além disso, podem ser efetivos agentes antioxidantes para embalagens que acondicionam frutas e vegetais, durante o transporte e armazenamento.

3.3.4.8 Atividade antibacteriana e antifúngica dos filmes com EA

A atividade antibacteriana dos filmes com 1, 5, 10 e 20% de EA foi avaliada frente a *S. aureus* nas concentrações de 10^8 e 10^4 UFC·mL⁻¹ (Figura 3.11). Na Tabela 3.7 estão apresentados os halos de inibição (mm) obtidos para cada filme em ambas as concentrações microbianas.

TABELA 3.7 – HALO DE INIBIÇÃO DOS FILMES INCORPORADOS DE EA FRENTE A 10^8 E 10^4 UFC·mL⁻¹ DE *S. aureus*

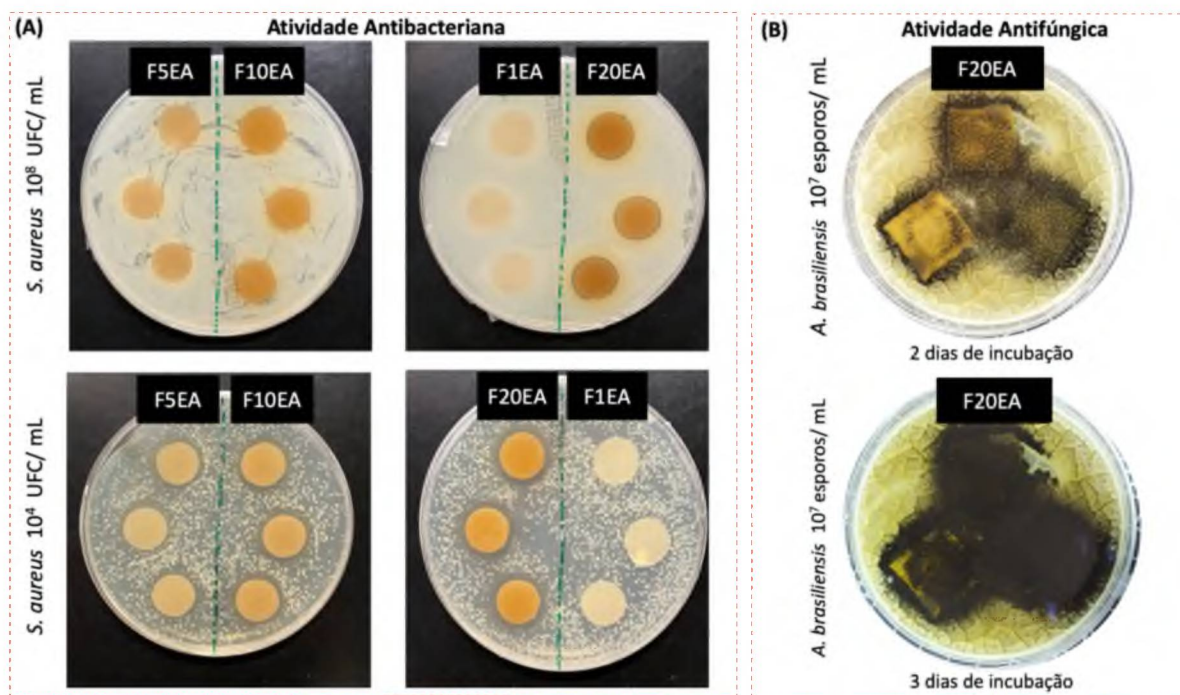
Formulação	Halo de Inibição (mm)	
	Concentração de <i>S. aureus</i> (UFC·mL ⁻¹)	
	10^8	10^4
FCC	-	-
F1EA	-	-
F5EA	-	$4,25 \pm 0,88$
F10EA	-	$5,25 \pm 0,61$
F20EA	$0,92 \pm 0,20$	$6,42 \pm 0,38$

FONTE: A autora (2021).

Observa-se que as formulações F5EA, F10EA e F20EA demonstraram atividade antimicrobiana frente a *S. aureus* na concentração de 10^4 UFC·mL⁻¹. Por outro lado, somente a formulação F20EA exibiu atividade (halo de inibição 0,92 mm) na concentração de 10^8 UFC·mL⁻¹.

Conforme era esperado, o mesmo efeito verificado no item 3.3.1 na avaliação do extrato diluído ocorreu nos filmes, o aumento da concentração de EA nas formulações foi diretamente proporcional ao efeito antimicrobiano e aos halos de inibição. O halo de inibição da F20EA para 10^4 UFC·mL⁻¹ foi 1,51 e 1,22 vezes maior que o halo da F5EA e da F10EA, respectivamente. Por outro lado, embora este estudo tenha demonstrado que o EA comercial apresenta atividade antifúngica contra *A. brasiliensis* (item 3.2), os filmes preparados com EA não inibiram o crescimento da *A. brasiliensis* (Figura 7B).

FIGURA 3.11 – ATIVIDADE ANTIMICROBIANA (A) DE FILMES DE FC INCORPORADOS COM 1, 5, 10 E 20% DE EA FRENTE A 10^8 E 10^4 UFC·mL⁻¹ DE *S.aureus*, E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DO FILME F20EA FRENTE AO *A. brasiliensis*



FONTE: A autora (2021).

Os resultados alcançados por Andrade *et al.* (2018) corroboram com os obtidos neste estudo. Os autores elaboraram filmes de proteína isolada de soja com 3 e 5% de EA e verificaram o potencial antimicrobiano frente a *S. aureus* e *L. monocytogenes*. Para ambos os microrganismos os filmes ativos foram eficazes quando comparados com o controle (sem extrato). Por outro lado, Yan *et al.* (2013) obtiveram filmes incorporados de EA com atividade frente a *E. coli* e observaram que a área da zona de inibição foi diretamente proporcional a concentração do extrato.

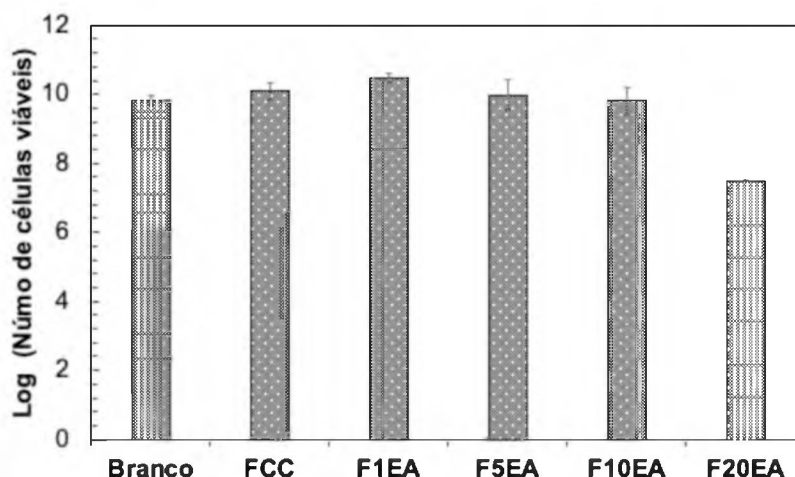
Caetano *et al.* (2018) avaliaram a atividade antimicrobiana de filmes elaborados com resíduos de abóbora e óleo essencial de orégano (OEO) frente a *E. coli*, *S. aureus* e *L. monocytogenes*. Foi verificado que com o aumento da porcentagem de OEO nas formulações, maiores foram os halos de inibição para estes microrganismos. Cabe mencionar, que os halos dos filmes com 1,6% de OEO foram similares aos obtidos neste estudo, por outro lado, com 2% de OEO a inibição foi de aproximadamente 10 mm para *S. aureus*.

Filmes elaborados com OE de alecrim demonstraram um efeito de inibição elevado contra bactérias gram-positivas (*B. subtilis*, *S. aureus*, *L. monocytogenes*). Esse efeito foi atribuído principalmente aos diterpenos fenólicos presentes no OE de alecrim (SARICA OGLU; TURHAN, 2020).

Portanto, os resultados obtidos neste estudo indicam que filmes com 20%, 10% e 5% de EA possivelmente podem proteger alimentos de contaminações por *S. aureus*.

As propriedades antibacterianas dos filmes também foram avaliadas quantitativamente por meio do método de viabilidade celular. FCC, F1EA, F5EA e F10EA não apresentaram nenhuma atividade antibacteriana vista a partir da mudança numérica de bactérias viáveis na Figura 3.12. No entanto, a população bacteriana do F20EA foi significativamente menor que as demais. Observou-se redução de 2-log (*S. aureus*) nas bactérias viáveis no caldo BHI dentro de 24 h de exposição ao F20EA. A porcentagem de inibição da F20EA frente à *S. aureus* foi de 99,53%.

FIGURA 3.12 – NÚMERO DE CÉLULAS VIÁVEIS DE *S. AUREUS* APÓS 24 H DE EXPOSIÇÃO NO MEIO COM FILME CONTROLE (FCC) E NOS MEIOS COM OS FILMES COM EA



FONTE: A autora (2022).

3.3.4.9 Correlação entre as propriedades dos filmes

Na Tabela 3.9 está apresentada a correlação de Pearson entre as propriedades dos filmes. Os parâmetros, concentração de EA, os resultados das análises antioxidantes, a ZI na concentração de 10^4 UFC·mL⁻¹ de *S. aureus* e os parâmetros de cor (L^* , b^* e ΔE^*) dos filmes apresentaram correlação significativa ($p < 0,05$) entre si. Ainda, a opacidade dos filmes apresentou correlação significativa e positiva com os parâmetros citados, com exceção aos de cor. As demais propriedades analisadas nos filmes não apresentaram correlação significativa entre si.

A correlação do EA para os resultados de DPPH, ABTS, ZI a 10^4 UFC·mL⁻¹, opacidade, b^* e ΔE^* foi positiva, ou seja, o aumento da concentração de EA nos filmes acarretou no incremento dos resultados desses parâmetros. Já o parâmetro L^* apresentou uma correlação negativa com a concentração de EA, portanto, conforme já apresentado na discussão do item 3.3.4.3 os filmes com maiores concentrações de EA tiveram menor luminosidade.

TABELA 3.8 – CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE EXTRATO DE ALECRIM (EA), ATIVIDADE ANTIOXIDANTE, ZONA DE INIBIÇÃO (ZI) PARA 10^8 E 10^4 UFC.mL⁻¹ DE *S. AUREUS*, OPACIDADE, PARÂMETROS DE COR, PROPRIEDADES MECÂNICAS, UMIDADE, SOLUBILIDADE, PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA) E ESPESSURA DOS FILMES

Parâmetros	EA	DPPH	ABTS	ZI 10 ⁸	ZI 10 ⁴	Opacidade	L*	a*	b*	ΔE*	RT	ELO	Umidade	Solubilidade	PVA	Espessura
EA	-	0,99*	0,99*	0,88	0,89*	0,93*	-0,93*	0,62	0,91*	0,89*	-0,77	-0,44	-0,76	-0,38	0,12	0,49
DPPH	0,99*	-	0,99*	0,85	0,89*	0,91*	-0,93*	0,60	0,92*	0,90*	-0,79	-0,49	-0,79	-0,32	0,09	0,50
ABTS	0,99*	0,99*	-	0,86	0,89*	0,92*	-0,93*	0,61	0,92*	0,91*	-0,78	-0,48	-0,76	-0,38	0,12	0,48
ZI 10 ⁸	0,88	0,85	0,86	-	0,60	0,99*	-0,67	0,87	0,64	0,61	-0,67	-0,17	-0,60	-0,53	-0,13	-0,14
ZI 10 ⁴	0,89*	0,89*	0,89*	0,60	-	0,69	-0,97*	0,21	0,97*	0,97*	-0,78	-0,36	-0,64	-0,16	0,44	0,83
Opacidade	0,93*	0,91*	0,92*	0,99*	0,69	-	-0,76	0,82	0,73	0,71	-0,71	-0,25	-0,65	-0,52	-0,06	0,24
L*	-0,93*	-0,93*	-0,93*	-0,67	-0,97*	-0,76	-	-0,29	-0,99*	-0,99*	0,68	0,40	0,61	0,35	-0,44	-0,73
a*	0,62	0,60	0,61	0,87	0,21	0,82	-0,29	-	0,26	0,23	-0,44	-0,27	-0,58	-0,42	-0,56	-0,33
b*	0,91*	0,92*	0,92*	0,64	0,97*	0,73	-0,99*	0,26	-	0,99*	-0,65	-0,41	-0,59	-0,35	0,47	0,73
ΔE*	0,89*	0,90*	0,90*	0,61	0,97*	0,71	-0,99*	0,23	0,99*	-	-0,64	-0,41	-0,58	-0,34	0,49	0,75
RT	-0,77	-0,79	-0,75	-0,67	-0,78	-0,71	0,68	-0,44	-0,65	-0,64	-	0,23	0,77	-0,17	0,05	-0,59
ELO	-0,44	-0,49	-0,48	-0,17	-0,36	-0,25	0,39	-0,27	-0,41	-0,41	0,23	-	0,78	-0,19	0,33	-0,02
Umidade	-0,76	-0,79	-0,76	-0,60	-0,64	-0,65	0,61	-0,58	-0,59	-0,58	0,77	0,78	-	-0,19	0,39	-0,24
Solubilidade	-0,38	-0,32	-0,38	-0,53	-0,16	-0,52	0,34	-0,42	-0,35	-0,34	-0,17	-0,19	-0,19	-	-0,33	0,09
PVA	0,12	0,09	0,12	-0,13	0,43	-0,06	-0,43	-0,57	0,47	0,49	0,05	0,33	0,39	-0,33	-	0,72
Espessura	0,49	0,50	0,48	0,14	0,83	0,24	-0,73	-0,33	0,73	0,75	-0,59	-0,02	-0,24	0,09	0,72	-

LEGENDA: EA: extrato de alecrim; ZI: zona de inibição; RT: resistência à tração; ELO: elongação; PVA: permeabilidade ao vapor de água; *p ≤ 0.05.

FONTE: A autora (2022).

A partir da análise de correlação de Pearson também pode-se concluir que os filmes com menor luminosidade apresentaram maior atividade antioxidante e maior ZI frente a concentração de 10^4 UFC·mL⁻¹ de *S. aureus*.

A correlação de Pearson também mostrou a correlação significativa ($p < 0,05$) e positiva entre os resultados das análises antioxidantes e antimicrobiana. Filmes com maior potencial antioxidante tendem a apresentar maior atividade antimicrobiana. Geralmente são os compostos antioxidantes os responsáveis pela inibição do crescimento microbiano. Assim, estes filmes podem ser promissores para utilização como embalagens para alimentos altamente perecíveis, como tomate cereja, morango e mamão, além de produtos cárneos e óleos vegetais

3.4 CONCLUSÃO

A incorporação de extratos vegetais em filmes biodegradáveis representa uma abordagem promissora para o desenvolvimento de filmes de embalagens ativas. Com este estudo foi possível desenvolver filmes ativos à base de FC, sorbitol e EA.

O potencial antioxidante e antimicrobiano dos filmes incorporados com EA foi diretamente proporcional a concentração incorporada. Enquanto a F20EA apresentou atividade antimicrobiana para concentrações 10^8 UFC·mL⁻¹ de *S. aureus* a F5EA e a F10EA foram capazes de inibir 10^4 UFC·mL⁻¹ de *S. aureus*. A adição de EA nos filmes alterou as propriedades ópticas, conforme esperado, os filmes tenderam a coloração verde e perderam luminosidade com aumento das concentrações do EA, o que aumentou as propriedades de bloqueio de UV dos filmes. Por outro lado, as propriedades mecânicas foram reduzidas com a adição do EA.

Os resultados deste trabalho sugerem que o EA apresenta potencial como agente antioxidante e antimicrobiano natural no desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos de FC. Além disso, estes filmes são capazes de proteger alimentos contra a proliferação de bactérias, em especial, a *S. aureus*. Estudos precisam ser realizados com a aplicação do filme em produtos alimentícios.

CAPITULO IV

DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE FARINHA DE COLA E
POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) PBAT INCORPORADOS COM
EXTRATO DE ALECRIM POR EXTRUSÃO TUBULAR

4 DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE FARINHA DE COLA E POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) PBAT INCORPORADOS COM EXTRATO DE ALECRIM POR EXTRUSÃO TUBULAR

RESUMO

Filmes de farinha de cola (FC), poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e extrato comercial de alecrim (EA) foram produzidos por extrusão tubular. A influência da adição de 2 e 4% de EA nas propriedades dos filmes foi investigada. Os filmes foram caracterizados quanto a umidade, solubilidade, propriedades de barreira, ópticas, mecânicas e térmicas. Ainda, foram realizadas análises morfológicas, identificação dos grupos funcionais, determinação da cristalinidade dos filmes (difração de raio-X), do coeficiente de difusão e de solubilidade, isotermas de sorção. Os filmes obtidos apresentaram coloração amarelo claro (controle) e esverdeada (filmes com EA), com boa maneabilidade e homogeneidade. As propriedades alcançadas para os filmes FC/PBAT foram comparáveis a filmes produzidos com farinha de trigo/PBAT e TPS/PBAT. A umidade (17-07 – 20,70%) dos filmes diminuiu com a adição do EA, enquanto a solubilidade aumentou (1,09 – 1,42%). Os filmes apresentaram PVA de $8,88 - 9,03 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ e propriedades mecânicas (RT: 8,16 – 9,29 MPa; ELO: 889,34 – 901,68%; YM: 25,43 – 27,16 MPa) comparáveis ao PEBD. As temperaturas de fusão e cristalização dos filmes foram de aproximadamente 121 e 80 °C, respectivamente, semelhantes à do PBAT puro. Os filmes não apresentaram atividades antioxidante e antimicrobiana provavelmente as concentrações de EA estudadas foram insuficientes ou os compostos bioativos do EA comprometidos pelas condições de extrusão (temperatura acima de 90 °C). Por outro lado, os filmes apresentam boa processabilidade e a FC demonstrou ser um subproduto com potencial para substituição do amido na produção de blendas poliméricas com PBAT. Estudos subsequentes com variação nas proporções de FC, PBAT, glicerol e EA, incorporação de compatibilizantes, entre outros aditivos, com intuito de melhorar propriedades e reduzir custos precisam ser realizados.

4.1 INTRODUÇÃO

A indústria de alimentos está em constante crescimento, e consequentemente embalagem de alimentos produzidas a partir fontes fósseis, conhecidos como plásticos sintéticos, são amplamente utilizadas. Os produtos de degradação passiva destes materiais estão acumulando poluição no meio ambiente. Neste sentido, a utilização de biomateriais para embalagens de alimentos é preferível, uma vez que são ecologicamente corretos e biodegradáveis (ARIFFIN *et al.*, 2022).

Os polímeros (amidos, celulose, proteínas) provenientes de recursos agroindustriais representam uma nova alternativa, uma resposta forte e emergente para o desenvolvimento de novos materiais considerados “ecologicamente corretos”

(ABDILLAH *et al.*, 2013). Neste contexto, pode-se destacar as farinhas, que são misturas complexas de biomoléculas, em que amido, proteína, lipídios e fibras estão naturalmente presentes. Devido as interações moleculares naturais e intrínsecas que ocorrem entre os seus componentes proporcionam excelentes propriedades aos materiais (PERON-SCHLOSSER *et al.*, 2021; BENINCASA *et al.*, 2017; PELISSARI *et al.*, 2013).

A utilização de farinhas de trigo para obtenção de bioplásticos não é uma ideia nova. Há cerca de uma década foi proposta por Leblanc *et al.* (2008) como alternativa energeticamente e economicamente acessível comparada ao amido purificado. Essas farinhas conferem propriedades físicas semelhantes ao amido, exceto por uma menor tensão de ruptura (BALAN *et al.*, 2021; BENINCASA *et al.*, 2017).

Neste sentido, farinhas e seus subprodutos, com limitações para aplicações alimentícias, podem ser uma fonte para a produção de filmes biodegradáveis. Dentre os subprodutos pode-se ressaltar a farinha de cola (FC), rica em amido. Normalmente a FC é destinada a indústria de cola, o que dá origem a denominação. A utilização desta na produção de filmes foi relatado na literatura apenas uma vez, no estudo em *casting* de Peron-Schlosser *et al.* (2021).

Além da valorização da FC, uma alternativa econômica e uma forma de agilizar a viabilidade de materiais biodegradáveis é o desenvolvimento de blendas de polímeros de base biológica com o poli(butileno co-tereftalato adipato) (PBAT), poli(ácido láctico) (PLA), poli (butileno succinato) (PBS) e poli(hidroxialcanoatos) (PHA). Segundo Gao *et al.*, (2022) as blendas são uma estratégia eficiente que possibilitam a produção de filmes biodegradáveis por extrusão tubular com alto desempenho e baixo custo de materiais. Por meio destas misturas torna-se viável alcançar um equilíbrio entre os recursos, economia, redução do impacto ambiental e melhoria das propriedades de filmes para embalagens (RODRIGUES *et al.*, 2021).

Esforços recentes também se concentram na caracterização de filmes, principalmente quando uma substância bioativa também é incorporada à matriz polimérica para obter sistemas de embalagens ativas e inteligentes (BALAN *et al.*, 2021). Assim, as propriedades dos filmes à base de FC podem ser aprimoradas pela mistura com outros polímeros biodegradáveis, como o PBAT e pela adição de compostos bioativos, como extrato comercial de alecrim (EA).

Neste contexto, este estudo teve como objetivo viabilizar a produção de filmes de FC com PBAT por extrusão tubular, e avaliar o efeito da incorporação de EA sobre

as propriedades físicas, químicas, de barreira, mecânicas, térmicas e morfológicas dos filmes.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

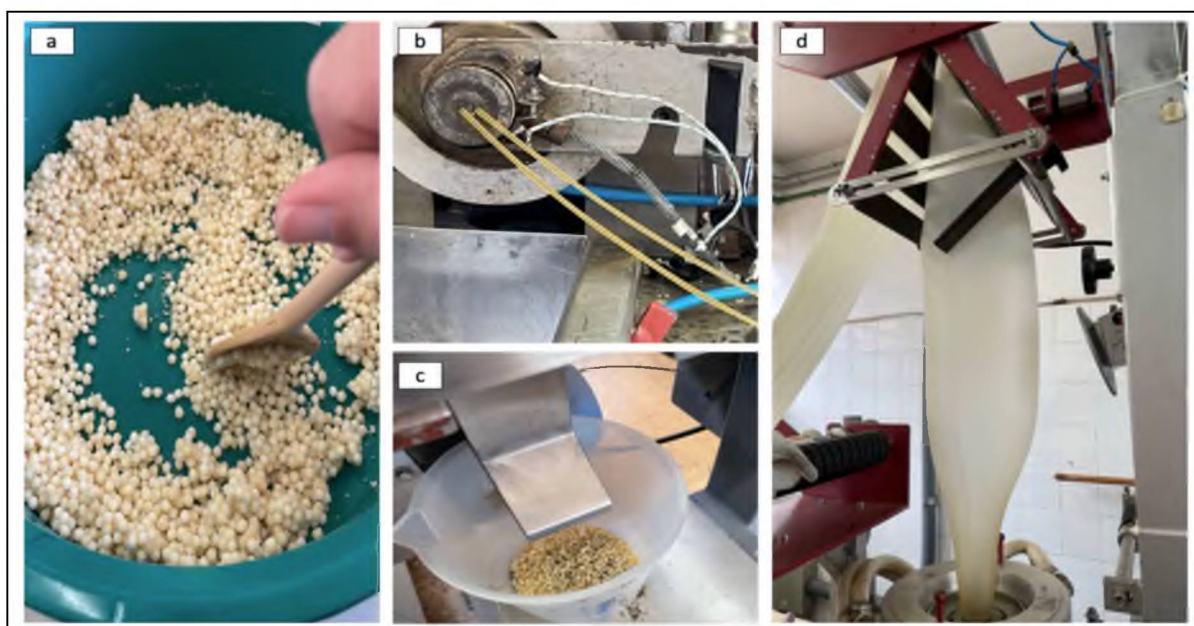
4.2.1 Materiais

A Farinha de Cola (FC) foi cedida por moinho de trigo de Curitiba (Paraná, Brasil). O poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (Ecoflex® F blend C1200) foi adquirido da BASF. O glicerol foi adquirido da Alphatec (99,5%). O extrato de alecrim (EA) foi ofertado pela HEIDE *Natural Ingredients* (Pinhais, Paraná, Brasil). Os reagentes para análise antioxidante foram obtidos da Sigma-Aldrich®.

4.2.2 Produção dos filmes FC/PBAT por extrusão tubular

As etapas da produção dos filmes FC/PBAT com e sem EA por extrusão tubular estão apresentadas na Figura 4.1. Na Tabela 4.1 estão apresentadas as formulações dos filmes.

FIGURA 4.1 – ETAPAS DA PRODUÇÃO DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM ADIÇÃO DE EA POR EXTRUSÃO TUBULAR



LEGENDA: (a) mistura dos ingredientes até homogeneização; (b) produção dos filamentos cilíndricos por extrusão; (c) granulação: produção dos pellets; e (d) filmes por extrusão tubular.

FONTE: A autora (2022).

Os ingredientes foram pesados conforme a Tabela 4.1, misturados manualmente em um recipiente até homogeneização completa. Posteriormente a mistura foi mantida por 1 h a 60 °C em estufa. Os extrusados em forma de filamentos cilíndricos (matriz de 2 furos de 2 mm de diâmetro) foram produzidos em extrusora mono-rosca (BGM, modelo EL25, Brasil) com velocidade de rotação da rosca de 40 rpm e perfil de temperatura de 90/120/120/115 °C nas 4 zonas. Os filamentos cilíndricos foram transformados em pellets por meio de granuladora (BMG, conjunto com a extrusora) para etapa de extrusão tubular.

TABELA 4.1 – FORMULAÇÕES DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM ADIÇÃO DE EXTRATO DE ALECRIM (EA)

Ingredientes	Formulações		
	FCO	FEA2	FEA4
PBAT (g.100 g)	60	60	60
Farinha de cola (g.100 g)	24	24	24
Glicerol (g.100 g)	16	14	12
Extrato de alecrim (g.100 g)	-	2	4

LEGENDA: FCO: filme controle (sem adição de EA); FEA2: filme com adição de 2% ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) de EA; FEA4: filme com adição de 4% ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) de EA.

FONTE: A autora (2022).

Para produzir os filmes os pellets foram extrudados na extrusora mono-rosca (BGM, modelo EL25, Brasil), com o perfil de temperatura 90/120/120/130/135 °C nas 4 zonas e 130 °C na matriz de sopro de filme de 50 mm com ar interno para formar a “bolha” do filme. A velocidade da rosca de 35 rpm foi mantida nesta etapa. Um lote de cada formulação (aproximadamente 5 m de comprimento) foi produzido e partes representativas de cada filme foram usadas nos testes subsequentes.

4.2.3 Caracterização

4.2.3.1 Espessura, gramatura e densidade

A espessura dos filmes foi determinada conforme descrito no item 2.2.5.1 do Capítulo II.

Para determinar a gramatura e densidade dos filmes, amostras de 2 x 2 cm foram mantidas em dessecador com sílica (0% UR) por 20 dias e posteriormente pesados.

Assim, as gramaturas dos filmes foram calculadas de acordo com a Equação 4.1, e as densidades segundo a Equação 4.2.

$$G (g \cdot cm^{-2}) = \frac{m}{A} \quad (4.1)$$

em que, G é a gramatura do filme ($g \cdot cm^{-2}$), A é a área do filme (4 cm^2), e m é a massa seca do filme (g)

$$\rho^S (g \cdot cm^{-3}) = \frac{m}{A \times \varepsilon} \quad (4.2)$$

em que, ρ^S é a densidade do filme ($g \cdot cm^{-3}$), A é a área do filme (4 cm^2), ε a espessura do filme (cm) e m é a massa seca do filme (g).

4.2.3.2 Umidade e a solubilidade em água

A umidade e solubilidade dos filmes foi quantificada conforme descrito no item 2.2.5.2 do Capítulo II.

4.2.3.3 Isotermas

As isotermas dos filmes foram obtidas conforme a metodologia descrita por Carvalho *et al.* (2018). Amostras dos filmes foram cortadas finamente e pré-secas por 7 dias em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ($CaCl_2$). Em seguida, as amostras secas foram colocadas individualmente em um gerador isotérmico AquaSorp (Decagon Devices, EUA) operado pelo método de isotermas dinâmicas de ponto de orvalho. Uma quantidade de 0,5 - 0,8 g de cada amostra foi colocada no compartimento específico. Um ciclo inicial de dessorção foi programado para atingir a atividade de água mínima no topo do teste de adsorção. A varredura do ciclo de adsorção foi mantida dentro da faixa de 0,25 - 0,85 de a_w a 25 °C. Após a adsorção, um novo ciclo de dessorção foi realizado para determinar a massa da amostra seca, que foi então utilizado no cálculo de umidade de equilíbrio das amostras.

O modelo de Guggenheim Anderson de Boer (GAB) foi aplicado no *software* Sorptrack 1:14 (Decagon Devices, EUA) e pode ser expresso conforme a Equação 4.3.

$$m = \frac{m_0 \cdot k \cdot C \cdot a_w}{[(1 - k \cdot a_w) \cdot (1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)]} \quad (4.3)$$

em que, m é a umidade ($\text{g} \cdot 100 \text{g}_{\text{sólidos}}^{-1}$ ou $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{sólidos}}^{-1}$); C (calor de sorção da monocamada) e k (calor de sorção da multicamada) são constantes de GAB; m_0 é o valor da monocamada, com as mesmas unidades de m ; e a_w é a atividade de água em uma unidade de m .

4.2.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA dos filmes foi determinada segundo o item 2.2.5.8 do Capítulo II.

4.2.3.5 Coeficientes de solubilidade (β) e difusão (D_w) da água

Os coeficientes de solubilidade (β) e difusão (D_w) da água nos filmes foram determinados de acordo com Larotonda *et al.* (2005). O coeficiente β foi obtido pela primeira derivada da isoterma de sorção de umidade do filme (modelo GAB) em relação à atividade de água (a_w), dividida pela pressão de vapor de água (p_s) na temperatura da isoterma de sorção. Fisicamente, o coeficiente β é o coeficiente de partição da água entre o ar e o filme e é dado pela Equação 4.4.

$$\beta = \frac{CkU_m}{p_s} \left[\frac{1}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)} - \frac{a_w}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)^2} [-k(1 - ka_w + Cka_w) + (1 - ka_w)(-k + Ck)] \right] \quad (4.4)$$

em que, C , m_0 e k são os parâmetros de ajuste do modelo GAB e β é dado em $\text{g}_{\text{água}} \cdot \text{g}_{\text{sólidos}}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

O coeficiente D_w pode ser determinado a partir dos valores de PVA, β e densidade do filme (ρ^s) (Equação 4.5 e 4.6).

$$PVA = \rho^S \beta D_w \quad (4.5)$$

$$D_w = \frac{PVA}{\rho^S \beta} \quad (4.6)$$

4.2.3.6 Opacidade aparente

A opacidade aparente dos filmes foi determinada em colorímetro (CR-400, Konica Minolta, Japão) de acordo com o método descrito por Maria *et al.* (2008) e Zanela *et al.* (2015) Foi utilizado o iluminante D65 (luz do dia) e um ângulo visual de 10°. A opacidade foi representada em uma escala arbitrária (0 – 100%) determinada de acordo com a Equação 4.7.

$$Opacidade = \frac{Opp}{Opb} \times 100 \quad (4.7)$$

em que, *Opp* é a opacidade da amostra sobre um padrão preto e *Opb* é a opacidade da amostra sobre um padrão branco.

4.2.3.7 Cor

A análise de cor dos filmes foi realizada conforme o item 2.2.5.4 do Capítulo II.

4.2.3.8 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram realizadas no equipamento AG-I (Shimadzu, Japão), célula de carga de 10kN, conforme o método padrão D882 – 18 (ASTM, 2018), com modificações. Os filmes foram cortados em retângulos de 2,5x10 cm, a separação inicial das garras e a velocidade foram de 50 mm e 50 mm·min⁻¹, respectivamente. Para cada filme foram realizadas 10 repetições.

A RT e a ELO foram calculadas conforme as Equações descritas no item 2.2.5.5 do Capítulo II. O módulo de Young (YM) foi obtido a partir da inclinação da reta da parte linear do gráfico de tensão versus deformação.

4.2.3.9 Morfologia

A morfologia da superfície e da seção transversal dos filmes foi analisada de acordo com o item

4.2.3.10 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os filmes foram submetidos a análise de FT-IR conforme descrito no item 2.2.5.7 do Capítulo II.

4.2.3.11 Propriedades térmicas

Um calorímetro de varredura diferencial (modelo DSC 60, Shimadzu Co., Japão) foi utilizado para avaliar as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) dos filmes. As amostras (8-10 mg) devidamente pesadas foram seladas em placas de alumínio. Na sequência, foram aquecidas sob uma atmosfera de nitrogênio, de 25 a 200 °C a uma taxa de 10 °C·min⁻¹, e resfriadas de 200 a 40 °C a uma taxa de 5 °C·min⁻¹. Foram realizados dois aquecimentos e dois resfriamentos para cada amostra.

4.2.3.12 Difração de Raio-X (DRX)

A análise foi realizada com um difratômetro Panalytical X'Pert PRO MRD (Holanda) usando radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV e corrente de operação de 30 mA. As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre $2\theta = 2$ a 60°, em temperatura ambiente, com passo de 0,05° e velocidade de 1° s⁻¹. Previamente a análise os filmes foram cortados (20 x 30 mm) e acondicionados em dessecador sob 0% UR por 7 dias a 25 °C.

O índice de cristalinidade relativa (RCI) foi estimado pela razão entre a área da região cristalina (CR) e a área total, soma das regiões cristalina (CR) e amorfa (AR) (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009; RULAND, 1961).

$$RCI = \frac{CR}{(CR + AR)} \times 100 \quad (4.9)$$

4.2.3.13 Atividade antioxidante e antimicrobiana

A atividade antioxidante dos filmes foi determinada por meio das técnicas DPPH e ABTS, conforme descrito no item 3.2.5 do Capítulo III.

O potencial antimicrobiano dos filmes foi mensurado por meio da técnica de difusão em discos, de acordo com o explicado no item 3.2.7 do Capítulo III.

4.2.4 Análise estatística

Todos as análises foram realizadas em triplicata e os resultados tratados com o programa Statistica 7.0® (Statsoft Inc. 2325 East 13th Street, Tulsa, OK, 74104, USA). O teste de *Tukey* foi utilizado para comparação de médias.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Aspectos visuais, espessura, gramatura e densidade

Os filmes apresentaram uma cor ligeiramente amarelada e esverdeada, opaca, demonstraram ter homogeneidade e boa maneabilidade (Figura 4.2). Os resultados de espessura, densidade e gramatura dos filmes FC/PBAT estão apresentados na Tabela 4.2.

FIGURA 4.2 – FILMES FC/PBAT OBTIDOS POR EXTRUSÃO TUBULAR



Fonte: A autora (2022).

A espessura dos filmes variou de 0,175 a 0,233 mm. As formulações FEA2 e FEA4 não apresentaram diferença estatística ($p > 0,05$) entre si nos valores de espessura, entretanto, difeririam estatisticamente ($p < 0,05$) da FCO. Na extrusão tubular, a espessura é controlada principalmente pela velocidade do enrolador (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010) e fluxo de ar na matriz do balão (BALAN *et al.*, 2021). Assim como observado por Brandelero, Yamashita e Grossmann (2010), as variações da espessura resultaram das diferenças nas formulações e das condições de processo do material. Não foi viável ajustar a espessura para um único valor para todas as formulações. A formulação FEA4, por exemplo, precisou de uma redução no fluxo de ar para evitar romper o sopro do filme.

TABELA 4.2 – ESPESSURA, DENSIDADE E GRAMATURA DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM EXTRATO DE ALECRIM (EA) ELABORADOS POR EXTRUSÃO TUBULAR

Filme	Espessura (mm)	Densidade (g·cm ⁻³)	Gramatura (g·cm ⁻²)
FCO	0,175 ± 0,012 ^b	1,11 ± 0,03 ^a	0,020 ± 0,001 ^b
FEA2	0,220 ± 0,024 ^a	1,04 ± 0,03 ^a	0,020 ± 0,002 ^b
FEA4	0,233 ± 0,012 ^a	1,06 ± 0,06 ^a	0,025 ± 0,002 ^a

NOTA: *Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

LEGENDA: FCO: filme controle (sem adição de EA); FEA2: filme com adição de 2% (m·m⁻¹) de EA; FEA4: filme com adição de 4% (m·m⁻¹) de EA.

FONTE: A autora (2022).

A densidade dos filmes FC/PBAT com e sem EA variou de 1,04 a 1,11 g·cm⁻³. A diferença entre os filmes não foi significativa ($p > 0,05$). Neste estudo, as densidades dos filmes foram próximas as de polímeros usualmente utilizados em embalagens de alimentos. O poliestireno possui densidade de 1,04 – 1,12 g·cm⁻³, enquanto a densidade da poliamida é de 1,05 – 1,14 g·cm⁻³ (BASTARRACHEA; DHAWAN; SABLANI, 2011). Outros materiais como polietileno de baixa-densidade (PEBD) e polietileno de alta-densidade (PEAD) apresentam densidades menores que a dos filmes obtidos neste estudo (BASTARRACHEA; DHAWAN; SABLANI, 2011).

Ao comparar os filmes FC/PBAT com os filmes de blendas de amido e PBAT, a densidade do primeiro foi menor. Santos *et al.* (2014) demonstraram densidades que variaram de 1,14 a 1,23 g·cm⁻³ para filmes de amido/PBAT/montmorillonita. É provável que as menores densidades observadas neste estudo comparadas com blendas de amido/PBAT são devido a maior quantidade de PBAT presente nas formulações. Fialho e Moraes (2017) reportaram que o aumento da fração de PBAT

em blendas TPS/PBAT resultou em filmes com densidades menores, isso também foi observado por Brandelero, Grossman e Yamashita (2012).

A gramatura dos filmes é definida como a massa de filme por uma determinada área do material, esta variou de 0,020 – 0,025 g·cm⁻², e a formulação FEA4 diferiu estatisticamente das demais ($p < 0,05$). De acordo com Almeida *et al.* (2013) a gramatura está diretamente relacionada à resistência mecânica e barreira dos filmes, ou seja, filmes com maiores gramaturas podem apresentar resistências mecânicas maiores.

4.3.2 Umidade e solubilidade em água

Os resultados de umidade e solubilidade dos filmes FC/PBAT com e sem EA estão apresentados na Tabela 4.3. O conteúdo de umidade dos filmes variou de 20,70 a 17,07%, e os filmes apresentaram diferença significativa entre si ($p < 0,05$). Observou-se que com a incorporação de EA a umidade dos filmes teve uma redução de aproximadamente 17,5%. A umidade da FCO foi similar a obtida por Gallo-García *et al.* (2022) (21,70%) e maior que a determinada por Mücke *et al.* (2021) (6,99%) para filmes de blendas TPS/PBAT.

TABELA 4.3 – UMIDADE E SOLUBILIDADE DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM EXTRATO DE ALECRIM (EA) ELABORADOS POR EXTRUSÃO TUBULAR

Filme	Umidade (%)	Solubilidade (%)
FCO	20,70 ± 0,42 ^a	1,09 ± 0,02 ^b
FEA2	19,17 ± 0,42 ^b	1,40 ± 0,08 ^a
FEA4	17,07 ± 0,09 ^c	1,42 ± 0,13 ^a

NOTA: *Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

LEGENDA: FCO: filme controle (sem adição de EA); FEA2: filme com adição de 2% (m·m⁻¹) de EA; FEA4: filme com adição de 4% (m·m⁻¹) de EA.

FONTE: A autora (2022).

De maneira geral uma embalagem deve possuir resistência à água e ser capaz de manter sua integridade durante o armazenamento. Portanto, a determinação da solubilidade é essencial para a caracterização de filmes à base de hidrocolóides (BALAN *et al.*, 2021).

A solubilidade de todas as formulações foi baixa. Observou-se que com o aumento da concentração de EA nos filmes a solubilidade cresceu em aproximadamente 30%. A FEA2 e a FEA4 não apresentaram diferença estatística

entre si ($p > 0,05$), no entanto diferiram ($p < 0,05$) da FCO. Após 24 h submersos em água, devido à baixa solubilidade, os filmes não apresentaram alterações visíveis na matriz. Este comportamento também foi observado para blendas TPS/PBAT (GALLO-GARCÍA *et al.*, 2022).

Os valores de solubilidade deste estudo foram inferiores aos obtidos por Gallo-García *et al.* (2022) para blendas TPS/PBAT incorporadas com biomassa de *Chlorella pyrenoidosa* (4,55 – 6,25%), por Balan *et al.* (2021) em filmes de farinha de trigo/PBAT incorporados com óleo de orégano livre e encapsulado (3,71 – 14,30%), por Silva *et al.* (2019) e Mücke *et al.* (2021) para filmes de extrato de TPS/PBAT e Pinhão (24,68 – 28,15%) e filmes de TPS/PBAT e curcumina solúvel (20,45 – 24,14%), respectivamente. A baixa solubilidade encontrada neste estudo para filmes FC/PBAT é provavelmente devido à maior concentração de PBAT (60%) utilizada nas formulações. O PBAT possui caráter hidrofóbico, portanto é insolúvel em água.

4.3.3 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção dos filmes estão apresentadas na Figura 4.3. As isotermas apresentaram comportamento do tipo II-III, sendo similares as obtidas por outros estudos (BRANDELERO; ALMEIDA; ALFARO, 2015; FLORES FIDELIS *et al.*, 2022). Para todas as formulações, a umidade aumentou acentuadamente em atividades de água (a_w) entre 0,6 e 0,9, provavelmente devido à substituição das interações amido-amido e amido-glicerol por sorção de amido-água e água-glicerol (FLORES FIDELIS *et al.*, 2022; TALJA *et al.*, 2008). Esse fato pode estar associado ao fenômeno de “agrupamento de água”, ou seja, a água não solubilizou na matriz polimérica e permaneceu na superfície (MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012; REIS *et al.*, 2018; SHIRAI *et al.*, 2015).

O modelo de GAB se ajustou bem aos dados experimentais ($R^2 > 0,99$), e a modelagem foi considerada satisfatória assim como em outros estudos da área de embalagens biodegradáveis (ABDILLAH *et al.*, 2013; BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2018; BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2011; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; REIS *et al.*, 2018). Os parâmetros do modelo de GAB obtidos por meio da modelagem das isotermas estão apresentados na Tabela 4.4. Apenas o parâmetro C dos modelos ajustados para as isotermas dos filmes não foi significativo ($p > 0,05$).

TABELA 4.4 – PARÂMETROS DO MODELO DE GAB AJUSTADOS PARA AS ISOTERMAS DOS FILMES DE FC/PBAT COM E SEM EA

Filme	Parâmetros do modelo de GAB			R ²
	m ₀ *	k*	C	
FCO	5,2257	0,8266	10000	0,990
FEA2	5,2709	0,8072	10000	0,995
FEA4	3,0256	0,9288	10000	0,991

NOTA: * Parâmetros significativos ($p < 0,05$).

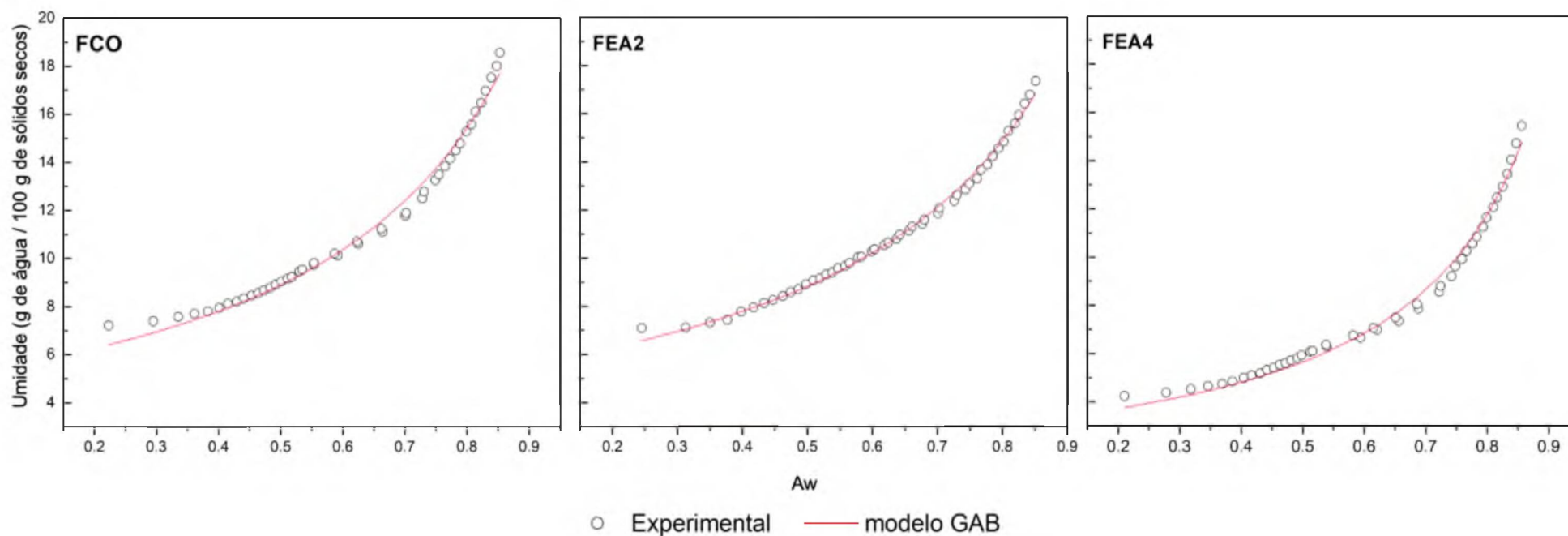
LEGENDA: m₀ é o valor de monocamada ($\text{g água} \cdot 100 \text{ g sólidos seco}^{-1}$); FCO: filme controle (sem adição de EA); FEA2: filme com adição de 2% ($\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$) de EA; FEA4: filme com adição de 4% ($\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$) de EA.

FONTE: A autora (2022).

Os filmes FCO e FEA2 apresentaram m₀ de aproximadamente 5,2 g água·100 g sólidos seco⁻¹, enquanto a FEA4 obteve um m₀ de cerca de 3 g água·100 g sólidos seco⁻¹. Esses valores de monocamada dos filmes indicaram que a adição de 4% de EA reduziu a hidrofilicidade dos filmes, ou seja, a FEA4 foi mais hidrofóbica que a FCO e a FEA2.

Segundo Brandelero *et al.* (2013) o parâmetro k indica a energia de sorção do vapor de água entre as multicamadas, quando k = 1 admite-se que não há interações do vapor de água nas multicamadas ou que não há variação da energia de sorção nas multicamadas, o que ocorre num sólido homogêneo. Todos os filmes apresentaram valores de k próximos de 1. Os filmes FCO e FEA2 apresentaram valores de k próximo a 0,8, enquanto o FEA4 foi aproximadamente 0,9, provavelmente, por uma melhora na microestrutura na presença de EA.

FIGURA 4.3 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DO FILME CONTROLE FC/PBAT (FCO) E DOS FILMES COM 2% (FEA2) E 4% (FEA4) DE EXTRATO DE ALECRIM



FONTE: A autora (2022).

4.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA), coeficientes de solubilidade (β) e de difusão (D_w) dos filmes

Embalagens feitas de polímeros termoplásticos são permeáveis, em vários graus, a pequenas moléculas como gases, vapor de água, vapores orgânicos e outros compostos de baixa massa molecular. Um polímero plástico que possui uma boa barreira tem uma baixa permeabilidade. Os alimentos tendem a perder ou ganhar umidade se não forem embalados adequadamente. Portanto, a PVA das embalagens influencia na qualidade dos alimentos. A taxa de transmissão de vapor de água, um padrão para medir a PVA, determina a capacidade de uma embalagem permitir que o vapor de água passe através dela (SINGH; WANI; LANGOWSKI, 2017). Já o coeficiente de solubilidade (β) expressa a afinidade da matriz do filme pela água, e o coeficiente de difusão (D_w) mede a capacidade de movimentação das moléculas de água através da matriz do filme (LAROTONDA *et al.*, 2005).

A PVA e os coeficientes β e D_w determinados para os filmes FC/PBAT estão apresentados na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 – PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA), COEFICIENTES DE SOLUBILIDADE (β) E DE DIFUSÃO (D_w) DOS FILMES FC/PBAT

Filme	ΔUR (%)	PVA ($\times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	β ($\times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	D_w ($\times 10^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
FCO	0-62	$9,03 \pm 1,35^a$	2,46	$3,57 \pm 0,49$
FEA2	0-62	$8,95 \pm 1,14^a$	2,39	$3,62 \pm 0,06$
FEA4	0-62	$8,88 \pm 0,26^a$	1,75	$4,72 \pm 0,51$

NOTA: *Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

LEGENDA: FCO: filme controle (sem adição de EA); FEA2: filme com adição de 2% ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) de EA; FEA4: filme com adição de 4% ($\text{m}\cdot\text{m}^{-1}$) de EA; ΔUR : variação da umidade relativa na PVA; PVA: permeabilidade ao vapor de água; β : coeficiente de solubilidade; D_w : coeficiente de difusão.

FONTE: A autora (2022).

Observa-se que a PVA apresentou uma redução com a adição de EA, entretanto a diferença entre as formulações não foi significativa ($p > 0,05$). Isso pode estar relacionado com a semelhança morfológica filmes (Figura 4.4). Os valores da PVA dos filmes FC/PBAT foram ligeiramente maiores que os obtidos por Balan *et al.* (2021) para blendas de farinha de trigo e PBAT ($5,33 - 6,06 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) e por Gallo-García *et al.* (2022) para filmes TPS/PBAT ($4,53 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$).

O coeficiente β teve uma redução enquanto o D_w aumentou com a adição de EA nos filmes. Segundo Brandalero *et al.* (2010) maiores valores de β indicam maior

afinidade com água enquanto baixos valores de D_w sugerem maior compatibilidade entre o amido e PBAT. Portanto pode se inferir que o RE reduziu a afinidade com água dos filmes e aumentou a incompatibilidade nas formulações entre o amido da FC e o PBAT.

4.3.5 Propriedades ópticas

A determinação cor e opacidade de filmes biodegradáveis são importantes. A coloração de uma embalagem além de fazer a função de proteção, por exemplo da exposição a luz, apresentam impacto na decisão do consumidor na hora da compra.

Na Tabela 4.6 estão apresentados os parâmetros (L^* , a^* , b^* e ΔE^*) de cor e a opacidade dos filmes FC/PBAT com e sem EA. Conforme era esperado, a incorporação do EA nos filmes FC/PBAT influenciou nas propriedades ópticas dos filmes. O filme controle apresentou uma coloração ligeiramente amarelada, enquanto os filmes FEA2 e FEA4 tenderam a uma coloração esverdeada.

O parâmetro (L^*) dos filmes apresentou uma redução com a incorporação do EA. Campos *et al.* (2019) verificou o mesmo comportamento com a incorporação de curcumina em filmes TPS/PBAT. A luminosidade (L^*) da FCO foi similar a reportada por Silva *et al.* (2019) ($L^* = 94,84$) e Mücke *et al.* (2021) ($L^* = 90,21$) para filmes de amido de mandioca e PBAT (70:30) produzidos por extrusão tubular. Por outro lado, Balan *et al.* (2021) produziu filmes com farinha de trigo e PBAT, matriz similar a este estudo, e obteve uma luminosidade menor ($L^* = 88,61$). Os autores atribuíram esse fato a reação de Maillard entre as proteínas e carboidratos presentes na farinha durante a extrusão. Neste estudo, no entanto, a reação de Maillard na FC não afetou a luminosidade do FCO, possivelmente devido a maior proporção de PBAT em relação a FC.

TABELA 4.6 – COR E OPACIDADE DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM EA

Filme	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	Opacidade (%)
FCO	$91,38 \pm 0,15^a$	$-1,65 \pm 0,05^b$	$9,40 \pm 0,38^c$	-	$41,14 \pm 3,64^b$
FEA2	$87,31 \pm 0,40^b$	$-1,84 \pm 0,22^b$	$28,51 \pm 1,25^b$	$19,54 \pm 1,00^b$	$35,51 \pm 0,78^c$
FEA4	$80,89 \pm 0,70^c$	$3,59 \pm 0,69^a$	$49,20 \pm 0,95^a$	$41,66 \pm 1,19^a$	$50,95 \pm 2,52^a$

NOTA: *Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

LEGENDA: FCO: filme controle (sem adição de EA); FEA2: filme com adição de 2% ($m \cdot m^{-1}$) de EA; FEA4: filme com adição de 4% ($m \cdot m^{-1}$) de EA.

FONTE: A autora (2022).

O parâmetro a^* da FCO não diferiu estatisticamente da FEA2. Entretanto, houve um aumento no parâmetro a^* da FEA4 em relação ao controle. Já para o parâmetro b^* , observou-se um aumento com a incorporação do RE, e houve diferença significativa entre os filmes. A diferença de coloração dos filmes foi visível a olho nu. O ΔE^* do FEA2 e FEA4 em relação ao FCO, diferiram estatisticamente entre si ($p < 0,05$).

Segundo Mali *et al.* (2004) a opacidade dos filmes é uma propriedade de importância se este for usado para embalagem de alimentos. Uma opacidade relativa baixa indica um filme com transparência. Mali e colaboradores observaram que a opacidade foi influenciada pela espessura, e interação entre o plastificante glicerol e a concentração de amido das formulações.

Observa-se na Tabela 4.6 que a incorporação do EA aumentou a opacidade dos filmes e estas diferiram estatisticamente entre si ($p < 0,05$). Este comportamento também foi verificado por Balan *et al.* (2021), a adição de óleo essencial de orégano aumentou a opacidade de filmes de farinha de trigo e PBAT.

4.3.6 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas (RT, ELO e MY) dos filmes estão apresentadas na Tabela 4.7. Os filmes exibiram valores de RT que variaram de 8,16 a 9,29 MPa, e a FEA2 diferiu estatisticamente ($p < 0,05$) das demais formulações.

A RT obtida para os filmes pode ser comparada com a do PEBD (6,9 – 16 MPa), frequentemente utilizada em embalagens de alimentos. Ainda, as RTs dos filmes FC/PBAT foram superiores a dos filmes TPS/PBAT/microalga (GALLO-GARCÍA *et al.*, 2022), amido/PBAT/extrato de casca de romã (FLORES FIDELIS *et al.*, 2022), TPS/PBAT/curcumina (MÜCKE *et al.*, 2021), farinha de trigo/PBAT/óleo essencial de orégano (BALAN *et al.*, 2021), entre outros. Porém, foi ligeiramente inferior aos filmes TPS/PBAT (20:80) (GAO *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2020).

TABELA 4.7 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES FC/PBAT COM E SEM EA

Filme	RT (MPa)	ELO (%)	YM (MPa)
FCO	9,29 ± 0,61 ^a	889,61 ± 81,00 ^a	25,64 ± 1,96 ^a
FEA2	8,16 ± 0,49 ^b	889,34 ± 99,64 ^a	25,43 ± 2,94 ^a
FEA4	9,07 ± 0,40 ^a	901,68 ± 93,72 ^a	27,16 ± 1,95 ^a

NOTA: *Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

LEGENDA: FCO: filme controle (sem adição de EA); FEA2: filme com adição de 2% ($m \cdot m^{-1}$) de EA; FEA4: filme com adição de 4% ($m \cdot m^{-1}$) de EA; RT: resistência à tração; ELO: alongação; YM: módulo de Young.

FONTE: A autora (2022).

Os filmes exibiram uma excelente ELO, a qual variou de 889,34 a 901,68%, ou seja, foram altamente flexíveis, e não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as formulações. Os valores da ELO foram próximos aos obtidos para filmes TPS/PBAT (20:80) por Gao *et al.* (2022) (próximo a 800%) e Liu *et al.* (2020) (1264,3%). Já o YM dos filmes variou de 25,43 a 27,16 MPa e não houve diferença estatística entre os filmes ($p > 0,05$), esses valores indicam baixa rigidez dos filmes. Os YMs dos filmes FC/PBAT foram inferiores que os alcançados para filmes de TPS/PBAT por Liu *et al.* (2020) (30,80 MPa), Mücke *et al.*, (2021) (37,19 MPa), Gallo-García *et al.*, (2022) (37,06 MPa). Por outro lado, foi ligeiramente superior aos filmes de farinha de trigo e PBAT obtidos por Balan *et al.*, (2021) (19,16 MPa).

As propriedades mecânicas obtidas neste estudo para filmes FC/PBAT também foram próximas as determinadas para filmes TPS/PBAT por Geralde *et al.* (2019) e superiores aos filmes extrusados e produzidos com farinha de trigo e PBAT por Balan *et al.*, (2021) (RT de 3,87 MPa e ELO de 296,67%), e apenas com farinha de trigo por Benincasa *et al.* (2017) (RT de 0,72-1,75 MPa, e ELO de 38,33-115,82%) e Puglia *et al.* (2016) (RT de 0,7-1,4 MPa e ELO de 36-72%). Isso se deve a blenda com PBAT, que possui propriedades mecânicas superiores a FC. De acordo com Jian, Xiangbin e Xianbo (2020) a RT e ELO do PBAT são de 21 MPa e 670%, respectivamente.

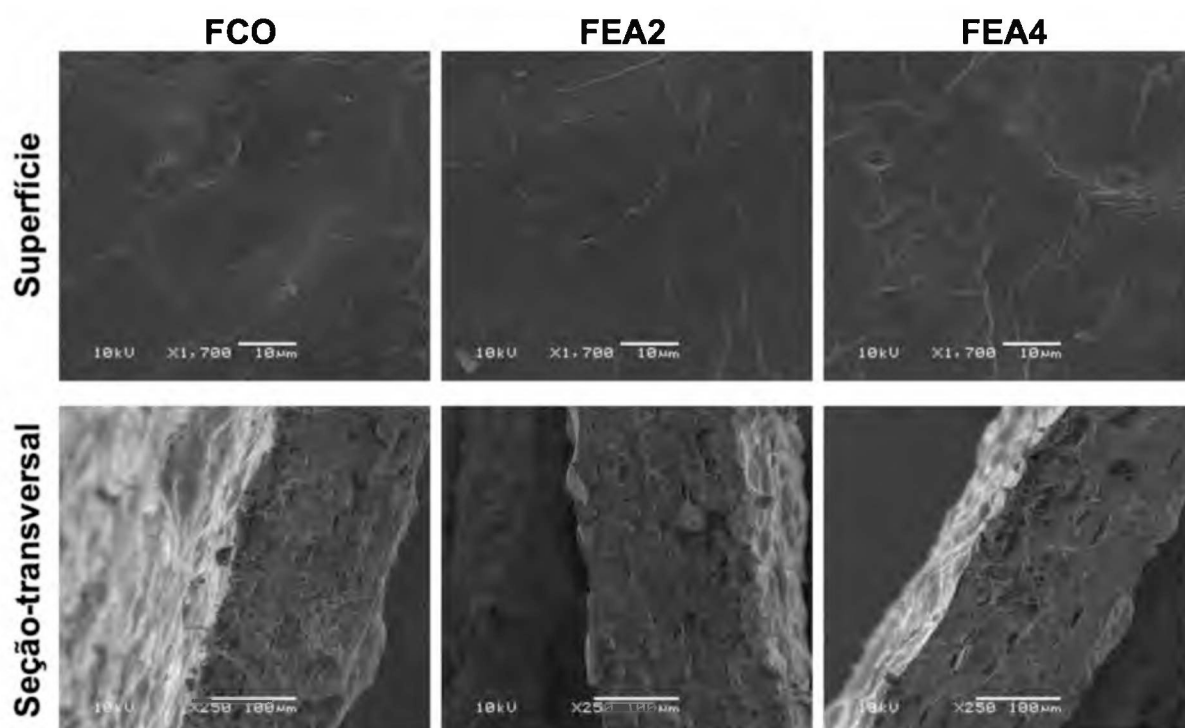
Segundo Zhai *et al.* (2020) o conteúdo de PBAT melhora significativamente a resistência mecânica e flexibilidade dos filmes, especialmente quando está presente em mais de 30%. Ainda, conforme Balan *et al.*, (2021) a melhoria das propriedades mecânicas de filmes à base de farinha de trigo pode estar relacionada ao aumento da interação entre amido, proteína e PBAT durante a extrusão termoplástica. Esses fatores podem justificar as excelentes propriedades mecânicas alcançadas neste estudo.

4.3.7 Morfologia

As micrografias da superfície e da seção-transversal dos filmes estão apresentadas na Figura 4.4. Os filmes FCC, F2RE e F4RE apresentaram uma superfície rugosa homogênea e com poucos grânulos. Característica típica de materiais de amido plastificados com glicerol (GONZÁLEZ-SELIGRA *et al.*, 2017).

Nas superfícies dos filmes observa-se partículas de diferentes tamanhos, provavelmente são amido, proteínas, como o glúten, e fibras não gelatinizadas (BALAN *et al.*, 2021). A extrusão envolve reações químicas e físicas (expansão dos grânulos, gelatinização, decomposição, fusão e cristalização) e se a energia envolvida no processo não for suficiente é possível que alguns grânulos de amido não se fundam completamente (GONZÁLEZ-SELIGRA *et al.*, 2017).

FIGURA 4.4 – MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE (1.700X) E SEÇÃO-TRANSVERSAL (250X) DOS FILMES FCC, F2EA E F4EA



FONTE: A autora (2022).

As imagens da seção-transversal dos filmes apresentaram uma morfologia irregular, rugosa e estrutura deformada. Possivelmente pela matriz complexa da FC e

incorporação do EA. Ainda, observou-se uma superfície em camadas conforme Mücke *et al.* (2021) reportou para as imagens fraturadas dos filmes TPS/PBAT.

Conforme Pan *et al.* (2016) e Zhai *et al.* (2020), a morfologia rugosa e a estrutura deformada mostraram que os materiais à base de amido misturados com PBAT apresentam melhor flexibilidade e ductilidade durante a deformação por tração.

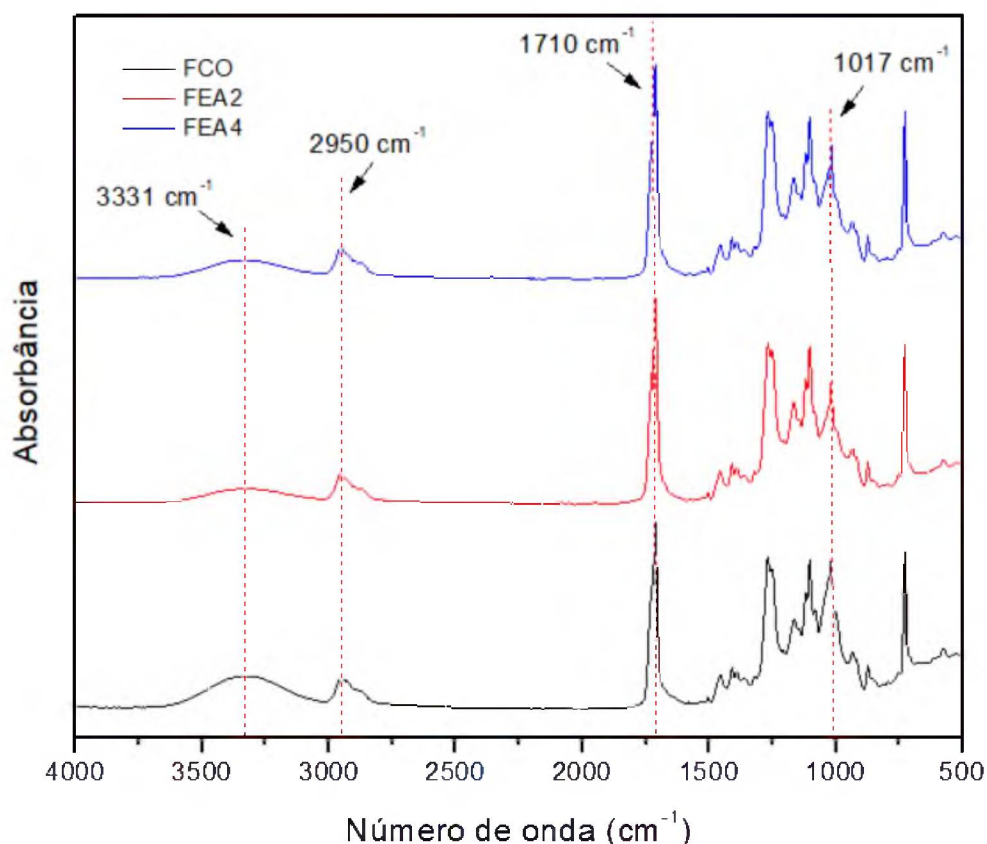
As características observadas nas micrografias dos filmes FC/PBAT deste estudo foram semelhantes aos filmes de farinha de trigo/PBAT obtido por Balan *et al.* (2021) e TPS/PBAT produzido por Gallo-García *et al.* (2022) e Mücke *et al.*, (2021).

4.3.8 Identificação dos grupos funcionais dos filmes FC/PBAT

Os espectros ATR-FT-IR obtidos para os filmes de FC/PBAT com e sem EA estão apresentados na Figura 4.5. Observa-se nos espectros bandas largas devido a presença grupos hidroxila ligados a hidrogênio (O–H) aparecem centradas em aproximadamente 3331 cm^{-1} , e são atribuídos aos complexos trechos vibracionais associados a grupos hidroxila livres, inter e intramoleculares ligados (CAMPOS *et al.*, 2019).

A banda próxima a 1710 cm^{-1} é atribuída a ligações C=O de grupos éster, principalmente presentes na estrutura do PBAT (CAMPOS *et al.*, 2019; GAO *et al.*, 2022; ZHAI *et al.*, 2020). As bandas entre $1017\text{--}1015\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos à vibração de estiramento da C–O nas ligações C–O–C, presente principalmente em uma ligação glicosídica (ZHAI *et al.*, 2020).

FIGURA 4.5 – ESPECTROS ATR-FT-IR: FCO (FILME CONTROLE FC/PBAT); FEA2 (FILME FC/PBAT COM 2% DE EA); FEA4 (FILME FC/PBAT COM 4% DE EA)



FONTE: A autora (2022).

Com exceção das bandas 3331 cm^{-1} e 1017 cm^{-1} , não foram observadas alterações nas intensidades e posições das bandas dos filmes FC/PBAT com e sem EA. Isso pode indicar que não houve a formação de novas interações químicas entre o EA e a matriz dos filmes. Na banda 3331 cm^{-1} , os filmes incorporados com EA apresentaram uma menor intensidade. Isto indica que estes apresentam uma redução nas hidroxilas livres entre as cadeias dos polímeros (BRANDELERO; ALMEIDA; ALFARO, 2015). Os filmes FEA2 e FEA4 também apresentaram bandas de menor intensidade na faixa de 1017 cm^{-1} em comparação ao FCO. Essas alterações provavelmente comprometeram o efeito dos compostos bioativos presentes no EA. A redução da umidade dos filmes FEA2 e FEA4 em comparação ao FCO, também pode estar ligada a redução das hidroxilas livres.

Espectros similares aos deste estudo foram obtidos para filmes de amido e PBAT por outros pesquisadores (CAMPOS *et al.*, 2019; GAO *et al.*, 2022; ZHAI *et al.*, 2020). Concluiu-se que a adição do EA nos filmes não ocasionou alterações nos espectros e nem novas bandas foram formadas. Este padrão também foi observado

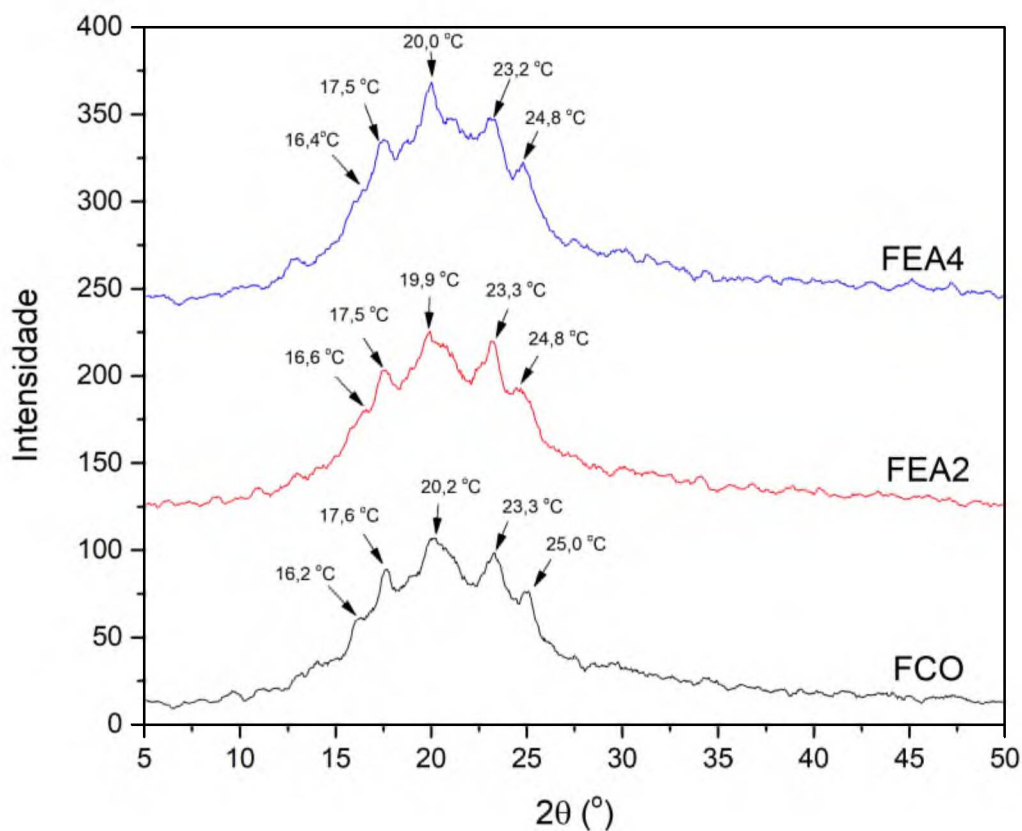
por Gallo-García *et al.* (2022) para filmes TPS/PBAT incorporados com biomassa de microalga.

4.3.9 Cristalinidade

A cristalinidade é uma importante propriedade dos polímeros. A cristalização de polímeros é um processo associado ao alinhamento parcial de suas cadeias moleculares. Cadeias relativamente curtas se organizam em estruturas cristalinas mais prontamente do que cadeias de moléculas mais longas. Os termoplásticos, por exemplo, geralmente são semicristalinos, uma combinação de regiões cristalinas e amorfas (SINGH; WANI; LANGOWSKI, 2017).

A avaliação qualitativa da cristalinidade dos filmes foi realizada por DRX, os difratogramas de filmes FC/PBAT com e sem EA estão apresentados na Figura 4.6.

FIGURA 4.6 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA OS FILMES FC/PBAT COM E SEM EA



FONTE: A autora (2022).

Observa-se que as três formulações apresentaram picos próximos a 16,4°; 17,5°; 20°; 23,3°; e 24,8°, o que indica que a incorporação de EA nos filmes não influenciou na cristalinidade dos materiais.

Picos em regiões próximas também foram observados por Lima *et al.* (2012) no difratograma da farinha de trigo, a qual apresentou quatro picos distintos 15,3°; 17,1°; 18,2° e 23,5°. Picos similares (15,1°; 17,2°; 18,0°; e 23,1°) foram observados no difratograma de amido nativo por Gao *et al.* (2022), característica de uma estrutura cristalina tipo A. No mesmo estudo, no difratograma do PBAT puro também foi possível observar cinco picos de difração próximos a 16,3°, 17,6°, 20,3°, 23,1° e 25,0°, correspondente a sua estrutura semicristalina. Arruda *et al.* (2015) identificaram quatro picos de difração próximos a 17,6°; 20,5°; 22,9°; e 24,6° no DRX de filme de PBAT.

Durante a extrusão, após a plastificação do amido e glicerol, a estrutura cristalina tipo A do amido nativo é destruída (GARALDE *et al.*, 2019). Entretanto, na presença de plastificantes e lipídios, a amilose apresenta uma capacidade única de formar complexos com moléculas pequenas, identificadas como cristais dos tipos V_H, V_A e E_H. O tipo dessas estruturas depende dos parâmetros da extrusão e da composição do amido. Em temperaturas acima de 180°C a estrutura V_H é favorecida (GONZÁLEZ-SELIGRA *et al.*, 2017). É provável que este fenômeno tenha ocorrido com o amido presente na FC.

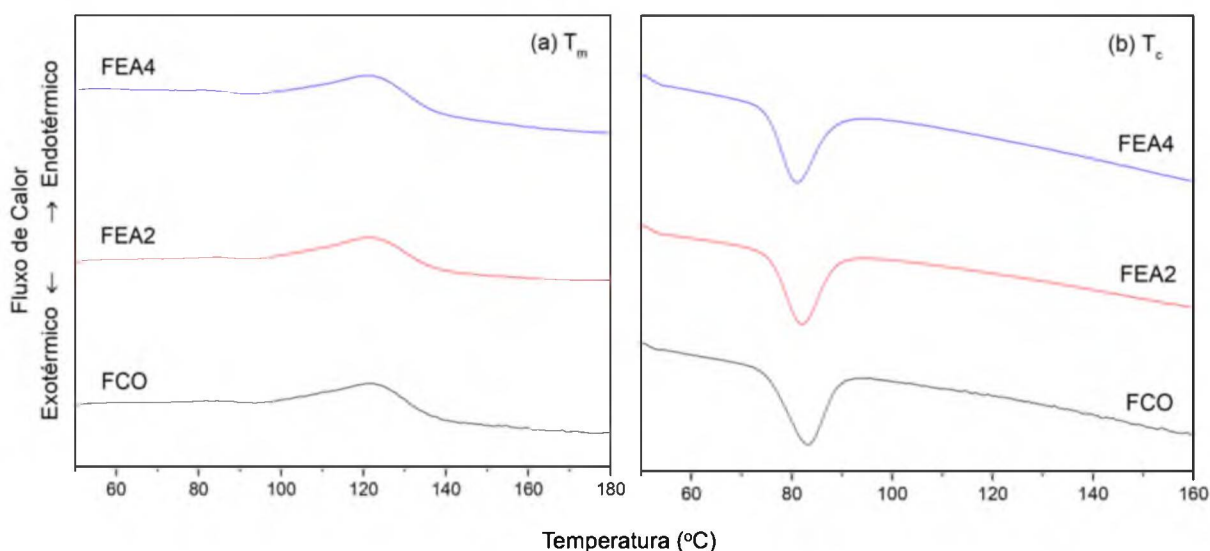
A fração das moléculas ordenadas no polímero é caracterizada pelo grau de cristalinidade (isto é, a fração de volume das regiões cristalinas em um polímero). Geralmente, o grau de cristalinidade se encontra na faixa de 10 a 80%, podendo variar de acordo com as condições de cristalização (SINGH; WANI; LANGOWSKI, 2017). A cristalinidade relativa dos filmes FCO, FEA2 e FEA4 foi de 15,41%, 15,84% e 13,21%, respectivamente. Segundo Olivato *et al.* (2013) essa baixa cristalinidade está associada a completa gelatinização do amido. Neste caso, o amido presente na FC, o que pode ter favorecido as demais propriedades dos filmes.

O grau de cristalinidade afeta outras propriedades de um polímero. Polímeros semicristalinos podem ser facilmente reconhecidos porque são normalmente opacos e turvos (SINGH; WANI; LANGOWSKI, 2017). Ainda, uma estrutura cristalina apresenta maior dificuldade de se solubilizar em água (GONZÁLEZ-SELIGRA *et al.*, 2017).

4.3.10 Propriedades térmicas

O comportamento da maioria dos polímeros e embalagens plásticas, especialmente termoplásticos, depende da temperatura durante a produção, armazenamento, aplicação e distribuição (SINGH; WANI; LANGOWSKI, 2017). Esses fatores justificam a importância de se realizar análises térmicas nos bioplásticos. Neste estudo a análise de DSC foi utilizada para determinar as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) dos filmes FC/PBAT, conforme apresentado na Figura 4.7.

FIGURA 4.7 – TERMOGRAMAS DE DSC DE AQUECIMENTO (A) E RESFRIAMENTO (B) DAS BLENDA FC/PBAT



FONTE: A autora (2022).

Os filmes apresentaram um pico endotérmico próximo a 121 °C e um pico exotérmico a cerca de 80 °C (Figura 4.7). Todos os filmes apresentaram termogramas semelhantes, o que indica que a incorporação de 2 e 4% de EA não afetou significativamente a T_m e a T_c dos filmes. Na Tabela 4.8 estão apresentados a T_m , T_c , e as entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c) dos filmes FC/PBAT.

TABELA 4.8 – TEMPERATURAS E ENTALPIAS DE FUSÃO E CRISTALINIZAÇÃO DOS FILMES FC/PBAT

Filme	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J·g ⁻¹)	ΔH _c (J·g ⁻¹)
FCO	122,06	82,25	4,66	8,29
FEA2	121,64	80,98	5,95	8,41
FEA4	121,80	80,28	6,06	8,95

LEGENDA: FCO: filme controle (sem adição de EA); FEA2: filme com adição de 2% (m·m⁻¹) de EA; FEA4: filme com adição de 4% (m·m⁻¹) de EA; T_m: temperatura de fusão; T_c: temperatura de cristalização; ΔH_m: entalpia de fusão e ΔH_c: entalpia de cristalização.

FONTE: A autora (2022).

Garalde *et al.* (2019) verificaram dois picos endotérmicos no termograma do PBAT, em 46 e 115 °C, e atribuíram aos segmentos do PBAT, o poli(butieno adipato) (PBA) e ao poli(-butileno tereftalato) (PBT), respectivamente. Neste mesmo estudo a T_c do PBAT foi de 77 °C e com a incorporação de 20 e 40% de TPS passou a ser 80 e 83 °C, respectivamente. Por outro lado, Jian, Xiangbin e Xianbo (2020) encontraram uma T_m para PBAT em torno de 123 °C e uma T_c em aproximadamente 60 °C.

Blendas TPS/PBAT com 30% de TPS apresentaram T_m próximo a 111,30 °C e T_c de 75,30 °C (MOHANTY; NAYAK, 2016). Liu *et al.* (2020) observaram uma T_m de 125 °C para o PBAT puro, após a blenda com TPS, dois picos endotérmicos foram relatos, em 110 e 125 °C. Ainda, os autores verificaram um aumento na T_c do PBAT puro em relação a blenda de 55 para 84 °C. Este fato foi atribuído devido ao movimento promovido e à regularidade das cadeias moleculares de PBAT a uma temperatura mais alta pelas partículas de TPS.

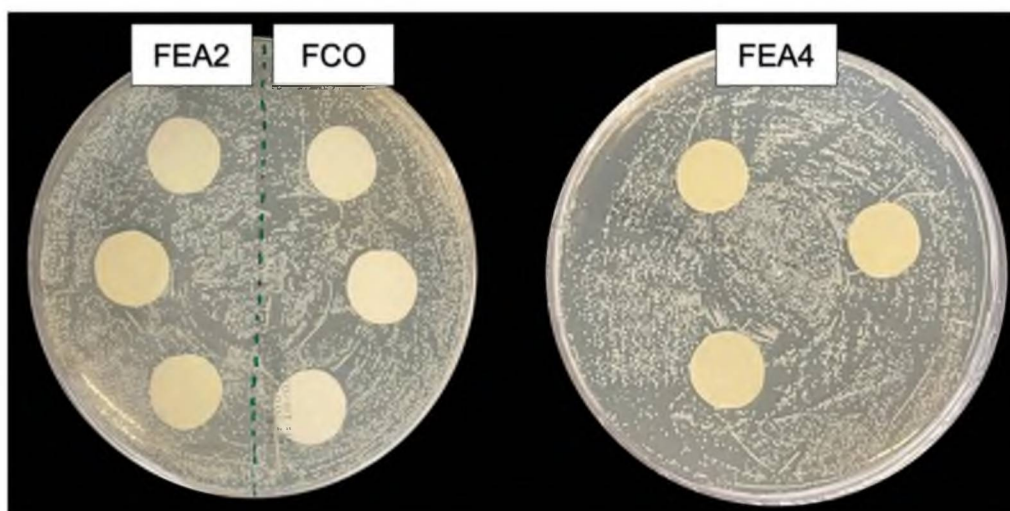
Os resultados dos estudos citados corroboram com os alcançados no presente trabalho. A T_m das blendas FC/PBAT foi muito próxima do PBAT puro, e com base no reportado pelos estudos citados é provável que a FC tenha deslocado o pico de cristalização para 80 °C.

4.3.11 Atividades antioxidante e antimicrobiana

As propriedades antioxidantes e antimicrobianas do EA já foram amplamente estudadas e relatadas na literatura. Nesta tese, no Capítulo III, demonstrou-se a atividade antioxidante e potencial antimicrobiano de um EA comercial frente a *S. aureus* e *A. brasiliensis*. O referido extrato foi utilizado para produção dos filmes por extrusão tubular nas concentrações de 2 e 4% (m·m⁻¹). No entanto, após o

processamento os filmes FC/PBAT com EA não exibiram atividade antioxidante e antimicrobiana (Figura 4.8).

FIGURA 4.8 – RESULTADO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA DOS FILMES FC/PBAT COM EA PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO TUBULAR



Fonte: A autora (2022).

É possível que nas concentrações estudadas (2 e 4% m·m⁻¹) o EA não conferiu atividade antioxidante e antimicrobiana aos filmes. Ainda, uma segunda possibilidade é que as metodologias utilizadas para determinar essas atividades provavelmente não foram adequadas. Ainda, as condições da extrusão (temperaturas acima de 90 °C) e a interação entre os componentes do filme tenham afetado a atividade do EA.

Segundo Aguirre-Joya *et al.*, (2018) as temperaturas aplicadas no processo de extrusão podem afetar a qualidade, presença e quantidade de compostos ativos nos filmes. Na produção dos filmes de amido com incorporação de biomassa de *Spirulina platensis* as condições do processo afetaram as propriedades antimicrobianas dos filmes (CARDOSO *et al.*, 2019). Por outro lado, Estevez-Areco *et al.*, (2019) obtiveram filmes com 2,5, 5 e 10% de extrato de alecrim em pó com atividade antioxidante após o processo de extrusão.

Nesse contexto, sugere-se que sejam testadas novas concentrações do EA, outras formas de incorporação do extrato, bem como a avaliação dos filmes por outras metodologias de atividade antioxidante e antimicrobiana.

4.4 CONCLUSÃO

O processo de extrusão foi eficiente na produção de filmes biodegradáveis FC/PBAT incorporados com EA. Os filmes desenvolvidos apresentaram propriedades mecânicas e de barreira, comparáveis a filmes TPS/PBAT e materiais convencionais como PEBD.

O EA foi incorporado com sucesso nos filmes, entretanto com concentrações de EA estudadas (2 e 4% m·m⁻¹) e metodologias utilizadas os filmes não apresentaram propriedades antioxidantes e antimicrobianas. Além disso, as temperaturas acima de 90 °C aplicadas no processo de extrusão podem ter afetado os compostos bioativos do EA. Neste sentido, outras concentrações do EA precisam ser estudadas, bem como, outras formas de incorporar o extrato nos filmes para que os mesmos possam apresentar atividades antioxidante e antimicrobiana.

A FC demonstrou ser um subproduto com potencial para substituição de amido convencional no desenvolvimento de materiais biodegradáveis tanto para aplicações na indústria de embalagens de alimentos quanto na agricultura. Estudos subsequentes necessitam ser realizados com variações nas quantidades de FC, PBAT e glicerol, e incorporação de outros aditivos como compatibilizantes, a fim de manter ou melhorar as propriedades e reduzir o custo do produto final.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A FC apresentou composição rica em polímeros como, amido e proteínas, o que permitiu que a mesma fosse utilizada como matéria-prima no desenvolvimento de filmes biodegradáveis por meio das técnicas de *casting* e extrusão. Obteve-se uma formulação ótima em *casting* a partir de FC e sorbitol com propriedades comparáveis a filmes da literatura de outras fontes de farinhas e amidos. O estudo da técnica de *casting* permitiu avaliar o comportamento da FC na elaboração da solução filmogênica.

O EA se destacou entre os demais por apresentar atividade antimicrobiana frente à *S. aureus* e por suas características organolépticas, como sabor e aroma. Além disso, apresentou atividade antifúngica frente ao *A. brasiliensis*. A incorporação do EA nos filmes foi possível e a concentração do mesmo influenciou nas propriedades mecânicas, ópticas, atividades antioxidante e antimicrobiana dos filmes. Este estudo demonstrou que o EA comercial apresenta potencial para ser aplicado em embalagens biodegradáveis.

Blendas de FC e PBAT foram obtidas de forma eficiente por extrusão tubular. As propriedades alcançadas para estes filmes foram satisfatórias e comparáveis a plásticos convencionais, como PEBD, e outras blendas de amido e PBAT. Nesta etapa, no entanto, a incorporação do EA não conferiu propriedades ativas aos filmes.

Neste sentido, estudos subsequentes precisam ser realizados para produzir blendas com diferentes concentrações de FC, PBAT, glicerol e EA, com intuito de reduzir custos e alcançar propriedades similares a filmes convencionais. Além disso, é necessário verificar outras formas de incorporação do EA nas blendas.

REFERÊNCIAS

- ABDILLAH, H. *et al.* Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 104–111, 2013.
- ABDOLLAHZADEH, E.; NEMATOLLAHI, A.; HOSSEINI, H. Composition of antimicrobial edible films and methods for assessing their antimicrobial activity: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 110, n. July 2020, p. 291–303, 2021.
- ABIPLAST – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2021 – As indústrias de transformação e reciclagem de plástico no Brasil**. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2021/>>. Acesso em: 01 nov. 2022.
- ABIPLAST – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2019 - Associação Brasileira da Indústria do Plástico**. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em: 19 out. 2020.
- ABITRIGO. **Associação Brasileira da Indústria do Trigo**. , 2019. Disponível em: <<http://www.abitrigo.com.br/index.php>>
- ABRE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. **Protocolo Global sobre Sustentabilidade de Embalagens. Associação Brasileira de Embalagem**, 2011.
- ADILAH, A. N. *et al.* Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 1–7, 1 jun. 2018.
- AGARWAL, P.; GUPTA, A.; TRIPATHY, D. Brief Overview of Aspiring Properties of Functional Biopolymers for Food Packaging Applications. Em: YUSUF, M.; KHAN, S. A. (Eds.). **Biomaterials in Food Packaging**. Cingapura: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2022. p. 105–120.
- AGUIRRE-JOYA, J. A. *et al.* Basic and Applied Concepts of Edible Packaging for Foods. Em: GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. (Eds.). **Food Packaging and Preservation: Handbook of Food Bioengineering**. London: Elsevier Inc., 2018. p. 1–62.
- AHMED, S. **Bio-based Materials for Food Packaging**. [s.l.] Springer, 2018.
- AKHTER, R. *et al.* Functional characterization of biopolymer based composite film: Incorporation of natural essential oils and antimicrobial agents. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 137, p. 1245–1255, 2019.
- ALAM, MD. A. *et al.* Review on Advanced Food Packaging Materials Based on Functional Biopolymer Matrix. Em: YUSUF, M.; KHAN, S. A. (Eds.). **Biomaterials in Food Packaging**. Cingapura: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2022. p. 181–218.
- ALMEIDA, D. M. *et al.* Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polimeros**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2013.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 449–458, 2012.

ANDRADE, M. A. *et al.* Characterization of rosemary and thyme extracts for incorporation into a whey protein based film. **LWT**, v. 92, n. January, p. 497–508, 2018.

ANTONIOU, J. *et al.* Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: Effect of polyols as plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 359–365, 2014.

ARFIN, T. Active Ingredients Enabled Edible Coatings and Films Improve Shelf Life of Food: An Overview. Em: YUSUF, M.; KHAN, S. A. (Eds.). **Biomaterials in Food Packaging**. Cingapura: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2022. p. 49–82.

ARFIN, T.; SONAWANE, K. Bio-based Materials: Past to Future. Em: AHMED, S. (Ed.). **Bio-based Materials for Food Packaging**. Cingapura: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2018. p. 1–34.

ARIFFIN, F. *et al.* Biomaterials for Food Packaging: An Overview. Em: YUSUF, M.; KHAN, S. A. (Eds.). **Biomaterials in Food Packaging**. Cingapura: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd, 2022. p. 1–48.

ARRUDA, L. C. *et al.* Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. **Polymer Testing**, v. 43, p. 27–37, 1 maio 2015.

ASSIS, R. Q. *et al.* Active biodegradable cassava starch films incorporated lycopene nanocapsules. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 818–827, 15 dez. 2017.

AOAC. Official methods of analysis of AOAC International (16th ed.). Washington: AOAC International. (1995).

AOAC. Official methods of analysis of AOAC International (16th ed.). Virginia: AOAC International. (1996).

AOAC. Official methods of analysis of AOAC International (17th ed.) Virginia: AOAC International. (2002).

ASTM. D6400 – 19: Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. Em: **Annual book of ASTM Standards**. p. 1–3, 2019

ASTM. D882 – 18: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Em: **Annual book of ASTM standards**. p. 1–12, 2018.

ASTM. D883 – 19a: Standard Terminology Relating to Plastics. Em: **Annual book of ASTM Standards**. p. 1–17, 2019a

ASTM. G160-12: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial. Em: **Annual book of ASTM Standards**. p. 1–3, 2019b

ASTM. E96/E96M-16: Standard test methods for water vapor transmission of materials. Em: **Annual book of ASTM standards**. p. 1–14, 2016.

ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 48, p. 51–62, fev. 2016.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111–122, 2004.

- AYDOGDU, A. *et al.* Utilization of lentil flour as a biopolymer source for the development of edible films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 23, p. 1–10, 2018.
- AZEVEDO, V. M. *et al.* Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 971–980, 10 fev. 2017.
- AZIZ, E. *et al.* Rosemary species: a review of phytochemicals, bioactivities and industrial applications. **South African Journal of Botany**, v. 000, 2021.
- BALAN, G. C. *et al.* Production of Wheat Flour/PBAT Active Films Incorporated with Oregano Oil Microparticles and Its Application in Fresh Pastry Conservation. **Food and Bioprocess Technology**, v. 14, n. 8, p. 1587–1599, 2021.
- 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, n. June, p. 1–9, 2020.
- BARON, R. D. *et al.* Production and characterization of films based on blends of chitosan from blue crab (*Callinectes sapidus*) waste and pectin from Orange (*Citrus sinensis* Osbeck) peel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 676–683, 2017.
- BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. **Polymers**, v. 10, n. 4, 2018.
- BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S. S. Engineering Properties of Polymeric-Based Antimicrobial Films for Food Packaging. **Food Engineering Reviews**, v. 3, n. 2, p. 79–93, 2011.
- BÁTORI, V. *et al.* The effect of glycerol, sugar, and maleic anhydride on pectin-cellulose thin films prepared from orange waste. **Polymers**, v. 11, n. 3, 2019.
- BELUCI, N. DE C. L. *et al.* Reactive biodegradable extruded blends of thermoplastic starch and polyesters. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 5, p. 100274, 1 jun. 2023.
- BENINCASA, P. *et al.* Relationships between wheat flour baking properties and tensile characteristics of derived thermoplastic films. **Industrial Crops and Products**, v. 100, p. 138–145, 2017.
- BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70–76, 15 jul. 1996.
- BERK, Z. **Food Process Engineering and Technology**. 3. ed. [s.l.] Academic Press, 2018.
- BILLERBECK, V. G. DE *et al.* Effects of *Cymbopogon nardus* (L.) W. Watson essential oil on the growth and morphogenesis of *Aspergillus niger*. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 47, 2001.
- BORAH, P. P.; DAS, P.; BADWAIK, L. S. Ultrasound treated potato peel and sweet lime pomace based biopolymer film development. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 11–19, 2017.

- BOUDDINE, L. *et al.* Comparative study of the antifungal activity of some essential oils and their major phenolic components against *Aspergillus niger* using three different methods. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 76, p. 14083–14087, 2012.
- BOURBON, A. I. *et al.* Physico-chemical characterization of chitosan-based edible films incorporating bioactive compounds of different molecular weight. **Journal of Food Engineering**, v. 106, n. 2, p. 111–118, 1 set. 2011.
- BOUVIER, J.-M.; CAMPANELLA, O. H. **Extrusion processing technology: food and non-food biomaterials**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25–30, 1 jan. 1995.
- BRANDELERO, R. P. H.; ALMEIDA, F. M. DE; ALFARO, A. Microestrutura e propriedades de filmes de amido-álcool polivinílico-alginato adicionados de óleos essenciais de copaíba e capim limão. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 910–916, 2015.
- BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1344–1350, 2011.
- BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Films of starch and poly(butylene adipate co-terephthalate) added of soybean oil (SO) and Tween 80. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1452–1460, 2012.
- BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 4, p. 1102–1109, 2010.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 8, de 2 de junho de 2005, dispõe o regulamento técnico de identidade e qualidade da farinha de trigo. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 2 de junho 2005.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 91, de 11 de maio de 2001, dispõe sobre Critérios gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 11 de maio 2001.
- BREITENBACH, J. Melt extrusion: from process to drug delivery technology. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 54, n. 2, p. 107–117, 2002.
- BRITO, D. I. V. *et al.* Análise fitoquímica e atividade antifúngica do óleo essencial de folhas de *Lippia sidoides* Cham. e do Timol contra cepas de *Candida* spp. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 17, n. 4, p. 836–844, 2015.
- 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.
- CAMILETTI, O. F. *et al.* Sunflower oil preservation by using chickpea flour film as bio-packaging material. **Journal of Food Science**, v. 86, n. 1, p. 61–67, 2021.

- CAMPOS, S. S. DE *et al.* TPCS/PBAT blown extruded films added with curcumin as a technological approach for active packaging materials. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, p. 100424, 2019.
- CANTOR, K. **Blown Film Extrusion**. 3. ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 2019. v. 71.
- CARDOSO, L. *et al.* Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate) – PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 388-397, 2017.
- CARDOSO, T. *et al.* Technological viability of biobased films formulated with cassava by-product and *Spirulina platensis*. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 5, p. 1–11, 2019.
- CARISSIMI, M.; FLÔRES, S. H.; RECH, R. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, p. 201–209, 1 jun. 2018.
- CARPINÉ, D. **Desenvolvimento e caracterização de filme emulsionado biodegradável produzido a partir de proteína isolada de soja, óleo de coco e surfactantes naturais**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2015.
- CARVALHO, F. A. DE *et al.* Baked Foams Based on Cassava Starch Coated with Polyvinyl Alcohol with a Higher Degree of Hydrolysis. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 4, p. 1445–1452, 2018.
- CARVALHO, G. R. *et al.* Cassava bagasse as a reinforcement agent in the polymeric blend of biodegradable films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 12, p. 1–7, 2019.
- CAZÓN, P. *et al.* Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 2017.
- CEBALLOS, R. L. *et al.* Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 244, p. 116495, 15 set. 2020.
- CHABRAT, E. *et al.* Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 238–246, 1 maio 2012.
- CLÉMENT, H. *et al.* The effect of organic wheat flour by-products on sourdough performances assessed by a multi-criteria approach. **Food Research International**, v. 106, p. 974–981, 1 abr. 2018.
- CONTRERAS, I. N. *et al.* An Analysis of Recycling High Density Polyethylene with Limited Resources. **International Journal for Service Learning in Engineering, Humanitarian Engineering and Social Entrepreneurship**, v. 13, n. 2, p. 45–68, 2018.
- COSTA, B. P. *et al.* Bioactive coatings from non-conventional loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) seed starch to extend strawberries shelf-life: An antioxidant packaging. **Progress in Organic Coatings**, v. 175, p. 107320, 2023.
- COSTA, M. *et al.* Use of edible films and coatings in cheese preservation: Opportunities and challenges. **Food Research International**, v. 107, p. 84-92, 2018.
- CRUZ, R. M. S. *et al.* New Food Packaging Systems. Em: GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. (Eds.). **Food Packaging and Preservation: Handbook of Food Bioengineering**. London: Elsevier Inc., 2018. p. 66–86.

DAMMAK, I. *et al.* Properties of gelatin-based films incorporated with chitosan-coated microparticles charged with rutin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 643–652, 1 ago. 2017.

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. May 2019, 2020.

DAUDT, R. M. *et al.* Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 279–287, 2016.

DEL CAMPO, J.; AMIOT, M. J.; NGUYEN-THE, C. Antimicrobial effect of rosemary extracts. **Journal of Food Protection**, v. 63, n. 10, p. 1359–1368, 2000.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DIAS, A. B. *et al.* Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, 1 mar. 2010.

DICK, M. *et al.* Edible films based on chia flour: Development and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, 2016.

DOMÍNGUEZ, R. *et al.* Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: A review. **Food Research International**, v. 113, p. 93–101, 1 nov. 2018.

DRAKOS, A.; PELAVA, E.; EVAGELIOU, V. Properties of flour films as affected by the flour's source and particle size. **Food Research International**, v. 107, p. 551–558, 1 maio 2018.

ENGHIAD, A. *et al.* An Overview of Global Wheat Market Fundamentals in an Era of Climate Concerns. **International Journal of Agronomy**, v. 2017, p. 1–15, 2017.

ESPITIA, P. J. P. *et al.* Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 287–296, 1 mar. 2014.

ESTEVEZ-ARECO, S. *et al.* Bioactive starch nanocomposite films with antioxidant activity and enhanced mechanical properties obtained by extrusion followed by thermo-compression. **Food Hydrocolloids**, v. 96, p. 518–528, 1 nov. 2019.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Frequently Asked Questions on Bioplastics**. **European bioplastics**, 2019. Disponível em: <https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_FAQ_on_bioplastics.pdf>

FABRA, M. J. *et al.* Antiviral and antioxidant properties of active alginate edible films containing phenolic extracts. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 96–103, 1 ago. 2018.

FALGUERA, V. *et al.* Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 6, p. 292–303, 2011.

FAMÁ, L.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Starch-vegetable fibre composites to protect food products. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 230–235, 22 jan. 2009.

FANG, Z. *et al.* Active and intelligent packaging in meat industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 61, p. 60–71, 1 mar. 2017.

FERDES, M. *et al.* Inhibitory effect of some plant essential oils on growth of *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Mucor pusillus* and *Fusarium oxysporum*. **South African Journal of Botany**, v. 113, p. 457–460, 2017.

FINNIE, S.; ATWELL, W. A. **Wheat flour**. 2. ed. St. Paul, Minnesota: AACC International, Inc., 2016.

FLORES FIDELIS, J. C. *et al.* Development of biodegradable films containing pomegranate peel extract and potassium sorbate. **LWT**, v. 160, 2022.

FLÔRES, S. H. *et al.* Films for Food From Ingredient Waste. **Reference Module in Food Science**, 2017.

FLORES, S. K. *et al.* Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 1, p. 196–202, 1 jan. 2010.

FRANTZ, S. C. *et al.* Production of amylases from *Coprinus comatus* under submerged culture using wheat-milling by-products: Optimization, kinetic parameters, partial purification and characterization. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 17, p. 82–92, 1 jan. 2019.

GALIĆ, K.; KUREK, M.; ŠČETAR, M. Barrier Properties of Plastic Polymers. **Reference Module in Food Science**, 1 jan. 2017.

GALLO-GARCÍA, L. A. *et al.* Feasibility of production starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable materials with microalgal biomass by blown film extrusion. **Journal of Food Process Engineering**, n. September, p. 1–14, 2022.

GANIARI, S.; CHOULITOU, E.; OREOPOULOU, V. Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food. **Trends in Food Science and Technology**, v. 68, p. 70–82, 2017.

GAO, S. *et al.* Starch/PBAT blown antimicrobial films based on the synergistic effects of two commercial antimicrobial peptides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 204, n. December 2021, p. 457–465, 2022.

GARALDE, R. A. *et al.* The effects of blend ratio and storage time on thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. **Heliyon**, v. 5, n. 3, p. e01251, 1 mar. 2019.

GÖKSEN, G. *et al.* Phytochemical-loaded electrospun nanofibers as novel active edible films: Characterization and antibacterial efficiency in cheese slices. **Food Control**, v. 112, n. January, 2020.

GÓMEZ-ESTACA, J. *et al.* The Potential of Proteins for Producing Food Packaging Materials: A Review. **Packaging Technology and Science**, v. 29, n. 4–5, p. 203–224, 2016.

GONTARD, N. *et al.* Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 39–50, 1994.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. -L. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–211, 1993.

- 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, 1992.
- GONZÁLEZ-SELIGRA, P. *et al.* Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. **LWT**, v. 84, p. 520–528, 1 out. 2017.
- GRAICHEN, F. H. M. *et al.* Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources. **Industrial Crops and Products**, v. 106, p. 74–85, 2017.
- GRANATO, D.; CALADO, V. M. A.; JARVIS, B. Observations on the use of statistical methods in Food Science and Technology. **Food Research International**, v. 55, p. 137 – 149, 2014.
- GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. **Food Packaging and Preservation. Handbook of Food Bioengineering, Volume 9.** [s.l: s.n.].
- GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. **A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** Elsevier Ltd, , 29 jun. 2015.
- GUTIÉRREZ, T. J. *et al.* Structural properties and in vitro digestibility of edible and pH-sensitive films made from guinea arrowroot starch and wastes from wine manufacture. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 135–143, 2018.
- HALIM, A. L. A.; KAMARI, A.; PHILLIP, E. Chitosan, gelatin and methylcellulose films incorporated with tannic acid for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1119–1126, 1 dez. 2018.
- HAN, J. H. **Innovations in Food Packaging.** 2. ed. [s.l.] Academic Press, 2014.
- HANANI, Z. A. N.; ROOS, Y. H.; KERRY, J. P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 71, p. 94–102, 1 nov. 2014.
- HANANI, Z. A. N.; YEE, F. C.; NOR-KHAIZURA, M. A. R. Effect of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel powder on the antioxidant and antimicrobial properties of fish gelatin films as active packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 253–259, 1 abr. 2019.
- HAZRATI, K. Z. *et al.* Effect of plasticizers on physical, thermal, and tensile properties of thermoplastic films based on *Dioscorea hispida* starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 185, n. January, p. 219–228, 2021.
- HEMSRI, S. *et al.* Low density polyethylene/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films: Effect of a compatibilizer on morphology and properties. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 965, n. 1, 2020.
- HENNING, F. G. *et al.* Non-conventional starches for biodegradable films: A review focussing on characterisation and recent applications in food packaging. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, n. xxxx, p. 100157, 2021.
- HORNUNG, P. S. *et al.* Green Development of Biodegradable Films Based on Native Yam (*Dioscoreaceae*) Starch Mixtures. **Starch - Stärke**, v. 70, n. 5–6, p. 1–12, 2018.
- HORODYTSKA, O.; VALDÉS, F. J.; FULLANA, A. Plastic flexible films waste management – A state of art review. **Waste Management**, v. 77, p. 413–425, 2018.

HORVATH, L.; MIN, B.; KIM, Y. T. Testing of Mechanical Properties for Plastic Packaging Materials. Em: SINGH, P.; WANI, A. A.; LANGOWSKI, H.-C. (Eds.). **Food packaging materials : testing & quality assurance**. Nova York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2017. p. 103–122.

HOSSEINI, S. F. *et al.* Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 172–182, 1 fev. 2015.

JAFARZADEH, S. *et al.* 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.

JANCIKOVA, S. *et al.* Furcellaran/gelatin hydrolysate/rosemary extract composite films as active and intelligent packaging materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 19–28, 15 jun. 2019.

JARAMILLO, C. M. *et al.* Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150–159, 20 out. 2016.

JAYAN, H.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Testing Methods for Packaging Materials. Em: AHMED, S. (Ed.). **Bio-based Materials for Food Packaging**. [s.l.] Springer, 2018. p. 303.

JIAN, J.; XIANGBIN, Z.; XIANBO, H. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 19–26, 2020.

JIMÉNEZ, A. *et al.* Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013.

KHUNTIA, A.; PRASANNA, N. S.; MITRA, J. Technologies for Biopolymer-Based Films and Coatings. Em: KUMAR, S.; MUKHERJEE, A.; DUTTA, J. (Eds.). **Biopolymer-Based Food Packaging: Innovations and Technology Applications**. Hoboken, Nova Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2022. p. 66–109.

KIM, Y. T.; MIN, B.; KIM, K. W. General Characteristics of Packaging Materials for Food System. Em: HAN, J. H. (Ed.). **Innovations in Food Packaging**. [s.l.] Academic Press, 2014. p. 603.

KIM, Y. T.; WANG, H.; MIN, B. Testing of physical, optical, electrical, thermal, and rheological properties for plastic packaging materials. Em: SINGH, P.; WANI, A. A.; LANGOWSKI, H.-C. (Eds.). **Food packaging materials : testing & quality assurance**. [s.l.] CRC Press, 2017. p. 67–102.

KUMAR, S. *et al.* An Overview of Natural Biopolymers in Food Packaging. Em: KUMAR, S.; MUKHERJEE, A.; DUTTA, J. (Eds.). **Biopolymer-Based Food Packaging: Innovations and Technology Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons Ltd, 2022. p. 1–28.

KUREK, M. *et al.* Development and evaluation of a novel antioxidant and pH indicator film based on chitosan and food waste sources of antioxidants. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 238–246, 2018.

- LANGOWSKI, H.-C. Shelf Life of Packed Food and Packaging Functionality. Em: SINGH, P.; WANI, A. A.; LANGOWSKI, H.-C. (Eds.). **Food packaging materials : testing & quality assurance**. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2017. p. 11–66.
- LAROTONDA, F. D. S. *et al.* Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 4, p. 394–402, 1 dez. 2005.
- LAUREANTI, E. J. G. *et al.* Development of active cassava starch films reinforced with waste from industrial wine production and enriched with pink pepper extract. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 36, p. 1–16, 2021.
- LE, T. *et al.* Properties of Gelatin Film from Horse Mackerel (*Trachurus japonicus*) Scale. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 4, p. E734–E741, 2015.
- LEBLANC, N. *et al.* Structural investigation and thermal stability of new extruded wheat flour based polymeric materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 4, p. 548–557, 5 set. 2008.
- LECETA, I. *et al.* Bio-based films prepared with by-products and wastes: Environmental assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 218–227, 2014.
- LIMA, B. N. B. *et al.* Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 486–490, 2012.
- LIU, W. *et al.* Preparation and characterization of compatibilized composites of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and thermoplastic starch by two-stage extrusion. **European Polymer Journal**, v. 122, p. 109369, 5 jan. 2020.
- LOPES, A. C. *et al.* Eco-friendly materials produced by blown-film extrusion as potential active food packaging. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 32, n. 2, p. 779–788, 2021.
- LÓPEZ-CÓRDOBA, A. *et al.* Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 26–34, 1 out. 2017.
- LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; ESTEVEZ-ARECO, S.; GOYANES, S. Potato starch-based biocomposites with enhanced thermal, mechanical and barrier properties comprising water-resistant electrospun poly (vinyl alcohol) fibers and yerba mate extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 377–387, 1 jul. 2019.
- LOPEZ, O. *et al.* Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 106–115, 1 jun. 2014.
- LUCHESI, C. L. *et al.* Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 834–839, 2018b.
- LUCHESI, C. L. *et al.* Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, p. 1–11, 2018a.

LUCHESI, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 619–626, 15 dez. 2017.

LUSIANA, S. W. *et al.* Bioplastic Properties of Sago-PVA Starch with Glycerol and Sorbitol Plasticizers. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1351, n. 1, 2019.

MAJUMDER, R. *et al.* Biopolymers: The Chemistry of Food and Packaging. Em: KUMAR, S.; MUKHERJEE, A.; DUTTA, J. (Eds.). **Biopolymer-Based Food Packaging: Innovations and Technology Applications**. Hoboken, Nova Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2022. p. 29–65.

MALI, S. *et al.* Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 129–135, 4 jun. 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciencias Agrarias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MANGARAJ, S. *et al.* Development and Characterization of Commercial Biodegradable Film from PLA and Corn Starch for Fresh Produce Packaging. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 116, n. 6, p. 15–17, 2019.

MANIGLIA, B. C. *et al.* Bioactive films based on babassu mesocarp flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 383–391, 1 set. 2017.

MANIGLIA, B. C. *et al.* Turmeric dye extraction residue for use in bioactive film production: Optimization of turmeric film plasticized with glycerol. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1187–1195, 1 dez. 2015.

MARIA, T. M. C. *et al.* The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 2, p. 191–199, 1 jul. 2008.

MARQUES, G. S. *et al.* Production and characterization of starch-based films reinforced by ramie nanofibers (*Boehmeria nivea*). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 47919, p. 1–11, 2019.

MARTÍN-POLO, M. P.; MAUGUIN, C.; VOILLEY, A. Hydrophobic Films and Their Efficiency Against Moisture Transfer. 1. Influence of the Film Preparation Technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 407–412, 1992.

MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F.; MEDINA, L. M. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz**. 3. ed. Cali: Centro Internacional de Agricultura Tropical, 1989.

MARTÍNEZ, L. *et al.* Antioxidant and antimicrobial activity of rosemary, pomegranate and olive extracts in fish patties. **Antioxidants**, v. 8, n. 4, p. 1–16, 2019.

MEDINA-JARAMILLO, C. *et al.* Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 187–194, 15 nov. 2017.

MESSIN, T. *et al.* Biodegradable PLA/PBS multilayer membrane with enhanced barrier performances. **Journal of Membrane Science**, v. 598, p. 117777, 15 mar. 2020.

- MIR, S. A. *et al.* Effect of plant extracts on the techno-functional properties of biodegradable packaging films. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, p. 141–154, 1 out. 2018.
- MOHAMED, S. A. A.; EL-SAKHAWY, M.; EL-SAKHAWY, M. A. Polysaccharides, protein and lipid -based natural edible films in food packaging: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 238, p.116178, 2020.
- MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Starch based biodegradable PBAT nanocomposites : Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behavior. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 1, p. 736–745, 2016.
- MORAES, A. R. F. E *et al.* Starch, cellulose acetate and polyester biodegradable sheets: Effect of composition and processing conditions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 78, p. 932–941, 1 set. 2017.
- MOREIRA, M. DEL R. *et al.* Antimicrobial Effectiveness of Bioactive Packaging Materials from Edible Chitosan and Casein Polymers: Assessment on Carrot, Cheese, and Salami. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 1, p. 54–63, 2011.
- MORENO, S. *et al.* Antioxidant and antimicrobial activities of rosemary extracts linked to their polyphenol composition. **Free Radical Research**, v. 40, n. 2, p. 223–231, 2006.
- MÜCKE, N. *et al.* Use of Water-Soluble Curcumin in TPS/PBAT Packaging Material: Interference on Reactive Extrusion and Oxidative Stability of Chia Oil. **Food and Bioprocess Technology**, v. 14, n. 3, p. 471–482, 2021.
- MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 293–299, 2009.
- MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N.; YAMASHITA, F. Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 3, p. 426–434, 2012.
- MUSSO, Y. S.; SALGADO, P. R.; MAURI, A. N. Smart edible films based on gelatin and curcumin. **Food Hydrocolloids**, v. 66, p. 8–15, 1 maio 2017.
- NANDAKUMAR, A.; CHUAH, J. A.; SUDESH, K. Bioplastics: A boon or bane? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 147, p. 111237, 2021.
- NEVES, M. A. DAS *et al.* Production of alcohol by simultaneous saccharification and fermentation of low-grade wheat flour. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, n. 3, p. 481–490, maio 2006.
- NIETO, G.; ROS, G.; CASTILLO, J. Antioxidant and Antimicrobial Properties of Rosemary (*Rosmarinus officinalis*, L.): A Review. **Medicines**, v. 5, n. 3, p. 98, 2018.
- NISAR, T. *et al.* Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 670–680, 1 jan. 2018.
- NOURADDINI, M.; ESMAILI, M.; MOHTARAMI, F. Development and characterization of edible films based on eggplant flour and corn starch.

International Journal of Biological Macromolecules, v. 120, p. 1639–1645, 1 dez. 2018.

OCHOA-YEPES, O. *et al.* Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, p. 221–231, 15 mar. 2019.

OLIVEIRA FILHO, J. G. DE *et al.* Active food packaging: Alginate films with cottonseed protein hydrolysates. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 267–275, 1 jul. 2019.

ORSUWAN, A.; SOTHORNVIT, R. Effect of banana and plasticizer types on mechanical, water barrier, and heat sealability of plasticized banana-based films. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 1, 2018a.

ORSUWAN, A.; SOTHORNVIT, R. Polysaccharide Nanobased Packaging Materials for Food Application. Em: GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. (Eds.). **Food Packaging and Preservation: Handbook of Food Bioengineering**. London: Elsevier Inc., 2018b. p. 239–270.

OTONI, C. G. *et al.* Optimized and scaled-up production of cellulose-reinforced biodegradable composite films made up of carrot processing waste. **Industrial Crops and Products**, v. 121, n. May, p. 66–72, out. 2018.

OTONI, C. G. *et al.* Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables—A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 5, p. 1151–1169, 2017.

ÖZCAN, M. M.; CHALCHAT, J. C. Chemical composition and antifungal activity of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) oil from Turkey. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 59, n. 7–8, p. 691–698, 2008.

PALUDO, L. C. *et al.* Optimization, kinetic and bioprocess parameters of amylases production from *Coprinus comatus* under submerged culture using starch-based simple medium: Partial enzyme characterization. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 16, p. 529–537, 1 out. 2018.

PAN, H. *et al.* Mechanical properties, hydrophobic properties and thermal stability of the biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/maleated thermoplastic starch blown films. **Fibers and Polymers**, v.17, n. 10, p.1540 – 1549, 2016.

PANDIT, P. *et al.* Functionality and Properties of Bio-based Materials. Em: AHMED, S. (Ed.). **Bio-based Materials for Food Packaging**. Cingapura ed. [s.l.] Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2018. p. 81–104.

PAUL, S. *et al.* Incarnation of bioplastics: recuperation of plastic pollution. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1–20, 2021.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2010.

PELISSARI, F. M. *et al.* Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 1–11, 1 jun. 2013.

PERDONES, Á. *et al.* Effect of chitosan–lemon essential oil coatings on volatile profile of strawberries during storage. **Food Chemistry**, v. 197, p. 979–986, 15 abr. 2016.

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. August, p. 4522–4538, 2021.

PIERETTI, G. G. *et al.* Effect of an edible alginate coating with essential oil to improve the quality of a Fresh cheese. **Acta Sientiarum. Technology**, v. 41, p. e36402, 2019.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D. *et al.* Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 1 fev. 2017.

PLASTICS EUROPE. **Plastics - the Facts 2019: An analysis of European plastics production, demand and waste data**. Disponível em: <<https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>>. Acesso em: 18 out. 2020.

PLASTICS EUROPE. **Plastics - the Facts 2021: An analysis of European plastics production, demand and waste data**. Disponível em: <<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>>. Acesso em: 01 nov. 2022.

PLUTA-KUBICA, A. *et al.* Active edible furcellaran/whey protein films with yerba mate and white tea extracts: Preparation, characterization and its application to fresh soft rennet-curd cheese. **International Journal of Biological Macromolecules**, 12 nov. 2019.

PREMJIT, Y.; MALIK, G. K.; MITRA, J. Antimicrobial Agents in Films and Coatings. Em: KUMAR, S.; MUKHERJEE, A.; DUTTA, J. (Eds.). **Biopolymer-Based Food Packaging: Innovations and Technology Applications**. Hoboken, Nova Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2022. p. 282–335.

PRIYADARSHINI, S. R. *et al.* Starch-Based Edible Films and Coatings. Em: KUMAR, S.; MUKHERJEE, A.; DUTTA, J. (Eds.). **Biopolymer-Based Food Packaging: Innovations and Technology Applications**. Hoboken, Nova Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2022. p. 147–177.

PURKAYASTHA, M. DAS; KUMAR, S. Protein-Based Films and Coatings. Em: KUMAR, S.; MUKHERJEE, A.; DUTTA, J. (Eds.). **Biopolymer-Based Food Packaging: Innovations and Technology Applications**. Hoboken, Nova Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2022. p. 178–224.

RAMOS, Ó. L. *et al.* Bio-Based Nanocomposites for Food Packaging and Their Effect in Food Quality and Safety. Em: GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. (Eds.). **Food Packaging and Preservation. Handbook of Food Bioengineering**. London: Elsevier Inc., 2018. p. 271–306.

RAUWENDAAL, C. **Rauwendaal Polymer Extrusion**. 5. ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 2014. v. 65

RE, R. *et al.* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9–10, p. 1231–1237, 1 maio 1999.

REGUBALAN, B. *et al.* Potential Bio-Based Edible Films, Foams, and Hydrogels for Food Packaging. Em: AHMED, S. (Ed.). **Bio-based Materials for Food Packaging**. Cingapura: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2018. p. 105–124.

- REIS, M. O. *et al.* Biodegradable trays of thermoplastic starch/poly (lactic acid) coated with beeswax. **Industrial Crops and Products**, v. 112, n. December 2016, p. 481–487, 2018.
- ROBERTSON, G. L. **Food packaging, principles and practice**. 2. ed. [s.l.] Taylor & Francis, 2006.
- ROCHA, M.; SOUZA, M. M. DE; PRENTICE, C. Biodegradable Films: An Alternative Food Packaging. Em: **Food Packaging and Preservation**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. p. 307–342.
- RODRIGO, D.; PALOP, A. Applications of natural antimicrobials in food packaging and preservation. **Foods**, v. 10, n. 3, p. 3–6, 2021.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014.
- RODRIGUES, S. C. S. *et al.* Preparation and characterization of polymeric films based on PLA, PBAT and corn starch and babassu mesocarp starch by flat extrusion. **Materials Research Express**, v. 8, n. 3, 2021.
- ROSENBOOM, J. G.; LANGER, R.; TRAVERSO, G. Bioplastics for a circular economy. **Nature Reviews Materials**, v. 7, n. 2, p. 117–137, 2022.
- RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, p. 1180 – 1185, 1961.
- SAHA, N. C. *et al.* Flexible Packaging Material—Manufacturing Processes and Its Application. Em: SAHA, N. C. *et al.* (Eds.). **Food Packaging: Materials, Techniques and Environmental Issues**. Cingapura: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2022. p. 47–88.
- SAHA, N. C. Food Packaging: Concepts and Its Significance. Em: SAHA, N. C. *et al.* (Eds.). **Food Packaging: Materials, Techniques and Environmental Issues**. Cingapura: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2022. p. 1–46.
- SANCHES, M. A. R. *et al.* Development, characterization and optimization of biopolymers films based on starch and flour from jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) peel. **Food Chemistry**, v. 343, n. September 2020, p. 128430, 2021.
- SANGRONIZ, A. *et al.* Improving the barrier properties of a biodegradable polyester for packaging applications. **European Polymer Journal**, v. 115, p. 76–85, 1 jun. 2019.
- SANGSUWAN, J.; RATTANAPANONE, N.; RACHTANAPUN, P. Effect of chitosan/methyl cellulose films on microbial and quality characteristics of fresh-cut cantaloupe and pineapple. **Postharvest Biology and Technology**, v. 49, n. 3, p. 403–410, 1 set. 2008.
- SANTOS, R. A. L. *et al.* Starch/poly (butylene adipate–co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 937–942, 2014.
- SAREBANHA, S.; FARHAN, A. Eco-friendly Composite Films Based on Polyvinyl Alcohol and Jackfruit Waste Flour. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 2, n. 3, p. 181–190, 2018.

- SARICA OGLU, F. T.; TURHAN, S. Physicochemical, antioxidant and antimicrobial properties of mechanically deboned chicken meat protein films enriched with various essential oils. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 25, n. June, 2020.
- SARTORI, T. *et al.* Properties of films produced from blends of pectin and gluten. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 221–229, 1 dez. 2018.
- SELVAMURUGAN, M.; PRAMASIVAM, S. Bioplastics – An Eco-friendly Alternative to Petrochemical Plastics. **Current World Environment**, v. 14, n. 1, p. 49–59, 2019.
- SHAIKH, S.; YAQOOB, M.; AGGARWAL, P. An overview of biodegradable packaging in food industry. **Current Research in Food Science**, v. 4, p. 503–520, 1 jan. 2021.
- SHEBANI, A. *et al.* The Influence of LDPE Content on the Mechanical Properties of HDPE/LDPE Blends. **Research & Development in Material Science**, v. 7, n. 5, 2018.
- SHIRAI, M. A. *et al.* Adipate and Citrate Esters as Plasticizers for Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Sheets. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 1, p. 54–61, 2015.
- SIEWE, F. B. *et al.* The Potential Application of Syzygium aromaticum and Cymbopogon citratus Essential Oils as Natural Preservatives of Beef Patties. **Food and Nutrition Sciences**, v. 06, n. 03, p. 374–385, 2015.
- SIEWE, F. B. *et al.* The Potential Application of Syzygium aromaticum and Cymbopogon citratus Essential Oils as Natural Preservatives of Beef Patties. **Food and Nutrition Sciences**, v. 6, n. 3, p. 374–385, 2015.
- SILVA-RODRIGUES, H. C. *et al.* Gluten free edible film based on rice flour reinforced by guabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*) pulp. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 41, p. 1–11, 2020.
- SILVA, T. B. V. DA *et al.* *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze extract as a source of phenolic compounds in TPS/PBAT active films. **Food and Function**, v. 10, n. 12, p. 7697–7706, 2019.
- ŠIMKOVIC, I. *et al.* Composite films prepared from agricultural by-products. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 77–85, 2017.
- SINGH, P.; WANI, A. A.; LANGOWSKI, H.-C. **Food Packaging Materials: Testing & Quality Assurance**. [s.l.] CRC Press, 2017.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144 LP – 158, 1 jan. 1965.
- SIRACUSA, V. *et al.* Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.
- SOLANO, A. C. V.; GANTE, C. R. DE. Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. **Journal of Cereal Science**, v. 60, n. 1, p. 60–66, 2014.
- SPIER, M. R. *et al.* Production and characterization of amylases by *Aspergillus niger* under solid state fermentation using agro industrial products. **International Journal of Food Engineering**, v. 2, n. 3, 2006.

- STOLL, L. *et al.* Active biodegradable film with encapsulated anthocyanins: Effect on the quality attributes of extra-virgin olive oil during storage. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 6, p. 1–8, 2017.
- SUDERMAN, N.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. **Food Bioscience**, v. 24, p. 111–119, 1 ago. 2018.
- TAKO, M. *et al.* The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation. **Food and Nutrition Sciences**, v. 05, n. 03, p. 280–291, 2014.
- TALJA, R. A. *et al.* Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 2, p. 269–276, 24 jan. 2008.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J. DO A.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1731–1738, 1 out. 2011.
- THORAT, I. D. *et al.* Antioxidants, their properties, uses in food products and their legal implications. **International Journal of Food Studies**, v. 2, n. 1, p. 81–104, 2013.
- TRIPATHY, D. B. *et al.* Upsurgence of Bio-Based Packaging Materials: Emphasis on Biodegradable Plastics as a Greener Alternative. Em: YUSUF, M.; KHAN, S. A. (Eds.). **Biomaterials in Food Packaging**. Cingapura: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2022. p. 293–311.
- TSAI, Y. H. *et al.* Drug release and antioxidant/antibacterial activities of silymarin-zein nanoparticle/bacterial cellulose nanofiber composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 286–296, 15 jan. 2018.
- UNITED STATES DEPARTAMENT OF AGRICULTURE - USDA. **World agricultural production**. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf>>. 2023.
- VALENZUELA, C. *et al.* Effect of edible quinoa protein-chitosan based films on refrigerated strawberry (*Fragaria × ananassa*) quality. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 18, n. 6, p. 406–411, 1 nov. 2015.
- VARGAS, C. G. *et al.* Comparative study on the properties of films based on red rice (*Oryza glaberrima*) flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 65, p. 96–106, 2017.
- VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307–344, 2009.
- WATERSCHOOT, J. *et al.* Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 1–2, p. 14–29, 2015.
- WEI, L. S.; WEE, W. Chemical composition and antimicrobial activity of *Cymbopogon nardus* citronella essential oil against systemic bacteria of aquatic animals. **Iranian Journal of Microbiology**, v. 5, n. 2, p. 147–152, 2013.
- WIHODO, M.; MORARU, C. I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 3, p. 292–302, 1 fev. 2013.

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.

XIE, J. *et al.* A review on rosemary as a natural antioxidation solution. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 6, p. 1–10, 2017.

YAN, Q. *et al.* Properties and antimicrobial activities of starch-sodium alginate composite films incorporated with sodium dehydroacetate or rosemary extract. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 3, p. 1951–1958, 2013.

YONG, H.; LIU, J. Active packaging films and edible coatings based on polyphenol-rich propolis extract: A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 20, n. 2, p. 2106–2145, 2021.

ZANELA, J. *et al.* Mixture design applied for the development of films based on starch, polyvinyl alcohol, and glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 43, 2015.

ZHAI, X. *et al.* Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing. **Carbohydrate Polymers**, v. 239, n. December 2019, p. 116231, 2020.

ZHANG, H.; SABLANI, S. Biodegradable packaging reinforced with plant-based food waste and by-products. **Current Opinion in Food Science**, v. 42, p. 61–68, 1 dez. 2021.

ZHANG, H.; WANG, J. Constituents of the essential oils of garlic and citronella and their vapor-phase inhibition mechanism against *S.aureus*. **Food Science and Technology Research**, v. 25, n. 1, p. 65–74, 2019.

ZHANG, L. *et al.* The properties of chitosan/zein blend film and effect of film on quality of mushroom (*Agaricus bisporus*). **Postharvest Biology and Technology**, v. 155, p. 47–56, 1 set. 2019.

ZHANG, X. *et al.* One-step coagulation to construct durable anti-fouling and antibacterial cellulose film exploiting Ag@AgCl nanoparticle- triggered photo-catalytic degradation. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 499–505, 1 fev. 2018.

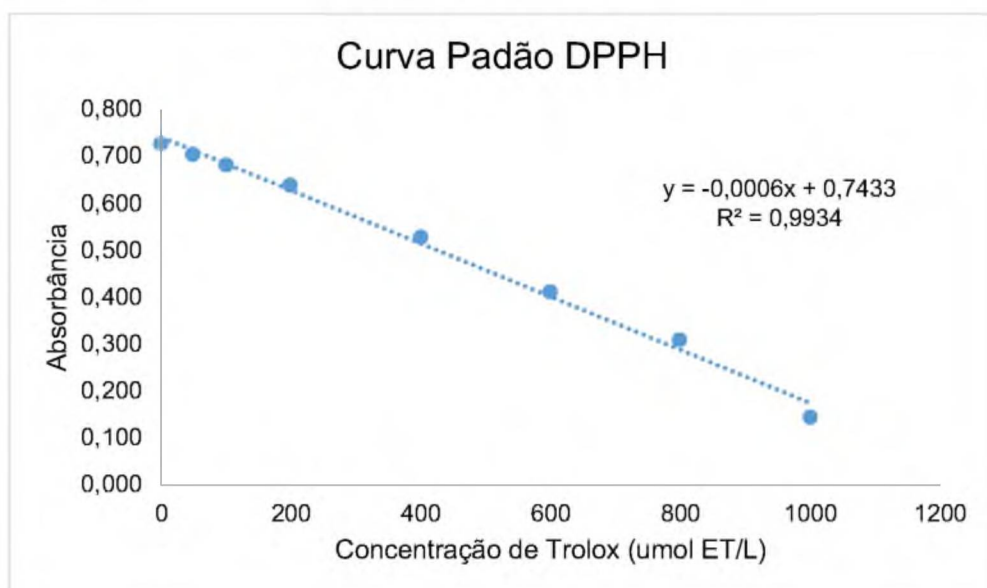
ZIANI, K. *et al.* Antifungal activity of films and solutions based on chitosan against typical seed fungi. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2309–2314, 2009.

APÊNDICE 1

PREPARO DA SOLUÇÃO DE DPPH

Pesar 3,95 mg de DPPH, adicionar 50 mL de etanol, 50 mL de tampão fosfato monobásico (50 mM, pH 6,0) e posteriormente agitar até dissolução completa do reagente.

CURVA PADRÃO DPPH



APÊNDICE 2

REAGENTE FRAP

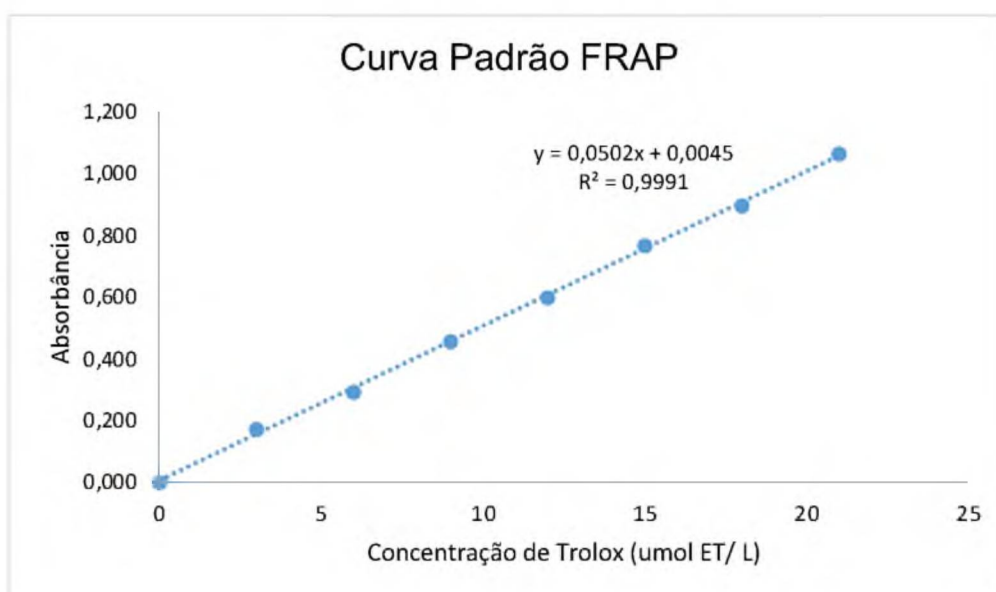
Solução A – Tampão acetato 300 mM, pH 3,6, foi preparado pesando 3,1 g de acetato de sódio trihidratado e dissolver em 16 mL de ácido acético glacial, após, o volume do balão deve ser completado até a marca de 1 L com água ultrapura. Armazenar a solução em frasco escuro.

Solução B – TPTZ 10 mM foi preparada pesando 0,0312g do composto e completar o volume do balão de 10 mL com HCL 40 mM.

Solução C – O $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PM 270,30) 20 mM deve ser adicionado por último (0,0541 g) em um balão de 10 mL com água ultrapura.

O reagente FRAP deve ser preparado no dia da análise em uma razão 10:1:1.

CURVA PADRÃO FRAP



APÊNDICE 3

REAGENTES PARA A ANÁLISE DE ABTS

Para a realização da análise de ABTS foi necessário o preparo de uma solução de ácido acético com água ultrapura, 3 mL em 1000 mL. O Tampão acetato de sódio 48,5 mol/L foi preparada pesando 6,6 g de acetato de sódio triidratado em um balão de 1000 mL, com 800 mL de solução ácida de ácido acético, até total dissolução e pH ajustado para 4,5 com ácido glacial P.A. A solução de ABTS (7 mM), foi preparada pesando 0,0392 g de ABTS em um balão de 10 mL utilizando tampão acetato de sódio. Persulfato de potássio foi pesado (0,37845 g) e dissolvido em 10 mL de tampão acetato de sódio para uma concentração de 140 mM.

Por sua vez, a solução de mistura de ABTS com persulfato de potássio foi preparada adicionando 176 µL da solução de persulfato no balão com a solução de ABTS e posteriormente mantida por 16 h em ausência de luz.

No dia da análise a solução de mistura utilizada para a reação foi feita em um béquer de 250 mL, com a adição de 1 mL da solução mistura de ABTS com persulfato com 100 mL de tampão acetato de sódio 48,5 mmol/L.

CURVA PADRÃO ABTS

