

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EMANUELE JOANA GBUR LAUREANTI

DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE
MANDIOCA REFORÇADO COM ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDO COM
EXTRATO DE PIMENTA ROSA



CURITIBA

2020

EMANUELE JOANA GBUR LAUREANTI

DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE
MANDIOCA REFORÇADO COM ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDO COM
EXTRATO DE PIMENTA ROSA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

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

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

CURITIBA

2020

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

L378d Laureanti, Emanuela Joana Gbur
Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca reforçado com
engajo de urva e enriquecido com extrato de pimenta rosa [recurso eletrônico] / Emanuela
Joana Gbur Laureanti. – Curitiba, 2020.
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química, 2020.
Orientadora: Regina Maria Matos Jorga.
Coorientador: Luiz Mário de Matos Jorga.
1. Compostos bioativos. 2. Mandioca. 3. Amido. 4. Fenóis. 5. Extração (Química).
I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorga, Regina Maria Matos. III. Jorga, Luiz Mário de
Matos. IV. Título.

CDD: 665.0282



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA
- 40001016056P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de EMANUELE JOANA GBUR LAUREANTI intitulada: **DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADO COM ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDO COM EXTRATO DE PIMENTA ROSA**, sob orientação da Profa. Dra. REGINA MARIA MATOS JORGE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

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

CURITIBA, 31 de Agosto de 2020.

Assinatura Eletrônica

31/08/2020 18:03:44.0

REGINA MARIA MATOS JORGE

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

31/08/2020 17:26:47.0

CRISTIANE VIEIRA HELM

Avallador Externo (EMBRAPA FLORESTAS)

Assinatura Eletrônica

31/08/2020 14:35:01.0

THAISA CARVALHO VOLPE BALBINOTI

Avallador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO DO SUL)

Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3590 - E-mail: ppgeq@ufpr.br

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

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 51145

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 51145

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Lucimarta e Marcelo, e ao meu irmão Enzo,
por todo apoio, amor e compreensão
durante toda a minha existência.
Nada disso teria sentido se vocês
não existissem em minha vida.
Gratidão eterna!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por todas as oportunidades concedidas em minha vida, por ser meu refúgio, meu abrigo e a luz de todos os meus dias. Obrigada por Seu infinito amor.

Agradeço à minha mãe, meu pai e meu irmão, que são a minha pequena, porém “grandiosa” *família*, por serem meu suporte e meus melhores e mais verdadeiros amigos. À minha vizinha Nancy que lá de cima sempre me guia. Meu amor por vocês é imensurável!

Agradeço à minha Malena que tanto me escutou mesmo sem entender nada e sempre esteve ao meu lado, prontamente para me fazer feliz com seu rabinho sempre balançando, como se entendesse tudo. Os cachorros são anjos na Terra!

À minha orientadora Regina Maria Matos Jorge, por confiar em meu potencial para o desenvolvimento deste trabalho e todo conhecimento compartilhado.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) pela oportunidade, a Embrapa Floresta pela parceria fundamental na realização deste trabalho e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação Araucária que viabilizaram a realização desta pesquisa.

Aos meus companheiros de pesquisa do Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (LEPSP), por todos os momentos bons que compartilhamos, em especial: Ithiara, Ivisson, Kauyse, Thainnane e ao meu namorado, Lucas Carvalho de Oliveira por toda ajuda, atenção e dedicação comigo.

Agradeço à Helen Costa Silva Rodrigues, à Maíra Patricio Silveira e ao Wedisley Volpato por toda paciência e conhecimentos compartilhados.

Aos laboratórios LATOS, LABTECAL, CME, FTIR do Departamento de Farmácia e Central Analítica, em especial à Andrea Biagioni pela disponibilidade em ajudar. Ao laboratório BIOATIVOS, em especial à Anely Maciel e ao Bruno Patrício por todas as vezes que me socorreram no meio de experimentos. Gratidão!

Aos meus amigos de longa data, Eduardo Córdova, Hanna Kikuti e Lyziana Della Bruna, por perguntarem incessantemente quanto tempo ainda faltava para eu terminar o mestrado e me fazerem rir nos momentos mais improváveis da vida. Agradeço à minha amiga Ana Paula Rodrigues Raimundo, que sempre me ouviu, me amparou e torceu verdadeiramente por mim. E agradeço à minha amiga Carolina Pereira, por ser calma e amor em minha vida. Vocês são amigos para vida toda!

“Peça a Deus que abençoe seus planos, e eles darão certo”

Provérbios 16:3

RESUMO

O desenvolvimento e as aplicações de materiais biodegradáveis de fontes naturais têm atraído cada vez mais atenção devido ao interesse na redução do acúmulo de resíduos no meio ambiente, relacionado ao uso extensivo de polímeros derivados da indústria petroquímica. Os filmes à base de amido têm sido considerados alternativas atraentes às embalagens plásticas, devido à sua excelente biodegradabilidade, biocompatibilidade e comestibilidade. No presente estudo, foram desenvolvidos e avaliados filmes de amido de mandioca e glicerol com a incorporação de um resíduo da indústria de processamento de vinho, o engaço de uva, fornecendo reforço para a matriz, e extrato de pimenta rosa com o intuito de incorporar compostos bioativos. Os filmes foram produzidos a partir da técnica *casting* conforme o planejamento experimental central composto rotacional gerado. O engaço de uva se comportou como um agente de reforço, aumentando a resistência à tração em aproximadamente 74% para o filme com maior conteúdo fibroso em relação ao filme controle, enquanto o aumento da concentração de extrato na matriz levou à redução da resistência à tração e aumento da alongação. Tanto o engaço de uva quanto o extrato de pimenta rosa levaram à redução de aproximadamente 80% da permeabilidade ao vapor de água do filme de maior concentração em relação ao controle. A solubilidade dos filmes também foi reduzida com a incorporação dos aditivos, sendo o engaço mais significativo e reduzindo cerca de 70% da solubilidade. As análises de FTIR e TGA, confirmaram o comportamento plastificante causado pelo extrato de pimenta rosa, também apresentado nas propriedades mecânicas. A atividade antioxidante dos filmes revelou que tanto a incorporação crescente de engaço quanto de pimenta rosa levou a maiores valores de concentração e percentual de inibição dos radicais DPPH e ABTS dos filmes, além do aumento da concentração de fenólicos totais. Todos os filmes produzidos apresentaram total biodegradabilidade em até 30 dias. Os resultados obtidos neste estudo confirmam o desenvolvimento de um filme com propriedades mecânicas e de barreira melhoradas e com potencial para a utilização como embalagens sustentáveis e antioxidantes.

Palavras-chaves: Filme biodegradável. Compostos Antioxidante. Extrato de pimenta rosa. Engaço de uva. Propriedades mecânicas. Propriedade de barreira.

ABSTRACT

The development and applications of biodegradable materials from natural sources has attracted increasing attention due to the increasing interest in reducing the waste accumulation in the environment related to the extensive use of derived polymers from the petrochemistry industry. Starch-based films have been considered a sustainable attractive alternative to plastic packaging, due to biodegradability, biocompatibility and edibility. In the present study, starch-based films and glycerol with the incorporation of waste from the wine industry process (grape stalk), as a reinforcement to the matrix and pink pepper extract, were developed and evaluated in order to improve the antioxidant properties. The films were produced by casting technique according to Central Composite Rotatable Design. The grape stalk behaved as a reinforcing agent, increasing the tensile strength in approximately 74% to the higher fibrous content film in relation to the control film, while the increase of the extract concentration in the matrix led to minor values of tensile strength and increased the elongation. Both the grape stalk and pink pepper extract led to the reduction of water vapor permeability in approximately 80% of the higher concentration in relation to the control film. The films' solubility was either reduced with the incorporation of the additives, being the grape stalk the most significantly, reducing about 70%. The FTIR and TGA analyses confirm the plasticizing behavior caused by the pink pepper extract, also demonstrated by the mechanical properties. The films' antioxidant activity showed that the increasing incorporation of grape stalk and pink pepper extract led to higher DPPH/ABTS radical scavenging activity percentage besides the increase of total phenolic content. All the produced films showed total biodegradability in 30 days. The results obtained in this study confirm the development of a film with improved mechanical and barrier properties and potential use as sustainable and antioxidant packaging.

Keywords: Biodegradable films. Antioxidant. Pink pepper extract. Grape stalk. Mechanical properties. Barrier property.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURAS QUÍMICAS E REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POLISSACARÍDEOS (A) AMIOSE E (B) AMILOPECTINA.....	24
FIGURA 2 – DIFERENTES APLICAÇÕES DO AMIDO DE MANDIOCA.	28
FIGURA 3 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA.	29
FIGURA 4 – MODELO ESQUEMÁTICO DA ASSOCIAÇÃO DOS COMPONENTES DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS A) CORTE TRANSVERSAL; B) CORTE TANGENCIAL.....	32
FIGURA 5 – ESTRUTURA DA MOLÉCULA DO GLICEROL.....	41
FIGURA 6 – MECANISMOS DE REAÇÃO ENTRE O RADICAL DPPH• E UM ANTIOXIDANTE MEDIANTE A TRANSFERÊNCIA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO.	49
FIGURA 7 – REDUÇÃO DO ABTS•+ POR UM ANTIOXIDANTE E SUA FORMAÇÃO PELO PERSULFATO DE POTÁSSIO.	50
FIGURA 8 – PREPARAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DA TÉCNICA "CASTING".	60
FIGURA 9 – FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS..	61
FIGURA 10 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (EXTRATO DE PIMENTA ROSA, ENGAÇO DE UVA E GLICEROL) SOBRE A RESISTÊNCIA A TRAÇÃO.	77
FIGURA 11 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (EXTRATO DE PIMENTA ROSA, ENGAÇO DE UVA E GLICEROL) SOBRE A ELONGAÇÃO.....	79
FIGURA 12 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (EXTRATO DE PIMENTA ROSA, ENGAÇO DE UVA) SOBRE A ESPESSURA.....	80
FIGURA 13 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ENGAÇO DE UVA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NA PVA DOS FILMES COM 3 % (v/v) DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA.	86
FIGURA 14 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO EXTRATO DE PIMENTA ROSA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NA PVA DOS FILMES COM 1 g DE ENGAÇO DE UVA.	87
FIGURA 15 – ASPECTOS FÍSICOS DAS DIFERENTES FORMULAÇÕES DOS FILMES ELABORADOS.....	89
FIGURA 16 – PROPRIEDADES MECÂNICAS (RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ELONGAÇÃO) DOS FILMES COM AUMENTO DE TEOR DE ENGAÇO DE UVA.	93
FIGURA 17 – PROPRIEDADES MECÂNICAS (RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ELONGAÇÃO) DOS FILMES COM AUMENTO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA.	95

FIGURA 18 – MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES (S; 200X) E DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS (ST; 250x) DO FILME CONTROLE, DOS FILMES BRANCOS E DOS FILMES COM ADIÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA E FIBRA DE ENGAÇO DE UVA.	97
FIGURA 19 – MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES (S; 200X) E DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS (ST; 250x) DO FILME CONTROLE E DOS FILMES COM ADIÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA E FIBRA DE ENGAÇO DE UVA.	98
FIGURA 20 – ESPECTROS FTIR DOS FILMES REFORÇADOS COM FIBRA DE ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDOS COM EXTRATO DE PIMENTA ROSA, PARA OS FILMES BRANCOS (B1 E B2) E O CONTROLE (CO).	100
FIGURA 21 – ESPECTROS FTIR DOS FILMES REFORÇADOS COM ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDOS COM EXTRATO DE PIMENTA ROSA, EM DIFERENTES PROPORÇÕES.	101
FIGURA 22 – CURVA DE TGA DOS FILMES REFORÇADOS COM ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDOS COM EXTRATO DE PIMENTA ROSA, EM DIFERENTES PROPORÇÕES.	104
FIGURA 23 – PRIMEIRA DERIVADA DA CURVA DE TGA DOS FILMES REFORÇADOS COM ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDOS COM EXTRATO DE PIMENTA ROSA, EM DIFERENTES PROPORÇÕES.	105
FIGURA 24 – ATIVIDADE DE INIBIÇÃO DO RADICAL DPPH• E ABTS•+ NOS FILMES À BASE DE AMIDO COM TEOR DE ENGAÇO DE UVA CRESCENTE E CONCENTRAÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA CONSTANTE.	110
FIGURA 25 – ATIVIDADE DE INIBIÇÃO DO RADICAL DPPH• E ABTS•+ NOS FILMES À BASE DE AMIDO COM CONCENTRAÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA CRESCENTE E TEOR DE FIBRA DE ENGAÇO DE UVA CONSTANTE.	111
FIGURA 26 – DEGRADAÇÃO DE MASSA DOS FILMES À BASE DE AMIDO INCORPORADO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA E FIBRA DE ENGAÇO DE UVA AO DECORRER DE 30 DIAS.	113
FIGURA 27 – ANÁLISE DE BIODEGRADABILIDADE DOS FILMES À BASE DE AMIDO ADIÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA E FIBRA DE ENGAÇO DE UVA, AO DECORRER DE 30 DIAS.	114

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – PROPORÇÕES ENCONTRADAS NAS LITERATURAS DE AMIOSE-AMILOPECTINA DE AMIDOS OBTIDOS DE FONTES VEGETAIS DIVERSAS.....	25
QUADRO 2 – FILMES BIODEGRADÁVEIS COM DIFERENTES AGENTES DE REFORÇO.....	33
QUADRO 3 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS TESTADAS NOS ENSAIOS PRELIMINARES.	58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRODUÇÃO MUNDIAL DE MANDIOCA (MILHÕES DE TONELADAS).	27
TABELA 2 – VARIÁVEIS INDEPENDENTES, NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DCCR).	59
TABELA 3 – PLANEJAMENTO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA, GLICEROL, EXTRATO DE PIMENTA ROSA E ENGAÇO DE UVA.	59
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ENGAÇO DE UVA E DA PIMENTA ROSA.	69
TABELA 5 – COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS DE ENGAÇO DE UVA E DA PIMENTA ROSA.	71
TABELA 6 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL CENTRAL COMPOSTO ROTACIONAL (DCCR) COMPLETO PARA A OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE AMIDO DE MANDIOCA, GLICEROL, ENGAÇO DE UVA E EXTRATO DE PIMENTA ROSA. ...	74
TABELA 7 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO DOS MODELOS PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA E ANÁLISE DE VARIÂNCIA.	75
TABELA 8 – ESPESSURA DOS FILMES À BASE DE AMIDO, EXTRATO DE PIMENTA ROSA E ENGAÇO DE UVA, EM DIFERENTES PROPORÇÕES.	82
TABELA 9 – SOLUBILIDADE DOS FILMES À BASE DE AMIDO, EXTRATO DE PIMENTA ROSA (EPR) E ENGAÇO DE UVA (EU), EM DIFERENTES PROPORÇÕES.	83
TABELA 10 – PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA DOS FILMES À BASE DE AMIDO, EXTRATO DE PIMENTA ROSA (EPR) E ENGAÇO DE UVA (EU), EM DIFERENTES PROPORÇÕES.	85
TABELA 11 – RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE COR E OPACIDADE DOS FILMES À BASE DE AMIDO, EXTRATO DE PIMENTA ROSA E ENGAÇO DE UVA, EM DIFERENTES PROPORÇÕES.	89
TABELA 12 – RESULTADOS DE TRAÇÃO E ELONGAÇÃO DOS FILMES À BASE DE AMIDO EXTRATO DE PIMENTA ROSA (EPR) E ENGAÇO DE UVA (EU), EM DIFERENTES PROPORÇÕES.	92
TABELA 13 – EVENTOS TÉRMICOS REFERENTES À ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS FILMES DESENVOLVIDOS.	104
TABELA 14 – COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DO FILME CONTROLE E DOS FILMES COM ADIÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA (EPR) E FIBRA DE ENGAÇO DE UVA (EU).	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRELPE	–	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABTS	–	2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)
AM	–	Amido de Mandioca
ANOVA	–	Análise de Variância
ANVISA	–	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	–	Association of Official Analytical Chemists
ASTM	–	American Standard for Testing and Methods
ATR	–	Acessório de Refletância Total Atenuada
BHA	–	Hidroxianisol Butilado
BHT	–	Hidroxitolueno Butilado
CME	–	Centro de Microscopia Eletrônica
CNNPA	–	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
DPPH	–	2,2-difenil-1-picril-hidrazil
DRX	–	Difração de Raio X
DTG	–	Termogravimetria Derivada
EMBRAPA	–	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ELO	–	Elongação
EPR	–	Extrato de Pimenta Rosa
EU	–	Engaço de Uva
FAO	–	Food and Agriculture Organization of the United Nation
FTIR	–	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier
GAE	–	Equivalentes de Ácido Gálico
GLI	–	Glicerol
IOV	–	International Organization of Vine and Wine
LEPSP	–	Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
PBAT	–	Poli (Butileno Adipato-Co-Tereftalato)
PEBD	–	Polietileno de Baixa Densidade
PLA	–	Poli (Ácido Láctico)

PVA	–	Permeabilidade ao vapor de água
RENISUS	–	Relação Nacional de Plantar Medicinais de Interesse ao Sistema Único de Saúde
RT	–	Resistência à tração
RVA	–	Rapid Visco Analyser
SOL	–	Solubilidade
TGA	–	Análise Termogravimétrica
UFPR	–	Universidade Federal do Paraná
UR	–	Umidade Relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVO GERAL.....	20
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	22
2.1.1	Amido	24
2.1.2	Mandioca e amido de mandioca.....	26
2.1.3	Gelatinização do amido	29
2.1.4	Filmes à base de amido.....	30
2.2	AGENTES DE REFORÇO DA MATRIZ POLIMÉRICA	32
2.2.1.1	Engaço de uva como um agente de reforço da matriz polimérica	36
2.3	FILMES ATIVOS ANTIOXIDANTES.....	37
2.3.1	Pimenta rosa (<i>Schinus terebinthifolius</i> Raddi).....	38
2.4	PLASTIFICANTES.....	40
2.5	MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES.....	41
2.6	CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	42
2.6.1	Espessura.....	43
2.6.2	Solubilidade em água	43
2.6.3	Propriedades de barreira	43
2.6.3.1	Permeabilidade ao vapor de água	44
2.6.4	Propriedades ópticas	45
2.6.4.1	Cor.....	45
2.6.4.2	Opacidade	45
2.6.5	Propriedades mecânicas	45
2.6.5.1	Resistência à tração	46
2.6.5.2	Elongação.....	46
2.6.6	Propriedades estruturais.....	47
2.6.6.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier.....	47
2.6.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
2.6.7	Propriedades térmicas.....	47
2.6.7.1	Termogravimetria.....	48
2.6.8	Compostos fenólicos totais e radicais antioxidantes.....	48
2.6.9	Biodegradabilidade	50

2.7	CONSIDERAÇÕES GERAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	51
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	53
3.1	MATERIAL.....	53
3.2	MÉTODOS	53
3.2.1	Extração da pimenta rosa	53
3.2.2	Caracterização do engaço de uva e da pimenta rosa.....	54
3.2.2.1	Teor de umidade, cinzas, proteínas, fibra bruta, lipídios e carboidratos totais 54	
3.2.2.2	Teor de extrativos	54
3.2.2.3	Teor de lignina e celulose.....	55
3.2.2.4	Teor de hemicelulose	56
3.2.2.5	Compostos fenólicos totais e concentrações de DPPH e ABTS	57
3.2.3	Ensaio preliminares	58
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	58
3.4	PROCESSO DE FORMAÇÃO DOS FILMES	60
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	61
3.5.1	Espessura.....	61
3.5.2	Solubilidade em água	62
3.5.3	Propriedade de barreira.....	62
3.5.3.1	Permeabilidade ao vapor de água.....	62
3.5.4	Propriedades ópticas.....	63
3.5.4.1	Cor.....	63
3.5.4.2	Opacidade	63
3.5.5	Propriedades mecânicas	64
3.5.6	Propriedades estruturais.....	64
3.5.6.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	64
3.5.6.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier.....	65
3.5.7	Estabilidade térmica	65
3.5.8	Compostos fenólicos totais e radicais antioxidantes ABTS e DPPH	65
3.5.8.1	Compostos fenólicos totais.....	66
3.5.8.2	Atividade antioxidante por radical DPPH•.....	66
3.5.8.3	Atividade antioxidante por radical ABTS•+	67
3.5.9	Biodegradabilidade dos filmes.....	67
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69

4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ENGAÇO DE UVA E DA PIMENTA ROSA	69
4.1.1	Composição físico-química do engaçõ de uva e da pimenta rosa.....	69
4.1.2	Compostos fenólicos totais e concentrações de DPPH e ABTS dos extratos de engaçõ de uva e da pimenta rosa.....	70
4.2	RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES	72
4.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	74
4.3.1	Ajustes dos modelos, ANOVA e superfícies de resposta	75
4.4	CARACTERIZAÇÕES PROCEDENTES	81
4.4.1	Espessura.....	81
4.4.2	Solubilidade	83
4.4.3	Propriedade de barreira	85
4.4.3.1	Permeabilidade ao vapor de água	85
4.4.4	Propriedades ópticas	89
4.4.5	Propriedades mecânicas	92
4.4.5.1	Análise da influência do engaçõ de uva na resistência à tração (RT) e alongaçõ (ELO)	92
4.4.5.2	Análise da influência do extrato de pimenta rosa na resistência a tração (RT) e alongaçõ (ELO).....	95
4.4.6	Propriedades estruturais.....	96
4.4.6.1	Microestrutura eletrônica de varredura	96
4.4.6.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier 100	
4.4.7	Propriedades térmicas.....	103
4.4.8	Compostos fenólicos totais e radicais antioxidantes ABTS e DPPH	107
4.4.8.1	Análise dos compostos fenólicos totais	108
4.4.8.2	Análise da atividade antioxidante pelo método do sequestro dos radicais DPPH• e ABTS•+	110
4.4.9	Biodegradabilidade dos filmes	113
5	CONCLUSÕES	116
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

1 INTRODUÇÃO

Os plásticos têm sido amplamente utilizados nas últimas décadas, não somente devido às suas notáveis características, como à alta resistência mecânica, boas propriedades de barreira, durabilidade, estabilidade e leveza, mas também pelo seu custo relativamente baixo (SHEN et al., 2020). A demanda crescente de plásticos resulta no possível esgotamento de recursos naturais não renováveis, como o petróleo, bem como no acúmulo de resíduos no meio ambiente. Estima-se que a produção global de plástico à base de petróleo atingiu 348 milhões de toneladas em 2017 (PLASTICSEUROPE, 2018).

Entretanto, o elevado consumo de plásticos tornou-se motivo de preocupação ambiental em relação aos resíduos sólidos gerados, ocasionado principalmente pelo crescimento populacional, que concorrentemente com a industrialização, contribuíram para o aumento no consumo de alimentos industrializados, aumento da competitividade do ramo farmacêutico e de cosméticos e a fabricação de materiais para a área hospitalar. Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2018), no Brasil, entre os anos de 2016 e 2017 o crescimento populacional de 0,75% resultou em um aumento de 1% na geração total de resíduos, atingindo 214.868 toneladas diárias no país, onde mais de 80 mil toneladas de resíduos são descartadas diariamente em unidades inadequadas.

Atualmente, o microplástico (pequenos grânulos plásticos menores que 5 mm de diâmetro) vem exigindo cada vez mais atenção, não apenas ao que diz respeito à poluição ambiental, mas também em relação a riscos para a saúde humana. Nos últimos anos, diversos pesquisadores têm relatado a presença de microplásticos em oceanos, alimentos, bebidas para consumo humano e até mesmo no ar (GALAFASSI; NIZZETTO; VOLTA, 2019; SHEN et al., 2020).

Grande parte dos plásticos sintéticos utilizados acabam nos oceanos sob diferentes formas e tamanhos. Além dos problemas em relação à ingestão destes plásticos pelos diversos organismos aquáticos, causando possíveis bloqueios intestinais, reduzindo a adsorção de nutrientes e alterações hormonais prejudiciais a reprodução animal, a superfície desses pellets pode adsorver poluentes orgânicos persistentes, como PCBs (Bisfenispolioclorados) e DDTs (DicloroDifenilTricloetano), contaminando os animais (OLIVATTO et al., 2018; GALAFASSI; NIZZETTO; VOLTA, 2019).

A grande maioria das embalagens de alimentos é produzida a partir de materiais plásticos oriundos do petróleo, fonte não renovável. Devido aos problemas relatados pelo uso de plásticos sintéticos, meios alternativos para reduzir tais impactos, vêm sendo estudados por diversos pesquisadores, mediante a produção de plásticos biodegradáveis a partir de fontes renováveis, dos quais podem ser obtidos a partir de diferentes matrizes, como proteínas, lipídeos e polissacarídeos. Dentre as possíveis matrizes, o amido recebe maior destaque por ser um polímero disponível de forma abundante, comestível e de custo relativamente baixo.

Para a produção de filmes, o amido de mandioca é um dos mais estudados devido à sua baixa temperatura de gelatinização e boa estabilidade do gel. No entanto, apesar de sua vantagem como fonte renovável na produção de bioplásticos, a utilização desses polímeros na produção de filmes ainda possui limitações devido à sua hidrofilicidade, prejudicando as propriedades mecânicas e de barreiras (MENZEL, 2020).

Com isso, estratégias vêm sendo adotadas para a melhoria das propriedades dos filmes, como a adição de reforços naturais para o enriquecimento da matriz. Dentre os agentes de reforço natural pode ser citado o engaço de uva, que se trata um resíduo da indústria de processamento para produção de vinho, o qual pode gerar valores próximos a 4 kg para a produção de 100 L de vinho (PROZIL et al., 2012). O engaço de uva pode ser uma alternativa importante para agregar melhorias às propriedades mecânicas e de barreira, além de possuir em sua composição importantes compostos bioativos. De forma geral, a composição química do engaço de uva é dependente da origem geográfica, clima, época de colheita e variedade da uva, sendo seus componentes majoritários celulose, hemicelulose e lignina (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019).

A incorporação de óleos, extratos e fibras vegetais no biomaterial podem proporcionar não apenas maior barreira à luz visível e radiações ultravioletas (UV), menor permeabilidade ao vapor de água (devido ao caráter hidrofóbico do aditivo) e aumento da resistência à tração, mas também proporcionar atividade antioxidante para o filme, preservando o alimento e retardando a sua deterioração, rancidez e descoloração (SOUZA et al., 2017; ASSIS et al., 2017).

A aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi) é utilizada para fins medicinais como cicatrizante, antitumoral e anti-inflamatória. No Brasil, a aroeira é uma árvore nativa que pode ser encontrada desde o estado de Pernambuco até o Rio Grande do Sul, sendo mais comum em beiras de rios (TLILI et al., 2018). A incorporação do extrato de pimenta rosa (fruto da aroeira), no desenvolvimento de filmes biodegradáveis pode ser importante por possuir uma composição rica em compostos antioxidantes, relacionado à presença de compostos polares, principalmente os fenólicos.

Visto que há importância da utilização dos plásticos para os mais diversos produtos, como embalagem para alimentos, cosméticos e produtos hospitalares, este estudo tem como intuito realizar a incorporação de um resíduo de baixo valor comercial (engajo de uva) com o propósito de fornecer reforço por meio das fibras na matriz biopolimérica e o enriquecimento desta matriz mediante o extrato de *Schinus terebinthifolius* Raddi, garantindo propriedades antioxidantes para o filme à base de amido, possibilitando reduzir os impactos ambientais causados por embalagens plásticas convencionais.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca reforçado com engajo da uva e enriquecido com extrato de pimenta rosa a partir da técnica *casting* e avaliar suas propriedades.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o material fibroso de engajo de uva da variedade *Vitis labrusca* L. e a pimenta rosa *Schinus terebinthifolius* quanto às suas propriedades físico-químicas;
- Desenvolver filmes a partir de amido, engajo de uva e extrato de pimenta rosa, utilizando glicerol como agente plastificante;
- Utilizar a metodologia de superfície de resposta para obter um modelo a fim de avaliar o efeito dos teores dos constituintes da matriz sobre as propriedades de resistência à tração, alongação e espessura dos filmes;
- Avaliar o efeito da incorporação de engajo de uva e extrato de pimenta rosa nos filmes, perante as análises físicas de espessura e solubilidade em água, barreira à água (permeabilidade ao vapor de água), propriedades ópticas (cor e

transparência), propriedades mecânicas (resistência à tração e alongação na ruptura), atividades antioxidantes pelos radicais DPPH• e ABTS•⁺, teor dos compostos fenólicos totais e biodegradabilidade;

- Avaliar a estrutura morfológica dos filmes (MEV) e as possíveis interações químicas e compatibilidade entre os componentes utilizados no desenvolvimento dos filmes (amido de mandioca, engaço de uva, pimenta rosa e glicerol);
- Determinar a estabilidade térmica (TGA) dos filmes elaborados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

As embalagens são fundamentais para a proteção dos alimentos, sendo altamente manipuladas por produtores e consumidores (MEDINA-JARAMILLO et al., 2016). Atualmente, grande parte das embalagens são fabricadas a partir de polímeros sintéticos, derivados principalmente do petróleo. Embora eficazes estas embalagens acabam se tornando um dos principais resíduos sólidos nas grandes cidades, contribuindo para o aumento de lixo plástico sem destino apropriado, sendo sua grande maioria provenientes da indústria alimentícia (LUCHESE et al., 2015).

Devido a não biodegradabilidade e a lenta decomposição das embalagens de plástico sintético, é imprescindível a busca de alternativas ecológicas para a substituição destes materiais. Neste contexto, os plásticos de base biológica, ou mais especificamente os filmes biodegradáveis, tornam-se opções viáveis pois, trata-se de um polímero com degradação a partir de ação de micro-organismos de origem natural e conseqüentemente, apresentam uma degradação mais rápida (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; LÉIS et al., 2017). Atualmente, diversos autores tratam da caracterização desses filmes em aspectos práticos, como propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, estabilidade estrutural e propriedades de barreiras (LÉIS et al., 2017).

Segundo a American Standard for Testing and Methods (ASTM), órgão de normatização dos Estados Unidos da América, pode ser definido como um polímero biodegradável aquele em que sua degradação resulta em dióxido de carbono, água e biomassa e atinge as proporções satisfatórias de conversão de matéria seca em dióxido de carbono em um tempo de 180 dias (ASTM D6400-12, 2012).

A escolha do material utilizado na formulação dos filmes biodegradáveis possui grande relevância no produto, pois as propriedades de barreira, mecânicas e sensoriais dos filmes irão depender das interações entre os componentes do material (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). A elaboração desse material consiste na utilização de diferentes componentes, cada qual com sua finalidade. Basicamente, essas formulações são constituídas de: um agente formador de filme (macromolécula capaz de formar uma matriz contínua e de coesão adequada), solvente (água e etanol), plastificante (sendo o mais utilizado o glicerol) e aditivos (vitaminas, aromas,

extratos, agentes de reforço, entre outros) (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1995; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

As principais substâncias utilizadas para formar uma matriz biopolimérica são proteínas, alginatos, pectinas, amidos, derivados de celulose e lipídeos (MONTEIRO et al., 2018). Biopolímeros de origem animal incluem quitina de crustáceos, proteínas de colágeno e queratina de animais, proteínas e bigodes de celulose de moluscos e outros polímeros bacterianos (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020). A variação da macromolécula utilizada no desenvolvimento resulta em filmes com diferentes propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade ao vapor de água (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Dentre os trabalhos e pesquisas realizados no desenvolvimento de filmes biodegradáveis provindos de polímeros de fontes naturais, o amido é considerado um dos carboidratos mais promissores, devido ao seu baixo custo, abundância e comportamento termoplástico (PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017). Merci et al. (2019) desenvolveram filmes à base de amido de mandioca, sendo alguns filmes reforçados com casca de soja e outros com celulose micro cristalina de casca de soja. Carvalho et al. (2019) produziram filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca com a adição de bagaço da mandioca.

Proteínas também são muito utilizadas como matrizes de filmes biodegradáveis. Dang, Shan e Chen (2018) desenvolveram filmes biodegradáveis de gelatina extraída de resíduo de couro cromado com a adição de β -ciclodextrina, a fim de melhorar as características da gelatina e comparou com um filme controle sem a adição. Andrade et al. (2018) produziram filmes à base da proteína do soro de leite com adição de alecrim e tomilho, na sequência, investigaram a atividade antioxidante e antimicrobiana dos filmes. A zeína, fração de prolamina da proteína do milho, produzida comercialmente a partir de farinha de milho, foi utilizada por Vahedikia et al. (2019) na produção de filmes biodegradáveis com nanopartículas de quitosana e óleo essencial de canela garantindo atividade antimicrobiana para o filme.

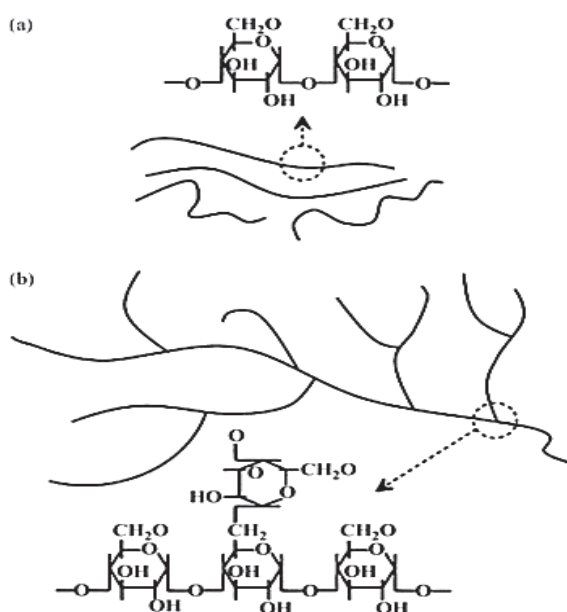
2.1.1 Amido

O amido é considerado a maior reserva de energia em todas as plantas e é um dos carboidratos mais abundantes na natureza, podendo ser encontrado principalmente em frutas, cereais, legumes, raízes e tubérculos (WHISTLER; DANIEL, 1993; OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020). Ao contrário da celulose presente nas fibras alimentares, o amido é digerido pelos seres humanos e representa uma das principais fontes de energia (CARVALHO, 2008).

O mercado mundial consiste em amidos isolados de grãos de cereais como milho, arroz e trigo, ou de tubérculos como batata e mandioca. O Brasil destaca-se na produção de amido, sendo o segundo produtor mundial de mandioca, ficando atrás da Nigéria, e o terceiro produtor mundial de milho, depois dos Estados Unidos da América e da China (MIRANDA; CARVALHO, 2011).

Os grânulos de amido são compostos principalmente por duas macromoléculas, ambos polímeros de unidade de glicose: amilose e amilopectina. A amilose possui uma estrutura linear e é constituída de ligações α 1-4 D-glicose, ao passo que a amilopectina é uma macromolécula altamente ramificada que possui além de ligações α 1-4 D-glicose, ligações do tipo α -1-6 D-glicose, dando à molécula um aspecto de cadeia ramificada, como é possível observar na Figura 1 (JIANG et al., 2020).

FIGURA 1 – ESTRUTURAS QUÍMICAS E REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POLISSACARÍDEOS (A) AMILOSE E (B) AMILOPECTINA.



FONTE: JIANG et al. (2020).

Sementes de leguminosas, tubérculos, grãos de cereais e algumas frutas contêm de 30% a 85% de amido em base seca. O amido naturalmente encontrado em cereais contém de 18% a 43% de amilose e 72% a 82% de amilopectina, porém existem exceções como a cevada (*Hordeum vulgare*) que possui um alto teor de amilose e como no caso do milho e mandioca denominados “waxy”, que possuem um alto teor de amilopectina. Devido a composição e estrutura granular (variando de acordo com a origem botânica), cada tipo de amido tem seu próprio perfil característico de viscosidade/temperatura, diferenças que podem influenciar diretamente as características finais dos filmes desenvolvidos (DAUDT et al., 2016; BRITO; AGRAWAL; MÉLO, 2011). No Quadro 1 é possível observar a diferença do conteúdo de amilose e amilopectina em fontes variadas.

QUADRO 1 – PROPORÇÕES ENCONTRADAS NAS LITERATURAS DE AMILOSE-AMILOPECTINA DE AMIDOS OBTIDOS DE FONTES VEGETAIS DIVERSAS.

FONTES DE AMIDO	TEOR DE AMILOSE (%)	TEOR DE AMILOPECTINA (%)	REFERÊNCIA
Arroz	20-30	80-70	Belgacem e Gandini (2008)
Batata	23-31	77-69	Singh et al. (2003)
Mandioca	16-25	84-75	Rolland-Sabaté et al. (2012)
Mandioca waxy	0	100	Rolland-Sabaté et al. (2012)
Trigo	30	70	Belgacem e Gandini (2008)
Milho	28	72	Muller, González-Martínez e Chiralt (2017)
Sorgo	24-27	76-73	Ebnesajjad (2013)

FONTE: Adaptado de OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN (2020).

O amiloplasto é uma organela subcelular com uma membrana lipoproteica limitante (organela em que ocorre a biossíntese do amido) e em seu interior encontram-se as enzimas responsáveis pela catalisação da biossíntese da amilose e amilopectina (HOFIUS; BÖRNKE, 2007). Dentro do amiloplasto, o grânulo de amido ocupa uma proporção crescente de volume até o seu completo desenvolvimento e assim, ocupando o volume todo o interno (GALLIARD; BOWLER, 1987). A sacarose, fonte de carbono para o início da biossíntese de amido, é transportada dos tecidos fotossintéticos para os órgãos de armazenamento da planta (TAPPIBAN et al., 2019).

Na amilopectina, a parte linear de suas moléculas forma estruturas helicoidais duplas que são estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, originando regiões cristalinas nos grânulos. A região amorfa é formada pelas ramificações da amilopectina e cadeias da amilose. Devido ao seu carácter semicristalino (regiões mais ordenadas), os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada (SOUZA; ANDRADE, 2000; ZHU, 2015).

Vários fatores como a fonte botânica, localização geográfica, tipo e condição do solo, condições climáticas e sua proporção de amilose-amilopectina podem determinar a estrutura geral do amido. O amido contém três estruturas cristalinas; que apresentam padrões específicos de difração de raios X (definidos com base nos espaços interplanares e na intensidade relativa das linhas de difração) sendo classificado em A, B e C.. O padrão A é característico de amido de cereais, o padrão B de amido de tubérculos e, o padrão C, encontra-se intermediário entre o A e o B, característico de amido de leguminosas (PAGNO et al., 2015; OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020).

2.1.2 Mandioca e amido de mandioca

Evidências resultantes de testes de DNA e estudos arqueológicos estimam que a utilização da mandioca, *Manihot esculenta*, tenha ocorrido inicialmente entre 5.000 a 7.000 a.C, em regiões que compreendem os estados do Acre, Rondônia e Mato Grosso. O gênero *Manihot* possui 98 espécies, sendo 80 delas de ocorrência no Brasil, 12 no México e o restante na América Central e do Norte (TAPPIBAN et al., 2019).

Na Tabela 1 encontra-se os principais países produtores de mandioca no mundo em milhões de toneladas. Segundo a Food and Agriculture Organization of the United Nation (FAO, 2019), o continente que liderou a produção de mandioca foi a África com 177,9 milhões de toneladas, sendo a Nigéria o país que obteve a maior produção com 59,4 milhões de toneladas. O Brasil produziu 18,8 milhões de toneladas, sendo o Pará o maior produtor de mandioca com 3,8 milhões de toneladas seguido do estado do Paraná com 3,2 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2018).

TABELA 1 – PRODUÇÃO MUNDIAL DE MANDIOCA (MILHÕES DE TONELADAS).

PAÍSES	1970	2014	2015	2016	2017
África	40,5	146,8	154,4	157,2	177,9
Nigéria	10,2	56,3	57,6	57,1	59,4
Congo	10,3	13,0	13,3	13,6	31,5
Gana	1,5	17,7	17,2	17,7	18,4
Outros	18,5	59,8	66,3	68,8	68,6
Ásia	23,1	90,1	89,4	89,2	85,7
Tailândia	3,2	30,0	32,3	31,1	30,9
Indonésia	10,7	23,4	21,8	20,7	19,0
Outros	9,2	36,7	35,3	37,4	35,8
América do Sul	33,9	30,6	30,4	28,3	26,2
Brasil	30,0	23,2	23,0	21,0	18,8
Outros	3,9	7,4	7,4	7,3	7,4
Total Mundial	98,5	292,0	295,2	296,0	291,9

FONTE: FAO (2019).

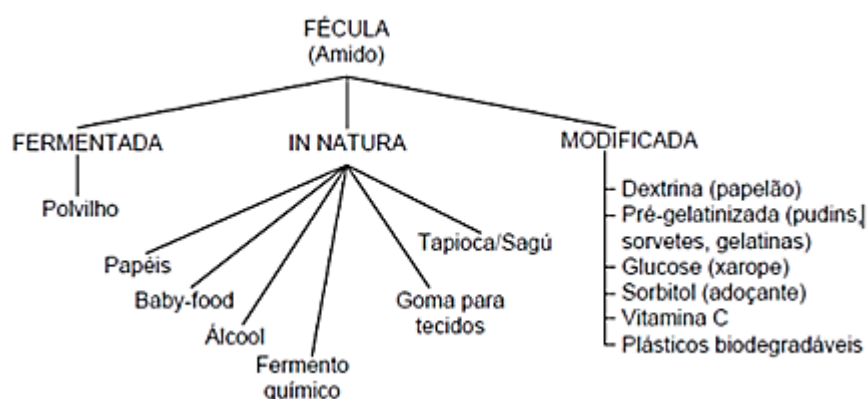
Largamente cultivada em regiões tropicais e subtropicais, a mandioca é considerada uma cultura de baixo custo e de grande relevância em muitos países. Com uma raiz tuberosa, rica em amido, a mandioca fornece uma alta fonte de carboidrato (LIU et al., 2019). As raízes de armazenamento são consideradas a parte mais importante da mandioca, contendo de 65 a 91% de teor de amido, esse com amilose variando de 15,2 a 26,5%, dependendo da variedade (SÁNCHEZ et al., 2009; MEDINA-JARAMILLO et al., 2016; LIU et al., 2019; TAPPIBAN et al., 2019). Os nutrientes na raiz do armazenamento incluem vitamina C, carotenoides, cálcio, potássio, ferro, magnésio, cobre, zinco e manganês. Já o amido de mandioca é constituído basicamente apenas de carboidratos, no entanto o produto industrial apresenta também cinzas (0,03 – 0,29%), proteínas (0,06 – 0,75%), lipídios (0,01 – 1,2%), fósforo (0,0029 – 0,0095%) e fibras (0,11 – 1,9%) (ZHU, 2015).

A mandioca possui alta tolerância à seca e condições climáticas adversas, alto rendimento de amido por tonelada, baixo custo de produção e disponibilidade durante todo o ano, podendo ser considerada um alimento básico e de grande confiança para resolver a escassez de alimentos em países relativamente pobres. Além disso, o amido de mandioca vem sendo estudado e aplicado em uma vasta diversidade de alimentos básicos para uma grande população que sofre com doenças como a intolerância ao glúten e a doença celíaca (LIU et al., 2019).

Segundo a legislação federal do Brasil, Resolução ANVISA/CNNPA (1978), produtos amiláceos extraídos de partes subterrâneas comestíveis dos tubérculos, denomina-se fécula (como fécula de mandioca e fécula de batata). A extração da fécula, consiste em amido não fermentado e sua quantidade presente na mandioca

varia significativamente entre as variedades do vegetal, possuindo cerca 30% em teor de fécula e podendo variar em até 80% em massa seca (BORGES; FUKUDA; ROSSETTI, 2002). Devido ao baixo teor de lipídeos (menor que 0,1%), a fécula de mandioca não apresenta sabor e aroma de cereais, característica desejável para fins alimentícios, sendo considerada uma ótima opção para a substituição do amido de milho (DEMIATE et al., 2005). A Figura 2 mostra algumas aplicações da fécula (amido) de mandioca.

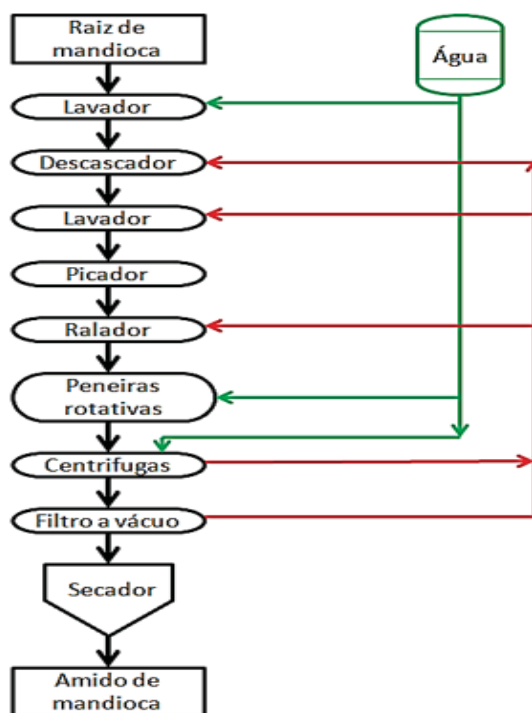
FIGURA 2 – DIFERENTES APLICAÇÕES DO AMIDO DE MANDIOCA.



FONTE: Embrapa (2003).

O processo para a produção da fécula (amido) de mandioca (FIGURA 3) consiste na colheita/ recebimento das raízes, lavagem, descascamento, cominuição e/ ou ralação e prensagem da massa sob água corrente. O acúmulo do bagaço é eliminado, o amido é arrastado pela água e separado por meio de decantação em tanques (ou centrifugação). Na sequência, o amido é seco em secadores de túnel ou flash-dryers (OLIVEIRA, 2011).

FIGURA 3 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA.



FONTE: Adaptado de Oliveira (2011).

2.1.3 Gelatinização do amido

Determinadas propriedades físico-químicas do amido, como solubilidade, comportamento reológico, propriedades térmicas, transparência da pasta e cristalinidade, podem ser afetadas por alguns fenômenos, como por exemplo, a gelatinização. A gelatinização é um processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica e ocorre quando o amido entra em contato com excesso de água sob aquecimento em determinada temperatura (SOUZA; ANDRADE, 2000; HAN et al., 2019).

No processo de gelatinização, inicialmente ocorre o inchamento dos grânulos e uma transição de fase, seguida de um colapso da ordem molecular dentro da estrutura granular do amido. As vibrações intensivas das moléculas do grânulo levam a quebra das ligações de hidrogênio mais fracas nas cadeias de amilose e amilopectina, na sequência são substituídas por ligações de hidrogênio da molécula de água, ocorrendo uma hidratação extensiva. A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação e os grânulos perdem sua birrefringência, depende da fonte botânica do amido e é chamada de temperatura de gelatinização, TG (SOUZA; ANDRADE, 2000; ZHU, 2015; HAN et al., 2019).

Estudos mostram que acima da temperatura de gelatinização, o amido acaba perdendo sua cristalinidade, ou seja, perda da ordem cristalina, sendo possível classificar como um processo endotérmico. Segundo Han et al. (2019), as análises de perfis realizadas por um viscosímetro Rapid Visco Analyser (RVA) mostram que a viscosidade da pasta de amido aumenta fortemente no início do processo de gelatinização devido ao intumescimento dos grânulos (moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos) até ocorrer o pico de viscosidade em que parte dos grânulos estão inchados. Em uma temperatura acima da temperatura de gelatinização, os grânulos começam a se romper e o alinhamento molecular ocorre, causando a diminuição da viscosidade.

Dependendo do tipo de amido, os grânulos variam tamanho, formato, teor de amilose, estrutura cristalina, massa molecular de amilose e amilopectina, e entre outros, levando a diferentes comportamentos durante a gelatinização e causando diferenças nas propriedades do processo (THOMAS; ATWELL, 1999).

O resfriamento da pasta de amido leva a ressoaciação dos polissacarídeos liberados do interior dos grânulos, formando um precipitado ou gel (ZORTÉA et al., 2011). Esse fenômeno é chamado de retrogradação e ocorre quando essa redução de temperatura leva a perda de energia das cadeias de amido e as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila das moléculas de amilose adjacentes ficam mais fortes, liberando a água existente entre as moléculas (sinerese). Este processo resulta em um aumento da firmeza e da opacidade do gel, podendo ser indesejável como no caso do pão, onde é a principal causa do seu envelhecimento, ou então desejável, como no caso de pudins e flans (CHARLES et al., 2016; CEREDA et al., 2001).

Segundo estudos, uma maior proporção de amilose normalmente relaciona uma maior tendência a retrogradação nos amidos. Outros fatores também influenciam na retrogradação, como a proporção de amilopectina, tamanho e forma dos grânulos, fonte botânica, pH, temperatura, e teor de fosfolípidios (SINGH et al., 2003).

2.1.4 Filmes à base de amido

A utilização de amido como agente formador de filme baseia-se nas propriedades físico-químicas e funcionas da amilose para formar géis, em que devido a linearidade das suas moléculas quando em solução, a tendência é que se orientem de forma paralela, garantindo uma aproximação suficiente para formar ligações de

hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Recentemente estudos mostraram que o tempo de degradação de produtos à base de amido é mais curto do que materiais como poli (ácido lático) (PLA) ou poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (WENG et al., 2013).

Apesar de diversas vantagens, os filmes produzidos à base de amido apresentam um produto mais quebradiço, com menor resistência mecânica e à barreira de água e maior permeação de gases, podendo limitar sua aplicação como embalagem (ILYAS et al., 2018). A utilização de plastificante na matriz polimérica tende a diminuir a rigidez e aumentar a elasticidade dos filmes. Outros aditivos podem trazer melhorias nas propriedades dos filmes biodegradáveis à base de amido, como a adição de agentes de reforço, extratos antioxidantes, óleos essenciais ou outros suplementos (FARRAG et al., 2018).

Amiri et al. (2019) desenvolveram filmes de amido de milho com a adição de nanoemulsão de óleo essencial de *Zataria multiflora* enriquecido com cinamaldeído. O trabalho teve como objetivo a comparação de filmes feitos a partir de amido de milho contendo óleo essencial de *Zataria multiflora* e cinamaldeído na forma convencional em relação a filmes à base de amido de milho com nanoemulsão e nanoemulsão fortificada. Os filmes foram aplicados em rissóis de carne moída e avaliados em relação a pH, estabilidade oxidativa e sensorial.

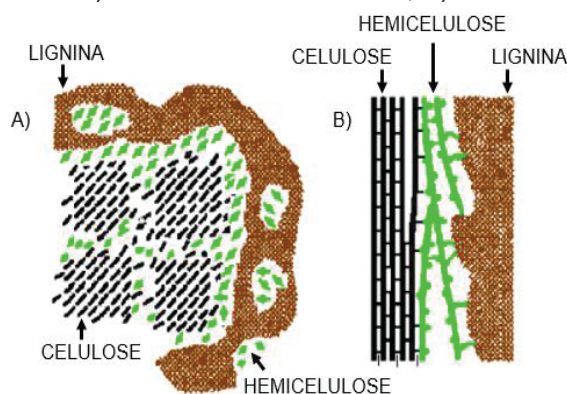
Novas fontes naturais de amido também vêm sendo exploradas como matriz para filmes biodegradáveis, como milho, batata, trigo e fontes não convencionais (NOGUEIRA; FAKHOURI; OLIVEIRA, 2018). Galindez et al. (2019) produziram e caracterizaram filmes a partir de amido de ulluco, uma planta de colheita andina distribuída da Venezuela até o norte da Argentina, com tubérculos ricos em carboidratos, proteínas, fibras e vitamina C. O uso do tubérculo de *ulluco* é normalmente limitado ao consumo da população local levando a grandes perdas econômicas pós-colheita. Portanto, extrair amido desta cultura poderia vir a ser um método alternativo para agregar valor a esse tubérculo.

2.2 AGENTES DE REFORÇO DA MATRIZ POLIMÉRICA

Fibras naturais, também conhecidas como fibras lignocelulósicas podem ser obtidas a partir de diferentes fontes, como caules (bagaço de cana de açúcar e bambu), frutos (algodão), troncos (madeiras) ou folhas (sisal e bananeira) (ROWELL et al., 1997). Estudos recentes apontam que a incorporação de fibras naturais como componentes de reforço em materiais poliméricos, aumentam a resistência à tração e o módulo de elasticidade dos filmes e por fim, diminui sua capacidade de alongação (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; CAMPOS et al., 2011). Além de aprimorar suas propriedades mecânicas, há uma melhora na sua biodegradabilidade, o que conseqüentemente, diminui o impacto ambiental e o custo para a produção destes materiais (LEITE et al., 2010).

O aprimoramento de algumas propriedades dos filmes à base de amido com a incorporação destas fibras (FIGURA 4) deve-se a sua composição química majoritariamente formada por microfibrilas (células com alto teor de celulose) envolvidas por uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019). A celulose é um polímero linear cristalino de regiões altamente ordenadas, formado por unidades de β -D-glicopiranosas unidas por ligações glicosídicas β -1,4 (PANG et al., 2019). Nessas unidades encontram-se grupamentos hidroxilas responsáveis pela formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, com isso, as cadeias celulósicas tendem a se agregar em microfibrilas com regiões cristalinas altamente organizadas alternadas com regiões amorfas (ZAMAN et al., 2020; ODABAS et al., 2016).

FIGURA 4 – MODELO ESQUEMÁTICO DA ASSOCIAÇÃO DOS COMPONENTES DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS A) CORTE TRANSVERSAL; B) CORTE TANGENCIAL.



FONTE: Adaptado de Fengel e Wegener (1989).

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante nas camadas primária e secundária da parede celular das plantas e difere da celulose por ser um heteropolímero, isto é, compostas de diferentes unidades de açúcares, formando polímeros de cadeias curtas e ramificadas (PENG; SHE, 2014). As hemiceluloses possuem uma cadeia principal e grupos laterais ligados. A hidrólise de hemiceluloses pode produzir um determinado número de monossacarídeos e ácidos orgânicos, como por exemplo a xilose, arabinose, manose, galactose, ácido acético e ácido glucurônico (NEGAHDAR; DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016).

A lignina é um heteropolímero, extremamente complexo, tridimensional e amorfo, cuja principal função é endurecer as fibras impedindo a degradação enzimática da parede celular. A lignina é composta por três unidades principais de fenilpropano (guaiacil, siringil e p-hidroxifenil) variando suas proporções de acordo com fatores biológicos e processos de separação (XIA et al., 2020).

A aplicação do agente de reforço lignocelulósico em filmes biodegradáveis pode ser feita a partir das próprias fibras ou da celulose/hemicelulose extraídas de forma isolada (QUADRO 2). A utilização de fibras naturais abrange também outras aplicações, como a indústria têxtil e materiais absorventes de metais pesados para tratamento de resíduos industriais. As fibras naturais de origem vegetal destacam-se devido vasta biodiversidade existente e por serem fontes de recursos renováveis, possuindo diferentes propriedades físicas, químicas e mecânicas, com a possibilidade de serem, ou não, originadas de resíduos (MARINELLI; MONTEIRO; AMBRÓSIO, 2008).

QUADRO 2 – FILMES BIODEGRADÁVEIS COM DIFERENTES AGENTES DE REFORÇO.
(continuação)

MATRIZ	PRINCIPAIS RESULTADOS	APLICAÇÃO	REFERÊNCIA
Amido de mandioca, glicerol e nanofibras de bambu;	As nanofibras aumentaram a resistência à tração em 50% dos filmes de amido, e o alongamento na ruptura mostrou um aumento similar;	Embalagens biodegradáveis;	Llanos e Tadini (2018)
Amido de mandioca, glicerol e fibra de casca de arroz em diferentes escalas;	Propriedades de barreira à água dos filmes com as fibras de casca de arroz cruas foram aprimoradas;	Filmes para embalagem de alimentos e sacolas de compras;	Kargarzadeh; Johar e Ahmad (2017)

(conclusão)

Amido de milho acetilado, glicerol e fibra de cana de açúcar acetilada;	As propriedades mecânicas dos biocompostos foram melhoradas em até 12% ao aumentar o teor de fibras;	Embalagens biodegradáveis;	Fitch-Vargas et al. (2019)
Amido de palmeira-de-açúcar, ágar, fibra de palmeira-do-açúcar e glicerol;	Testes mecânicos, físicos e térmicos mostraram que as propriedades de tração e flexão foram melhoradas com a adição de fibras de palmeira-do-açúcar;	Embalagens biodegradáveis;	Jumaidin et al. (2017)
Amido de milho, fibra de cana-de-açúcar e glicerol;	Adição de fibras a matriz resultou em uma melhora em suas propriedades mecânicas, especialmente fibras do tamanho 297 a 595 μm .	Embalagens biodegradáveis;	Santos et al. (2018)
Amido de milho, glicerol, nanofibra de celulose;	Filmes com nanofibras apresentaram aumento de 80% na resistência a tração e 170% em relação a elasticidade, em relação ao filme controle;	Embalagens biodegradáveis;	Fazeli; Keley e Biazar (2018)

FONTE: O autor (2020).

Llanos e Tadini (2018) desenvolveram filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca, glicerol e nanofibras de bambu. Em relação às propriedades mecânicas, a adição de nanofibras na concentração de $1,0 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ polímero, aumentou a resistência em 50% e o alongamento à ruptura em 66%, em relação ao filme controle. Foi possível concluir mediante a análises de DRX (difração de raio x) que as nanofibras de bambu mostraram uma boa interação com a matriz polimérica.

Kargarzadeh, Johar e Ahmad (2017) produziram filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, glicerol como plastificante e fibra de casca de arroz. Por meio de tratamento químico e hidrólise ácida, celulose e nanocristais de celulose respectivamente, foram isolados e aplicados na matriz do filme. As análises de caracterização dos filmes verificaram que a adição de nanocristais apresentou um aumento significativo nas propriedades de tração, estabilidade térmica e uma diminuição na absorção de água.

Fitch-Vargas et al. (2019) desenvolveram filmes a partir de amido de milho com adição de glicerol como plastificante e fibra de cana-de-açúcar acetilada. A modificação química sofrida pelas fibras de cana-de-açúcar promoveu um intertravamento mecânico entre as fibras melhorando as propriedades mecânicas em 12% se comparado com as fibras sem o tratamento. Também devido à acetilação e interação entre fibra-matriz, houve melhora na resistência à água. Por meio da análise de otimização foi possível determinar uma blenda ótima com teor de fibras a 12% e glicerol a 24%, garantindo boas propriedades funcionais.

Jumaidin et al. (2017) produziram filmes à base de híbridos de alga com amido de palmeira-de-açúcar e ágar com a adição de fibra de palmeira-de-açúcar e glicerol como plastificante. Por meio de análises, foi possível concluir que a adição de fibras de palmeira-de-açúcar, aprimorou as propriedades de tração e flexão dos filmes. Mediante a microscopia eletrônica de varredura da fratura de tração foi possível observar uma boa adesão da matriz de fibras e eficiente transferência de tensão da fibra para a matriz. Já a análise de biodegradabilidade foi retardada pela quantidade de fibras devido à hidrofobicidade do material.

Santos et al. (2018) adicionaram fibras de bagaço de cana-de-açúcar como reforço de matriz de filme à base de amido de milho comercial e glicerol. O foco do estudo foi avaliar a influência do tamanho da partícula da fibra nas propriedades do compósito. Quatro diferentes tamanhos foram determinados, e as fibras que passaram por peneiras de malha variando entre 30 e 50 mesh desenvolveram os melhores filmes. Para esses compósitos observou-se o aumento de mais de 660% no módulo de Young e 100% na tensão máxima se comparado ao filme de amido puro.

Fazeli, Keley e Biazar (2018) extraíram de processos químicos e mecânicos as nanofibras de celulose da Henequen (*Agave fourcroydes*) que contém alta porcentagem de celulose em sua estrutura. Foi possível observar que a resistência a tração do nanocompósito sofreu um aumento de 80% em relação ao filme sem fibras, enquanto a elasticidade do filme aumentou 170%. A diminuição da taxa de transmissão de vapor de água em aproximadamente 86% e a taxa de transmissão de oxigênio, 94%, também são resultados do nanocompósito com 0,4% de fibra em comparação com o filme de amido termoplástico.

2.2.1.1 Engaço de uva como um agente de reforço da matriz polimérica

A produção de vinhos e uvas representa uma enorme importância na economia brasileira. De acordo com dados da IOV (International Organization of Vine and Wine), o Brasil foi o 21º produtor mundial de vinho em 2018, com cerca de 3 milhões de hectolitros (MhL) produzidos. Em 2018, foram colhidos 663,2 milhões de kg de uva no Rio Grande do Sul, sendo cerca 597 milhões (89,7%) uvas americanas e híbridas, e 65 milhões (10,3%) *Vitis viniferas* com destino de 50% para a fabricação de vinhos e 50% para produção de sucos e derivados (IBRAVIN, 2018).

O engaço de uva representa entre 3 a 6% do peso total das uvas e é caracterizado como o esqueleto lignocelulósico obtido na etapa de desengace, logo no início do processo de produção de vinho. Durante a vinificação, alguns subprodutos são gerados, incluindo águas residuais e resíduos sólidos, como o pedúnculo da uva, o bagaço e as sementes. Deve-se evitar a presença do engaço das uvas na etapa de fermentação devido aos seus taninos mais amargos se comparado com outras partes da uva, podendo causar grande adstringência no vinho (PEYNAUD, 1997).

Spigno, Pizzorno e Faveri (2008) investigaram o engaço de uva como fonte de celulose e hemicelulose. Devido às dificuldades para análise das frações lignocelulósicas, diferentes métodos analíticos foram empregados e uma faixa de valores foi encontrada para os pedúnculos, celulose variando de $25,30 \pm 2,56\%$ a $37,88 \pm 1,99\%$, hemicelulose de $13,95 \pm 1,26\%$ a $35,33\%$ e lignina de $22,94\%$ a $47,29 \pm 1,24\%$.

Outros trabalhos já foram realizados com a utilização do engaço para diferentes aplicações, como a produção de açúcares fermentescíveis via tratamento enzimático para produção de biocombustível (MAZZAFERRO; CUÑA; BRECCIA, 2011), na remoção da cafeína de soluções aquosas pela adsorção (PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017) e no estudo da atividade anticarcinogênica de extratos polifenólicos de pedúnculo de uva contra células de câncer de mama, cólon, rins e tireoide (SAHPAZIDOU et al., 2014).

Além de ser uma fonte de fibras vegetais lignocelulósica, o engaço de uva apresenta em sua composição taninos condensados que representam cerca de 50% do conteúdo fenólico presente (PUJOL et al., 2013). Tanto as sementes de uva como os pedúnculos são ricos de fitomoléculas naturais, atuando como antioxidantes naturais, capazes de proteger tecidos, células e DNA humanos contra danos

oxidativos e até mesmo, prevenindo ou retardando o desenvolvimento de doenças crônicas como patologias neurodegenerativas e câncer (MANCA et al., 2019).

2.3 FILMES ATIVOS ANTIOXIDANTES

Nos últimos anos, o estudo e o desenvolvimento de embalagens ativas ganharam maior destaque devido ao interesse de produzir filmes que interajam de forma intencional com o alimento mediante a liberação de agentes ativos presentes na embalagem, prolongando sua vida útil ou conferindo ao material embalado características anti-microbianas, sensoriais e/ou nutricionais desejáveis (DANTAS et al., 2015).

Devido ao potencial risco à saúde humana, o uso de antioxidantes sintéticos como hidroxianisol butilado (BHA) e o hidroxitolueno butilado (BHT), possuem uma regulamentação restrita, pois apesar de serem efetivos, possuem alta estabilidade e baixo custo, existem preocupações significativas relacionadas aos seus aspectos toxicológicos (SIRIPATRAWAN; HARTE, 2010; SIRIPATRAWAN; NOIPHA, 2012).

Recentemente, diversos pesquisadores estudam a incorporação de antioxidantes naturais como uma alternativa para reduzir a utilização de antioxidantes sintéticos em alimentos. Diferentes matérias-primas podem ser utilizadas como agente antioxidante em filmes biodegradáveis, como chá verde (SIRIPATRAWAN; NOIPHA, 2012), erva-mate (REIS et al., 2015), extrato de borragem (GÓMEZ-ESTACA et al., 2009), microalgas (CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018) entre outros.

Matta, Tavera-Quiroz e Bertola (2019) produziram filmes biodegradáveis a partir de metilcelulose com adição de extratos de casca de maçã verde. A melhor formulação utilizou extratos etanólicos de casca liofilizada, obtendo um material ativo com boas propriedades mecânicas e de barreira, sem necessidade de fornecer plastificantes adicionais à matriz. Piñeros-Hernandez et al. (2017) produziram filmes comestíveis ativos à base de amido de mandioca contendo extrato antioxidante de alecrim para embalagem de alimentos. O objetivo do trabalho foi investigar o efeito da incorporação do extrato nas propriedades físico-químicas dos filmes. Foi observado que conforme o aumento da concentração de extrato de alecrim nos filmes, houve um aumento considerável no conteúdo de polifenóis e na atividade antioxidante. Os testes de migração mostraram que após 7 dias de exposição do filme, o conteúdo de polifenóis foi migrado no sistema simulador de alimentos aquosos.

Talón et al. (2017) desenvolveram filmes comestíveis antioxidantes à base de quitosana ou amido de ervilha contendo polifenóis de extrato de tomilho, com o objetivo de avaliar as propriedades físicas e antioxidantes dos filmes. O extrato foi incorporado de forma eficiente em ambas as matrizes aumentando a atividade antioxidante dos filmes, porém apresentaram diferentes resultados perante as propriedades microestrutural e física. O melhor resultado em relação à propriedade mecânica foi obtido pela incorporação do extrato no filme de quitosana devido ao efeito de ligação cruzada entre a quitosana e os polifenóis.

Dou et al. (2018) utilizaram diretamente os polifenóis de chá verde (TP e 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) já extraídos para a produção de filmes comestíveis de gelatina com alginato de sódio, a fim de avaliar as propriedades físicas e atividade antioxidante do material produzido. Observou-se uma melhora significativa na capacidade antioxidante com o aumento da concentração variando de 0 a 2,0% (m/m) de chá nos filmes. A concentração de 2,0% de extrato apresentou os maiores valores para os radicais DPPH• e ABTS•• com $90,62 \pm 2,48\%$ e $53,36 \pm 1,06$ Trolox (mg equivalente de Trolox/g filme), respectivamente.

2.3.1 Pimenta rosa (*Schinus terebinthifolius* Raddi)

O gênero *Schinus*, pertence à família das Anacardiácea, inclui aproximadamente trinta espécies diferentes, grande maioria nativa da América do Sul. *Schinus terebinthifolius* Raddi é conhecida popularmente como aroeira, aroeira-vermelha ou aroeira-pimenteira e possui um fruto conhecido como pimenta rosa, do tipo drupa de cor vermelho vivo e diâmetro variando entre 4 e 5 mm (GILBERT; FAVORETO, 2011). *Schinus terebinthifolius* Raddi é considerada uma planta alimentícia não convencional (PANC), ou seja, não são produzidas em sistemas convencionais (agricultura industrial ou convencional), designadas também como plantas alimentícias da agrobiodiversidade ainda pouco utilizada em nossos cardápios (TULER; PEIXOTO; DA SILVA, 2019).

A aroeira é nativa da América do Sul e Central sendo possível encontrar em regiões subtropicais e tropicais, é largamente distribuída no Brasil, principalmente na Mata Atlântica. Entre suas principais propriedades, destacam-se suas excelentes características nutricionais, além de propriedades ornamentais e medicinais (TLILI et al., 2018).

Em 1637, *Schinus terebinthifolius* Raddi foi citada pela primeira vez pelo seu nome indígena por um pesquisador holandês, Piso, que visitou o Nordeste do Brasil, em 1637-1644. Também está entre as seis espécies registradas pelo médico João Ferreyra da Rosa, em sua campanha no ano de 1694, para o que na época parecia ser febre amarela. Além disso, *Schinus terebinthifolius* Raddi está entre as 39 espécies medicinais citadas por naturalistas no século 19, como Von Martius e St. Hilaire, listadas na 1ª Farmacopeia Brasileira (GILBERT; FAVORETO, 2011). *Schinus terebinthifolius* Raddi está inserido na Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao Sistema Único de Saúde (RENISUS) (Ministério da Saúde, 2009), na qual existem 71 plantas medicinais que apresentam potencial para gerar produtos terapêuticos e fitoterápicos (DICIAULA et al., 2014; TORRES; LIMA; UEDA, 2016).

Schinus terebinthifolius Raddi é rica em atividade antioxidante e antitumoral devido seu alto teor de componentes fenólicos, como taninos, ácido gálico e flavonoides (FEDEL-MIYASATO et al., 2014). Além disso, seu fruto possui um grande interesse na indústria alimentícia devido ao aroma e sabor (ULIANA et al., 2016).

A produção de pimenta rosa no Brasil é obtida pela colheita dos frutos em áreas de preservação nativa. Somente no estado do Espírito Santo existem registros de áreas de plantios de aroeira voltadas para a produção e comercialização de pimenta rosa. Os frutos são comercializados desidratados e a granel. Seu rendimento é de uma proporção 1:3, para 1 kg de material processado é necessário 3 kg de sementes frescas (BERTOLDI, 2006).

A casca possui efeito adstringente, ações depurativas e febrífuga, agindo sobre hemoptises, diarreia e afecções uterinas de forma geral, além de sua goma resina terebintácea ser utilizada para doenças da córnea e tumores. As folhas possuem propriedades balsâmicas e antirreumáticas, sendo muito utilizada em úlceras e feridas, como anti-inflamatória e analgésica. Os frutos possuem propriedades diuréticas além de antioxidantes, e possuem uma enorme aplicabilidade na culinária em sua forma desidratada em carnes brancas, salames e chocolates (TLILI et al., 2018; BERTOLDI, 2006).

EI-Massry et al. (2009) avaliaram a atividade antioxidante e antimicrobiana do extrato etanólico, extrato diclorometânico e óleo essencial das folhas de *Schinus terebinthifolius* Raddi, cultivadas no Egito, mediante os ensaios dos radicais DPPH• e TBHQ. A atividade antioxidante do extrato etanólico foi superior aos demais. O extrato de diclorometano apresentou a maior atividade antimicrobiana em 6 cepas, seguido

pelo extrato de etanol e o óleo essencial. Os resultados sugeriram que a espécie pode ser uma fonte natural de suplementação antioxidante/antimicrobiana, além de seu uso como ingrediente aromatizante para a indústria alimentícia.

Martínez et al. (1996 a, b) estudaram a atividade antimicrobiana de diversas plantas medicinais provindas de Cuba, e concluíram que a atividade da *Schinus terebinthifolius* foi a mais eficaz. A avaliação ocorreu mediante o extrato etanólico das folhas em placas contendo ágar, onde produziu halos de 11 a 16 mm de inibição contra *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli*.

2.4 PLASTIFICANTES

Estruturas de filmes de amido são frequentemente frágeis, quebradiças e rígidas devido às interações entre os polímeros. A fim de melhorar algumas das propriedades dos filmes torna-se necessário a adição de um plastificante (SANTACRUZ; RIVADENEIRA, CASTRO, 2015). O papel principal de um plastificante é melhorar não só a flexibilidade, mas também a processabilidade dos polímeros, diminuindo assim, a temperatura de transição.

Os plastificantes são resinas ou líquidos de baixa massa molecular que formam ligações secundárias às cadeias poliméricas, enfraquecendo as interações intermoleculares, proporcionando maior mobilidade para as macromoléculas e tornando-as mais facilmente deformáveis (GUTIÉRREZ et al., 2015; SANTACRUZ; RIVADENEIRA, CASTRO, 2015). A capacidade de um plastificante reduzir as interações do polímero depende da configuração molecular, número de hidroxilas livres e a compatibilidade polímero-plastificante (SANTACRUZ; RIVADENEIRA, CASTRO, 2015; RAHMAN; BRAZEL, 2004).

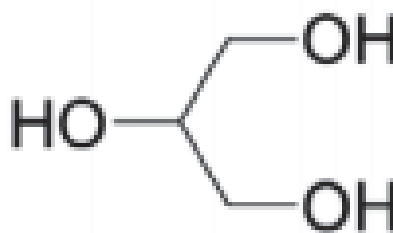
A incorporação do plastificante ocorre nas regiões amorfas do polímero, enquanto a estrutura e tamanho da parte cristalina permanecem sem alterações. É esperado que os plastificantes sejam compatíveis com o polímero e reduzam a rigidez, densidade, dureza, força de tensão, viscosidade do material fundido, temperatura de transição vítrea e, ao mesmo tempo, aumente a flexibilidade, alongamento na ruptura, tenacidade, constante dielétrica e fator de potência. Atualmente, o mercado conta com inúmeras opções de plastificantes, podendo ser selecionados de acordo com sua aplicação específica e atendendo os requisitos críticos do material (RAHMAN;

BRAZEL, 2004).

Os plastificantes mais utilizados são os polióis, como o sorbitol e o glicerol. Ambos superam a fragilidade dos filmes durante o manuseio e armazenamento, porém, afeta a permeabilidade de gás, vapor de água e solubilidade (MALI et al., 2004). Alguns autores consideram o glicerol como o melhor plastificante para polímeros solúveis em água, isto devido à sua forma glicosídica natural, podendo ser encontrado em óleos e gorduras de origem animal e vegetal em sua forma combinada, ou seja, ligado a ácidos graxos como o ácido esteárico, oleico e entre outros (SILVA et al., 2019).

Em temperatura ambiente o glicerol possui estado físico líquido, inodoro, higroscópico, viscoso e com sabor levemente adocicado (BOBBIO; BOBBIO, 2003). O glicerol (FIGURA 5) é um tri-álcool com três carbonos e nome sistemático 1,2,3-propanotriol (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011). É uma molécula hidrofílica relativamente pequena, com estrutura similar à glicose, podendo interagir de maneira fácil e eficaz com cadeias de amido, reduzindo o empacotamento entre as cadeias. Assim, os movimentos da cadeia polimérica poderiam ser facilitados, o que resulta em um aumento da permeação de gás e vapor de água através da matriz do filme (MALI et al., 2004).

FIGURA 5 – ESTRUTURA DA MOLÉCULA DO GLICEROL.



FONTE: Beatriz; Araújo; Lima (2011).

2.5 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

Um dos procedimentos mais difundidos na formação de filmes biodegradáveis, a partir de amido, é a técnica *Casting*. Este processo consiste basicamente na solubilização da macromolécula em um solvente em excesso, sob temperatura e acrescida ou não de aditivos (MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000). Após a gelatinização térmica dos grânulos de amido, a amilose e a amilopectina se encontram dispersas na solução filmogênica. A solução é então disposta sobre um

suporte adequado e seco em estufa para a evaporação do solvente. Durante esta etapa a amilose e a amilopectina se reorganizam e formam uma matriz contínua (no caso do processo de imersão, utilizado principalmente em filmes comestíveis, o processo de secagem ocorre no próprio alimento, onde a solução foi aplicada por imersão ou spray) (MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Para a produção de filmes a partir do método de extrusão, o biopolímero deve ser introduzido em um cilindro aquecido para que ocorra o amolecimento do material. Na sequência é forçado por um parafuso rotativo a entrar em uma abertura na matriz para obter formas contínuas. Após sair do molde, a peça é resfriada abaixo da temperatura de transição vítrea do material para garantir a estabilidade dimensional requerida (SMITH, 1998; PRIYADARSHI; RHIM, 2020). A técnica de extrusão vem sendo largamente estudada e tem se tornado uma alternativa para a produção em larga escala, além de requerer um menor espaço em comparação com a técnica *Casting*, requer menos energia para a secagem e remoção do solvente (FISHMAN et al., 2000).

2.6 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

Durante a produção de filmes diversos fatores podem influenciar o desempenho final do produto. A avaliação e a caracterização desses filmes permitem detectar e viabilizar propriedades que irão influenciar diretamente no seu uso como embalagem, como suas propriedades de barreira, mecânicas, ópticas e térmicas (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Métodos utilizados para a caracterização de filmes biodegradáveis são derivados dos métodos clássicos aplicados em filmes sintéticos, porém, são necessárias adaptações, principalmente devido à sensibilidade dos biopolímeros perante a umidade relativa e a temperatura (GUILBERT; BIQUET, 1995; GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996).

2.6.1 Espessura

A espessura é um importante parâmetro a ser determinado, pois influencia os resultados de outras propriedades como mecânica, óptica e de barreira (SOBRAL, 2000). A espessura do filme pode ser determinada a partir de um medidor digital de espessura de filme ou mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo o primeiro método mais simples e rápido (GARCÍA; PINOTTI; ZARITZKY, 2006).

Diversos trabalhos relatam valores variados de espessura de filmes indicando sua dependência perante a composição do filme e dos parâmetros de processamento (EMBUSCADO; HUBER, 2009).

2.6.2 Solubilidade em água

A solubilidade dos filmes em água é importante para indicar a aplicabilidade desses filmes em embalagens de alimentos. Filmes com alta solubilidade podem vir a ser de grande interesse, por exemplo, para embalagens de alimentos desidratados em que devem sofrer uma hidratação prévia antes do seu consumo. Porém, algumas aplicações demandam embalagens fortemente resistentes à água, como em casos de alimentos com alta atividade de água, ou mesmo a fim de se evitar a transpiração de produtos frescos (VICENTINI, 2003; OLIVEIRA et al., 1996).

2.6.3 Propriedades de barreira

A utilização do filme biodegradável como embalagem possui inúmeras funções, como proteger o alimento contra danos mecânicos e físicos durante o armazenamento, transporte e distribuição, além da ação de fatores ambientais como gases, luz, vapor de água e odores (SARANTÓPOULOS et al., 2002). As propriedades de barreira de um filme biodegradável são cruciais para estimar ou prever a vida útil do produto a ser embalado.

Alguns fatores influenciam diretamente nas propriedades de barreira de polímeros, tais como: densidade, coeficiente de solubilidade do polímero com a água, morfologia, concentração das macromoléculas, área e espessura do filme, tempo de permeação e temperatura. Outro fator é a presença de plastificantes e resíduos de solventes que aumentam a taxa de difusão em polímeros (MÜLLER, YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

A permeação de gases ou vapores de água ocorre através das regiões amorfas em conjunto com a maior mobilidade entre as cadeias dos polímeros semicristalinos, deslocando da região mais concentrada para a menos concentrada dos filmes (CARMO; PAIVA, 2015).

2.6.3.1 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) basicamente trata-se da medida da facilidade da penetração do vapor de água no material a ser analisado e está ligada diretamente a outras propriedades do polímero, como por exemplo, as propriedades mecânicas e cristalinidade. A PVA de filmes à base de amido é mais complexa do que a de filmes sintéticos convencionais, pois além dos processos difusivos, ocorre também interação do amido com a água e mecanismos de sorção (BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2013).

Segundo a ASTM E96/E96M-16 a definição de permeabilidade é dada como a taxa de transmissão de vapor de água através da unidade de área do material plano, com uma certa espessura, induzida pelo gradiente de pressão de vapor entre as superfícies específicas, sob condições definidas de temperatura (ASTM E96/E96M-16, 2016).

Mediante a PVA é possível fazer a escolha de qual tipo de produto pode ser acondicionado nestas embalagens, pois para determinados produtos, é de grande importância que a embalagem atue como uma barreira ao vapor de água, evitando perda ou ganho de umidade. A migração de vapor de água é um dos fatores que causam alterações na qualidade sensorial, características microbiológicas, físico-químicas e sensoriais. Um material muito permeável ao vapor de água é mais indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável é indicado para produtos desidratados, por exemplo. Em alimentos como carne fresca, queijos e produtos congelados é de grande importância a prevenção da perda de umidade, para que não ocorra ressecamento, perda de massa e alterações de textura e até mesmo cor, no produto embalado (OLIVEIRA; SILVA; SOARES, 2016; OLIVEIRA et al., 1996).

2.6.4 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas se relacionam à apresentação dos produtos embalados. Ao decorrer dos anos, a exigência do consumidor por uma boa apresentação visual do produto nas prateleiras, fez com que embalagens com elevado brilho e transparência tornassem uma ferramenta valiosa para o mercado. Porém, em alguns casos, como produtos em que a reação de deterioração é catalisada pela luz, a baixa transparência é uma opção viável e muitas vezes necessária (BROWN, 1992).

2.6.4.1 Cor

A determinação da cor em filmes biodegradáveis é um importante parâmetro de caracterização, porém, não é um fator limitante de uso. A cor está relacionada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos filmes, como a macromolécula utilizada e os aditivos acrescentados na solução filmogênica (Gontard, 1991).

2.6.4.2 Opacidade

A opacidade dos filmes indica a quantidade de luz que é possível atravessar a superfície do material (MARCONDES e DARBY, 2009). O método normalmente utilizado foi proposto por Gontard, Guilbert e Cuq (1992), em que o espectro do filme é gravado na faixa visível e então a opacidade é estimada como a área sob a curva de absorção ($AU \times nm/\mu m$). Os filmes transparentes são caracterizados por baixos valores de área sob as medidas da curva de absorção.

Os filmes de amido tendem a apresentar certa opacidade ou barreira à transmissão de luz. A proporção de amilose e amilopectina no amido influencia diretamente na opacidade do filme. Amidos com alto teor de amilose apresentam valores menores de transmitância, pois possuem uma elevada tendência de associação das cadeias lineares pela formação de ligações de hidrogênio por forças eletrostáticas (WANG; WHITE; POLLAK, 1993).

2.6.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis são características importantes a serem avaliadas para a sua aplicação como embalagem, principalmente devido ao manuseio que o produto sofre durante a distribuição, estocagem e

comercialização do produto embalado. Portanto, os filmes devem ser resistentes à ruptura e abrasão a fim de reforçar a estrutura do produto e facilitar sua manipulação, além de possuir uma estrutura flexível para se adaptar às possíveis deformações sem se romper (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

No entanto, os filmes à base de amido, apresentam uma resistência mecânica limitada e alta sensibilidade à umidade. A adição de um agente plastificante, reduz as forças intermoleculares e aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas, tornando mais flexível e diminuindo a temperatura de gelatinação do sistema. Porém, a adição de plastificante leva a um aumento da permeabilidade ao vapor de água e gás do filme, diminuindo a resistência mecânica do mesmo (CHEN; LAI, 2008).

As propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis dependem da técnica de formação do filme, da compatibilidade entre os polímeros e os aditivos utilizados, da composição química e da natureza do material filmogênico e de sua estrutura coesiva, que está relacionada com a capacidade do polímero de formar fortes e numerosas ligações moleculares entre dois polímeros, dificultando o rompimento perante forças mecânicas (GONTARD; GUILBERT, 1994).

2.6.5.1 Resistência à tração

O teste realizado a partir de um texturômetro mede a força mecânica dos filmes e, a partir dele, derivam-se as propriedades de resistência à tração (MPa), alongação (%), força resultante e módulo de elasticidade. O ensaio consiste basicamente na separação do filme a ser analisado, preso em suas duas extremidades, em uma velocidade constante, registrando ao longo do ensaio a força ou a resistência do material durante a deformação (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A resistência à tração (MPa) pode ser caracterizada como a máxima tensão suportada pelo filme até o momento de sua ruptura (MACLEOD; FELL; COLLETT, 1997).

2.6.5.2 Alongação

A alongação é a medida da maleabilidade do filme, podendo ser considerada a habilidade do filme em deformar antes de ocorrer sua ruptura ou no ponto de escoamento durante o teste de tração e é expressa como a porcentagem de mudança

do comprimento original da amostra analisada. Valores baixos de alongação implicam em filmes mais quebradiços (MACLEOD; FELL; COLLETT, 1997).

2.6.6 Propriedades estruturais

2.6.6.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica útil para a caracterização microestrutural de filmes compostos, uma vez que pode ser usada para avaliar interações entre os componentes do filme.

A técnica de FTIR, modo ATR (reflexão total atenuada) fornece evidências de grupos funcionais mediante a radiação infravermelha, provocando vibrações das ligações covalentes entre átomos de compostos orgânicos e permitindo a obtenção do espectro vibracional completo da molécula, sendo uma das vantagens dessa técnica a obtenção de dados espectrais digitalizados, podendo ser registrados e armazenados, com intensidades apresentadas de transmitância ou absorbância (SOLOMONS; FRYHLE, 2000; CANEVAROLO JR., 2017).

2.6.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica é uma importante ferramenta utilizada no estudo das propriedades dos filmes biodegradáveis, pois a partir desta análise, pequenas falhas na superfície do filme que afetam diretamente nas propriedades mecânicas e de barreira, podem ser identificadas (EMBUSCADO; HUBER, 2009).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para análise de filmes biodegradáveis pois possui profundidade de foco e alta resolução permitindo visualizar as estruturas da superfície e da seção transversal, podendo assim avaliar porosidades, rachaduras, suavidades e o efeito dos constituintes adicionados ao filme (KALAB, 1993; GARCÍA; PINOTTI; ZARITZKY, 2006).

2.6.7 Propriedades térmicas

As análises térmicas são definidas como um grupo de técnicas experimentais analíticas e métodos que investigam o comportamento de amostras em função da temperatura e estudam uma ou mais propriedades físicas ou químicas. Com base nesta definição, três critérios são considerados para que a técnica seja considerada

termoanalítica: primeiro que a propriedade física deve ser medida; segundo que a medida deve ser expressa em função da temperatura; terceiro, a medida deve ser realizada por um programa de temperatura controlada. (GALLAGHER; BROWN; KEMP, 1998; HAINES, 2002; HATAKEYAMA; QUINN, 1999). As técnicas mais utilizadas na caracterização de filmes biodegradáveis são a Termogravimetria (TGA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, Diferencial Scanning Calorimetry).

2.6.7.1 Termogravimetria

A termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica em que a massa de uma amostra é monitorada e determinada durante um intervalo de temperatura programado. Os resultados, determinações quantitativas de variação de massa a partir de reações térmicas, são expressos na forma de curvas termogravimétricas, registrando a variação de massa observada nas termobalanças (CIENFUEGOS; VAITSMAM, 2000). A termobalança consiste em um arranjo contendo balança, forno, suporte para amostra, sensor e programador de temperatura, controle de atmosfera e sistema registrador (BROWN, 2001; DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Entre os eventos térmicos detectados destacam-se os decorrentes de fenômenos físicos e químicos, tais como: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, retenção de gases e dessorção (DANIELS, 1973; KENKEL, 2003). A termogravimetria é uma técnica fundamental na avaliação da estabilidade térmica e perfil de resistência, relacionando a temperatura inicial e final de uma reação de decomposição; quanto menor a variação, mais estável e capaz de manter suas propriedades (DANIELS, 1973; MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

2.6.8 Compostos fenólicos totais e radicais antioxidantes

A importância da determinação da atividade antioxidante e dos compostos fenólicos totais vai além de predizer o potencial antioxidante do alimento antes de ser ingerido, mas também tornam-se uma ferramenta essencial para a avaliação da proteção contra a oxidação e a deterioração do produto embalado, reações que podem levar à redução da qualidade e do valor nutricional (SUCUPIRA et al., 2012).

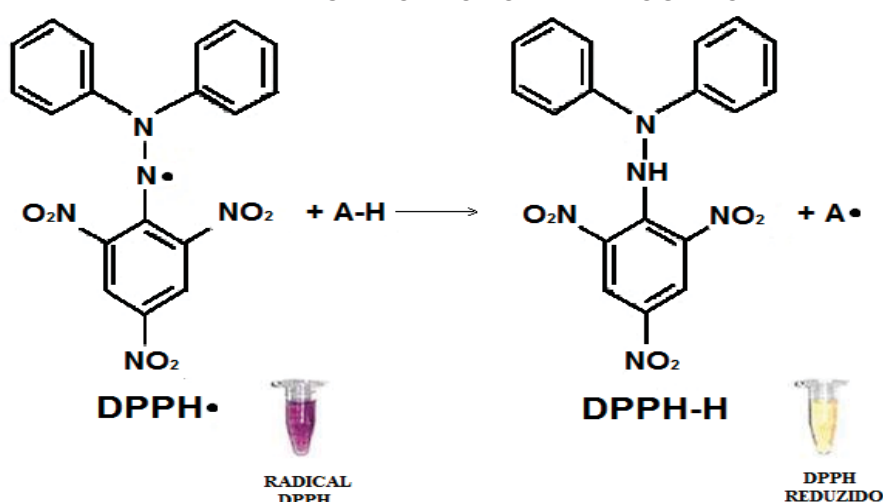
Inúmeras são as metodologias utilizadas atualmente para a determinação da capacidade antioxidante, podendo estar sujeitas a interferências, além de se basearem em diferentes fundamentos. Sendo assim, é necessário levar em conta as

vantagens e desvantagens de cada ensaio, além de sua aplicabilidade, tornando-se necessário a utilização de duas ou mais metodologias, já que nenhum ensaio irá isoladamente determinar a capacidade antioxidante total de uma amostra (SUCUPIRA et al., 2012; OLIVEIRA, 2015b).

Os compostos fenólicos estão presentes em diversas frutas e hortaliças, em diferentes proporções, sendo de grande importância a quantificação dessas substâncias, revelando informações a respeito da atividade antioxidante, qualidade do alimento e benefícios a saúde (TALCOTT et al., 2003). O método mais utilizado para quantificação de fenólicos totais foi descrito por Singleton e Rossi em 1965, mediante a utilização do reagente de Folin Ciocalteu, que permite também a quantificação de flavonoides e antocioninas (SUCUPIRA et al., 2012).

O ensaio DPPH• é utilizado para a determinação da capacidade antioxidante e é considerado simples, rápido, sensível e de alta precisão, sendo desnecessário gerar o radical DPPH• anteriormente, ou seja, envolve somente o radical e o antioxidante (FIGURA 6). O ensaio DPPH• trata-se de um método químico sequestrante de radicais livres, em que intensidade de absorção diminui na presença de uma substância antioxidante que age como um doador de um átomo de hidrogênio ou elétron, reduzindo o radical DPPH• e formando a hidrazina (ocorre a perda da cor) (ALVES et al., 2010; OLIVEIRA, 2015b).

FIGURA 6 – MECANISMOS DE REAÇÃO ENTRE O RADICAL DPPH• E UM ANTIOXIDANTE MEDIANTE A TRANSFERÊNCIA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO.

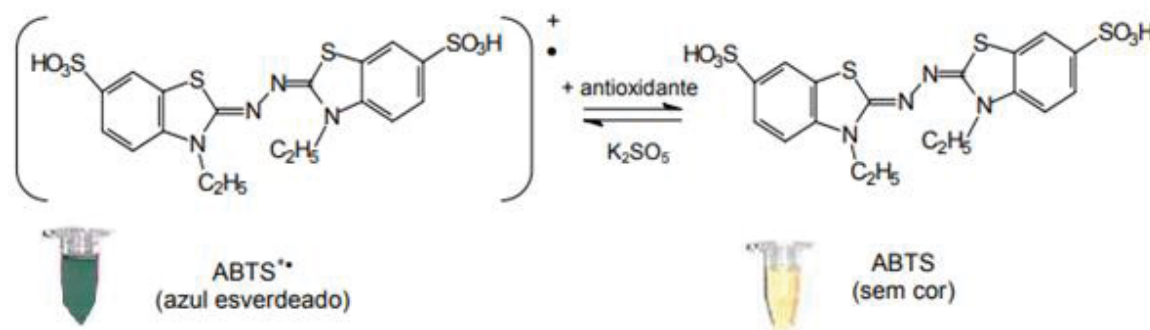


FONTE: Adaptado de Oliveira (2015b).

Já o método ABTS^{•+} consiste na medida da atividade antioxidante pela captura do radical 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolína-6-ácido sulfônico) (ABTS), que pode ser gerado mediante uma reação química, eletroquímica ou enzimática, conforme pode ser observado pela Figura 7 (EMBRAPA, 2007).

Segundo Re et al. (1999), o método consiste na geração do ABTS^{•+} (cor esverdeada) por meio da reação com persulfato de potássio, que possui absorção máxima em 645, 734 e 815 nm. Com a adição de um antioxidante, ocorre a redução do ABTS^{•+} a ABTS, promovendo a perda da coloração do meio reacional.

FIGURA 7 – REDUÇÃO DO ABTS^{•+} POR UM ANTIOXIDANTE E SUA FORMAÇÃO PELO PERSULFATO DE POTÁSSIO.



FONTE: Adaptado de Moon e Shibamoto (2009).

2.6.9 Biodegradabilidade

A biodegradabilidade consiste em um processo natural e complexo no qual pelo intermédio de mecanismo bioquímicos, converte compostos orgânicos em mineralizados simples, possibilitando a redistribuição no meio ambiente mediante o ciclo elementar, tal como o do carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (SALAME, 1986).

A biodegradabilidade de um polímero trata-se de um processo intrínseco pelo qual ocorre o consumo do polímero como uma fonte de nutrientes pela ação de micro-organismos e suas enzimas, em condições normais de umidade, temperatura e pressão (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Na literatura diversos métodos são utilizados para avaliar a biodegradabilidade de polímeros naturais e podem estar relacionados à estimativa da velocidade de crescimento de micro-organismos, consumo do substrato, determinação da quantidade de CO₂ liberado com utilização do teste de Sturm,

possibilidade de alterações nas propriedades mecânicas dos polímeros e respirometria (CAMPAGNER et al., 2014).

2.7 CONSIDERAÇÕES GERAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aumento na produção de resíduos sólidos, tanto em quantidade quanto em diversidade, é resultado do desenvolvimento econômico, crescimento populacional e da revolução tecnológica nas últimas décadas. O uso de polímeros biodegradáveis para a produção de filmes torna-se uma alternativa promissora para a substituição das embalagens convencionais derivadas de petróleo. Entretanto, essas embalagens à base de biopolímeros naturais possuem certas limitações, como propriedades mecânicas e de barreira mais frágeis, tornando-se necessário a incorporação de aditivos na matriz amilácea.

A fécula (amido) de mandioca utilizada neste trabalho foi escolhida devido à sua disponibilidade e abundância, sendo um dos principais produtos da agricultura nacional e do estado do Paraná. Além disso, trata-se de um produto rico em amilose e amilopectina, possibilitando a formação de filme.

O uso de fibras provindas de resíduos industriais é uma opção para a melhoria das propriedades dos filmes, além do aproveitamento de um material que geralmente é descartado. A escolha do engaço de uva como agente de reforço no presente estudo partiu das excelentes características apresentadas pelo material, como sua composição majoritariamente formada por fibras celulose, hemicelulose e lignina. A escassez de pesquisas relacionadas ao uso de engaço de uva, em especial a variedade estudada *Vitis labrusca* L, também é um incentivo para o estudo e aplicação deste resíduo.

A pimenta rosa foi escolhida a fim de fornecer melhores propriedades antioxidantes para os filmes, visto que se trata de um fruto nativo da América do Sul, rico em compostos bioativos antioxidantes e antimicrobianos, podendo contribuir para a redução de danos oxidativos no corpo humano e as possíveis oxidações nos alimentos a serem embalados. Grande parte dos estudos envolvendo *Schinus terebinthifolius* Raddi trata-se da utilização do óleo essencial da pimenta rosa, e não da extração hidroalcolica do fruto.

É importante ressaltar que até o presente momento não foram encontrados trabalhos envolvendo a utilização de engaço de uva como agente de reforço em filmes à base de amido de mandioca e enriquecido com extrato de pimenta rosa, sendo assim, um estudo novo e agregador à comunidade científica.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Utilizou-se amido de mandioca comercial (polvilho doce da marca Yoki Alimento S.A., Paranavaí-PR), com 21,9% de amilose e 78,1% de amilopectina (CARVALHO et al., 2019) na realização dos experimentos. O produto é encontrado em pacotes de 500 g e corresponde a um pó de coloração branca. O glicerol (PA, Alphatec, São Paulo) foi utilizado como agente plastificante e água destilada como solvente. O etanol 96% (Alphatec, São Paulo) foi utilizado na extração dos compostos antioxidantes.

O engaço de uva da variedade *Vitis labrusca* L., conhecida popularmente como Bordô (cultivado em Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, safra 2019) foi gentilmente fornecido pela Adega Laureanti, (São José dos Pinhais, Paraná, Brasil). Na sequência o engaço foi lavado, seco em estufa com circulação de ar (Nova Ética, 400/6ND) a 40°C por 24 h, triturado em um moinho de bola (Servitech, CT-240) a 54 rpm, posteriormente peneirado em uma peneira de malha 53 µm e acondicionado em freezer na ausência de luz (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019, adaptado).

A pimenta rosa (*Shinus terebinthifolius* Raddi) foi colhida de árvores da região de São José dos Pinhais (Brasil), safra de 2019. Na sequência foi seca a 40°C por 24 h em estufa de circulação de ar (Nova Ética, 400/6ND), e acondicionada em freezer na ausência de luz conforme metodologia adaptada de Oliveira et al. (2020).

Para a análise de biodegradabilidade foi utilizado solo orgânico natural composto de igual parte por esterco de cavalo e areia grossa (40 mesh), comprados em comércios locais de Curitiba/PR.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Extração da pimenta rosa

A extração da pimenta rosa foi realizada conforme metodologia adaptada proposta por Serrano-León et al. (2018). Amostras de 5 g de pimenta rosa foram extraídas com 10 mL de etanol:água (80:20 v/v), mantidas em banho-maria (Lucadema, 155/10) por 20 min a 90°C e depois por mais 15 min em banho ultrassônico (Odontobrás, 1440 DA). O extrato hidroalcolico foi filtrado por papel de

filtro qualitativo com sistema de bomba de vácuo (Prismatec, 131) e a mistura foi concentrada em evaporador rotativo à vácuo (Fisatom) à 65°C até o solvente ser totalmente evaporado. O sobrenadante, chamado extrato de pimenta rosa (EPP), foi armazenado em frasco âmbar e acondicionado em freezer na ausência de luz até a incorporação nos filmes. De forma análoga à pimenta rosa, o extrato de engaço de uva foi preparado para a determinação de fenólicos totais e atividade antioxidante. A extração foi realizada no Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (LEPSP).

3.2.2 Caracterização do engaço de uva e da pimenta rosa

3.2.2.1 Teor de umidade, cinzas, proteínas, fibra bruta, lipídios e carboidratos totais

A pimenta rosa e o engaço de uva foram caracterizados físico-quimicamente em relação aos teores de umidade, cinzas, proteínas, lipídios, carboidratos totais e fibra bruta. Todas as caracterizações desta seção foram realizadas em triplicata segundo os procedimentos da Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2006), com exceção da medida da concentração do teor de carboidratos totais que foi estimada pela diferença entre 100% dos somatórios dos valores obtidos nas análises de umidade, cinzas, proteínas e lipídios. A caracterização das matérias-primas foi realizada no laboratório de Análises de Alimentos no Departamento de Nutrição da UFPR.

3.2.2.2 Teor de extrativos

Os extrativos frequentemente são responsáveis por determinadas características, como cor, odor, gosto, resistência ao apodrecimento e propriedades abrasivas. Sua solubilidade em solventes orgânicos, permite retirar carboidratos de baixo peso molecular, como ácidos graxos e seus ésteres, substâncias insaponificáveis e outros compostos solúveis em água (KLOCK et al., 2005).

A análise foi realizada a partir da metodologia da ABNT-NBR 14853 (2002), em que 2 g de cada amostra foram extraídas em Soxhlet a partir de 150 mL de uma mistura de etanol:tolueno 1:2 (v/v), durante 3 h (velocidade de ebulição de oito ciclos de extração por hora). As amostras foram colocadas em um cartucho de extração e alocadas dentro da coluna de Soxhlet. Com os extratos límpidos, os solventes foram

totalmente destilados. Os frascos foram então secos em estufa (Fanem, 315 SE) à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por uma hora, resfriados e pesados em balança analítica (Shimadzu, AY220). O ensaio foi realizado em duplicada e o teor de extrativos foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$TE_t(\%) = \frac{(m_2 - m_1)}{m} \times 100 \quad (1)$$

Em que m_2 é a massa do frasco contendo o material solúvel seco em estufa, m_1 é a massa do frasco vazio seco em estufa e m é a massa da amostra livre de umidade. O ensaio conduzido no Laboratório de Tecnologia de Produtos Madeiráveis da Embrapa Florestas.

3.2.2.3 Teor de lignina e celulose

A lignina possui natureza polimérica e trata-se de um constituinte da parede celular, sendo elas extremamente complexas e formadas pela polimerização desidrogenativa catalisadas por enzimas (KLOCK et al., 2005).

O teor de lignina foi determinado a partir da metodologia da ABNT-NBR 7989 (2003). Inicialmente, pesou-se em balança analítica (Shimadzu, AY220) 1 g de material livre de extrativos (base seca) em um béquer e macerou-se em 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 72% (v/v). A mistura permaneceu por 2 h em um banho termoestático (Novatecnica, NT 232) à 20°C , agitando frequentemente. O material foi transferido para um Erlenmeyer de 1000 mL, o béquer foi lavado com aproximadamente 400 mL de água e o volume foi aferido até 575 mL. A solução foi mantida em um condensador de refluxo por 4 h. Realizou-se a filtragem do material em cadinhos previamente secos e pesados, lavando o material com água. Na sequência, os cadinhos foram mantidos em estufas (Fanem, 315 SE) a 105°C até a secagem completa da amostra. O teor de lignina (TL) foi determinado pela Equação 2:

$$TL(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

Em que TL corresponde ao teor de lignina em porcentagem, m_1 é a massa inicial equivalente à massa seca em estufa e m_2 é a massa da lignina. O teor de

celulose foi estimado pela diferença entre 100% e o somatório dos valores obtidos nas análises de cinzas, extrativos e lignina. O ensaio foi conduzido em duplicata no Laboratório de Tecnologia de Produtos Madeiráveis da Embrapa Florestas.

3.2.2.4 Teor de hemicelulose

O teor de hemicelulose foi determinado segundo a metodologia TAPPI T257 om-85, em que 5 g de cada amostra foram pesadas em um Erlenmeyer e adicionadas de 160 mL de água. Na sequência foram adicionados 1,5 g de clorito de sódio e 10 gotas de ácido acético. As amostras foram mantidas em banho maria dubnoff (Novatecnica, NT 232) por 1 h em uma temperatura de 70°C. O ciclo foi repetido até o completo branqueamento das amostras.

As amostras foram filtradas em papel filtro, secas em estufa (Fanem, 315 SE) por 24 h e seu peso foi determinado em balança analítica (Shimadzu, AY220). A holocelulose foi determinada a partir da Equação 3:

$$\% \text{ holocelulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3)$$

Em que m_1 corresponde a massa de holocelulose seca e m_2 a massa inicial das amostras secas.

A amostra então pesada, foi transferida para um béquer e adicionada de 100 mL de uma solução de KOH 5% durante 24 h. Após o período, a solução foi lavada até pH neutro e secas novamente em estufas. A celulose e a hemicelulose foram determinadas a partir das Equações 4 e 5:

$$\% \text{ celulose} = \frac{m_3}{m_4} \times 100 \quad (4)$$

$$\% \text{ hemicelulose} = \% \text{ holocelulose} - \% \text{ celulose} \quad (5)$$

Em que m_3 corresponde a massa seca após a adição de KOH e m_4 a amostra transferida para o béquer antes da adição de KOH.

3.2.2.5 Compostos fenólicos totais e concentrações de DPPH e ABTS

Os compostos fenólicos totais das matérias-primas foram determinados pelo método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965, adaptado). Em balões volumétricos de 10 mL foram misturados 0,2 mL de cada extrato com 0,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu (2N) e 5 mL de água destilada. As soluções foram agitadas com o auxílio de vortex (Scientific Industries, G-560) por 1 min. Na sequência, 2 mL de solução de Na₂CO₃ a 15% foi adicionado aos balões contendo as soluções e agitados novamente por 30 segundos. Em seguida, os balões foram avolumados e mantidos no escuro por 120 min. Uma curva padrão de ácido gálico (1,5 – 10,0 mg/mL) foi preparada e as leituras foram realizadas a 760 nm, expressando os resultados em mg de ácido gálico (GAE)/g de amostra seca.

A atividade antioxidante da pimenta rosa e do engaço de uva foram analisadas por meio da captura do radical DPPH• (1,1-difenil-2-picrilhidrazil) e do ABTS•⁺ (2,2'-azino-bis). A análise de DPPH• foi realizada a partir da metodologia descrita por Brand-Williams et al. (1995) com modificações. Foram pesados 0,00472 g de DPPH•, dissolvido em um balão de 200 mL de metanol PA. Foram pipetados 100 µL do extrato da amostra em tubos de ensaios e na sequência 3,9 mL da solução metanólica do DPPH• (0,06 mM). Os tubos foram agitados e a absorbância da mistura de reação foi medida a 515 nm após 30 min no escuro à temperatura ambiente, usando um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu, UV-1800). Os resultados foram expressos em µM TEAC/g (µmol Trolox/g de amostra seca).

O ensaio do radical ABTS•⁺ foi realizado conforme metodologia adaptada de Re et al. (1999). A solução salina ABTS•⁺ (7 mM) foi preparada diluindo 0,0392 g de ABTS em 10 mL de tampão de acetato de sódio (20 mmol/L; pH 4,5). O persulfato de potássio foi pesado (0,37845 g) e diluído em 10 mL de tampão de acetato de sódio (20 mmol/L; pH 4,5). Nas 10 mL de solução ABTS•⁺ foi adicionado 176 µL do persulfato de potássio e mantido no escuro à temperatura ambiente por 16 h para permitir a geração completa do radical. Após esse período, foi utilizado tampão de acetato de sódio (80 mM) para ajustar a absorbância do reagente ABTS•⁺. Foram adicionados 3 mL de reagente ABTS•⁺ em 30 µL da amostra, mantida no escuro por 30 min e a absorbância foi medida em 734 nm. Os resultados foram expressos em µM TEAC/g (µmol Trolox/g de amostra seca). As análises de fenólicos totais, DPPH e

ABTS foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Produtos Não Madeiráveis, da Embrapa Florestas.

3.2.3 Ensaios preliminares

As concentrações de engaçó de uva (EU), extrato de pimenta rosa (EPP), glicerol (GLI) e amido de mandioca (AM) utilizadas na formação de filmes foram determinadas a partir de ensaios preliminares. Parâmetros de temperatura e tempo das etapas de aquecimento da solução filmogênica e da etapa de secagem também foram investigados.

Com o intuito de produzir filmes de fácil manuseio, homogêneos e sem rachaduras, os melhores parâmetros operacionais foram determinados, assim como os limites inferiores e superiores de concentração das matérias-primas (glicerol, engaçó de uva e extrato de pimenta rosa). Os valores de temperatura, tempo e concentrações de matérias-primas utilizadas para a realização dos ensaios podem ser observados no Quadro 3.

QUADRO 3 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS TESTADAS NOS ENSAIOS PRELIMINARES.

Condições operacionais		
Aquecimento da solução filmogênica	Condição 1: 90°C/10 min Condição 2: 70°C/30 min	Travalini et al. (2019) Marques et al. (2019)
Secagem	Condição 1: 30°C/48 h Condição 2: 30°C/16 h Condição 3: 40°C/16 h	Qin et al. (2019) Marques et al. (2019) Caetano et al. (2018)
Concentração das matérias-primas		
Enaçó de uva (g)	0,5 – 3	-
Extrato de pimenta rosa (% v/v)	0,5 – 10	-
Glicerol (g)	0,9 – 1,7	Carvalho et al. (2019)

FONTE: A autora (2020).

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Utilizou-se um planejamento experimental central composto rotacional (DCCR) com triplicata no ponto central, a fim de estudar o efeito de cada componente empregado ao filme. As variáveis independentes foram as concentrações do extrato de pimenta rosa (% v/v), fibras de engaçó (g) e glicerol (g).

Ao total, foram realizadas 17 formulações, oito fatoriais (combinação de níveis -1 e +1), seis axiais (uma variável no nível $\pm\alpha$ e outra no nível 0) e três centrais servindo como estimativa do erro experimental e para determinar a precisão da equação polinomial. Na Tabela 2 encontram-se os valores codificados e reais dos

diversos níveis de variáveis independentes. Os níveis mínimos e máximos foram determinados conforme os melhores filmes desenvolvidos nos testes preliminares.

TABELA 2 – VARIÁVEIS INDEPENDENTES, NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DCCR).

Variáveis independentes	NÍVEIS CODIFICADOS E REAIS				
	- α	-1	0	1	+ α
Extrato de pimenta rosa (% v/v)	0,48	1,5	3	4,5	5,52
Engaço de uva (g)	0,58	0,75	1	1,25	1,42
Glicerol (g)	0,7	0,9	1,2	1,5	1,7

FONTE: A autora (2020).

Os valores codificados e reais do planejamento experimental completo para três variáveis independentes e cinco níveis de variação encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3 – PLANEJAMENTO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA, GLICEROL, EXTRATO DE PIMENTA ROSA E ENGAÇO DE UVA.

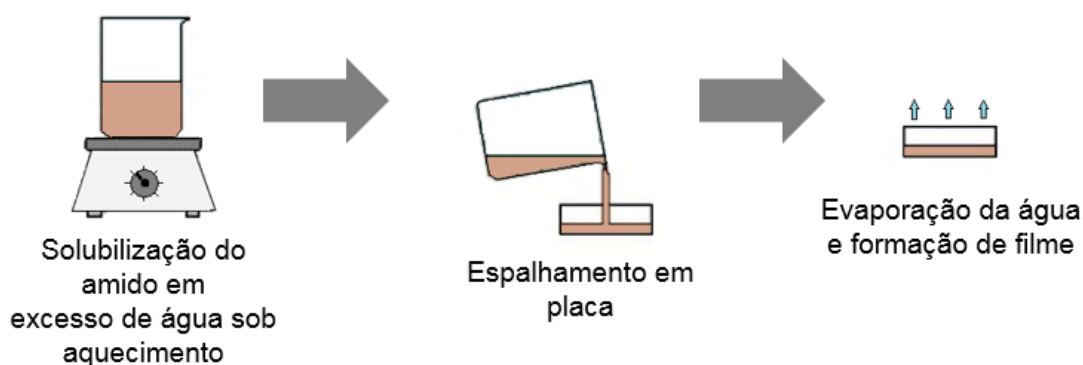
ENSAIOS	NÍVEIS CODIFICADOS DAS VARIÁVEIS			NÍVEIS REAIS DAS VARIÁVEIS		
	Extrato de pimenta rosa	Fibra de engaço de uva	Glicerol	Extrato de pimenta rosa	Fibra de engaço de uva	Glicerol
1	-1	-1	-1	1,50	0,75	0,90
2	-1	-1	1	1,50	0,75	1,50
3	-1	1	-1	1,50	1,25	0,90
4	-1	1	1	1,50	1,25	1,50
5	1	-1	-1	4,50	0,75	0,90
6	1	-1	1	4,50	0,75	1,50
7	1	1	-1	4,50	1,25	0,90
8	1	1	1	4,50	1,25	1,50
9	-1,68	0	0	0,48	1,00	1,20
10	1,68	0	0	5,52	1,00	1,20
11	0	-1,68	0	3,00	0,58	1,20
12	0	1,68	0	3,00	1,42	1,20
13	0	0	-1,68	3,00	1,00	0,70
14	0	0	1,68	3,00	1,00	1,70
15 (C)	0	0	0	3,00	1,00	1,20
16 (C)	0	0	0	3,00	1,00	1,20
17 (C)	0	0	0	3,00	1,00	1,20

FONTE: A autora (2020).

3.4 PROCESSO DE FORMAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram preparados conforme a técnica *Casting* (FIGURA 8) proposta por Gontard, Guilbert e Cuq (1992) com modificações, na qual a solução formadora de filme foi espalhada em uma placa, sob condições controladas, para posterior evaporação do solvente.

FIGURA 8 – PREPARAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DA TÉCNICA "CASTING".

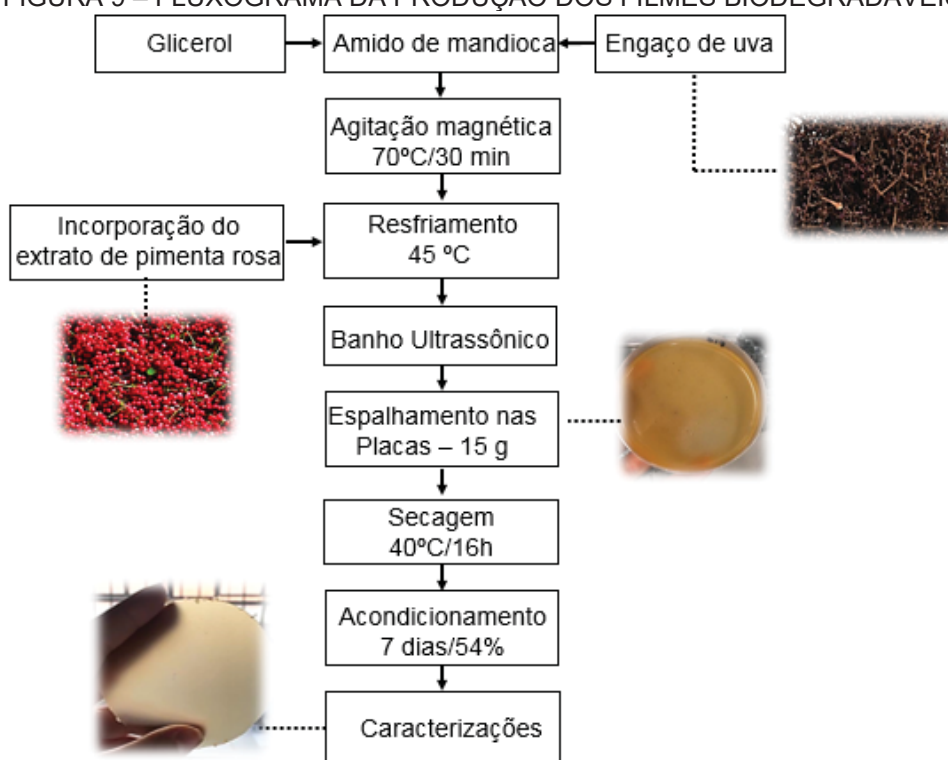


FONTE: Adaptado de Larotonda (2002).

A solução foi preparada dissolvendo o amido (4,5 g) em água destilada (100 mL), utilizando glicerol como agente plastificante (0,9 – 1,7 g) e engaço de uva como agente de reforço, variando entre 0,58 – 1,42 g. A solução permaneceu sob agitação constante em agitador magnético (Fisatom, 752A) até a temperatura de 70°C para a completa gelatinização do amido, durante 30 min. Para que a atividade antioxidante do extrato não fosse afetada, a solução foi resfriada até 45°C, e só então o extrato de pimenta rosa foi adicionado nas diferentes concentrações 0,48 – 5,52% (v/v) e agitado por mais 10 min.

Na sequência a solução permaneceu por 10 min em banho ultrassônico (Odontobrás, 1440D) para eliminar as bolhas de ar. Alíquotas de 15 g da solução filmogênica foram fixadas e pesadas na balança analítica (Shimadzu, AY220) em placas de Petri de polipropileno. Os filmes foram desidratados em estufa com circulação de ar a 40°C (Nova Ética, 400/6ND) por aproximadamente 16 h, após este período os filmes foram acondicionados durante 7 dias em dessecador com umidade relativa de 54% com solução saturada de nitrato de magnésio hexahidratado para caracterizações posteriores. Os filmes foram desenvolvidos no Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (LEPSP). Na Figura 9 pode-se observar o fluxograma da produção de filmes.

FIGURA 9 – FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.



FONTE: A autora (2020).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

As caracterizações dos filmes elaborados foram realizadas perante suas propriedades físicas (espessura e solubilidade em água), de barreira (PVA), ópticas (cor e opacidade), mecânicas (resistência à tração e alongação na ruptura), estruturais (MEV e FTIR), térmica (TGA), antioxidante (Fenólicos Totais, DPPH• e ABTS•+), e biodegradabilidade.

3.5.1 Espessura

A espessura das amostras foi determinada a partir de um micrômetro digital manual (TMX, MED25). A espessura final foi fixada sendo a média de dez medidas em pontos aleatórios da mesma amostra, em 5 filmes de cada formulação, conforme metodologia descrita por Espitia et al. (2013). O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (UFPR).

3.5.2 Solubilidade em água

A solubilidade dos filmes foi determinada pela metodologia de Souza et al. (2017). Os filmes foram cortados com tamanho 2 x 2 cm, secos em estufa (Olidef, cz) a 70°C durante 24 h e pesados em balança analítica (Shimadzu, AY220) para obter a massa m_1 (g). Posteriormente, as amostras foram imersas em recipientes com 30 mL de água destilada, cobertas e mantidas a 25°C durante 24 h. Após 24 h, a água foi descartada, as amostras não solubilizadas foram secas em estufa a 70°C por 24 h e novamente pesados para obter-se a massa m_2 (g). Os ensaios foram realizados em triplicata e o cálculo da solubilidade, SOL (%), foi realizado a partir da Equação 6. O ensaio foi conduzido no Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (UFPR).

$$\text{SOL (\%)} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (6)$$

3.5.3 Propriedade de barreira

3.5.3.1 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada gravimetricamente pelo método padrão da American Society for Testing and Materials (ASTM E96/E96M-16) com modificações propostas por Guimarães, Roberto e Monteiro (2015). Para esta análise foram utilizadas células circulares de permeação contendo 10 g de cloreto de cálcio (CaCl_2) previamente seco em estufa a 105°C por 24 h. Os filmes com área de exposição de 0,002 m² foram fixados nas células e o sistema foi acondicionado em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) com temperatura (25°C) e umidade relativa controlada ($75 \pm 5\%$). O ganho de massa foi determinado por pesagens monitoradas a cada 24 h durante 7 dias com os pontos iniciais 1 h, 2 h e 8 h. A permeabilidade do filme foi calculada a partir da Equação 7 (R_1 é a umidade relativa de NaCl, 75% e R_2 é a umidade relativa de CaCl_2 , 0%; expressos em fração).

$$\text{PVA} = \frac{G \times x}{t \times A \times \Delta P} = \frac{G \times x}{t \times A \times S (R_1 - R_2)} \quad (7)$$

Em que: G/t = inclinação da reta (g/dia); x = média de cinco repetições da espessura da área de exposição do filme (mm); A = área de permeação filme (m^2); S = pressão de vapor saturado a $25^\circ C$ (kPa); ΔP = diferença de pressão de vapor (kPa). O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (UFPR).

3.5.4 Propriedades ópticas

3.5.4.1 Cor

A análise de cor dos filmes biodegradáveis foi determinada a partir de um colorímetro (HunterLab, MiniScan EZ 4500L) utilizando os parâmetros de cores CIE $L^*a^*b^*$, onde L^* é a luminosidade variando de 0 (preto) a 100 (branco), a^* é a variação do verde (-) ao vermelho (+) e b^* é a variação do azul (-) ao amarelo (+). A diferença total de cor comparada com um padrão branco foi calculada em triplicata pela Equação 8 (HUNTERLAB, 1996).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (8)$$

Em que: ΔE = diferença de cor; $\Delta L^* = L^*_{\text{padrão}} - L^*_{\text{amostra}}$; $\Delta a^* = a^*_{\text{padrão}} - a^*_{\text{amostra}}$; e $\Delta b^* = b^*_{\text{padrão}} - b^*_{\text{amostra}}$. Os valores padrões foram obtidos em uma placa branca: $L = 93,41$, $a = -1,27$ e $b = +0,73$. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da UFPR.

3.5.4.2 Opacidade

A análise de opacidade dos filmes biodegradáveis foi realizada pelo método espectrofotométrico proposto por Gontard, Guilbert e Cuq (1992). Corpos de prova com dimensões 1 x 4 cm foram acomodados em cubeta de quartzo e a absorção foi determinada a partir de um espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu, UV-1800). A área abaixo da curva de absorbância entre 360 e 800 nm corresponde a opacidade dos filmes em unidade de área (AU) x nm/ μm . As análises foram realizadas em duplicata. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Tecnologia de Produtos Não Madeiráveis da Embrapa Florestas.

3.5.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de resistência à tração (RT, MPa) e alongação (ELO, %) foram determinadas em texturômetro (Brookfield, CT3), utilizando a probe TA-DGA (Conjunto aperto duplo, Brookfield) de acordo com a metodologia D882-18 (ASTM, 2018) com modificações. Foram analisadas para cada formulação 10 corpos de provas retangulares (25 mm x 60 mm). A probe foi ajustada com uma velocidade de 1 mm/s, força de disparo de 0,1 N e distância inicial entre as garras de 20 mm. A resistência à tração (MPa) foi calculada pela Equação 9:

$$RT = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_t} \quad (9)$$

Em que $F_{m\acute{a}x}$ é a força máxima (N) no momento de ruptura do filme e A_t é a área (m²) da seção transversal do filme.

A alongação E (%) foi determinada pela Equação 10:

$$E (\%) = \frac{d_{rup} - d_0}{d_0} \times 100 \quad (10)$$

Em que d_{rup} é a distância (mm) de separação no momento de ruptura da amostra, que corresponde à diferença entre a distância de separação no momento da ruptura e a distância inicial e d_0 (mm) é a distância inicial de separação. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da UFPR.

3.5.6 Propriedades estruturais

3.5.6.1 Microscopia eletrônica de varredura

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (JEOL, JSM 6360- LV) foi analisada a morfologia da superfície e da seção transversal de cada formulação de filme.

As amostras foram inicialmente equilibradas em dessecador com sílica gel (25 ± 2°C) durante um intervalo de 7 dias. Para a seção transversal os filmes foram fraturados manualmente antes da visualização, conforme metodologia descrita por Silva-Rodrigues et al. (2020). As amostras fixadas em suportes com fita de cobre e

metalizadas por uma fina camada de ouro (Balzers Union, FL 9496). As imagens foram capturadas em uma voltagem de aceleração de 10 kV. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

3.5.6.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

A fim de avaliar as interações químicas entre os componentes da matriz polimérica, os filmes foram analisados pela espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR). Os filmes foram acondicionados em dessecadores contendo sílica gel durante 4 semanas antes das análises de acordo com a metodologia de Silveira et al. (2020). Foi utilizado um espectrômetro (Bruker, Vertex 70) equipado com cristal carbono, em uma temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, com acessório de refletância total atenuada (ATR) na faixa espectral de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ e resolução de 4 cm^{-1} . A análise foi conduzida no Laboratório de FTIR do Departamento de Farmácia da UFPR.

3.5.7 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos filmes foi avaliada por um analisador termogravimétrico (PerkinElmer, TGA 4000). A análise foi realizada segundo a metodologia de Sogut e Cakmak (2020) com alterações. Amostras pesando aproximadamente 5-10 mg foram aquecidas de 30 a 995°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Como gás de purga foi utilizado nitrogênio com vazão de 50 mL/min.

A interpretação dos dados, foi realizada a partir das curvas de degradação térmica, TGA e sua derivada DTG, para a determinação das temperaturas de decomposição térmica dos filmes. As análises foram realizadas na Central Analítica da UFPR.

3.5.8 Compostos fenólicos totais e radicais antioxidantes ABTS e DPPH

Os extratos dos filmes foram preparados de acordo com a metodologia modificada de Kang e Song (2019). Misturou-se 1 g das amostras de filme de cada formulação com 20 mL de solvente (80:20/etanol:água). Os filmes foram colocados em agitador a 45°C , 125 rpm, por 3 h. Posteriormente, alíquotas do sobrenadante foram removidas e filtradas em papel de filtro qualitativo com sistema de bomba a

vácuo. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Tecnologia de Produtos Não Madeiráveis da Embrapa Florestas.

3.5.8.1 Compostos fenólicos totais

O conteúdo de compostos fenólicos totais das amostras foi analisado seguindo a metodologia proposta por Singleton e Rossi (1965) pelo método Folin-Ciocalteu, com modificações. Em um balão volumétrico de 10 mL foram adicionados 5 mL de água destilada, 500 µL do reagente Folin Ciocalteu (2N) e 200 µL dos extratos a serem analisados. As soluções foram agitadas durante 1 min com auxílio de vortex (Scientific Industries, G-560). Na sequência, 2 mL de solução de Na₂CO₃ a 15% e 5 mL de água destilada foram misturados e agitados novamente no vortex por mais 30 segundos. Os balões foram mantidos no escuro por 120 min. A absorbância foi medida a 760 nm e uma curva padrão foi usada para calcular os resultados em mg GAE/g de amostra seca.

3.5.8.2 Atividade antioxidante por radical DPPH•

A atividade antioxidante foi analisada por meio da captura do radical DPPH• (1,1-difenil-2-picrilhidrazil), descrito por Brand-Williams et al. (1995) com modificações. Inicialmente foram pesados 0,00472 g de DPPH•, dissolvido em um balão de 200 mL de metanol PA e mantido no escuro.

Foram pipetados 100 µL do extrato da amostra e 3,9 mL da solução metanólica do DPPH• (0,06 mM) em tubos escuros. Na sequência foram misturados e a absorbância da mistura de reação foi medida a 515 nm após 30 min no escuro à temperatura ambiente, usando um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu, UV-1800). O percentual de inibição do radical foi calculado pela Equação 11:

$$\% \text{ de inibição do radical DPPH}^\bullet = 100 \times \frac{(A_b - A_f)}{A_b} \quad (11)$$

Em que A_b é a absorbância do branco e A_f é a absorbância do filme.

3.5.8.3 Atividade antioxidante por radical ABTS^{•+}

O ensaio do radical ABTS^{•+} (2,2'-azino-bis) foi realizado conforme metodologia de Re et al. (1999) com modificações. Inicialmente, a solução salina ABTS^{•+} (7 mM) foi preparada diluindo 0,0392 g de ABTS em 10 mL de tampão de acetato de sódio (20 mmol/L; pH 4,5). Foi pesado 0,37845 g de persulfato de potássio e dissolvido em 10 mL de tampão de acetato de sódio (20 mmol/L; pH 4,5). Na sequência, 176 µL do persulfato de potássio foi misturado nas 10 mL de solução ABTS^{•+} e mantido no escuro à temperatura ambiente por 16 h para permitir a geração completa do radical.

Após esse período, foi utilizado tampão de acetato de sódio (80 mM) para ajustar a absorvância do reagente ABTS^{•+}. Em seguida, 3 mL de reagente ABTS^{•+} foram adicionados a 30 µL da amostra, a mistura de reação foi mantida no escuro por 30 min e a absorvância foi medida em 734 nm. O percentual de inibição do radical foi calculado pela Equação 12:

$$\% \text{ de inibição do radical ABTS}^{\bullet+} = 100 \times \frac{(A_b - A_f)}{A_b} \quad (12)$$

Em que A_b é a absorvância do branco e A_f é a absorvância do filme.

3.5.9 Biodegradabilidade dos filmes

A biodegradabilidade dos filmes foi determinada seguindo a metodologia proposta por Gutiérrez (2018), com modificações. Inicialmente as amostras de filme foram cortadas em formato retangular (2 x 3 cm), secas em estufa (Oliddef cz) a 60 °C até peso constante avaliado em balança analítica (Shimadzu, AY220). Cada amostra previamente seca e pesada, foi envolvida em tela de alumínio (2,5 x 3,5 cm), para permitir o contato do filme com o solo. No ensaio de biodegradabilidade, cada amostra foi colocada a uma profundidade de 4 cm da superfície do solo orgânico natural, mantido em caixas plásticas. Foram necessárias cinco caixas, sendo destinada uma caixa para cada tempo de amostragem. Os testes foram mantidos em temperatura ambiente e umidade controlada (40%).

A perda de massa dos filmes foi analisada em duplicata em diferentes tempos (0, 5, 10, 15, 30 e 45 dias), sendo cada amostra cuidadosamente retirada, lavada e seca até massa constante. (60°C). A biodegradabilidade foi determinada segundo a

Equação 13:

$$PM(\%) = \frac{mi - mf}{mi} \times 100 \quad (13)$$

Em que PM (%) corresponde a perda de massa em porcentagem, mi a massa inicial da amostra seca e mf massa seca remanescente para cada um dos diferentes tempos de amostragem.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados experimentais da caracterização dos filmes foram analisados pela metodologia de superfície de resposta que descreve o comportamento de um sistema combinado de variáveis independentes, X^K , e dependentes (resposta), Y . Os dados foram ajustados a um modelo polinomial de regressão linear múltipla de modo a caracterizar uma superfície de resposta em função dos níveis nos quais as variáveis independentes foram combinadas e definidas (PULIDO; SALAZAR, 2008).

Foi realizado a análise de variância (ANOVA) de regressão não-linear para o modelo polinomial de segunda ordem, a fim de estabelecer o modelo matemático preditivo das variáveis respostas. Um modelo polinomial de segunda ordem foi ajustado aos dados experimentais obtidos a partir da caracterização dos 17 filmes, conforme mostra a Equação 14:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (14)$$

Em que Y_i são funções das variáveis dependentes e os coeficientes são representados por β_0 (termo constante), β_1 (extrato de pimenta rosa), β_2 (engajo de uva), β_3 (glicerol) efeitos lineares, β_{11} , β_{22} , β_{33} (efeitos quadráticos), β_{12} , β_{13} e β_{23} (efeitos de interação). A análise de variância (ANOVA) foi utilizada na determinação dos coeficientes de regressão do modelo e na avaliação da significância de cada coeficiente $p \leq 0,05$. A comparação das médias foi realizada pelo Teste de Tukey com nível de significância de 5%. A diferença entre os grupos de variáveis controladas foi avaliada pelo teste de Fisher em nível de significância de 5% (95% de confiabilidade). As superfícies de respostas foram obtidas pelo programa Statistica 12.0 (StatSoft, Tulsa, USA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ENGAÇO DE UVA E DA PIMENTA ROSA

4.1.1 Composição físico-química do engaço de uva e da pimenta rosa

Os resultados para a composição físico-química do engaço de uva da variedade *Vitis labrusca* L. e da pimenta rosa estão apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ENGAÇO DE UVA E DA PIMENTA ROSA.

Composição (%)	Engaço de uva	Pimenta rosa
Umidade	15,82 ± 0,004	23,24 ± 0,58
Cinzas	7,46 ± 0,007	3,67 ± 0,007
Proteínas	8,47 ± 0,19	5,01 ± 0,20
Lipídios	0,98 ± 0,01	26,52 ± 4,94
Carboidratos totais	67,26 ± 0,17	41,56 ± 5,31
Fibra bruta	20,57 ± 0,51	46,49 ± 0,22
Extrativos	16,89 ± 0,84	39,73 ± 0,45
Celulose	39,77 ± 1,98	27,58 ± 1,90
Hemicelulose	21,77 ± 3,33	12,73 ± 3,41
Lignina	35,87 ± 1,14	29,02 ± 1,45

FONTE: A autora (2020).

NOTA: os valores correspondem à média ± desvio padrão.

Os valores das análises de caracterização do engaço de uva, tais como umidade, cinzas, proteínas totais e lipídios possuem semelhança com os resultados encontrados por Engel, Ambrosi e Tessaro (2019) para o engaço da uva Cabernet Sauvignon, que apresentou 11,19% de umidade, 7,3% de cinzas, 6,0% de proteínas e 0,6% de lipídios. As maiores diferenças, como a umidade e a proteína, podem estar relacionadas à variedade da espécie e às condições do próprio cultivo da uva. Diversos trabalhos mostraram possíveis aplicações do engaço, a grande maioria abordando sua exploração como um material biosorvente de compostos tóxicos e como agente estruturante em processos de compostagem, porém, poucos são os trabalhos que relatam a caracterização nutricional do engaço de uva, principalmente da variedade *Vitis labrusca* L. estudada no presente trabalho (Spigno et al., 2013).

Em relação aos teores de extrativos, celulose, hemicelulose e lignina, observa-se valores semelhantes com os reportados na literatura. Segundo Amendola et al. (2012), o engaço das uvas Bonarda e Barbera obtiveram valores de 22,61% de extrativos em etanol-tolueno, 32,35% de lignina, 25,7% de hemicelulose. A celulose por sua vez apresentou um valor abaixo, 12,19%, em relação ao do presente estudo, possivelmente devido aos diferentes procedimentos analíticos e/ou variações em

termos de cultivar, região de cultivo e ano de colheita. Os teores de celulose, lignina e hemicelulose encontrados estavam de acordo com a faixa relatada na literatura, 12-36%, 23-47% e 15-35%, respectivamente (LORENZO et al., 2002; SPIGNO et al., 2008; PING et al., 2011; AMENDOLA et al., 2012).

Já a pimenta rosa apresentou valores de umidade (23,24%), cinzas (3,67%), proteínas totais (5,00%) e lipídios (26,52%). Oliveira et al. (2020) encontraram para a pimenta rosa valores de 13,7% de umidade. Outros autores relataram valores variando de 12,09 a 29,04% de umidade (SOUZA; ARTHUR; NOGUEIRA, 2012; GONÇALVES et al., 2012; PAGANI et al., 2014; ANDRADE; PONCELET; FERREIRA, 2017). Para as cinzas, Oliveira et al. (2020) encontraram 3,58%, valor muito similar ao encontrado neste estudo, enquanto os teores de lipídios e proteínas variaram de 12,52 e 7,71%, respectivamente. Variações nas características de cultivo como temperatura, solo, altitude, época da colheita, entre outros, podem interferir na quantidade e qualidade dos compostos presentes nos frutos.

Os teores de extrativos em tolueno-etanol, celulose, hemicelulose e lignina encontrados para a pimenta rosa foram de $39,73 \pm 0,45\%$, $27,58 \pm 1,9\%$, $12,73 \pm 3,41\%$ e $29,02 \pm 1,45\%$, respectivamente. Não foram encontrados na literatura valores para fins de comparação para a espécie *Schinus terebinthifolius* Raddi e o gênero *Schinus*. O bagaço de caju (nome científico *Anacardium occidentale*) e a casca de pistache (nome científico *Pistacia vera*), ambos pertencentes à mesma família da pimenta rosa, Anacardiaceae, apresentaram valores de celulose de 20,5% e 15,2%, hemicelulose de 16,3% e 38,2% e lignina de 33,6% e 29,4% (ROCHA et al., 2011; SUBHEDAR, P. B.; BABU, N. R. GOGATE, 2015).

4.1.2 Compostos fenólicos totais e concentrações de DPPH e ABTS dos extratos de engaço de uva e da pimenta rosa

As concentrações encontradas para compostos fenólicos totais, DPPH e ABTS nos extratos de engaço de uva e da pimenta rosa, encontram-se na Tabela 5.

TABELA 5 – COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS DE ENGAÇO DE UVA E DA PIMENTA ROSA.

Concentrações	Engaço de uva	Pimenta rosa
Compostos fenólicos totais (mg GAE/g)	20,60 ± 0,17	27,19 ± 0,45
DPPH (µM TEAC/g)	102,72 ± 1,12	450,98 ± 4,6
ABTS (µM TEAC/g)	145,02 ± 4,2	715,18 ± 7,37

FONTE: A autora (2020).

NOTA: os valores correspondem à média ± desvio padrão. Os resultados são expressos em base seca. Fenólicos totais expressos em equivalentes de ácido gálico.

O engaço de uva apresentou uma concentração DPPH de $102,72 \pm 1,12 \mu\text{M TEAC/g}$ de amostra seca e para ABTS $145,02 \pm 4,2 \mu\text{M TEAC/g}$ de amostra seca, confirmando atividade antioxidante presente no resíduo. Melo (2010) encontrou uma concentração de ABTS $231,26 \pm 12,65 \mu\text{M TEAC/g}$ em engaço de uva da variedade Cabernet Sauvignon a partir de uma extração ultrassônica seguida de centrifugação, utilizando a mesma proporção de etanol:água (80:20 v/v). A diferença apresentada entre os trabalhos deve-se possivelmente às variedades de engaço de uva estudadas, mas principalmente devido as condições de operação utilizadas na metodologia de extração, visto que existem diferentes tipos de radicais livres com diferentes polaridades, interferindo diretamente na eficiência de extração de antioxidantes da amostra.

Leal et al. (2020) utilizaram engaços de diferentes variedades de uvas (Tinta Roriz, Touriga Nacional, Castelão, Syrah, Arito e Fernão Pires) para obter extratos a partir da mistura de dois solventes (metanol e água 70:30) e avaliaram a atividade antioxidante a partir da metodologia DPPH e ABTS. Os valores de concentração de DPPH variaram de 150 a 640 $\mu\text{M TEAC/g}$, enquanto a concentração de ABTS variou de 350 a 840 $\mu\text{M TEAC/g}$. A diferença nas concentrações encontradas a partir de diferentes métodos de atividade antioxidante, deve-se a fatores como as características físicas e químicas dos oxidantes e antioxidantes e o meio de reação (SERRANO-LÉON et al., 2018).

Quanto a concentração de compostos fenólicos totais, o engaço de uva apresentou $20,60 \pm 0,17 \text{ mg GAE/g}$ amostra seca, semelhante ao reportado na literatura. Amendola et al. (2012) encontrou $20,03 \text{ mg GAE/g}$ de amostra para uma mistura de dois diferentes cultivares italianos (Bonarda e Barbera) de engaço de uva. Melo (2010) apresentou $25,45 \pm 0,52 \text{ mg GAE/g}$ em engaço de uva Carbernet Sauvignon. Devido as suas excelentes características, recentemente pesquisadores têm investigado o uso do engaço como potencial fonte de compostos de alto valor

agregado, como atividade antioxidante, fibras alimentares insolúveis, lignina e celulose.

A pimenta rosa constatou uma concentração de DPPH de $450,98 \pm 4,6 \mu\text{M TEAC/g}$ de amostra seca, enquanto o ABTS uma concentração de $715,18 \pm 7,37 \mu\text{M TEAC/g}$ de amostra seca, sendo assim, é possível afirmar que pimenta rosa possui potencial como fonte natural antioxidante. Serrano-Léon et al. (2018) apresentaram valores superiores de atividade antioxidante para a pimenta rosa em relação a concentração de DPPH e ABTS ($535,74 \pm 0,32$ e $931,00 \pm 0,37 \mu\text{M TEAC/g}$, respectivamente). Menegali et al. (2020) encontrou valores inferiores ao presente estudo para os ensaios de DPPH e ABTS ($297,44$ e $572,38 \mu\text{M TEAC/g}$), para condições semelhantes de extração (80:20 v/v etanol:água), que foram justificados pela variação no conteúdo fenólico total e conseqüentemente, na atividade antioxidante devido a diferenças na produção como grau de maturação, estágio de crescimento e condições de colheita.

A concentração de compostos fenólicos da pimenta rosa apresentou $27,19 \pm 0,45 \text{ mg GAE/g}$ de amostra seca, superior ao encontrado por Menegali et al. (2020) de $12,17 \text{ mg GAE/g}$ de amostra. Serrano-Léon et al. (2018) relataram uma concentração de compostos fenólicos de $29,20 \text{ mg GAE/g}$, semelhante a concentração encontrada neste estudo, utilizando a mesma concentração de matéria-prima e proporção de solventes 80:20 (v/v) etanol:água.

Os compostos fenólicos relatados na literatura para a pimenta rosa e seus resíduos, responsáveis pela atividade antioxidante são majoritariamente catequina, ácido p-cumárico, miricetina e epicatequinas (SERRANO-LÉON et al., 2018). Diferenças nos resultados de compostos fenólicos podem estar associados à diversos fatores, como condições climáticas, variedade frutífera, diferentes métodos de processamento (extração, filtração, solvente utilizado) e condições de armazenamento (ar, temperatura e tempo) (MERLO et al., 2019). Grande parte dos trabalhos relacionados à pimenta rosa, tratam da avaliação da atividade anti-inflamatória e antioxidante do óleo essencial, limitando a comparação com extratos.

4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES

Ensaio preliminares foram realizados para determinar parâmetros operacionais na produção dos filmes biodegradáveis, como a temperatura e tempo na

etapa de aquecimento para a gelatinização do amido de mandioca, temperatura e tempo de secagem dos filmes na estufa com circulação de ar e os níveis limítrofes para a incorporação do extrato de pimenta rosa e engaço de uva nos filmes.

A quantidade fixa de 4,5 g de amido de mandioca em 100 mL de água, utilizada na produção dos filmes, baseou-se em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do LEPSP. A realização destes experimentos teve como objetivo avaliar os melhores parâmetros a fim de produzir filmes maleáveis, com fácil retirada das placas, homogêneos e sem bolhas.

Para a gelatinização do amido, a utilização da temperatura de 90°C durante 10 min levou a uma solução mais líquida, em que aparentemente não obteve completa gelatinização do amido. Ao utilizar-se da temperatura de 70°C durante 30 min a solução apresentou maior viscosidade e fácil emplacamento, formando filmes contínuos e sem bolhas.

A secagem dos filmes foi testada em duas diferentes temperaturas e tempos. Ao final das 16 h utilizando a temperatura de 30°C os filmes não estavam completamente secos, apresentando falhas e buracos na matriz filmogênica, com regiões já secas e regiões extremamente úmidas, tornando impossível a remoção dos filmes aderidos à superfície da placa. Ao aumentar o tempo de secagem para 48 h, as falhas permaneceram na matriz filmogênica além de tornar o filme extremamente quebradiço. A utilização da temperatura de 40°C durante 16 h levou a uma secagem uniforme dos filmes, sem formar falhas na matriz, além de fácil remoção da placa sem alterar a estrutura física do material.

O engaço de uva foi testado a partir da incorporação de 0,5 g, resultando em filmes consistentes e sem falhas. A partir de 1,5 g de engaço, os filmes apresentaram maior rigidez da matriz e aglomeração das fibras do engaço de uva, tornando inviável a utilização a partir desta quantidade devido à não uniformidade e possibilidade de alterações nas propriedades mecânicas e de barreira. A adição do extrato de pimenta rosa a partir de 6% (v/v) resultou em filmes com propriedades adesivas, impossibilitando sua retirada das placas e deformando completamente o filme produzido. Já a quantidade de glicerol foi definida a partir de estudos anteriores do grupo de pesquisa do LEPSP, sendo assim, todos os filmes produzidos com a variação de 0,9 a 1,7 g de glicerol, apresentaram boas propriedades.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Todas as formulações propostas no planejamento experimental apresentaram filmes homogêneos, contínuos, com boa maleabilidade e foram facilmente retirados da placa. Na Tabela 6 encontram-se os resultados obtidos para as variáveis respostas analisadas (alongação, resistência à tração e espessura) juntamente com a matriz codificada e seus respectivos níveis reais.

TABELA 6 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL CENTRAL COMPOSTO ROTACIONAL (DCCR) COMPLETO PARA A OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE AMIDO DE MANDIOCA, GLICEROL, ENGAÇO DE UVA E EXTRATO DE PIMENTA ROSA.

Ensaio	Níveis codificados das variáveis			Níveis reais das variáveis			Respostas		
	EPR (X ₁)	EU (X ₂)	GLI (X ₃)	EPR (% v/v)	EU (g)	GLI (g)	ELO (%)	RT (MPa)	ESP (µm)
1	-1	-1	-1	1,5	0,75	0,9	36,69 ± 0,14 ⁱ	10,91 ± 0,28 ^b	106,07 ± 0,58 ^h
2	-1	-1	+1	1,5	0,75	1,5	81,79 ± 0,14 ^d	5,41 ± 0,23 ^{ef}	103,83 ± 0,11 ⁱ
3	-1	+1	-1	1,5	1,25	0,9	20,89 ± 0,24 ^k	14,67 ± 0,25 ^a	120,43 ± 0,15 ^d
4	-1	+1	+1	1,5	1,25	1,5	29,82 ± 2,08 ^j	8,24 ± 0,34 ^c	119,70 ± 1,31 ^d
5	+1	-1	-1	4,5	0,75	0,9	70,75 ± 0,50 ^e	7,39 ± 0,27 ^{cd}	112,13 ± 0,55 ^g
6	+1	-1	+1	4,5	0,75	1,5	126,53 ± 0,18 ^b	3,28 ± 0,14 ^g	111,17 ± 1,5 ^g
7	+1	+1	-1	4,5	1,25	0,9	41,43 ± 0,88 ^h	6,74 ± 0,03 ^d	119,93 ± 0,06 ^d
8	+1	+1	+1	4,5	1,25	1,5	71,48 ± 0,95 ^e	2,93 ± 0,20 ^g	127,27 ± 0,23 ^b
9	-1,68	0	0	0,48	1,00	1,2	48,88 ± 0,32 ^g	8,34 ± 0,05 ^c	112,73 ± 0,32 ^g
10	+1,68	0	0	5,52	1,00	1,2	133,00 ± 1,00 ^a	2,95 ± 0,19 ^g	117,37 ± 0,11 ^e
11	0	-1,68	0	3	0,58	1,2	111,97 ± 0,18 ^c	2,31 ± 0,1 ^g	100,63 ± 0,40 ^j
12	0	+1,68	0	3	1,42	1,2	40,50 ± 2,81 ^{hi}	8,11 ± 0,53 ^c	135,70 ± 0,56 ^a
13	0	0	-1,68	3	1,00	0,7	40,05 ± 0,24 ^{hi}	8,08 ± 0,83 ^c	114,47 ± 0,06 ^f
14	0	0	+1,68	3	1,00	1,7	109,99 ± 0,18 ^c	2,96 ± 0,16 ^g	124,57 ± 0,51 ^c
15 (C)	0	0	0	3	1,00	1,2	60,07 ± 2,66 ^f	5,34 ± 0,39 ^f	114,17 ± 0,06 ^f
16 (C)	0	0	0	3	1,00	1,2	57,65 ± 2,43 ^f	5,24 ± 0,25 ^f	122,60 ± 1,21 ^c
17 (C)	0	0	0	3	1,00	1,2	70,71 ± 0,14 ^e	6,41 ± 0,51 ^e	123,77 ± 0,58 ^c

FONTE: A autora (2020).

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

LEGENDA: RT = resistência à tração (MPa), ELO = alongação (%) e ESP = espessura (µm).

4.3.1 Ajustes dos modelos, ANOVA e superfícies de resposta

As equações polinomiais de segundo grau foram ajustadas a partir dos resultados apresentados mediante a regressão múltipla e a análise de variância (ANOVA) foi determinada para verificar a significância de cada fator, ou seja, a influência das interações de cada fator sobre a variável resposta. Na Tabela 7 encontram-se os detalhes da ANOVA para cada resposta. Os p-valores menores que 0,05 indicam que o parâmetro é estatisticamente significativo e estão destacados em negrito (SEGUROLA et al., 1999).

TABELA 7 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO DOS MODELOS PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA E ANÁLISE DE VARIÂNCIA.

TERMO	RT (MPa)	ELO (%)	ESP (μm)
β_0	5,52***	64,4***	120,35***
β_1	-2,05***	20,69***	2,07*
β_{11}	0,44*	5,05**	-2,34*
β_2	1,12***	-19,95***	8,28***
β_{22}	0,29	-0,16	-1,24
β_3	-2,09***	18,92***	1,49
β_{33}	0,41*	-0,68	-0,78
β_{12}	-0,95***	-2,07	-0,79
β_{13}	0,50*	3,97*	1,17
β_{23}	-0,07	-7,74**	1,22
F_{FA}	3,43	3,10	0,32
p_{FA}	0,063	0,079	0,985
F_{CAL}	173,57	237,10	86,01
F_{TAB}	2,258	2,348	2,848
R^2	0,87	0,90	0,88
Adj. R^2	0,83	0,87	0,84

FONTE: A autora (2020).

LEGENDA: RT = resistência à tração (MPa), ELO = alongação (%) e ESP = espessura (μm). F_{FA} = F calculada falta de ajuste, p_{FA} = p-valor falta de ajuste, F_{CAL} = F calculado regressão, F_{TAB} = F tabelado regressão, R^2 = coeficiente de determinação, Adj R^2 = R^2 ajustado, * $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$, *** $p \leq 0,001$.

Os coeficientes de determinação (R^2) indicaram que todos os modelos ajustados descreveram adequadamente o comportamento do processo, mostrando-se significativos e explicando 87% dos dados experimentais para a resistência à

tração, 90% para a elongação e 88% para a espessura. Segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001) o valor máximo de R^2 é 1 e quanto menos resíduo o modelo apresentar menor a variação em torno da média, conseqüentemente, melhor será explicada pela regressão. Modelos com $R^2 < 0,6$ devem ser usados apenas como indicadores de tendências, e não como preditivo. A falta de ajuste para todos os modelos não foi significativa.

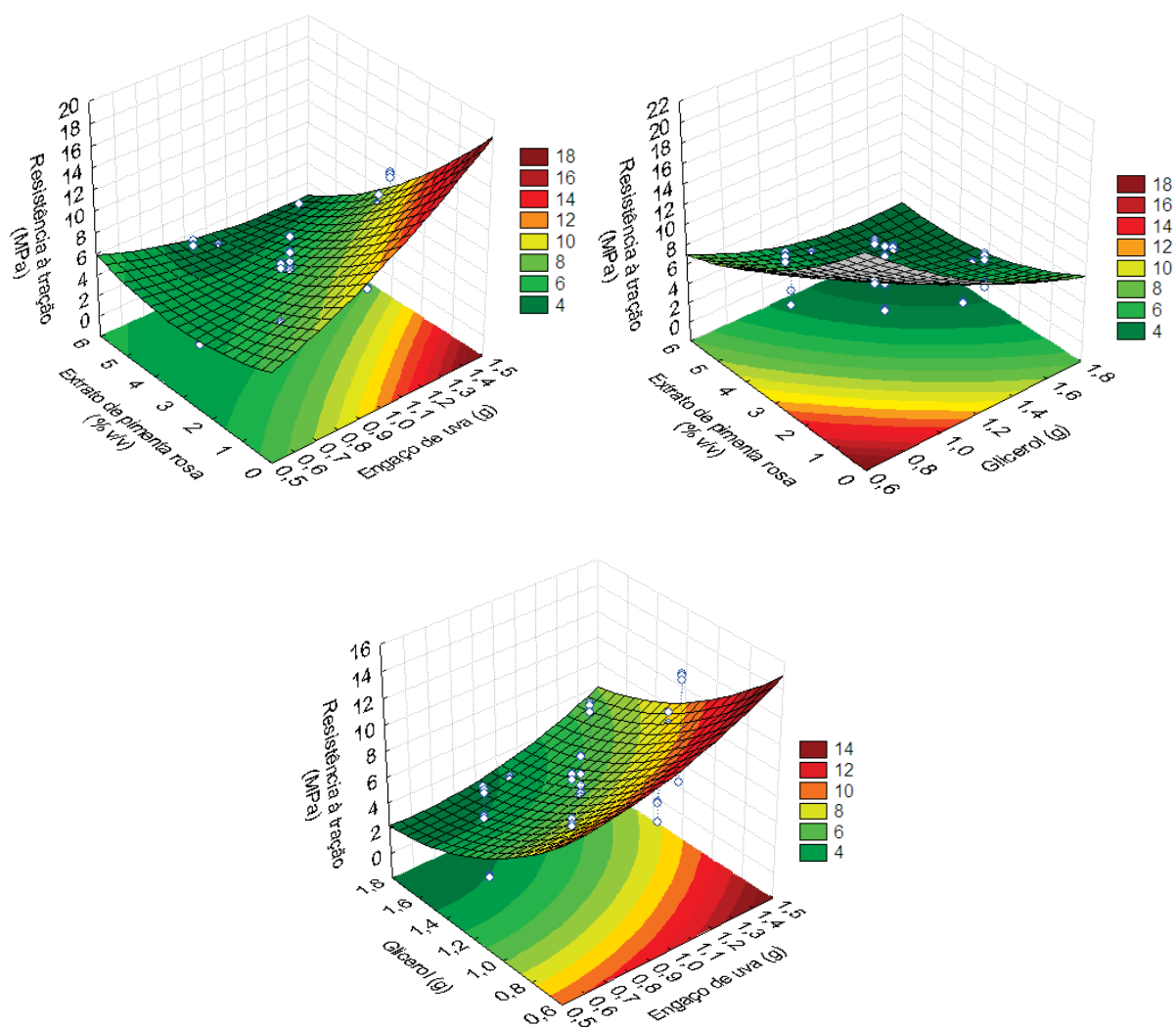
Para a resistência à tração (TABELA 7), verifica-se que os termos lineares significativos foram efeitos negativos para extrato de pimenta rosa e glicerol e positivo para engajo de uva. Já os termos quadráticos significantes foram efeitos positivos para extrato de pimenta rosa e glicerol. A interação do extrato de pimenta rosa com engajo de uva significou negativamente enquanto a interação de extrato de pimenta rosa e glicerol significou positivamente na resposta. Portanto, a Equação 15 representa o modelo da resposta tração:

$$RT \text{ (MPa)} = 5,52 - 2,05X_1 + 0,44X_1^2 + 1,12X_2 - 2,09X_3 + 0,41X_3^2 - 0,95X_1X_2 + 0,50X_1X_3 \quad (15)$$

A fim de analisar se a regressão pode ser utilizada para fins preditivos e se o efeito sobre a resposta está ou não mascarado pela extensão do erro experimental, é necessário verificar se o F_{cal} é pelo menos 10 vezes o valor do F_{tab} . Além disso, uma relação F_{cal}/F_{tab} superior a três, indica que a regressão não é apenas significativa estatisticamente, mas também útil para fins preditivos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). O F_{cal} (173,57) entre a regressão e o resíduo da resposta resistência à tração, mostrou-se altamente significativo e cerca de 77 vezes superior ao F_{tab} (2,258) encontrado na tabela de Fisher com nível de significância de 5%.

Com base no modelo polinomial obtido, foram construídos gráficos de superfície de resposta para cada variável dependente analisada (FIGURA 10).

FIGURA 10 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (EXTRATO DE PIMENTA ROSA, ENGAÇO DE UVA E GLICEROL) SOBRE A RESISTÊNCIA A TRAÇÃO.



FONTE: A autora (2020).

Mediante os gráficos de superfícies de resposta gerados, foi possível verificar que o aumento do teor de engaço de uva influenciou significativamente a resistência à tração, levando a maiores resultados. O oposto pode ser observado com o aumento tanto da concentração de extrato de pimenta rosa, quanto da quantidade de glicerol, reduzindo a resistência à tração. Sendo assim, o aumento do teor de engaço de uva e a redução de glicerol e extrato, levaram a formação de filmes com maior resistência a tração.

O aumento da resistência à tração com a adição do engaço de uva está relacionado com a forte ligação e boa interação entre as fibras presentes no engaço e a matriz do amido, reduzindo a mobilidade da matriz polimérica e resultando em uma

boa transferência de tensão. Para que isso ocorra, é necessário que as fibras tenham uma boa dispersão por toda a matriz, evitando aglomerações e falhas que podem interferir e conseqüentemente, reduzir essa transferência (GILFILLAN et al., 2012; SOGUT; CAKMAK, 2020). Sendo assim, pode-se afirmar que os filmes desenvolvidos obtiveram uma boa dispersão do engaço de uva na matriz, levando a um aumento de tensão conforme o aumento de conteúdo fibroso nas formulações.

Já os menores valores de tração encontrados com o aumento da quantidade de glicerol estão relacionados a redução das forças intermoleculares entre as cadeias de amido, levando a uma redução da temperatura de transição vítrea, uma menor resistência à tração, e conseqüentemente, um aumento na flexibilidade (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). O comportamento das propriedades mecânicas com a adição do extrato de pimenta rosa foi atribuído de forma semelhante à de um plastificante, ocorrendo uma redução das forças coesivas da rede de amido, reduzindo a resistência e resultando em materiais mais deformáveis. Este comportamento é comum ser encontrado na literatura quando um aditivo de baixa massa molecular é incorporado em materiais poliméricos, assim como um agente plastificante (MEDINA-JARAMILLO et al., 2015).

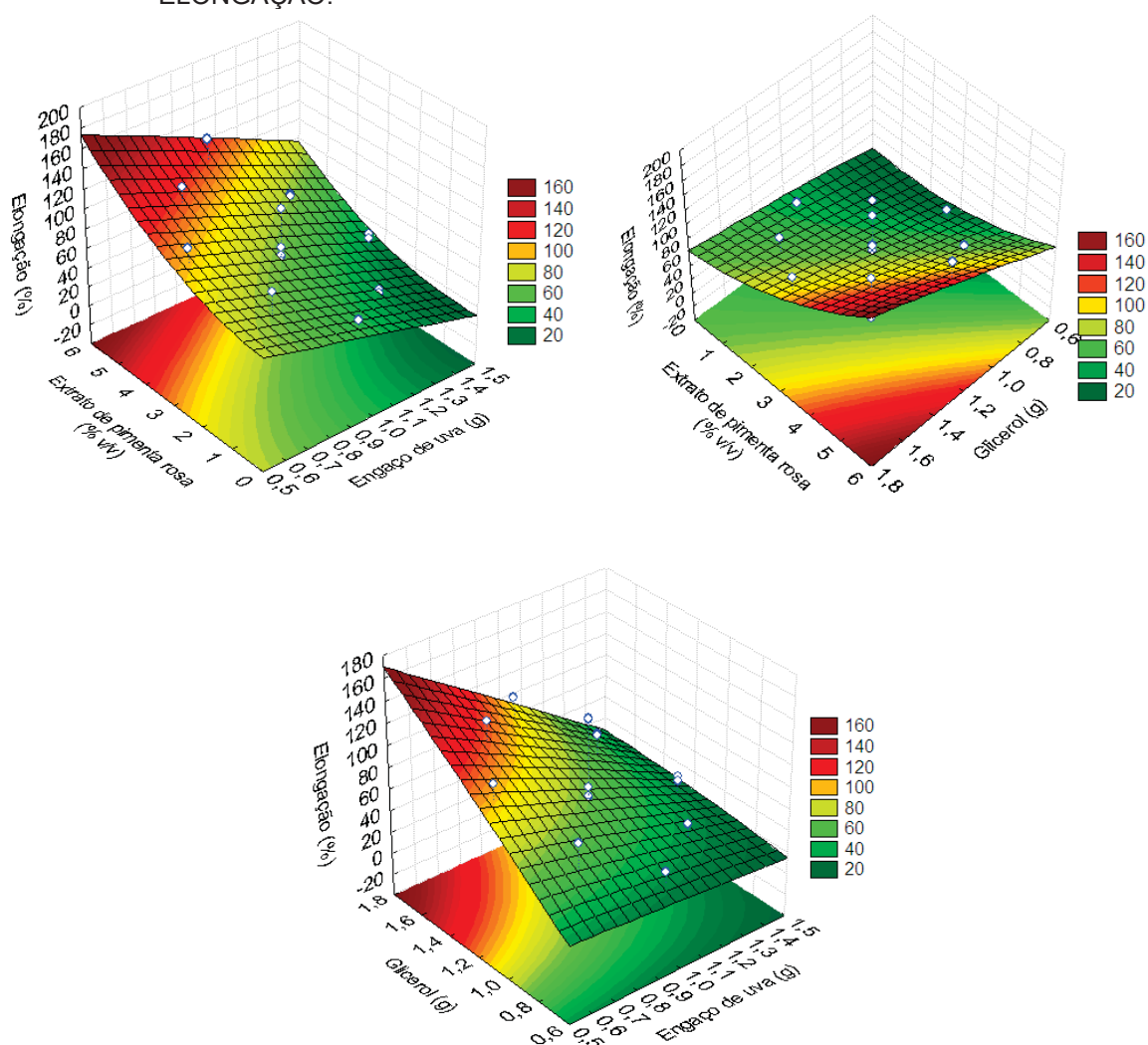
Para a resposta alongação (TABELA 7), verificou-se que os efeitos significativos foram positivamente para o extrato de pimenta rosa e o glicerol (linear) e de forma negativa para o engaço de uva (linear), positivamente o extrato de pimenta rosa (quadrático) e interação positiva entre extrato de pimenta rosa-glicerol e negativa entre engaço de uva-glicerol. Isso indica que o aumento da concentração de extrato de pimenta rosa e glicerol e a interação de ambos, levam a um aumento na alongação dos filmes, enquanto a adição de engaço reduz a mobilidade mesmo com a interação com o plastificante.

O F_{cal} (237,10) entre a regressão e o resíduo da resposta alongação, mostrou-se superior ao F_{tab} (2,348) encontrado na tabela de Fisher com nível de significância de 5%. Isso indica que a equação é altamente significativa e que a regressão pode ser utilizada para fins de previsão. Portanto, a representação do modelo da resposta alongação está apresentada pela Equação 16:

$$ELO (\%) = 64,4 + 20,69X_1 + 5,05X_1^2 - 19,95X_2 + 18,92X_3 + 3,97X_1X_3 - 7,74X_2X_3 \quad (16)$$

Mediante as superfícies de respostas geradas para a alongação (FIGURA 11), foi possível observar que o aumento da quantidade de glicerol e de extrato de pimenta rosa levaram a valores mais elevados de alongação em todos os casos. Já com o aumento do teor de engaçó de uva, ocorre uma redução na alongação dos filmes, como pode ser observado na intensidade da cor verde mostrado na superfície de resposta.

FIGURA 11 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (EXTRATO DE PIMENTA ROSA, ENGAÇO DE UVA E GLICEROL) SOBRE A ELONGAÇÃO.



FONTE: A autora (2020).

Este comportamento observado, como já mencionado anteriormente, refere-se a redução das forças intermoleculares entre as cadeias de amido ao adicionar um plastificante ou um aditivo de baixa massa molecular, aumentando a alongação dos filmes e reduzindo a resistência à tração (MALI et al., 2010), enquanto o engaçó de

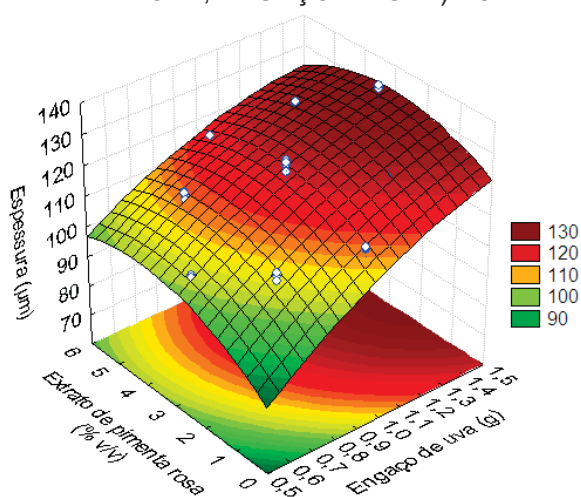
uva levou a menores valores de alongação devido à forte interação fibra-amido (TRAVALINI et al., 2019).

A análise de variância (ANOVA), Tabela 7, revelou que a espessura foi influenciada significativamente apenas pelo extrato de pimenta rosa (linear e quadrático) e engaçõ de uva (linear). Ambos os efeitos lineares foram positivos, enquanto o efeito quadrático influenciou negativamente. O F_{cal} (86,01) entre a regressão e o resíduo da resposta espessura, também se mostrou superior ao F_{tab} (2,848) encontrado na tabela de Fisher com nível de significância de 5%, indicando que a equação é significativa e que a regressão pode ser utilizada para fins preditivos. A Equação 17 representa o modelo da resposta espessura:

$$ESP(\mu m) = 120,35 + 2,07X_1 - 2,34X_1^2 + 8,28X_2 \quad (17)$$

Dessa forma, apenas a superfície de resposta em função das variáveis independentes significativas (FIGURA 12), extrato de pimenta rosa e engaçõ de uva, foi gerado, uma vez que o glicerol não apresentou efeito significativo sobre a espessura dos filmes.

FIGURA 12 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES (EXTRATO DE PIMENTA ROSA, ENGAÇÕ DE UVA) SOBRE A ESPESSURA.



FONTE: A autora (2020).

Mediante o gráfico de superfície de resposta gerado para a resposta espessura, observou-se que, conforme aumentou-se o teor de engaçõ de uva, aumentou-se também a espessura do filme. Em contra partida, os valores intermediários de extrato de pimenta rosa, levaram a um aumento na espessura em conjunto com os maiores valores de teor de engaçõ de uva. O efeito quadrático

negativo do extrato de pimenta rosa, levou a uma superfície com concavidade voltada para baixo, indicando a existência de um máximo na espessura do filme.

Apesar dos filmes terem sido desenvolvidos a partir de um volume fixo de solução filmogênica nas placas, o aumento da espessura com o aumento de conteúdo fibroso pode estar relacionado ao maior teor de sólidos incorporados a um mesmo volume de solução formadora de filme em cada formulação (NOGUEIRA; MARTINS, 2018).

4.4 CARACTERIZAÇÕES PROCEDENTES

As formulações F9, F10, F11, F12 e F15 foram selecionadas por apresentarem o mesmo teor de glicerol em sua composição, variando de forma crescente tanto o engajo de uva (F11, F15 e F12 – todos os filmes com 3% (v/v) de extrato de pimenta rosa) quanto o extrato de pimenta rosa (F9, F15 e F10 – todos os filmes com 1g de engajo de uva), sendo o filme F15 o valor central de ambas as comparações, a fim de verificar a influência da incorporação do engajo e do extrato nos filmes. Para cada formulação estudada, os resultados identificados foram comparados com um filme controle (CO – 4,5 g de amido e 1,2 g de glicerol) sem a adição de engajo de uva e extrato de pimenta rosa, e também com dois filmes brancos, um apenas com a adição de extrato (B1 – 3% (v/v) de extrato de pimenta rosa, 4,5 g de amido e 1,2 g de glicerol) e outro apenas com adição de engajo (B2 – 1 g de engajo de uva, 4,5 g de amido e 1,2 g de glicerol), para análise comparativa das propriedades físicas, ópticas, estruturais, mecânicas, de barreira, termogravimétricas e antioxidantes.

4.4.1 Espessura

A espessura de filmes biodegradáveis é um parâmetro de grande importância pois, influencia largamente as propriedades mecânicas, a permeabilidade ao vapor de água e a opacidade. O controle deste parâmetro no método *Casting* é uma etapa que exige atenção, pois a homogeneidade do filme evita problemas mecânicos e de conservação do produto a ser embalado (MALI et al., 2010; JIMÉNEZ et al., 2012).

Os valores de espessura dos filmes à base de amido, extrato de pimenta rosa e engajo de uva juntamente com o controle (CO) e os brancos (B1 e B2) estão apresentados na Tabela 8. As espessuras dos filmes contendo fibras e extrato de

pimenta rosa e engaço de uva variaram entre $100,30 \pm 0,26$ a $135,7 \pm 0,56$ μm enquanto o filme controle (CO) sem adição de nenhum aditivo foi de $94,93 \pm 0,32$ μm .

TABELA 8 – ESPESSURA DOS FILMES À BASE DE AMIDO, EXTRATO DE PIMENTA ROSA E ENGAÇO DE UVA, EM DIFERENTES PROPORÇÕES.

Filme	EU (g)	EPR (% v/v)	Espessura (μm)
CO	-	-	$94,93 \pm 0,32^g$
B1	-	3	$100,30 \pm 0,26^f$
F11	0,58	3	$100,63 \pm 0,40^f$
F15	1	3	$114,17 \pm 0,06^d$
F12	1,42	3	$135,70 \pm 0,56^a$
B2	1	-	$116,30 \pm 0,2^c$
F9	1	0,48	$112,73 \pm 0,32^e$
F10	1	5,52	$117,37 \pm 0,11^b$

FONTE: A autora (2020).

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

A adição de diferentes teores de conteúdo fibroso nas formulações levou ao aumento da espessura dos filmes produzidos. Apesar dos filmes terem sido elaborados a partir de valores fixos de solução filmogênica na etapa de emplacamento (15 g de solução formadora de filme), foram constatadas diferenças significativas nas espessuras ($p \leq 0,05$) entre quase todas as formulações, com exceção dos filmes B1 e F11.

Este aumento da espessura com o aumento do conteúdo fibroso, pode estar relacionado ao maior teor de sólidos de teor de fibras de engaço de uva, incorporados à um mesmo volume de solução formadora de filme em cada formulação (NOGUEIRA; MARTINS et al., 2018). A variação da concentração de extrato de pimenta rosa também influenciou de forma significativa ($p \leq 0,05$) a espessura dos filmes produzidos (F9, F15 e F10).

A composição dos filmes e os parâmetros de processamento, como matriz utilizada e aditivos adicionados, exercem uma grande influência na espessura, sendo possível encontrar valores em uma ampla faixa presentes na literatura (EMBUSCADO; HUBER, 2009). Muller, González-Martínez e Chiralt (2009) encontraram espessuras variando de 110 ± 11 μm a 121 ± 18 μm na incorporação de fibras de celulose em filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca e glicerol.

Silva-Rodrigues et al. (2020) obtiveram filmes com espessuras variando de 158 μm a 187 μm ao incorporar polpa de guabiroba em filmes de farinha de arroz. Os autores observaram que ao aumentar a concentração de polpa obtiveram-se um aumento na espessura dos filmes, justificado pela quantidade fixa de solução filmogênica por placa (18 g).

Crizel et al. (2016) identificaram um comportamento similar em filmes à base de cápsulas de gelatinas com a adição de fibras e extrato de mirtilo, relacionando o aumento da espessura em função do aumento de teor de fibras, porém, os autores não identificaram influência significativa da concentração de extrato de mirtilo na espessura dos filmes obtidos. Souza, Silva e Druzian (2012) igualmente identificaram comportamento semelhante em relação as espessuras, variando de 123 μm a 141 μm , em filmes de amido de mandioca com adição de polpa de acerola e manga.

4.4.2 Solubilidade

A determinação da solubilidade em água de filmes biodegradáveis é essencial para a avaliação da aplicabilidade, porém, a solubilidade ideal do filme dependente da sua finalidade. Uma alta solubilidade é desejada para filmes comestíveis, que serão consumidos juntamente com o alimento, enquanto um baixo valor de solubilidade é desejável para aplicação em embalagens para alimentos com uma umidade elevada (LOPES et al., 2018).

O percentual de solubilidade dos filmes biodegradáveis à base de amido com adição de engaço de uva e extrato de pimenta rosa, juntamente com o controle e os brancos, estão na Tabela 9.

TABELA 9 – SOLUBILIDADE DOS FILMES À BASE DE AMIDO, EXTRATO DE PIMENTA ROSA (EPR) E ENGAÇO DE UVA (EU), EM DIFERENTES PROPORÇÕES.

Filme	EU (g)	EPR (% v/v)	Solubilidade (%)
CO	-	-	60,86 \pm 0,98 ^a
B1	-	3	59,13 \pm 1,51 ^a
F11	0,58	3	51,66 \pm 0,37 ^c
F15	1	3	38,49 \pm 0,51 ^d
F12	1,42	3	20,14 \pm 0,38 ^e
B2	1	-	56,34 \pm 0,07 ^b
F9	1	0,48	55,42 \pm 1,08 ^b
F10	1	5,52	40,10 \pm 1,02 ^d

FONTE: A autora (2020).

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

Os percentuais de solubilidade dos filmes variaram de $20,14 \pm 0,38$ a $60,86 \pm 0,98\%$, sendo o menor valor para o filme de maior teor de engaço de uva e o maior valor para o filme controle sem aditivos. A adição de conteúdo fibroso no filme B2 (com adição apenas de fibras, 1 g), levou a uma redução de 7,43% em relação ao filme controle (CO). Já o filme com maior conteúdo fibroso (F12) em comparação com o filme de menor conteúdo (F11), observou-se uma redução de 61%. Esse comportamento pode estar relacionado a uma forte adesão interfacial, formando uma barreira física mediante a interação entre cadeias poliméricas da matriz de amido e glicerol, impedindo a formação de espaços vazios maiores, pelos quais as moléculas de água podem passar, reduzindo assim a dissolução dos biopolímeros em água, corroborando com os resultados de permeação ao vapor de água (CARVALHO et al., 2019; SOGUT; ÇAKMAK, 2020).

Outros estudos também encontraram uma redução na solubilidade de filmes com a adição de fibras, como Crizel et al. (2016) que apresentaram uma redução na solubilidade com a adição de fibra e extrato de bagaço de mirtilo, e com a adição de 0,15 g/mL de fibras reduziu a solubilidade em 21% em relação ao controle, variando entre $42,13 \pm 1,03$ a $26,02 \pm 0,66\%$. Machado et al. (2014) obtiveram uma redução na solubilidade em filmes de amido de mandioca com a adição de nanofibras de coco de $42,55 \pm 2,23$ para o filme controle, para $12,05 \pm 0,98\%$ no filme com 0,3% (m/m).

A adição de extrato de pimenta rosa obteve uma redução não significativa ($p \leq 0,05$) em relação ao filme B1 (apenas com adição de extrato de pimenta rosa, 3% (v/v) com o filme controle (CO). Foi possível observar que o filme com 5,52% de extrato de pimenta rosa (F10) reduziu 27,64% em relação ao filme de menor concentração (F9). Os filmes F15 e F10 não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$) no teste de Tuckey. Esse fenômeno possivelmente pode ser explicado devido aos componentes fenólicos que formaram ligações hidrofóbicas com o polissacarídeo (LOPES et al., 2018).

Resultados semelhantes foram encontrados por Riaz et al. (2020) na adição de extrato de raiz de cebolinha chinesa (*Allium tuberosum*) em filmes à base de quitosana, diminuindo a solubilidade de 31,6% para 18,7% nas concentrações de 1 e 5%, respectivamente. Lopes et al. (2018) encontrou uma redução de 41,69% na solubilidade de filmes à base de amido com a adição de extrato de barbatimão.

4.4.3 Propriedade de barreira

4.4.3.1 Permeabilidade ao vapor de água

Segundo a ASTM E96/E96M-16 a permeabilidade é definida como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através de duas superfícies específicas do filme, com espessura já determinada, sendo induzida a partir de um gradiente de pressão, de umidade relativa e temperatura conhecida (ASTM, 2016). A determinação da PVA depende fortemente de diferentes fatores, como condições de realização do experimento (temperatura e umidade relativa), composição (tipo de matriz utilizada, aditivos adicionados), condições de preparo dos filmes e estrutura dos filmes, afetando o mecanismo de transferência de água e conseqüentemente, o desempenho da barreira (EMBUSCADO; HUBER, 2009).

Os valores de PVA dos filmes à base de amido, extrato de pimenta rosa e engaço de uva juntamente com o controle (CO) e os brancos (B1 e B2) estão na Tabela 10.

TABELA 10 – PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA DOS FILMES À BASE DE AMIDO, EXTRATO DE PIMENTA ROSA (EPR) E ENGAÇO DE UVA (EU), EM DIFERENTES PROPORÇÕES.

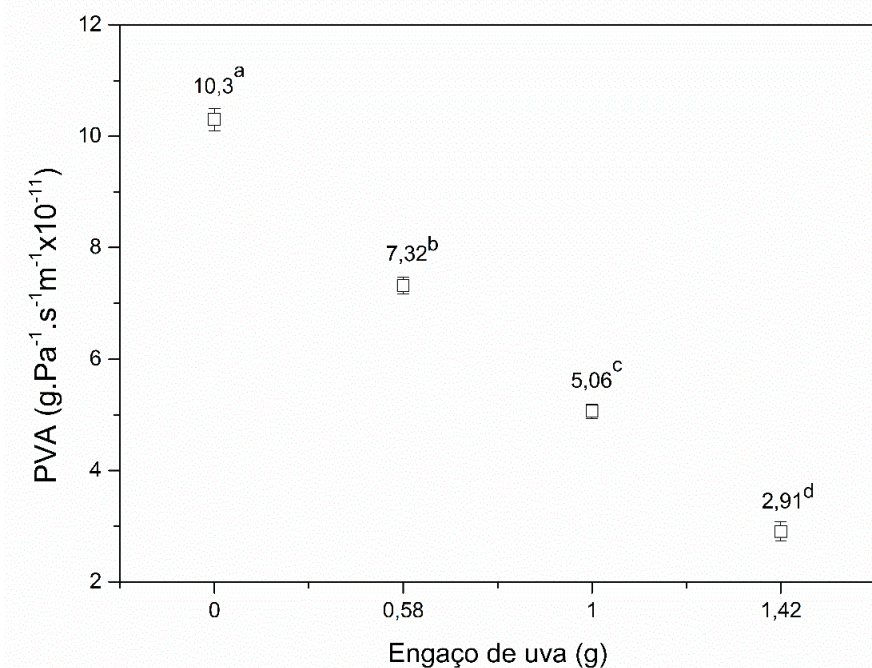
Filme	EU (g)	EPR (% v/v)	PVA (g.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻¹)x10 ⁻¹¹
CO	-	-	14,78 ± 1,08 ^a
B1	-	3	10,30 ± 0,2 ^b
F11	0,58	3	7,32 ± 0,15 ^c
F15	1	3	5,06 ± 0,13 ^d
F12	1,42	3	2,91 ± 0,17 ^e
B2	1	-	9,60 ± 0,45 ^b
F9	1	0,48	6,29 ± 0,37 ^{cd}
F10	1	5,52	3,04 ± 0,14 ^e

FONTE: A autora (2020).

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

Observou-se que o filme (B2), apenas com engaço de uva, apresentou valor de PVA de $(9,60 \pm 0,45) \times 10^{-11} \text{ g.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$, valor 35,05% menor que o filme controle sem nenhum aditivo (CO). Mediante a Figura 13 foi possível observar a influência da adição do engaço de uva nos filmes biodegradáveis, em diferentes concentrações, na PVA dos filmes em relação ao filme apenas com extrato de pimenta rosa (B1).

FIGURA 13 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ENGAÇO DE UVA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NA PVA DOS FILMES COM 3 % (v/v) DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA.



FONTE: A autora (2020).

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

Foi possível observar uma redução na PVA com o aumento do teor de engaço de uva (B1, F11, F15 e F12) nas formulações com 3% (v/v) de extrato de pimenta rosa. O filme de maior quantidade de engaço de uva (F12) apresentou a menor PVA com $(2,91 \pm 0,17) \times 10^{-11} \text{ g.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$, enquanto o filme de menor (F11) apresentou uma PVA de $(7,32 \pm 0,15) \times 10^{-11} \text{ g.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Na Figura 13, observou-se que a permeabilidade de vapor de água reduziu 72% ao adicionar o maior teor de engaço de uva (F12) em relação ao filme branco que possui apenas extrato de pimenta rosa (B1). Os quatro filmes apresentaram diferenças significativas entre si ($p \leq 0,05$), sendo assim, concluiu-se que a adição de engaço de uva possui grande influência na permeação de vapor de água nos filmes.

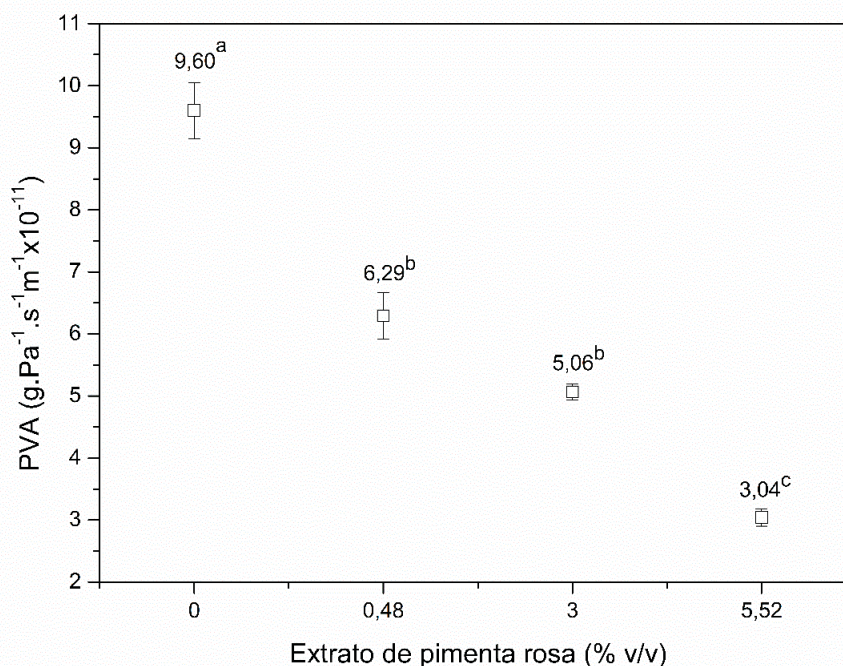
Este comportamento possivelmente pode estar associado a presença das partículas de fibras ordenadas e uniformemente distribuídas e dispersas na matriz polimérica, que agem como uma espécie de labirinto, aumentando a tortuosidade e o tamanho do caminho de difusão, e assim, dificultando a difusão de vapor de água (MARQUES et al., 2019; TRAVALINI et al., 2019; SOGUT; CAKMAK, 2020). Outros fatores podem estar relacionados a redução da permeabilidade, como o fato da fibra possuir um caráter mais hidrofóbico que o amido, pois a transferência de vapor de água geralmente ocorre através da porção hidrofílica de um filme, sendo assim, a

permeação depende diretamente da proporção hidrofílica-hidrofóbica dos componentes do filme (EMBUSCADO; HUBER, 2009). A boa aderência das fibras na matriz também vem a dificultar a passagem de umidade (MARQUES et al., 2019).

Outros autores também relataram este comportamento ao adicionar diferentes conteúdos fibrosos em filmes biodegradáveis, como Carvalho et al. (2019) que apresentou resultados próximos a deste trabalho ao adicionar bagaço de mandioca em filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, obtendo um decaimento na permeação de vapor de água de $6,53 \times 10^{-11} \text{ g.m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ para $3,33 \times 10^{-11} \text{ g.m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, uma redução de aproximadamente 50% em relação ao filme com menor conteúdo fibroso. Travalini et al. (2019) também obteve redução PVA com a adição de nanofibras de bagaço de mandioca em filmes biodegradáveis de amido, enquanto Khalil et al. (2018) observou a mesma tendência ao adicionar fibras de bambu em filmes de carragenina.

Observou-se que em relação ao filme controle CO, o filme apenas com extrato (B1) obteve uma redução de 30,31%. Mediante a Figura 14 foi possível observar a influência da adição do extrato de pimenta rosa, em diferentes concentrações, na PVA dos filmes em relação ao filme apenas com engaço de uva (B2).

FIGURA 14 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO EXTRATO DE PIMENTA ROSA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES NA PVA DOS FILMES COM 1 g DE ENGAÇO DE UVA.



FONTE: A autora (2020).

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

A adição da maior concentração de extrato de pimenta rosa (F10) também resultou em um menor valor de PVA, $(3,04 \pm 0,14) \times 10^{-11} \text{ g.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$, enquanto a menor concentração de extrato (F9) apresentou uma PVA de $(6,29 \pm 0,37) \times 10^{-11} \text{ g.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$, indicando que o aumento da concentração de extrato pimenta rosa nas formulações contendo 1g de engaço de uva (B2, F9, F15, F10), levou a redução da PVA dos filmes. Comparando os valores obtidos para o filme branco sem extrato de pimenta rosa (B2) com o filme de maior concentração de extrato (F10), é constatado uma redução de 69%, sendo possível afirmar que a concentração de extrato de pimenta rosa também possui influência significativa ($p \leq 0,05$) na permeação de água nos filmes.

Esse fenômeno de redução de permeabilidade com o aumento de concentração de extrato, pode estar relacionado as interações intermoleculares (por exemplo as ligações de hidrogênio e covalentes, entre os grupos hidroxila reativos da rede de amido e os compostos polifenólicos polares do extrato). As novas ligações de hidrogênio podem vir a reduzir a disponibilidade de grupos de hidrogênio disponíveis para formar ligações hidrofílicas com a água, dificultando o curso da água através do filme (GHELEJLU; ESMAILLI; ALMASI, 2016; QIN et al., 2019).

Qin et al. (2019) apresentaram redução na PVA, porém, valores maiores do que o presente trabalho variando entre $(1,54 \pm 0,14) \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ a $(0,97 \pm 0,02) \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ao adicionar diferentes concentrações antocianinas extraídas de *Lycium ruthenicum* Murr em filmes de amido de mandioca. Ghelejlju, Esmailli e Almasi (2016) obtiveram uma redução de aproximadamente 7% ao adicionar 1,5% (v/v) de extrato de cardo de leite em compósitos de quitosana-nanoargila, variando de $(1,94 \pm 0,07) \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ a $(1,88 \pm 0,07) \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

Medina-Jaramillo et al. (2015) estudaram a utilização de extrato de erva mate como antioxidante e plastificante em filmes à base de amido de mandioca. Com a incorporação de 20% de extrato na matriz, observou-se uma redução significativa de praticamente 50% na permeação de vapor de água no filme em relação ao filme controle. Segundo os autores, este comportamento já era esperado visto que as superfícies fraturadas dos materiais com o extrato não apresentaram poros e que mediante o ângulo de contato, mostrou que os filmes eram hidrofóbicos.

Segundo Wihodo e Moraru (2013), a PVA para o polietileno de baixa densidade (PEBD) é de $9,14 \times (10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ e para o celofane de $8,41 \times (10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$, valores próximos aos encontrados neste presente estudo para os filmes F12 e F10.

4.4.4 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos filmes, como opacidade, parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) e variação global de cor (ΔE), são relevantes para a aplicação dos filmes como embalagens pois, influenciam diretamente na apresentação do produto que será embalado e estão relacionadas à cor, brilho e transparência. Os resultados das propriedades ópticas dos filmes estão na Tabela 11. Na Figura 15 é possível observar a coloração das diferentes formulações dos filmes elaborados.

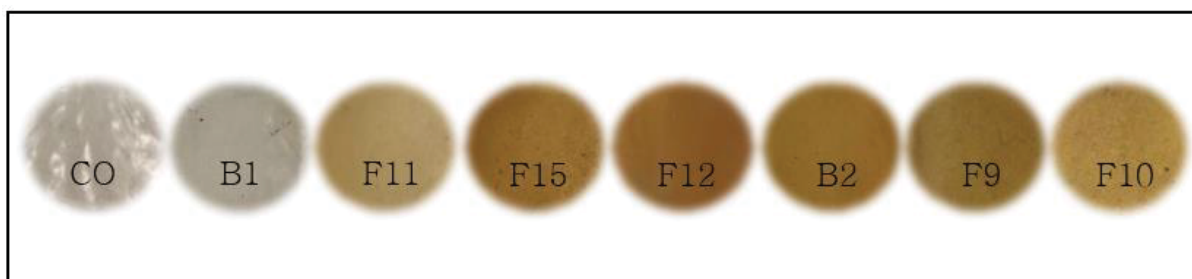
TABELA 11 – RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE COR E OPACIDADE DOS FILMES À BASE DE AMIDO, EXTRATO DE PIMENTA ROSA E ENGAÇO DE UVA, EM DIFERENTES PROPORÇÕES.

Filme	EU (g)	EPR (% v/v)	L^*	a^*	b^*	ΔE	OPACIDADE (AU x nm/ μm)
CO	-	-	$90,34 \pm 0,03^a$	$-1,25 \pm 0,04^f$	$1,53 \pm 0,03^h$	$3,17 \pm 0,04^h$	$0,25 \pm 0,006^g$
B1	-	3	$90,05 \pm 0,04^b$	$-1,87 \pm 0,007^g$	$6,68 \pm 0,06^g$	$6,72 \pm 0,02^g$	$1,40 \pm 0,02^f$
F11	0,58	3	$79,28 \pm 0,04^c$	$2,25 \pm 0,04^e$	$32,91 \pm 0,18^f$	$35,32 \pm 0,15^f$	$2,67 \pm 0,06^e$
F15	1	3	$70,83 \pm 0,11^e$	$7,24 \pm 0,09^c$	$42,98 \pm 0,1^d$	$48,65 \pm 0,11^d$	$3,65 \pm 0,04^b$
F12	1,42	3	$62,90 \pm 0,06^h$	$11,75 \pm 0,06^a$	$46,24 \pm 0,17^a$	$56,32 \pm 0,19^a$	$4,08 \pm 0,011^a$
B2	1	-	$67,10 \pm 0,05^g$	$8,74 \pm 0,009^b$	$44,47 \pm 0,13^c$	$52,02 \pm 0,11^b$	$3,49 \pm 0,002^c$
F9	1	0,48	$72,14 \pm 0,05^d$	$6,24 \pm 0,03^d$	$40,51 \pm 0,11^e$	$45,73 \pm 0,12^e$	$3,98 \pm 0,05^a$
F10	1	5,52	$70,35 \pm 0,07^f$	$7,33 \pm 0,02^c$	$44,93 \pm 0,05^b$	$50,59 \pm 0,08^c$	$3,20 \pm 0,05^d$

FONTE: A autora (2020).

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

FIGURA 15 – ASPECTOS FÍSICOS DAS DIFERENTES FORMULAÇÕES DOS FILMES ELABORADOS.



FONTE: A autora (2020).

Com exceção dos filmes CO (sem adição de fibra e extrato) e B1 (apenas 3% v/v de extrato), todos os filmes avaliados apresentaram características avermelhadas (valores a^* positivos variando de $2,25 \pm 0,04$ a $11,75 \pm 0,06$) e amareladas (valores b^*

positivos variando de $32,91 \pm 0,18$ a $46,24 \pm 0,17$). Os filmes CO e B1 apresentaram uma coloração esverdeada e valores negativos para a^* $-1,25 \pm 0,04$ e $-1,87 \pm 0,007$, respectivamente e amareladas com valores b^* positivo $1,53 \pm 0,03$ e $6,68 \pm 0,06$, respectivamente.

Os parâmetros a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas dos filmes. Foi possível observar que tanto os filmes com quantidades crescentes de engaço de uva (F11, F15 e F12) quanto os filmes com concentrações crescentes de extrato de pimenta rosa (F9, F15, F10) (TABELA 11), apresentaram um aumento em ambos os parâmetros e diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre todas as formulações, com exceção do F10 e F15 para o parâmetro a^* , supondo que a cor vermelha do filme não é influenciada a partir de uma determinada concentração de extrato presente no filme.

O aumento dos parâmetros a^* e b^* pode estar combinado a presença de compostos fenólicos na lignina das fibras do engaço de uva e no extrato de pimenta rosa, intensificando a coloração amarelada e avermelhada nos filmes (CARVALHO et al., 2019; PICH, 2019). Veiga-Santos, Ditchfield e Tadini (2011) e Ju e Song (2019) também reportaram que a adição de extratos de plantas em filmes de amido de mandioca pode alterar a cor e afetar diretamente os valores de a^* e b^* , de acordo com a cor do extrato.

Segundo Vicentini (2003), a luminosidade (L^*) representa a terceira dimensão da cor, sendo a propriedade que distingue uma cor clara de uma escura. Os filmes CO e B2 apresentaram diferença significativa entre si, $90,34 \pm 0,03$ e $67,10 \pm 0,05$, ($p \leq 0,05$), indicando que a adição de engaço de uva leva a um escurecimento na matriz do filme, possivelmente devido a partículas imiscíveis presentes (COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT, 2019). À medida em que, o teor de engaço de uva aumentou, o parâmetro L^* diminuiu (F11, F15 e F12), sendo observado filmes mais escuros, variando de $62,9 \pm 0,06$ a $79,28 \pm 0,04$, com diferenças significativas entre as formulações, $p \leq 0,05$, (TABELA 11). Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro e Chiralt (2019) também observaram uma redução da luminosidade ao aumentar o teor de fibras de celulose em filmes biodegradáveis à base de amido.

Os filmes CO e B1 ($90,34 \pm 0,03$ e $90,05 \pm 0,08$, respectivamente), apresentaram os maiores valores de luminosidade e diferença significativa entre ambos ($p \leq 0,05$), sugerindo também que a adição do extrato de pimenta rosa interfere diretamente na luminosidade dos filmes. Na Tabela 11, foi possível observar que a medida em que a concentração de extrato de pimenta rosa adicionado ao filme

aumenta, sua luminosidade diminui, levando a diferenças significativas entre as formulações ($p \leq 0,05$). Esse fenômeno pode ser explicado devido as ligações dos aditivos na matriz filmogênica com a composição estrutural dos filmes, sendo diretamente afetado pelo tipo e pela concentração do extrato adicionado (MEHDIZADEH et al., 2020). Menzel et al. (2019) também obtiveram uma redução dos valores de L^* ao aumentar a concentração de antioxidantes naturais da palha de arroz em filmes à base de amido.

A diferença de cor (ΔE) apresentou um acréscimo significativo ($p \leq 0,05$) em ambos os casos de aumento de concentrações (engajo de uva e extrato de pimenta rosa) (TABELA 11). O filme com maior teor de engajo de uva, F12, obteve um aumento de 88% em relação ao filme branco B1 (sem adição de engajo). Isso indica que a presença de engajo de uva aumentou significativamente a diferença de cor dos filmes. Carvalho et al. (2019) também obteve aumento da diferença de cor ao aumentar o resíduo fibroso em filmes biodegradáveis à base de amido com adição de bagaço de mandioca.

A opacidade dos filmes está relacionada com a quantidade de luz absorvida devido à dispersão dos compostos presentes na matriz polimérica (CARDOSO, 2017). O filme CO apresentou a menor opacidade ($0,25 \pm 0,006$ AU x nm/ μ m), sendo de todas as formulações o filme mais transparente, diferindo significativamente ($p \leq 0,05$) dos filmes com o aumento crescente de teor de engajo de uva (F11, F15 e F12). Ao comparar o controle CO com filme de maior quantidade de engajo, F12 ($3,45 \pm 0,009$ AU x nm/ μ m), obteve-se um aumento de 71%.

Carvalho et al. (2019) também apresentou um aumento na opacidade ao aumentar o teor de fibra nos filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca. A presença de compostos imiscíveis na matriz, no caso as fibras presentes no engajo de uva, leva a uma heterogeneidade no índice de refração nas amostras, causando uma maior dispersão da luz e uma maior opacidade nas amostras (COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT, 2019). A baixa transparência e luminosidade de filmes podem ser viáveis para produtos onde a reação de deterioração pode ser catalisada a partir da presença de luz (SANKANAKA, 2007).

Diferentemente dos filmes com aumento de teor de engajo de uva, os filmes que apresentaram aumento na concentração de extrato de pimenta rosa obtiveram uma diminuição na opacidade com diferença significativa entre as formulações ($p \leq 0,05$).

4.4.5 Propriedades mecânicas

A determinação das propriedades mecânicas é de extrema importância pois, a partir de seus valores é possível avaliar a capacidade da embalagem em proteger contra fatores externos, além de reduzir as taxas de deterioração do produto embalado (TRAVALINI et al., 2019).

Os valores de resistência à tração (RT(Mpa)) e alongação (ELO (%)) dos filmes encontram-se na Tabela 12. A incorporação do engaço de uva aumentou a resistência do filme B2 (apenas com engaço) em 80,29% em relação ao filme controle (sem adição de aditivos), enquanto o filme B1 (apenas com extrato) apresentou uma redução de 40,55%. Os filmes B2 (11,01 MPa, 43,80%), F9 (8,34 MPa, 48,88%) e F12 (8,11 MPa, 43,50%) podem ser comparados com a RT e ELO do polietileno de baixa densidade (PEBD), que apresenta uma resistência à tração variando de 8,6 a 17,3 Mpa e alongamento variando entre 68,7 a 500% (WIHODO; MORARU, 2013; DALLE MULLE SANTOS et al., 2016).

TABELA 12 – RESULTADOS DE TRAÇÃO E ELONGAÇÃO DOS FILMES À BASE DE AMIDO EXTRATO DE PIMENTA ROSA (EPR) E ENGAÇO DE UVA (EU), EM DIFERENTES PROPORÇÕES.

Filme	EU (g)	EPR (%)	Resistência à tração (MPa)	Elongação (%)
CO	-	-	2,17 ± 0,21 ^{de}	106,12 ± 0,49 ^d
B1	-	3	1,29 ± 0,07 ^{fe}	195,15 ± 2,05 ^a
F11	0,58	3	2,31 ± 0,10 ^d	112,20 ± 0,56 ^c
F15	1	3	5,35 ± 0,38 ^c	60,07 ± 2,66 ^e
F12	1,42	3	8,11 ± 0,53^b	40,50 ± 2,82^g
B2	1	-	11,01 ± 0,55^a	43,80 ± 3,8^g
F9	1	0,48	8,34 ± 0,045^b	48,88 ± 0,32^f
F10	1	5,52	2,95 ± 0,19 ^d	133,05 ± 0,93 ^b
PEBD (*)	-	-	8,6 a 17,3	68,7 a 500

FONTE: A autora (2020); Wihodo; Moraru (2013); Dalle Mulle Santos et al. (2016).

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

LEGENDA: (*) Polietileno de Baixa Densidade

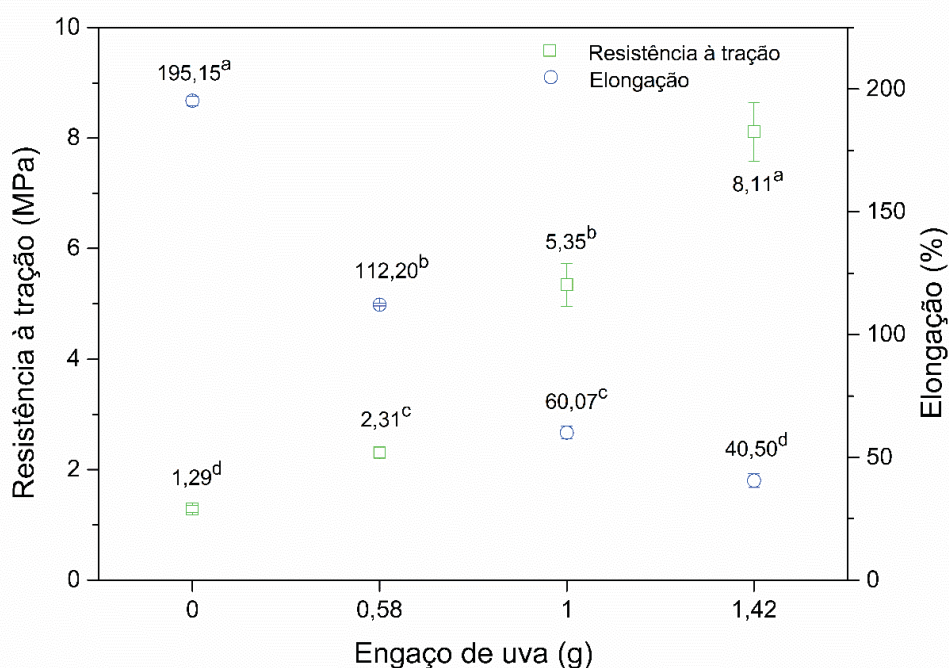
4.4.5.1 Análise da influência do engaço de uva na resistência à tração (RT) e alongação (ELO)

A influência do aumento do teor de engaço de uva nas propriedades de resistência à tração e alongação dos filmes com 3% (v/v) de extrato de pimenta rosa comparados ao filme branco B1 (sem adição de fibra) podem ser observados na Figura 16. Os resultados obtidos nos ensaios mostraram que a incorporação do engaço de uva aumentou a resistência à tração dos filmes, variando de

1,29 ± 0,07 MPa para o filme branco sem adição de material fibroso (B1), até 8,11 ± 0,53 MPa para o filme com maior conteúdo fibroso (F12), apresentando diferença significativa entre a maioria das formulações ($p \leq 0,05$).

Observou-se que o valor de resistência à tração obtida, destacada em negrito na Tabela 12 para os filmes das formulações F12, B2 e F9, apresentam-se dentro da faixa do polietileno comercial (WIHODO; MORARU, 2013; DALLE MULLE SANTOS et al., 2016). Destas formulações destaca-se a formulação do filme F12, por apresentar boa resistência à tração com incorporação de quantidade importante do extrato de pimenta rosa. Entretanto, um efeito oposto foi observado em relação à elongação, com o aumento do teor de engajo de uva a capacidade de elongação dos filmes decaiu de 195,15 ± 2,05% (B1) para 40,50 ± 2,82% (F12). Observou-se um valor limítrofe para a formulação do filme F15, que apresentou valores de elongação e resistência à tração baixos, porém bastante próximos da faixa de valores apresentados pelo polietileno de baixa densidade (PEBD).

FIGURA 16 – PROPRIEDADES MECÂNICAS (RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ELONGAÇÃO) DOS FILMES COM AUMENTO DE TEOR DE ENGAÇO DE UVA.



FONTE: A Autora (2020).

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

Foi possível observar que a mínima adição de conteúdo fibroso no filme F11 (0,58 g de engajo de uva) resultou no aumento da tração e diferença significativa em relação ao branco B1 ($p \leq 0,05$). O aumento da resistência à tração com o aumento

teor de engaçõ de uva pode estar relacionado diretamente à ligaçõ entre os componentes da matriz de amido de mandioca e as fibras presentes no engaçõ, mostrando ser forte o suficiente para permitir a transferênça de estresse da fibra para a matriz amilácea. Uma boa dispersãõ destas fibras por toda a matriz sem ocorrênça de aglomerações, garantem um aumento na transferênça de tensãõ, indicando boa ligaçõ intermolecular entre a matriz e o aditivo utilizado, sendo assim, a tendênça da força é ser diretamente proporcional ao aumento de conteúdo fibroso (GILFILLAN et al., 2012).

A lignina presente no engaçõ de uva é considerada um polímero termoplástico altamente reativo e supõe-se que esteja essencialmente localizada na superfície das fibras, realizando ligações covalentes com as moléculas de celulose presentes na formulaçõ. A lignina também possui grupos de hidroxila que podem vir a interagir com o glicerol e o amido do filme, atuando como um compatibilizante interfacial entre fibras e amido, resultando em filmes com maior resistênça à traçõ (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009).

A reduçõ da alongaçõ do filme B1 (sem adiçõ de engaçõ de uva) para o filme F12 (1,42 g de engaçõ de uva) foi de 79,17%, podendo ser explicada devido a mobilidade reduzida das cadeias da matriz polimérica e o estresse transferido da matriz, devido à boa interaçõ entre os componentes, diminuindo o alongamento enquanto aumenta os valores de traçõ, como já mencionado anteriormente (Ma et al., 2017).

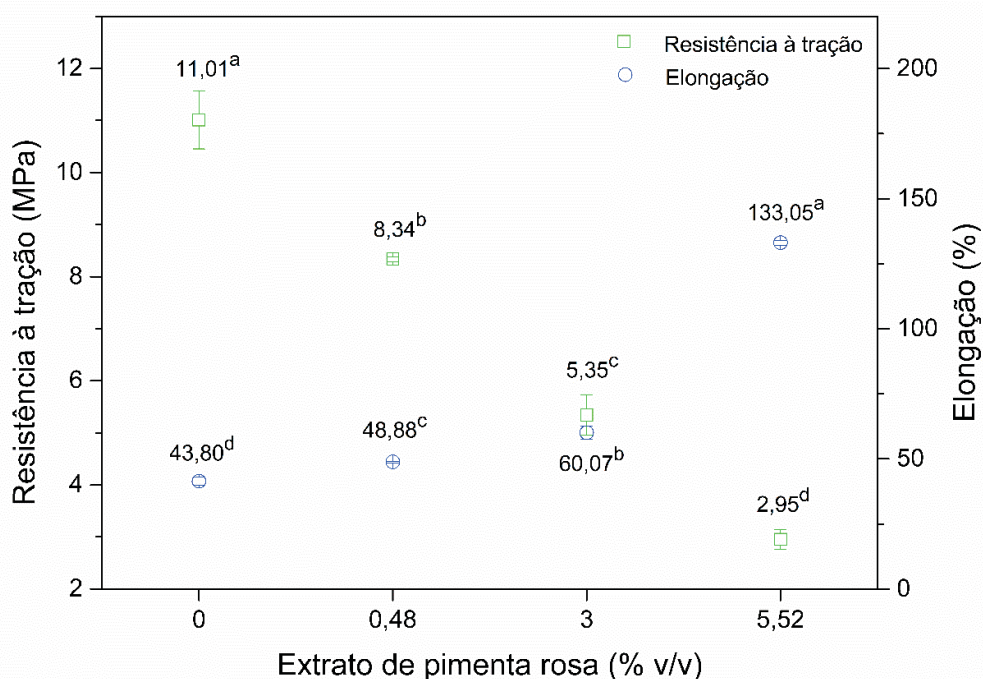
Outros trabalhos no desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir matrizes amiláceas com a adiçõ de fibras naturais apresentaram este comportamento em relaçõ ao aumento da resistênça à traçõ e reduçõ da alongaçõ. Ilyas et al. (2019) desenvolveram filmes biodegradáveis a partir de amido e fibras de palmeira-do-açúcar e apresentaram resultados similares em relaçõ ao aumento da resistênça à traçõ e alongaçõ ao aumentar o teor de fibras nos filmes.

Marques et al (2019) apresentaram um aumento na resistênça à traçõ de até 207,9% em relaçõ ao filme controle e reduzindo em até 53,7% a alongaçõ ao adicionar nanofibras de celulose de rami em filmes à base de amido de mandioca.

4.4.5.2 Análise da influência do extrato de pimenta rosa na resistência a tração (RT) e alongação (ELO)

A influência do aumento da concentração de extrato de pimenta rosa nas propriedades resistência à tração e alongação dos filmes com 1 g de engaço de uva comparados ao filme branco B2 (sem adição de extrato) podem ser observados na Figura 17. Os resultados de resistência à tração e alongação mostraram o efeito contrário na incorporação crescente de extrato de pimenta rosa nos filmes quando comparado com a adição crescente de engaço de uva. Na Figura 17 é possível observar que ao aumentar a concentração de extrato, a resistência à tração decai de $11,01 \pm 0,55$ MPa em relação ao filme B2, para $2,95 \pm 0,19$ MPa em relação ao filme F10 (maior concentração de extrato de pimenta rosa), enquanto a alongação aumenta de $43,8 \pm 3,8\%$ para $133,05 \pm 0,93\%$, respectivamente.

FIGURA 17 – PROPRIEDADES MECÂNICAS (RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ELONGAÇÃO) DOS FILMES COM AUMENTO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA.



FONTE: A Autora (2020).

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

O aumento da alongação em relação ao filme F10 comparado ao filme B2 foi de 67,08%, enquanto a tração reduziu 73,21%, respectivamente. Esse comportamento possivelmente pode estar atribuído ao extrato de pimenta rosa, que ao ser adicionado à matriz polimérica, adquiriu um comportamento plastificante

levando a um aumento da mobilidade da matriz polimérica, diminuindo a resistência à tração e aumentando a alongação dos filmes conforme o aumento da concentração de extrato. Estudos apresentaram esse mesmo comportamento ao variar a concentração de agente plastificante nas matrizes (RODRÍGUEZ et al., 2006; SOARES; SOLDI, 2010; NORDIN et al., 2020). Além disso, a dispersão de extrato pode levar a existência de áreas descontínuas na matriz levando à diminuição da resistência à tração (PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017; BODINI et al., 2013).

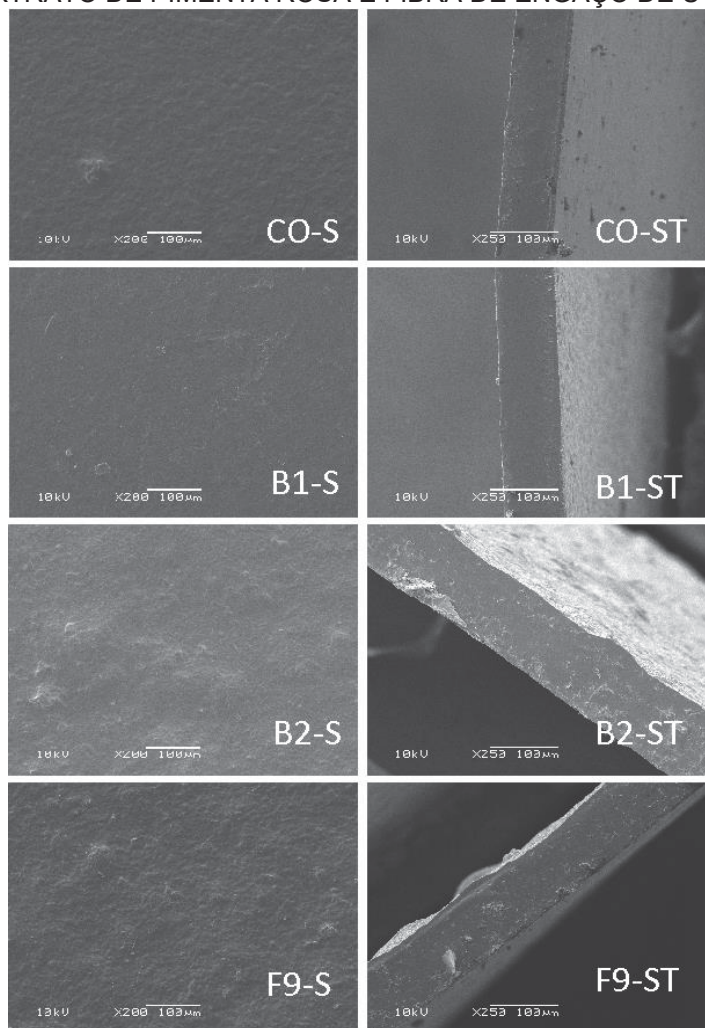
Chang-Bravo, López-Córdoba e Martino (2014) apresentaram um comportamento similar com a adição de extrato de própolis vermelho cubano e erva mate em filmes de carragenina e amido de milho. Os filmes com a adição de extrato de própolis vermelho cubano e os filmes com extrato de erva-mate apresentaram valores de resistência à tração menores comparados com o filme controle (sem adição de nenhum dos extratos), porém, diferentemente dos resultados encontrados neste trabalho, a alongação também diminuiu com a adição de ambos os extratos, comportamento relacionado as mudanças na cristalinidade do filme. Yan et al. (2012) também apresentaram este mesmo comportamento em relação à tração e alongação conforme o aumento da concentração de extrato de alecrim em filmes compostos de amido-alginato de sódio. Bodini et al. (2013) apresentaram uma redução na resistência à tração e aumento na alongação dos filmes à base de gelatina com a adição de extrato etanólico de própolis nas concentrações de 5, 40 ou 200 g/100 g de gelatina.

4.4.6 Propriedades estruturais

4.4.6.1 Microestrutura eletrônica de varredura

A microestrutura eletrônica de varredura é largamente utilizada na caracterização de filmes biodegradáveis. O MEV fornece informações relevantes sobre a homogeneidade do filme, estrutura da camada, poros e trincas, suavidade e até mesmo, a espessura da superfície (EMBUSCADO; HUBER, 2009). As micrografias da superfície (S) e da seção transversal (ST) do filme controle, dos filmes brancos e dos filmes reforçados com engaço de uva e enriquecidos com extrato de pimenta rosa podem ser observadas nas Figuras 18 e 19.

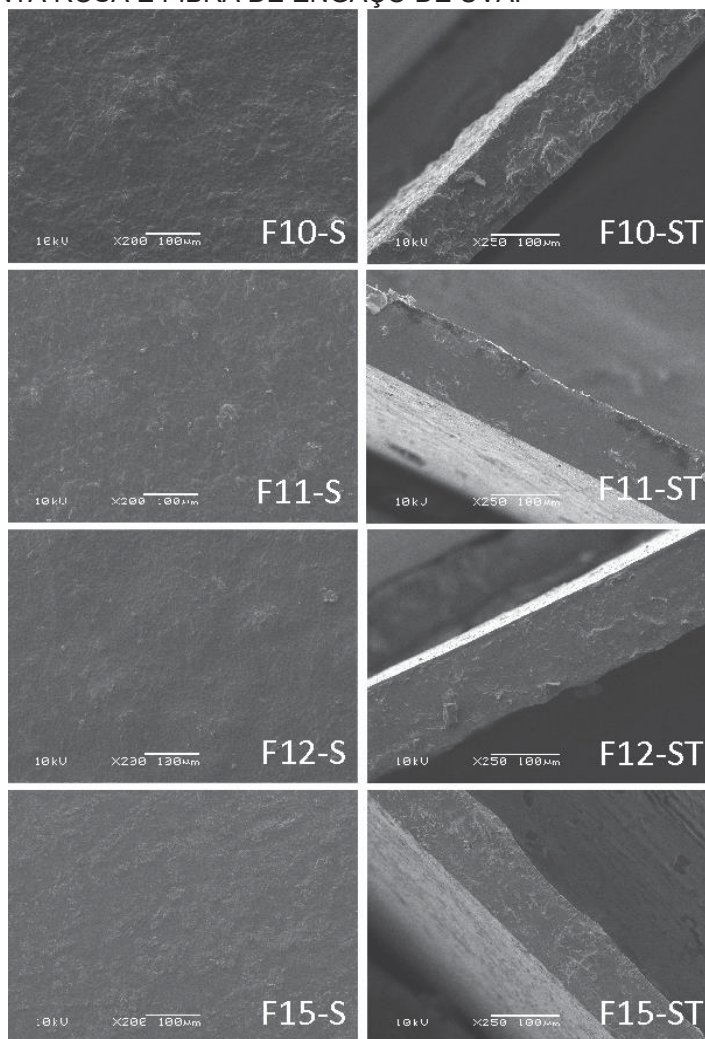
FIGURA 18 – MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES (S; 200X) E DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS (ST; 250X) DO FILME CONTROLE, DOS FILMES BRANCOS E DOS FILMES COM ADIÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA E FIBRA DE ENGAÇO DE UVA.



FONTE: A Autora (2020).

LEGENDA: CO - sem adição de EPR e EU; B1 - 3% EPR e 0 g EU; B2 - 0% EPR e 1 g EU; F9 - 0,48% EPR e 1 g EU.

FIGURA 19 – MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES (S; 200X) E DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS (ST; 250X) DO FILME CONTROLE E DOS FILMES COM ADIÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA E FIBRA DE ENGAÇO DE UVA.



FONTE: A Autora (2020).

LEGENDA: F10 - 5,52% EPR e 1 g EU; F11 - 3% EPR e 0,58 g EU; F12 - 3% EPR e 1,42 g EU; F15 - 3% EPR e 1 g EU.

Observou-se que o filme controle (CO) e o filme branco (B1, sem adição de fibras), apresentaram uma superfície mais contínua, lisa e sem separação de fases. Ao comparar a superfície de todas as formulações (FIGURAS 18 e 19), foi possível concluir que tanto a adição de engaço de uva quanto a adição de extrato de pimenta rosa geraram superfícies mais rugosas e uma estrutura mais heterogênea. Entretanto, nenhum dos filmes apresentou a existência de bolhas ou rachaduras nas diferentes formulações, além da completa gelatinização do amido, mostrando boa interação entre os componentes adicionados. A adição de fibras em filmes de amido pode levar a uma superfície mais rugosa, com regiões mais desorganizadas devido à sua presença dentro da matriz durante a etapa de secagem (SILVA-RODRIGUES et al., 2020).

As seções transversais (ST) das diferentes formulações também apresentaram superfícies rugosas, com exceção do filme B1. Foi possível observar que as fibras presentes no engaço de uva encontram-se bem distribuídas e homogêneas no material amiláceo. Pequenas fissuras foram observadas no filme CO, possivelmente relacionadas pela presença de regiões cristalinas (SILVA-RODRIGUES et al., 2020). Silva-Rodrigues et al. (2020) também encontraram este comportamento para o filme controle de farinha de arroz. Crizel et al. (2016) relataram comportamento semelhante ao presente estudo na incorporação de fibras e extrato de bagaço de mirtilo, sendo que a incorporação das fibras em maior teor levou a superfícies mais rugosas. As micrografias apresentadas pelos autores mostraram superfícies de estrutura homogêneas, sem bolhas e algumas fissuras em pontos isolados.

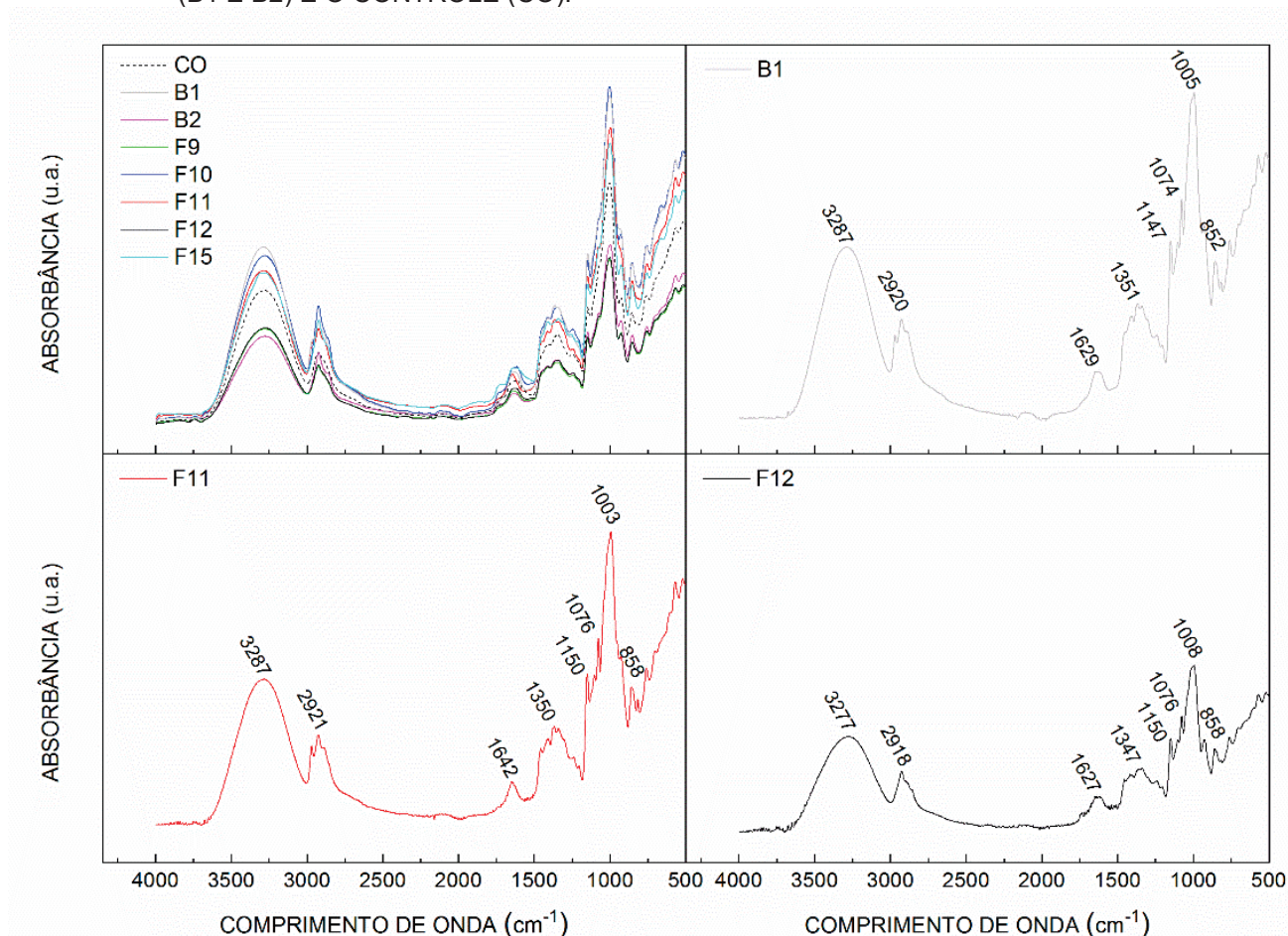
A presença de rugosidade nos filmes de amido com o aumento da concentração de extrato pode estar relacionada a migração dos compostos fenólicos para a superfície do filme durante a etapa de secagem (PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017). Este comportamento também foi observado por outros autores em filmes de matriz amilácea com a adição de diferentes extratos. Ju e Song (2019) observaram que com o aumento da concentração do extrato de camu-camu em filmes de amido, a rugosidade nos filmes também aumentou, ao contrário do comportamento observado com o aumento do teor de amido, que levou a estruturas mais lisas. Medina-Jaramillo et al. (2016) também observaram rugosidade nos filmes de amido de mandioca com a incorporação de extrato de erva-mate e justificaram este comportamento devido a polifenóis presentes no extrato.

Os resultados apresentados nesta seção estão de acordo com o aumento da resistência a tração e a redução da permeação ao vapor de água nos filmes com o aumento do conteúdo fibroso, sugerindo que a adição de engaço de uva diminui as zonas de ruptura, levando a filmes mais resistentes.

4.4.6.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de FTIR, modo ATR (reflexão total atenuada) consiste na identificação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. A radiação infravermelha provoca vibrações das ligações covalentes entre átomos de compostos orgânicos, permitindo a obtenção do espectro vibracional completo da molécula (SOLOMONS; FRYHLE, 2000; CANEVAROLO JR., 2017). A técnica foi realizada para avaliar as possíveis interações dos diferentes teores de engaçó de uva e extrato de pimenta rosa quando incorporados aos filmes. Os espectros dos filmes obtidos pela técnica são observados na Figuras 20 e 21.

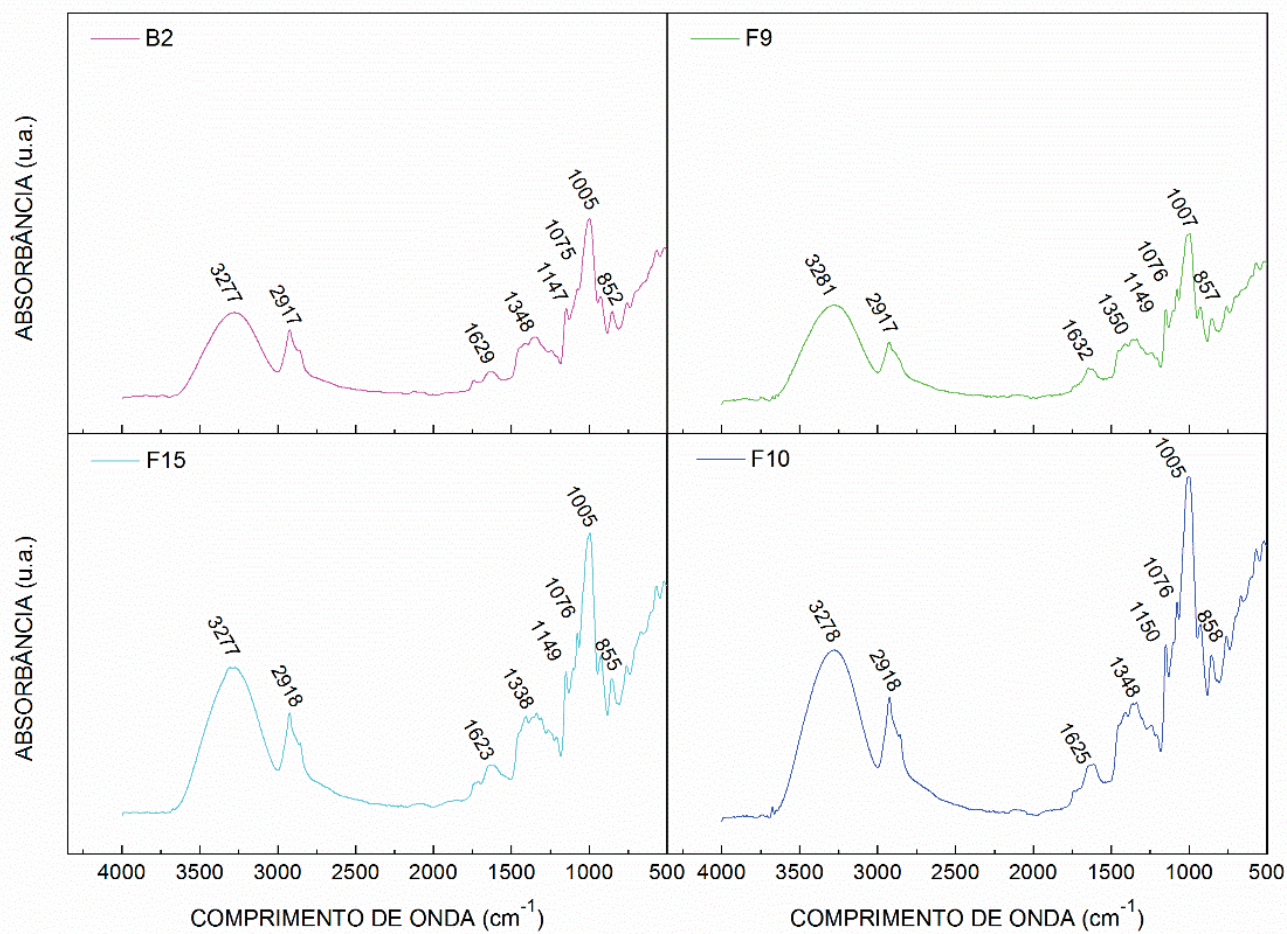
FIGURA 20 – ESPECTROS FTIR DOS FILMES REFORÇADOS COM FIBRA DE ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDOS COM EXTRATO DE PIMENTA ROSA, PARA OS FILMES BRANCOS (B1 E B2) E O CONTROLE (CO).



FONTE: A Autora (2020).

LEGENDA: CO - sem adição de EPR e EU; B1 - 3% EPR e 0 g EU; B2 - 0% EPR e 1 g EU; F9 - 0,48% EPR e 1 g EU; F10 - 5,52% EPR e 1 g EU; F11 - 3% EPR e 0,58 g EU; F12 - 3% EPR e 1,42 g EU; F15 - 3% EPR e 1 g EU.

FIGURA 21 – ESPECTROS FTIR DOS FILMES REFORÇADOS COM ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDOS COM EXTRATO DE PIMENTA ROSA, EM DIFERENTES PROPORÇÕES.



FONTE: A Autora (2020).

LEGENDA: B2 - 0% EPR e 1 g EU; F9 - 0,48% EPR e 1 g EU; F15 - 3% EPR e 1 g EU; F10 - 5,52% EPR e 1 g EU.

Mediante os espectros obtidos (FIGURAS 20 e 21) foi possível observar que tanto o filme controle (CO), quanto os filmes brancos (B1 e B2) e os filmes reforçados com engaço de uva e enriquecidos com extrato de pimenta rosa apresentaram espectros semelhantes, com aumento ou redução na intensidade dos picos com a adição dos aditivos nos filmes.

Os espectros de FTIR dos filmes apresentaram características comuns de bandas de absorção de filmes à base de amido. As bandas de absorção visualizadas entre 3000 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , denotam o alongamento do grupo O-H (MEDINA-JARAMILLO et al., 2016; SUEIRO et al., 2016; SILVEIRA et al., 2020). Segundo Solomons; Fryhle (2000), essa região possui uma ampla base arredondada, indicando a maior contribuição da molécula de água, teoricamente localizada a 3500 cm^{-1} . Desta forma, os picos com diferentes intensidades encontradas entre 3277 até 3287 cm^{-1}

foram atribuídas ao estiramento do grupo O-H devido à ligação de hidrogênio inter e intramolecular presentes em compostos poliméricos como alcoois, fenóis, amidos, celulose e lignina (SANTOS, 2019).

Os filmes com teor crescente de engaço de uva e o branco sem engaço (B1, F11, F15 e F12), Figuras 20 e 21, apresentaram uma redução na intensidade dos picos relacionados aos grupos OH (3000 a 3500 cm^{-1}). Este comportamento pode estar relacionado ao rompimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de amido para que novas ligações entre as moléculas e as fibras fossem formadas, tornando a matriz mais hidrofóbica, já que as fibras presentes no engaço possuem menor afinidade por água que o amido. Essa hipótese corrobora com os resultados de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade deste trabalho (CAO et al., 2008).

Outros picos apareceram em todas as formulações, entre elas a faixa de comprimento de onda de 2917 até 2921 cm^{-1} , correspondente ao estiramento de C-H, característicos dos materiais da matriz polimérica (MEDINA-JARAMILLO et al., 2016). Os grupos alifáticos podem estar presentes em diferentes tipos de fibras encontradas na natureza, como casca de frutas, possivelmente devido a vibração da celulose. Essas ligações estão presentes em grupos funcionais como alcanos, cetonas e álcoois que são característicos de materiais lignocelulósicos (OLIVEIRA, 2015a). Observou-se que com o aumento de extrato de pimenta rosa nas formulações (FIGURA 21), a intensidade deste pico no filme F10 aumentou consideravelmente em relação a filme B2 (sem extrato de pimenta rosa), este fato pode ser atribuído ao surgimento de grupos metil presentes no extrato (MEDINA-JARAMILLO et al., 2016).

Os picos entre 1623 até 1642 cm^{-1} correspondem a uma banda típica que reside em espectros de amidos e seus derivados e está relacionada à água fortemente ligada (WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2015; MORENO et al., 2017), enquanto as bandas de absorção entre 1338 até 1352 cm^{-1} possivelmente ocorrem devido ao estiramento dos grupos C-N (SHI; TAO; CUI, 2018). Já os picos situados entre 1147 até 1150 cm^{-1} estão relacionados ao alongamento de C-O e C-C (WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2015), enquanto os picos entre 1074 até 1076 cm^{-1} , podem ser atribuídos ao alongamento da ligação C-O do amido (MORENO et al., 2017).

Os picos situados entre 400 e 1200 cm^{-1} originam-se em sua grande maioria devido às vibrações de carboidratos, sendo assim, os picos mais intensos localizados entre 1003 e 1008 cm^{-1} caracterizam o estiramento de C-O destes carboidratos presentes no amido de mandioca e nos aditivos adicionados (extrato de pimenta rosa e engaço de uva) (PELISSARI et al., 2012).

A incorporação do extrato de pimenta rosa não alterou significativamente as posições das bandas de absorção dos filmes em relação ao branco e ao controle (B2 e CO) (FIGURAS 20 e 21), porém, observou-se que a intensidade aumentou de forma notável nos picos entre 3277 a 3281 cm^{-1} , 2917 a 2918 cm^{-1} e 1005 a 1007 cm^{-1} , o que possivelmente pode estar relacionado à formação de ligações intermoleculares de hidrogênio entre o amido e o extrato, diminuindo as ligações entre os polímeros (amilopectina e amilose), comportando-se como um plastificante e alterando propriedades mecânicas, físicas e químicas do meio (GUILBERT; CUQ; GONTARD, 1997; QIN et al., 2019). Este resultado corrobora com os obtidos neste trabalho em relação as propriedades mecânicas e térmicas.

4.4.7 Propriedades térmicas

A análise termogravimétrica (TGA) consiste em uma técnica de análise térmica em que a perda ou ganho da massa de uma amostra é determinada ao longo do tempo perante um intervalo de temperatura controlada. A massa e o tempo são registrados com precisão para garantir uma medição quantitativa (CIENFUEGOS; VAITSMAM, 2000; EMBUSCADO; HUBER, 2009). Esta técnica permite avaliar a estabilidade térmica e o comportamento dos filmes biodegradáveis mediante aquecimento. Também é possível analisar a faixa de temperatura em que ocorre reações de decomposição, dessolvatação (especialmente desidratação), reações de gás-sólido (oxidação ou redução), entre outras (COATS; REDFERN, 1963).

A TGA foi realizada para analisar a estabilidade térmica dos filmes à base de amido de mandioca com diferentes proporções de extrato de pimenta rosa e engaço de uva. Na Tabela 13 encontram-se os valores de perda de massa e temperatura de pico (temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima) em cada um dos eventos. As curvas podem ser observadas na Figura 22 e para a determinação das temperaturas de decomposição térmica de todos os filmes, foi realizada a primeira derivada das curvas (DTG), Figura 23.

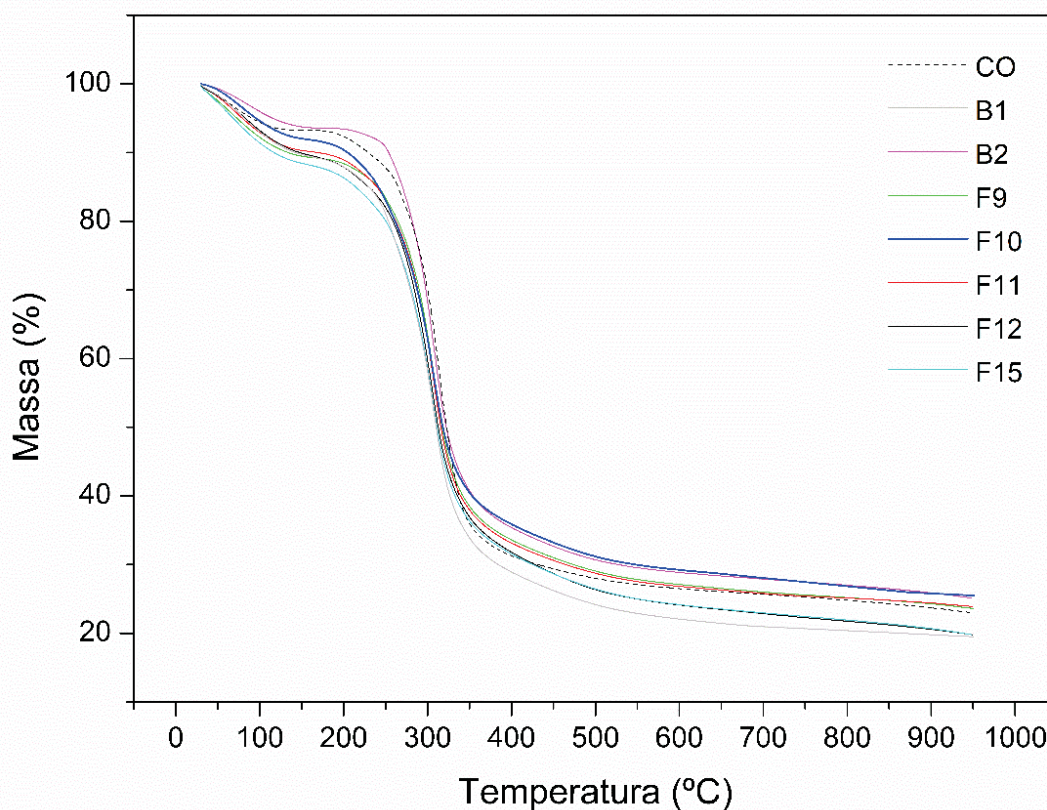
TABELA 13 – EVENTOS TÉRMICOS REFERENTES À ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS FILMES DESENVOLVIDOS.

Filme	EU (%)	EPR (%) v/v	Evento 1		Evento 2		Evento 3		RS (%)
			T _{P1} (°C)	m (%)	T _{P2} (°C)	m (%)	T _{P3} (°C)	m (%)	
CO	-	-	65,24	6,75	214,94	7,11	314,22	54,04	8,68
B1	-	3	80,84	9,94	212,77	7,08	304,76	50,48	12,44
F11	0,58	3	80,84	9,76	212,84	10,15	304,76	47,46	8,05
F15	1	3	80,84	11,19	212,84	11,18	304,76	47,28	14,37
F12	1,42	3	80,84	10,40	212,84	9,43	304,76	45,09	14,65
B2	1	-	82,33	6,22	213,87	12,93	307,51	43,40	12,05
F9	1	0,48	80,84	10,40	212,84	11,20	304,76	42,56	11,15
F10	1	5,52	80,84	8,06	212,84	9,26	304,76	44,72	12,02

FONTE: A Autora (2020).

NOTA: T_p: Temperatura de pico de degradação do evento térmico; m: Perda de massa em cada evento térmico; R_s: Resíduo final dos filmes a 950°C.

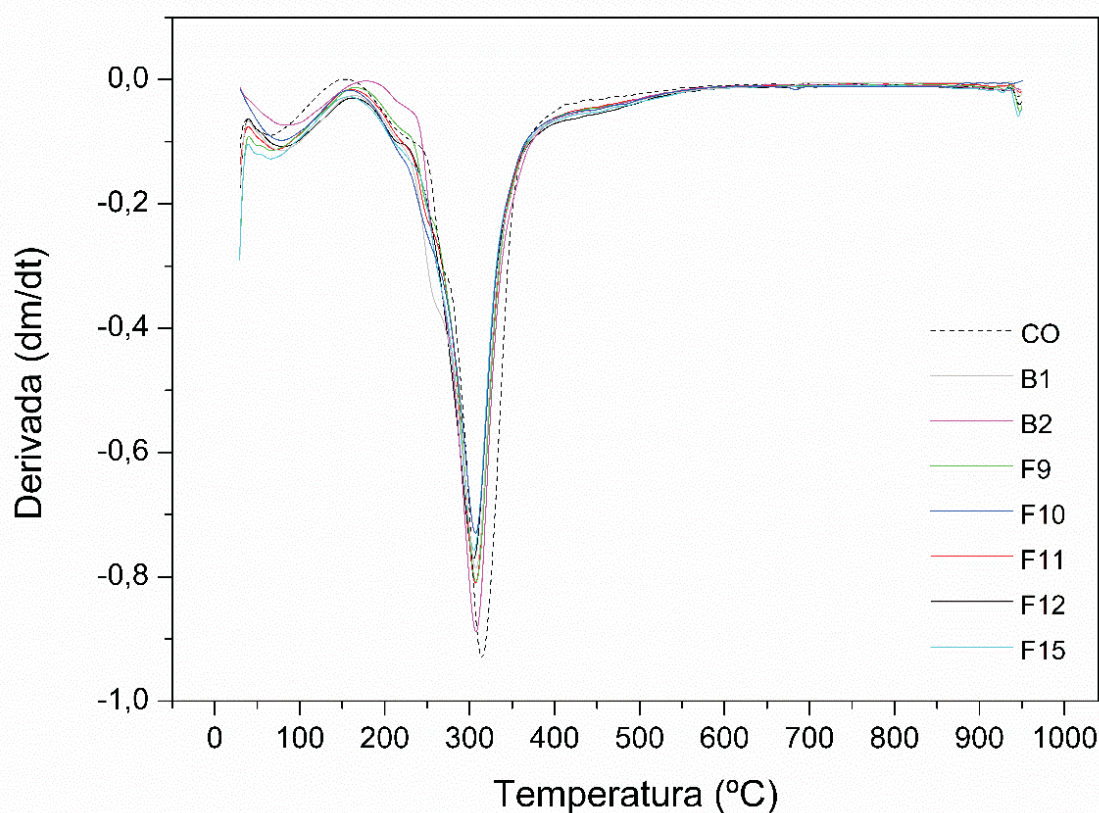
FIGURA 22 – CURVA DE TGA DOS FILMES REFORÇADOS COM ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDOS COM EXTRATO DE PIMENTA ROSA, EM DIFERENTES PROPORÇÕES.



FONTE: A Autora (2020).

LEGENDA: CO - sem adição de EPR e EU; B1 - 3% EPR e 0 g EU; B2 - 0% EPR e 1 g EU; F9 - 0,48% EPR e 1 g EU; F10 - 5,52% EPR e 1 g EU; F11 - 3% EPR e 0,58 g EU; F12 - 3% EPR e 1,42 g EU; F15 - 3% EPR e 1 g EU.

FIGURA 23 – PRIMEIRA DERIVADA DA CURVA DE TGA DOS FILMES REFORÇADOS COM ENGAÇO DE UVA E ENRIQUECIDOS COM EXTRATO DE PIMENTA ROSA, EM DIFERENTES PROPORÇÕES.



FONTE: A Autora (2020).

LEGENDA: CO - sem adição de EPR e EU; B1 - 3% EPR e 0 g EU; B2 - 0% EPR e 1 g EU; F9 - 0,48% EPR e 1 g EU; F10 - 5,52% EPR e 1 g EU; F11 - 3% EPR e 0,58 g EU; F12 - 3% EPR e 1,42 g EU; F15 - 3% EPR e 1 g EU.

Como pode ser observado pelas Figuras 22 e 23, a decomposição térmica dos filmes biodegradáveis ocorreu em três estágios principais, concordando com trabalhos relatados na literatura para filmes à base de amido-glicerol (MEDINA-JARAMILLO et al., 2016; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017; CAETANO et al., 2018; MARQUES et al., 2019). Os filmes analisados apresentam comportamentos de degradação térmica semelhantes com pequenas variações que podem estar relacionadas a presença de engaço de uva e extrato de pimenta rosa.

O primeiro estágio de decomposição corresponde à evaporação de água, ou seja, a perda de água livre e de voláteis nos filmes (MEDINA-JARAMILLO et al., 2016; TRAVALINI et al., 2019). Este estágio obteve uma perda de massa relativamente baixa, variando entre 6,22 a 11,19%, com temperatura de início e fim do evento variando entre 50 a 150°C.

Já o segundo estágio, pode ser visualizado aproximadamente entre as temperaturas de 150 a 250°C e está associado à uma perda de massa entre 7,08 a 12,93%. Esse estágio pode corresponder à decomposição da fase rica em glicerol, que também contém amido e a degradação de alguns componentes de baixa massa molecular do extrato (CRIZEL et al., 2016; MEDINA-JARAMILLO et al., 2016; CAETANO et al., 2018).

O terceiro estágio se encontra a partir de 250 até 400°C, aproximadamente, com a maior perda de massa detectada dentre os três estágios de todos os filmes desenvolvidos, variando entre 42,56 a 54,04%. Este estágio está relacionado à degradação dos componentes do amido, e possivelmente, a celulose presente nas fibras do engaço. Entre os filmes em que houve variação do teor de engaço de uva, foi possível destacar que o filme com maior conteúdo fibroso (F12), mostrou menor perda de massa do que o filme com menor teor de fibras (F11). Isso sugere que houve uma boa interação química entre a matriz de amido e a fibra de engaço de uva, devido a compatibilidade química (LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014).

Resultados semelhantes foram obtidos por Marques et al. (2019), no qual identificaram que a presença de nanofibras de rami provocou uma redução na perda de massa entre 250 a 400°C em relação ao filme controle, sendo este comportamento cominado a boa interação das nanofibras com a matriz. Por outro lado, Avérous e Halley (2009) atribuíram as diferenças na perda de massa devido a variações na umidade de equilíbrio e na cristalinidade do reforço. A adição de celulose cristalina ou fibra lignocelulósica à matriz de amido reduz o caráter polar e o teor de umidade devido a muitas interações interpostas das fibras, que ocupam o lugar original da água na matriz. Portanto, a perda de massa diminui com o aumento do teor de fibras.

É importante ressaltar que a redução da temperatura de pico deste terceiro evento dos filmes com incorporação de extrato de pimenta rosa (304,76°C) em relação ao filme branco sem extrato (B2), 307,51°C e ao filme controle sem extrato e sem engaço (CO), 314,22°C, pode estar relacionado ao comportamento do extrato como um plastificante, já que este mesmo comportamento foi encontrado em trabalhos em que há variação da concentração de agente plastificante (GARCÍA et al., 2009; SANYANG et al., 2015; EDHIREJ et al., 2016; MEDINA-JARAMILLO et al., 2016).

Medina-Jaramillo et al. (2016) relataram resultados semelhantes a este trabalho ao adicionar extrato de erva-mate em filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, observando uma redução da temperatura de início do segundo evento

de 260°C para 240°C nos filmes com extrato em relação ao filme controle. Este resultado está de acordo com as análises de FTIR e propriedades mecânicas do presente trabalho, em relação ao efeito plastificante com a variação da concentração do extrato de pimenta rosa nos filmes.

Os filmes sofreram uma perda de massa significativa, resultando em uma massa residual entre 8,05 a 14,65%. Normalmente, os componentes com anéis aromáticos tendem a produzir alguns resíduos de carvão, que são estáveis até 600° C sob atmosfera de nitrogênio. Sabe-se que, tanto o engaço de uva quanto o extrato de pimenta rosa possuem compostos fenólicos e antioxidantes, assim, quanto maior a quantidade de anéis aromáticos, maiores os resíduos de carvão (PATEL et al., 2010).

De forma geral, a partir dos resultados obtidos, observou-se que os eventos térmicos se apresentaram uniformes, e que a interação entre os aditivos, tanto em relação ao engaço de uva quanto ao extrato de pimenta rosa, alterou positivamente a estabilidade térmica dos filmes desenvolvidos à base de amido.

4.4.8 Compostos fenólicos totais e radicais antioxidantes ABTS e DPPH

A avaliação da capacidade antioxidante e a determinação de compostos fenólicos totais representam uma análise significativa, tanto na indústria farmacêutica e cosmética, quanto na indústria alimentícia. Além de predizer o potencial antioxidante do produto, a determinação é importante para avaliar a proteção contra a oxidação e deterioração, reações que podem levar a uma perda significativa na qualidade do produto e na perda de seu valor nutricional (HUANG; OU; PRIOR, 2005; SUCUPIRA et al., 2012).

São inúmeras as metodologias utilizadas para a determinação da capacidade antioxidante, baseadas em diferentes fundamentos. Sendo assim, recomenda-se a utilização de duas ou mais técnicas, levando em consideração os pontos fortes, fracos e sua aplicabilidade, já que apenas um ensaio utilizado de forma isolada para a avaliação não irá determinar a capacidade antioxidante total da amostra (SUCUPIRA et al., 2012).

4.4.8.1 Análise dos compostos fenólicos totais

Os compostos fenólicos são constituídos por anéis aromáticos com um ou mais grupos hidroxil substituintes no anel, incluindo seus derivados funcionais. Basicamente consistem em uma mistura complexa de produtos que são originados do metabolismo secundário das plantas, diferindo em estrutura química e reatividade (SHAHIDI; NACZAK, 1995). O método para a determinação dos compostos fenólicos foi desenvolvido por Singleton e Rossi em 1965 e padronizado para a quantificação de fenólicos totais em 1999. O método utiliza-se do ensaio com Folin-Ciocalteu e trata-se de um dos mais antigos métodos de identificação de fenóis em uma amostra (SINGLETON; ORTHOFER.; LAMUELARAVENTOS, 1999; SUCUPIRA et al., 2012).

A quantificação de compostos fenólicos é importante devido estar correlacionada com a capacidade antioxidante atribuída a amostra. Os resultados obtidos na análise de compostos fenólicos nos filmes biodegradáveis à base de amido com adição de extrato de pimenta e engaço de uva estão na Tabela 14.

TABELA 14 – COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DO FILME CONTROLE E DOS FILMES COM ADIÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA (EPR) E FIBRA DE ENGAÇO DE UVA (EU).

Filme	EU (%)	EPR (% v/v)	Compostos Fenólicos totais (mg GAE/g)
CO	-	-	0,57 ± 0,04 ^e
B1	-	3	12,50 ± 0,12 ^d
F11	0,58	3	21,54 ± 0,54 ^c
F15	1	3	26,91 ± 0,49 ^b
F12	1,42	3	27,27 ± 0,08 ^b
B2	1	-	8,30 ± 0,03 ^d
F9	1	0,48	8,87 ± 0,11 ^d
F10	1	5,52	38,01 ± 3,00 ^a

FONTE: A autora (2020).

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

O filme de maior concentração de extrato de pimenta rosa (F10) apresentou maior concentração de compostos fenólicos totais, 38,01 ± 3,00 mg GAE/g, seguido do filme de maior teor de engaço (F12) com 27,27 ± 0,08 mg GAE/g. Semelhante ao ocorrido na avaliação de compostos antioxidantes a partir do sequestro de radicais DPPH• e ABTS•+, o resultado da concentração em mg GAE/g na análise de compostos fenólicos apresentou um comportamento crescente, tanto com a adição de extrato quanto de engaço, sendo visível ao comparar o filme controle (CO) com os

filmes brancos B1 (apenas com extrato de pimenta rosa) e B2 (apenas com engaço de uva).

Tanto a utilização de extrato de pimenta rosa quanto o engaço de uva são pouco explorados na aplicação em filmes biodegradáveis. Até o presente momento, nenhum trabalho apresentou a concentração de compostos fenólicos dos filmes, sendo normalmente limitado a composição e aplicação apenas do extrato ou das fibras.

Ju e Song et al. (2019) apresentou concentrações de compostos fenólicos variando entre $6,03 \pm 0,18$ a $33,17 \pm 1,95$ mg GAE/g na adição de extrato de camu-camu (0,3 a 2%) em filmes à base de amido de milho. Siripatrawan e Harte (2010) apresentaram uma variação de 6 a 35 mg GAE/g com a adição de extrato de chá verde em filme à base de quitosana, com concentração variando de 2 a 20% (v/v).

A determinação de compostos antioxidantes e fenólicos totais, pode variar por inúmeros fatores, não só em amostras de diferentes gêneros e espécies, mas também em amostras de uma mesma natureza, espécie e cultivar. Outros fatores como condições climáticas, estágio de maturação da amostra, armazenamento do material e do extrato, utilização de diferentes metodologias para a extração e quantificação da amostra, à complexidade dos componentes antioxidantes presentes (polaridade e solubilidade), a utilização de diferentes solventes e entre outros (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006; ROCKENBACH et al., 2008).

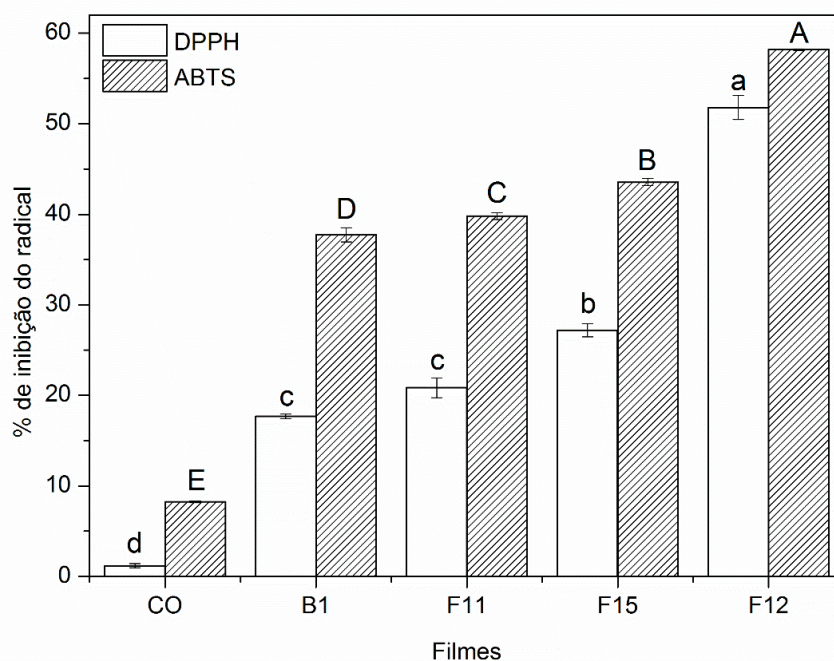
A análise da concentração de compostos fenólicos é de extrema importância para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis ativas, devido à sua função antioxidante que irá interferir no produto embalado, retardando o processo de decomposição e reações de oxidação e protegendo contra a oxidação (SUCUPIRA et al., 2012). Assim, com o aumento da concentração de compostos fenólicos, antioxidantes mais ativos nos vegetais, é possível que o alimento embalado tenha sua degradação mais lenta. Alimentos gordurosos podem vir a ser uma boa aplicação para os filmes de amido enriquecidos, pois os ácidos graxos possuem uma tendência a sofrer processos oxidativos e alterar suas características tanto sensoriais quanto nutricionais (KNAPP et al., 2019).

4.4.8.2 Análise da atividade antioxidante pelo método do sequestro dos radicais DPPH• e ABTS•⁺

A análise da atividade sequestrante do radical DPPH• (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) vem sendo amplamente utilizada. A sua principal vantagem perante outras análises antioxidantes está relacionada a sua sensibilidade para detecção de diferentes concentrações de princípios ativos, até mesmo em baixas concentrações, principalmente quando os antioxidantes a serem analisados são mais solúveis em solventes orgânicos (YOKOZAWA et al., 1998; SUCUPIRA et al., 2012). Já o método ABTS•⁺ apresenta uma excelente estabilidade, sendo um teste consideravelmente rápido, de fácil aplicabilidade, oferecendo diversos máximos de absorção, além de apresentar boa solubilidade, sendo possível analisar compostos de natureza lipofílica e hidrofílica (MAGALHÃES et al., 2008; SUCUPIRA et al., 2012).

Os resultados de atividade de inibição dos radicais livres de DPPH• e ABTS•⁺ podem ser observados nas Figuras 24 e 25.

FIGURA 24 – ATIVIDADE DE INIBIÇÃO DO RADICAL DPPH• E ABTS•⁺ NOS FILMES À BASE DE AMIDO COM TEOR DE ENGAÇO DE UVA CRESCENTE E CONCENTRAÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA CONSTANTE.

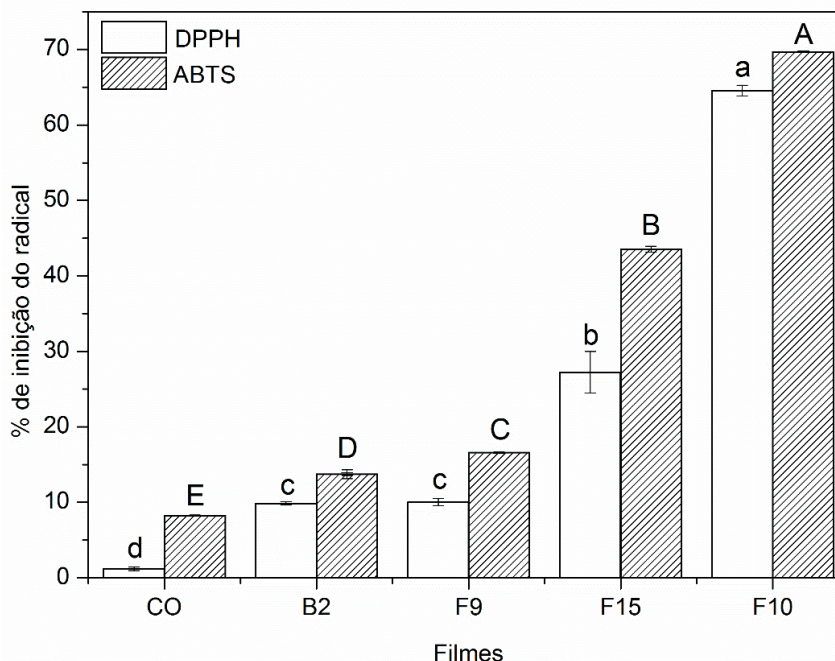


FONTE: A Autora (2020).

NOTA: Médias com diferentes letras são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$): letras maiúsculas (comparação entre todas as formulações para o radical ABTS•⁺); letras minúsculas (comparação entre as concentrações para o radical DPPH•).

LEGENDA: CO - sem adição de EPR e EU; B1 - 3% EPR e 0 g EU; F11 - 3% EPR e 0,58 g EU; F12 - 3% EPR e 1,42 g EU e F15 - 3% EPR e 1 g EU.

FIGURA 25 – ATIVIDADE DE INIBIÇÃO DO RADICAL DPPH• E ABTS•+ NOS FILMES À BASE DE AMIDO COM CONCENTRAÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA CRESCENTE E TEOR DE FIBRA DE ENGAÇO DE UVA CONSTANTE.



FONTE: A Autora (2020).

NOTA: Médias com diferentes letras são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$): letras maiúsculas (comparação entre todas as formulações para o radical ABTS•+); letras minúsculas (comparação entre as concentrações para o radical DPPH•).

LEGENDA: CO - sem adição de EPR e EU; B2 - 0% EPR e 1 g EU; F9 - 0,48% EPR e 1 g EU; F15 - 3% EPR e 1 g EU; F10 - 5,52% EPR e 1 g EU.

Mediante as Figuras 24 e 25, foi possível avaliar o percentual de inibição dos filmes em relação ao sequestro do radical DPPH•, sabe-se que quanto maior inibição do radical, melhor sua capacidade antioxidante. Observou-se que o filme que apresentou maior inibição do radical é o de maior concentração de extrato de pimenta (F10), $64,54 \pm 0,72\%$, seguido do filme com maior teor de engajo de uva (F12), $51,79 \pm 1,32\%$. Sendo assim, é possível afirmar que tanto a adição crescente da concentração extrato quanto de engajo, influencia positivamente na atividade antioxidante dos filmes, levando a um aumento crescente de percentual de inibição. Este aumento pode ser atribuído a presença abundante de grupos hidroxila fenólicos nas estruturas dos aditivos do filme, tanto no extrato quanto no resíduo utilizado, sendo capazes de capturar radicais livres doando átomos de hidrogênio fenólicos (QIN et al., 2019). Os filmes B1/F11, B2/F9 não apresentaram diferenças significativas entre eles ($p \leq 0,05$).

Romani, Hernández e Martins (2018) obtiveram um percentual de inibição de 12,7% para blendas de amido-proteína ao adicionar 6% (v/v) de extrato metanólico de pimenta rosa. A diferença entre os valores obtidos pode ser explicada devido aos diferentes estágios de maturação do fruto, clima e época do ano em que foi colhido, podendo também estar relacionado as diferentes metodologias de extração de compostos fenólicos, como solvente utilizado, equipamento, tempo de extração etc. Além disso, a adição do engaço de uva também contribuiu para que este trabalho apresentasse capacidade antioxidante mais elevada.

Outros filmes à base de amido apresentaram resultados de percentual de inibição do radical DPPH• em uma faixa semelhante ao presente estudo. Ju e Song (2019) desenvolveram filmes à base de amido de milho com adição de extrato de camu-camu e obtiveram filmes com percentual de inibição do radical DPPH• variando entre $42,64 \pm 2,38\%$ para o filme com 0,3% de extrato à $89,19 \pm 0,42\%$ para filme com 2% de extrato. Qin et al. (2019) observaram comportamento similar ao aumentar a concentração de antocianinas de *Lycium ruthenicum* Murr em filmes à base de amido de mandioca, obtendo um percentual de 81% de inibição do radical para o filme de maior conteúdo de extrato.

Nas Figuras 24 e 25, é possível observar que o radical de inibição do ABTS•+ variou entre $13,73 \pm 0,20\%$ para o filme B2 a $69,69 \pm 0,10\%$ para o filme de maior concentração de extrato de pimenta rosa (F10). O filme com maior teor de engaço de uva apresentou $58,18 \pm 0,1\%$ de inibição do radical. Todos os filmes apresentaram pelo método ABTS•+ um maior percentual de inibição do radical comparado ao método DPPH•. Floegel et al. (2011), apresentaram este mesmo comportamento em relação ao sequestro do radical ABTS•+ frente ao radical DPPH•. Este resultado pode ocorrer devido a diversos fatores, como as diferenças entre os radicais utilizados e seus diferentes sítios de ação, tempo de reação, fatores intrínsecos de cada método etc. Uma das desvantagens do método ABTS•+ é que, termodinamicamente, qualquer componente que apresente potencial redox menor que o radical ABTS•+, pode vir a reagir obtendo resultados mais imprecisos (MAGALHÃES et al., 2008).

Kang e Song (2019) também apresentaram maiores percentuais de inibição do radical ABTS•+ em relação ao radical DPPH• em filmes biodegradáveis à base de amido incorporados com diferentes concentrações (0,25, 0,5 e 0,75% do volume total da solução formadora de filme) de óleo essencial de cravo, variando entre 30 a 95%. Já Riaz et al. (2020) apresentaram percentual de sequestro de radical ABTS•+

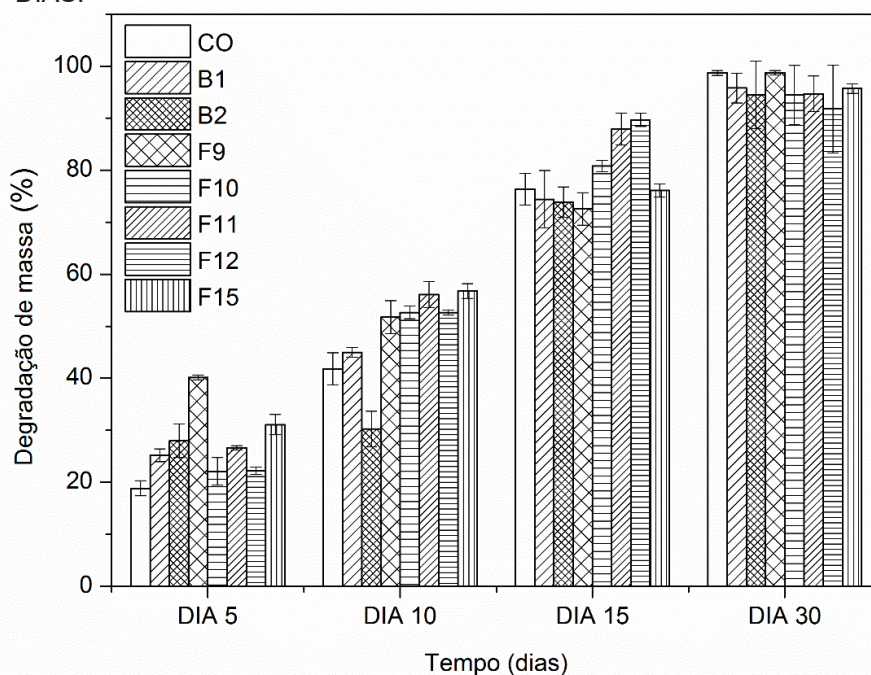
variando entre 25 a 60%, em filmes de quitosana com adição de extrato de raiz chinesa em concentrações de 1, 3 e 5% (v/v).

4.4.9 Biodegradabilidade dos filmes

O termo materiais “biodegradáveis” é utilizado para descrever materiais que sofrem um processo de degradação a partir da ação enzimática de micro-organismos vivos, como bactérias, leveduras, fungos e algas, resultando como produto do processo de degradação: água, gás carbônico e biomassa (MEDINA-JARAMILLO et. al., 2016).

De acordo com norma ASTM D6400-12 (2012) qualquer material pode ser considerado biodegradável se após seis meses em solo preparado, sob condições previamente determinadas, sua massa inicial diminuir em 90%. Os resultados de biodegradabilidade estão apresentados na Figura 26.

FIGURA 26 – DEGRADAÇÃO DE MASSA DOS FILMES À BASE DE AMIDO INCORPORADO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA E FIBRA DE ENGAÇO DE UVA AO DECORRER DE 30 DIAS.



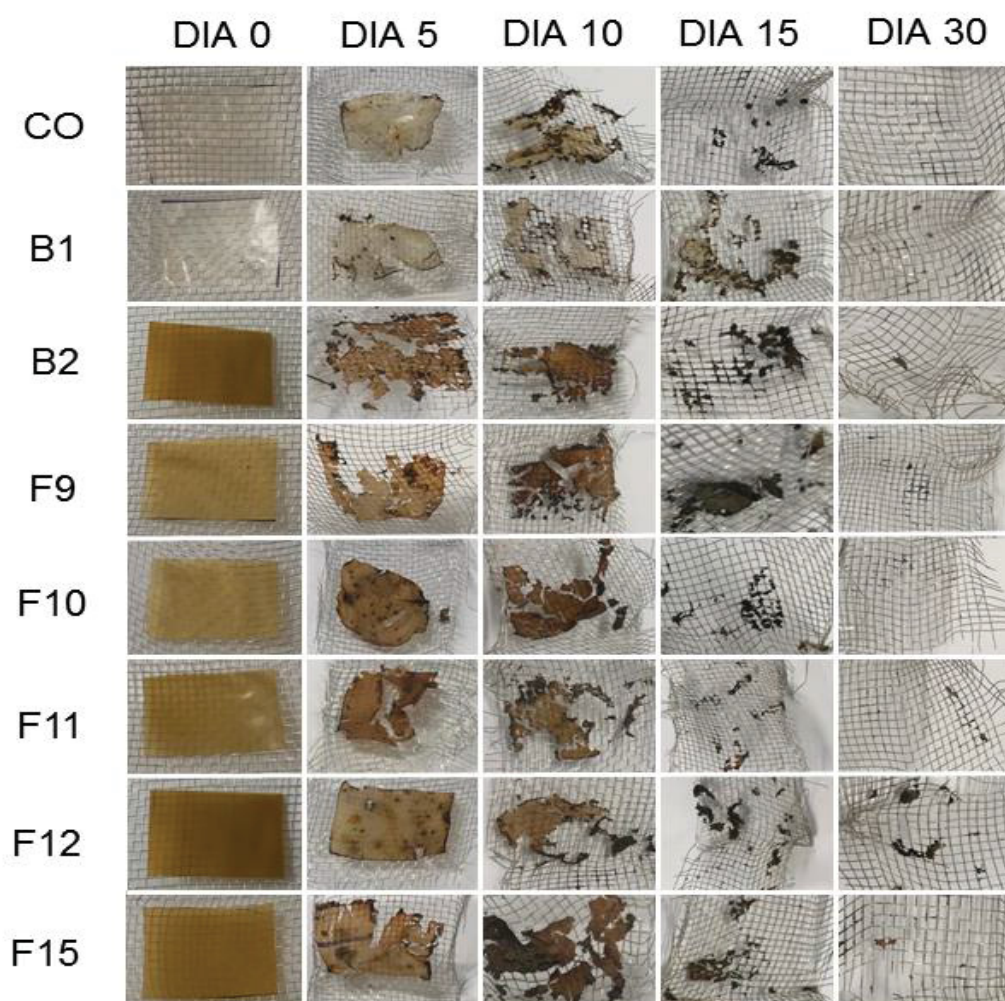
FONTE: A Autora (2020).

LEGENDA: CO - sem adição de EPR e EU; B1 - 3% EPR e 0 g EU; B2 - 0% EPR e 1 g EU; F9 - 0,48% EPR e 1 g EU; F10 - 5,52% EPR e 1 g EU; F11 - 3% EPR e 0,58 g EU; F12 - 3% EPR e 1,42 g EU; F15 - 3% EPR e 1 g EU.

Foi possível observar que todos os filmes desenvolvidos obtiveram sua massa degradada em 60% ou mais em apenas 15 dias. No dia 30 de análise, todos os filmes apresentaram mais de 90% de degradação de massa. Levando em consideração os

conceitos da norma ASTM D6400-12 (2012) de biodegradabilidade, os resultados apresentados neste estudo mostraram que todos os filmes desenvolvidos são 100% biodegradáveis. Imagens do ensaio de biodegradabilidade em solo dos filmes produzidos podem ser observadas na Figura 27.

FIGURA 27 – ANÁLISE DE BIODEGRADABILIDADE DOS FILMES À BASE DE AMIDO ADIÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA ROSA E FIBRA DE ENGAÇO DE UVA, AO DECORRER DE 30 DIAS.



FONTE: A Autora (2020).

LEGENDA: CO - sem adição de EPR e EU; B1 - 3% EPR e 0 g EU; B2 - 0% EPR e 1 g EU; F9 - 0,48% EPR e 1 g EU; F10 - 5,52% EPR e 1 g EU; F11 - 3% EPR e 0,58 g EU; F12 - 3% EPR e 1,42 g EU; F15 - 3% EPR e 1 g EU.

Observou-se também que o filme com maior conteúdo fibroso (F12), apresentou percentual de perda de massa aproximadamente 7% menor em relação as demais formulações. Esse comportamento possivelmente pode ter relação com a composição deste filme, podendo ser atribuído tanto à higroscopia das fibras quanto

possivelmente à natureza fenólica da lignina presente na fibra de engaço de uva, retardando o ataque por micro-organismos. Sabe-se também que a celulose possui uma estrutura polar e cristalina, levando a uma densa camada de água formada, impedindo a propagação das enzimas capazes de degradar a celulose e outras substâncias ao seu redor (NUNES; BARDI; CARVALHO, 2016).

Silva-Rodrigues et al. (2020) obtiveram 100% de degradação em 45 dias de análise em filmes funcionais de farinha de arroz com adição de polpa de gabioba, sendo a degradação dos filmes explicadas pela presença de fibras naturais suscetíveis à biodegradação e a perda de resistência interfacial entre a fibra e a matriz polimérica. Torres et al. (2011) obtiveram 99,35% de perda de massa depois de 31 dias de análise em filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, enquanto para o filme produzido com amido de batata *gold* obtiveram uma perda de 90,03%. Todos os filmes de amido analisados no estudo exibiram um comportamento de degradação semelhante em que nas primeiras 24 h, houve perda de massa 30% de todas as amostras, o que os pesquisadores associaram à lixiviação do glicerol.

Recentemente, diversos estudos têm demonstrado que o tempo para degradar filmes à base de amido é menor do que outros materiais poliméricos, como o poli (ácido láctico) (PLA) ou poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT). Uma das vantagens de um material com rápida degradação é que o volume de lixo a ser compactado nos aterros também é reduzido, sendo assim, uma diminuição no tempo de degradação, mesmo que fosse em apenas alguns dias, representa uma redução significativa do volume de resíduos, e portanto, um excelente benefício ao que diz respeito aos cuidados ambientais (MEDINA-JARAMILLO et al., 2016).

5 CONCLUSÕES

O engaço de uva da variedade *Vitis labrusca* L. e o extrato de pimenta rosa foram caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas e antioxidantes. Verificou-se que as propriedades antioxidantes e teor de fenólicos do engaço de uva estudado apresentou valores com a mesma ordem de grandeza dos registrados em literatura para o engaço de uva da variedade Cabernet Sauvignon. Os resultados obtidos indicam ainda que o teor de bioativos antioxidantes no extrato de pimenta rosa é superior ao apresentado no extrato de engaço da uva Bordô.

A metodologia utilizada permitiu a obtenção de filmes viáveis para todas as formulações propostas no planejamento experimental a partir de uma matriz composta de amido de mandioca, glicerol e incorporada com diferentes teores de engaço de uva e extrato de pimenta rosa. Todos os filmes produzidos apresentaram-se homogêneos, contínuos, maleáveis e sem presença de bolhas ou rachaduras.

A realização de um planejamento experimental central composto rotacional auxiliou na obtenção e análise dos resultados das variáveis dependentes (espessura, resistência à tração e alongação) dos filmes. Os resultados estatísticos indicaram que as concentrações das variáveis independentes e as interações entre elas afetaram significativamente as propriedades de alongação e tensão, enquanto a espessura foi influenciada apenas pela quantidade engaço de uva e extrato de pimenta rosa. Os modelos matemáticos propostos para cada variável dependente apresentaram ajustes confiáveis e satisfatórios, com valores de R^2 entre 0,86 a 0,90.

O aumento do teor de engaço de uva levou a maiores valores de resistência à tração, confirmando a utilização do resíduo como material de reforço na produção de filmes amido-glicerol. O filme B2, sem adição de extrato de pimenta rosa, apresentou maior resistência à tração. Já o aumento da concentração de extrato de pimenta rosa nos filmes F9, F15 e F10, apresentou uma redução na resistência à tração e um aumento na alongação dos filmes, indicando que o extrato adquiriu um comportamento plastificante levando à um aumento da maleabilidade da matriz polimérica. Observou-se que com base nos valores de resistência à tração e alongação registrados para as diferentes formulações, conclui-se que é possível a obtenção de filmes com propriedades de resistência à tração e alongação dentro da faixa valores apresentados pelo polietileno de baixa densidade (PEBD). Sendo que

maiores teores de conteúdo fibroso aumentam a resistência à tração e maiores teores de extrato de pimenta rosa aumentam os valores de alongação.

A permeação de vapor de água sofreu redução de 80% com incorporação de maior teor de engaço de uva e extrato de pimenta rosa, em relação ao controle. A solubilidade dos filmes também foi reduzida com a incorporação dos aditivos, sendo o engaço mais significativo e reduzindo cerca de 70% da solubilidade.

Os eventos térmicos avaliados pela análise termogravimétrica se apresentaram uniformes indicando boa interação entre os aditivos. Em relação ao terceiro evento, observou-se menores temperaturas de decomposição com a incorporação do extrato de pimenta rosa em relação aos filmes B2 (1 g de engaço de uva) e CO (sem adição de aditivos), ambos sem a presença de extrato, possivelmente devido ao comportamento do extrato como um plastificante, visto que outros pesquisadores já haviam relatado esse comportamento em filmes à base de polímeros aumentando o conteúdo de agente plastificante.

As propriedades estruturais avaliadas a partir das imagens de MEV indicaram filmes homogêneos, compactos, estruturados e sem bolhas, com exceção do filme controle que exibiu pequenas fissuras na superfície transversal, que possivelmente devem-se à presença de regiões cristalinas. Tanto a adição de engaço de uva quanto de extrato de pimenta rosa levou a superfícies bastante rugosas. A análise FTIR mostrou bandas de absorção típicas de filmes à base de amido, com redução da intensidade de alguns picos, a medida que o teor de engaço de uva foi incorporado na matriz, indicando novas ligações com a fibra presente no engaço. A intensidade em algumas bandas aumentou à medida que maiores concentrações de extrato foi incorporado, o que pode estar relacionado com o comportamento plastificante do extrato, corroborando com os resultados de TGA e resistência à tração.

As análises antioxidantes indicaram que tanto a adição de engaço de uva quanto extrato de pimenta rosa elevaram a concentração de compostos fenólicos dos filmes e no percentual de inibição do radical DPPH• e ABTS•+, indicando excelente aplicabilidade de engaço de uva e extrato de pimenta rosa como antioxidantes naturais.

Por fim, todos os filmes desenvolvidos obtiveram sua massa degradada em 60% ou mais em apenas 15 dias. No dia 30 de análise, todos os filmes apresentaram mais de 90% de degradação de massa. Sendo assim, os resultados obtidos no presente estudo justificam o uso do engaço de uva e do extrato de pimenta rosa como

agentes de reforço e antioxidante para filmes de amido e sugerem que esses filmes possuem potencial para aplicação em embalagens biodegradáveis com alto teor de compostos fenólicos e teor de compostos antioxidantes, reduzindo o acúmulo de resíduos no meio ambiente causados por plásticos sintéticos.

Sugere-se que os filmes sejam aplicados em alimentos com alto teor de gordura e que seja de interesse evitar a oxidação lipídica, mediante a ação dos compostos antioxidantes e a barreira de luz formada a partir dos aditivos adicionados nos filmes, conferindo menor luminosidade e conseqüentemente evitando também as oxidações catalisadas por luz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2017**. 2018 Disponível em: <http://abrelpe.org.br/download-panorama-2017/> Acesso em: 28 de março 2019.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 14853 **Determinação do material solúvel em etanol:tolueno e em diclorometano**. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.
- ADILAH, Z. A. M.; JAMILAH, B.; HANANI, Z. A. N. Functional and antioxidant properties of protein-based filmes incorporated with mando kernel extract for active packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 207-218, 2018.
- ALVES, C. Q.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P.; BAHIA, M. V.; AGUIAR, R. M. Métodos para determinação de atividade antioxidante *in vitro* em substratos orgânicos. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2202-2210, 2010.
- AMENDOLA, D.; FAVERI, D. M. de.; EGÜES, I.; SERRANO, L.; LABIDI, J.; SPIGNO, G. Autohydrolysis and organosolv process for recovery of hemicelluloses, phenolic compounds and lignin from grape stalks. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 267-274, 2012.
- AMIRI, E.; AMINZARE, M.; AZAR, H. H.; MEHRASBI, M. R. Combined antioxidant and sensory effects of corn starch films with nanoemulsion of Zataria multiflora essential oil fortified with cinnamaldehyde on fresh ground beef patties. **Meat Science**, v. 153, p. 66 – 74, 2019.
- ANDRADE, K. S.; PONCELET, D.; FERREIRA, S. R. Sustainable extraction and encapsulation of pink pepper oil. **Journal of Food Engineering**, v. 204, p. 38-45, 2017.
- ANDRADE, M. A.; SANTOS, R. R.; BONITO, M. C. C.; SARAIVA, M.; SILVA, A. S. Characterization of rosemary and thyme extracts for incorporation into a whey protein-based film. **LWT**, v. 92, p. 497-508, 2018.
- ANVISA/CNNPA – **Agência Nacional de Vigilância Sanitária/ Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos**, Resolução n. 12, Governo Brasileiro, 1978.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 18. ed. Gaithersburg, 2006.
- ASSIS, R. Q.; LOPES, S. M.; COSTA, T. M. H.; FLÔRES, S. H.; RIOS, A. DE O. R. Active biodegradable cassava starch films incorporated lycopene nanocapsules. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 818–827, 2017.
- ASTM. American Society for Testing Materials. ASTM D6400-12. **Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em 20 de março de 2019.

ASTM. American Society for Testing Materials. ASTM D882-18. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em 10 de fevereiro de 2019.

ASTM. American Society for Testing Materials. ASTM E96/E96M. **Standard test methods for water vapor transmission of materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em 21 de maio de 2019.

AVÉROUS, L.; HALLEY, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 3, p. 329-343, 2009.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, p. 191-203, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: EDUNICAMP, 2001

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008.

BERTOLDI, M. C. **Atividade antioxidante *in vitro* da fração fenólica das oleorresinas e do óleo essencial de pimenta rosa (*Schinus terebinthifolius* Raddi)**. Viçosa, 96 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2006).

BIDUSKI, B.; SILVA, F. T. DA; SILVA, W. M. DA; HALAL, S. L. DE M. E.; PINTO, V. Z.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. DA R.; Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53-60, 2017.

BLOOR, S. J. **Overview of methods for analysis and identification of flavonoids**. *Methods in Enzymology*, Amsterdam, v. 335, p. 3-14, 2001.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 3ª ed. São Paulo: Varela, p. 63-64, 237, 2003.

BODINI, R. B.; SOBRAL, P. J. A.; FAVARO-TRINDADE, C. S.; CARVALHO, R. A. Properties of gelatin-based films with added ethanol-propolis extract. *LWT – Food Science and Technology*, v. 51, p. 104-110, 2013.

BORGES, M. D. F.; FUKUDA, W. M. G.; ROSSETTI, A. G. Avaliação de variedades de mandioca para consumo humano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 11, p. 1559-1565, 2002.

BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINS, M. A.; BAPTESTIN, F. M. Análise da hidratação do arroz na parboilização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 3, p. 713-718, 2010.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) (Pbat) adicionados de tween 80 e óleo de soja. **Polímeros**, v. 23, p. 270-275, 2013.

BROWN, W. E. **Plastic in food packaging-properties, design and fabrication**. New York:Marcel Dekker Inc., 1992.

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

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 127-139, 2011.

BROWN, M. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2 ed., 2001.

CAETANO, K. DOS. S.; LOPES, N. A.; COSTA, T. M. H.; BRANDELLI, A.; RODRIGUES, E.; FLÔRES, S. H.; CLADERA-OLIVEIRA, F. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 138-147, 2018.

CAMPAGNER, M. R.; MORIS, V. A. da. S.; PITOMBO, L. M.; DO CARMO, J. B.; DE PAIVA, J. M. F. Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 740-751, 2014.

CAMPOS, A. DE; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2017.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; MUIR, A. D.; FALK, G. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. **Express Polymer Letters**, v. 2, n. 7, p. 502-510, 2008.

CARDOSO, T. **Avaliação da Spirulina platensis na produção de biofilmes de derivados de mandioca e gelatina com aplicação em pimenta Cambuci (*Capsicum sp.*)**. 106 p. Dissertação (Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.

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

CARMO, K. P.; PAIVA, J. M. F.; Filmes biodegradáveis de amido e composições com outros materiais. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p 2377-2386, 2015.

CARVALHO, G. R. DE; MARQUES, G. S.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Cassava bagasse as a reinforcement agent in the polymeric blend of biodegradable films. **Journal of applied polymer science**, v. 136, p. 47224-7, n. 12, 2019.

CARVALHO, A. J. F. - "**Starch: Sources, Properties and Applications**" in: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, cap.15, Mohamed N. Belgacem; Alessandro Gandini (ed.), Elsevier, Oxford (2008).

CASTELO-BRANCO, V.N.; TORRES, A.G. Total antioxidant capacity of edible vegetable oils: chemical determinants and association with oil quality. **Revista de Nutrição**, v. 24, p. 173-187, 2011.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo, Fundação Cargill, 221 p. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas Latino-americanas, v. 1), 2001.

CHANG-BRAVO, L.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; MARTINO, M. Biopolymeric matrices made of carrageenan and corn starch for the antioxidant extracts delivery of Cuban red propolis and yerba mate. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 11-19, 2014.

CHARLES, A. L.; CATO, K.; HUANG, T. C.; CHANG, Y. H.; CIOU, J. Y.; CHANG, J. S.; LIN, H. H. Functional properties of arrowroot starch in cassava and sweet potato composite starches. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 187-191, 2016.

CHEN, C. H.; LAI, L. S. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films in the presence of plasticizer. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 1584-1595, 2008.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAM, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interferência Ltda., 2000.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Thermogravimetric analysis. A review. **The Analyst**, v. 88, n. 1053, p. 906-924, 1963.

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; CHIRALT, A. Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibers isolated from rice or coffee husk. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, a. 100383, 2019.

CRIZEL, T. M.; COSTA, T. M. H.; RIOS, A. O.; FLÔRES, S. H. Valorization of food-grade industrial waste in the obtaining active biodegradable films for packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 218-228, 2016.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Edible film and coating as active layers, In: Active Food Packaging, London, Edr. M. L. Rooney, **Blackie Academic & Professional**, p.111-142, 1995.

DALLE MULLE SANTOS, C.; PAGNO, C. H.; HAAS COSTA, T. M.; JUNG LUVIZETTO FACCIN, D.; HICKMANN FLÔRES, S.; MEDEIROS CARDOZO, N. S. Biobased polymer films from avocado oil extraction residue: Production and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133(37), 43957, 2016.

DANG, X.; SHAN, Z.; CHEN, H. Biodegradable films based on gelatin extracted from chrome leather scrap. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1023-1029, 2018.

DANIELS, T. **Thermal analysis**. New York: Kogan Page, 1973.

DANTAS, E. A.; COSTA, S. S.; CRUZ, L. S.; BRAMONT, W. B.; COSTA, A. S.; PADILHA, F. F.; DRUZIAN, J. I.; MACHADO, B. A. S. Caracterização e avaliação das propriedades antioxidantes de filmes biodegradáveis incorporados com polpas de frutas tropicais. **Ciência Rural**, v. 45, n. 1, p. 142-148, 2015.

DAUDT, R. M.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WILLIAMS, T.; WOOD, D. F.; KULKAMP-GUERREIRO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.; MCHUGH, T. H. Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 279–287, 2016.

DEMIATE, I. M.; WOSIACK, G.; CEREDA, M. P.; MESTRES, C. Viscographic of chemically modified cassava starches assessed by RVA. **Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 11, n. 1, p. 7-17, 2005.

DENARI, G.; CAVALHEIRO, E. **Princípios e aplicações de análise térmica: material de apoio teórico/prático**. São Carlos: IQSC, 2012.

DICIAULA, M. C., LOPES, C. G., IEDA S. S., MELLO, J. C. Optimization of solvent mixtures for extraction from bark of *Schinus terebinthifolius* by a statistical mixture design technique and development of a UV-VIS spectrophotometric method for analysis of total polyphenols in the extract. **Química Nova**, v. 37, p. 158-163, 2014.

DOU, L.; LI, BAFANG; ZHANG, K.; CHU, X.; HOU, H. Physical properties and antioxidant activity of gelatin-sodium alginate edible films with tea polyphenols. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 15, p. 1377-1383, 2018.

EBNESAJJAD, S. **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing, and Applications**. Waltham: Elsevier, 2013.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. **Starch/Stärke**, v. 68, p. 1-11, 2016.

EL-MASSRY, K.F.; EL-GHORAB, A.H.; SHAABAN, H.A.; SHIBAMOTO, T. Chemical Compositions and Antioxidant/Antimicrobial Activities of Various Samples Prepared from *Schinus terebinthifolius* Leaves Cultivated in Egypt. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57, p.5265-5270, 2009.

EMBRAPA. **Comunicado técnico 128: Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS^{•+}**. Fortaleza, 2007.

EMBRAPA. **Mandioca e Fruticultura, 2003**. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_mapa/importancia.htm> Acesso em: 20 de dez de 2018.

EMBUSCADO, M. E.; HUBER, K. C. **Edible films and coatings for food applications**. New York: Springer Science+Business Media, 2009.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, n. 115234, 2019.

ESPITIA, P. J. P.; SOARES, N. D. F.; TEOFILLO, R. F.; COIMBRA, J. S. D.; VITOR, D. M.; BATISTA, R. A.; FERREIRA, S. O.; ANDRADE, N. J.; MEDEIROS, E. A. A. Physical-mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 199-208, 2013.

FABRA, J.; FALCÓ, I.; RANDAZZO, W.; SÁNCHEZ, G.; LÓPEZ-RUBIO, A. Antiviral and antioxidant properties of active alginate edible films containing phenolic extracts. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 96-103, 2018.

FALCÓ, I.; RANDAZZO, W.; SÁNCHEZ, G.; LÓPEZ-RUBIO, A.; FABRA, M. J. On the use of carrageenan matrices for the development of antiviral edible coatings of interest in berries. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 74-85, 2019.

FAO, **Food and Agriculture Organization of the United Nation**, 2019. Disponível em: <<http://www.fao.org/corp/statistics/en/-2019>>. Acesso em: 23 de fev de 2019.

FARRAG, Y.; IDE, W.; MONTERO, B.; RICO, M.; LLAMAZARES, S. R.; BARRAL, L.; BOUZA, R. Starch films loaded with donut-shaped starch-quercetin microparticles: Characterization and release kinetics. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 2201-2207, 2018.

FAZELI, M.; KELEY, M.; BIAZAR, E. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 272-280, 2018.

FEDEL-MIYASATO, L. E. S.; KASSUYA, C. A. L.; AUHAREK, S. A.; FORMAGIO, A. S. N.; CARDOSO, C. A. L.; MAURO, M. O.; CUNHA-LAURA, A. L.; MONREAL, A. C. D.; VIEIRA, M. C.; OLIVEIRA, R. J. Evaluation of anti-inflammatory, immunomodulatory, chemopreventive and wound healing potentials from *Schinus terebinthifolius* methanolic extract. **Brazilian Journal of pharmacognosy**, v. 24, p. 565-575, 2014.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure and reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 615 p., 1989.

FISHMAN, M. L.; COFFIN, D. R.; KONSTANCE, R. P.; ONWULATA, C. I. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, v.41, p. 317-325, 2000.

FITCH-VARGAS, P. R.; CAMACHO-HERNÁNDEZ, L. C.; MARTÍNES-BUSTOS, F.; ISLAS-RUBIO, A. R.; CARRILLO-CAÑEDO, K. I.; CALDERÓN-CASTRO, A.; JACOBO-VALENZUELA, N.; CARRILLO-LÓPEZ, A.; DELGADO-NIEBLAS, I.; AGUILAR-PALAZUELOS, E. Mechanical, physical and microstructural properties of acetylated starch-based biocomposites reinforced with acetylated sugarcane fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 378-386, 2019.

FLOEGEL, A.; KIM, D. O.; CHUNG, S. J.; KOO, S. I.; CHUN, O. K. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 7, p. 1043 -1048, 2011.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29 (4), p. 811-816, 2006.

GALAFASSI, S.; NIZZETTO, L.; VOLTA, P. Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water. **Science of the Total Environment**, v. 693, p.133499, 2019.

GALINDEZ, A.; DAZA, L. D.; HOMEZ-JARA, A.; EIM, V. S.; VÁQUIRO, H. A. Characterization of ulluco starch and its potencial for use in edible films prepared at low drying temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 143-150, 2019.

GALLAGHER, P.; BROWN, M.; KEMP, R. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 1998.

GALLIARD, T.; BOWLER, P. Morphology and composition of starch. In: GALLIARD, T. (Ed.) **Starc: properties and potencial**. Society of Chemical Industry Jon Wiley & Sons, p. 55-78, 2987.

GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A.; ZARITZKY, N. E. Physicochemical, water vapour barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. **Starch/Starke**, v. 58(9), p. 453-463, 2006.

GARCÍA, N. L.; FAMÁ, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; GOYANES, S.; A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. **Food Research International**, v. 42, p. 976-982, 2009.

GHELEJLU, S. B.; ESMAILI, M.; ALMASI, H. Characterization of chitosan–nanoclay bionanocomposite active films containing milk thistle extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 613-621, 2016.

GILBERT, B.; FAVORETO, R. Schinus terebinthifolius Raddi. **Revista Fitos**, v. 6, n. 01, 2011.

GILFILLAN, W. N.; NGUYEN, D. M. T.; SOPADE, P. A., DOHERTY, W. O. S. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 45-54, 2012.

- GÓMEZ-ESTACA, J.; GIMÉNEZ, B.; MONTERO, P.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Incorporation of antioxidant borage extract into edible films based on sole skin gelatin or a commercial fish gelatin. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 1, p. 78-85, 2009.
- GONÇALVES, F. G.; ZANINI, S. F.; FEITOSA, M. L.; GONÇALVES, E. P. M.; COLNAGO, G. L. Efeito da pimenta rosa associada a diversas dosagens de antibióticos em frangos de corte. **Ciência Rural**, v. 42, n. 8, p. 1503 – 1509, 2012.
- GONTARD, N. **Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten**. 174p. Tese (Doctorat Biochimie, Biologie Cellulaire et 190 Moleculaire/Sciences des Aliments), Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 1991.
- GONTARD, N. GUILBERT, S. **Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin**. In: Mathlouthi M (ed) Food Packaging and Preservation. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1994.
- 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. 190-199, 1992.
- GUIMARÃES, M.; ROBERTO, V.; MONTEIRO, K.; TEIXEIRA, F. G.; TONOLI, G. H. D. Starch / PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72-83, 2015.
- GUILBERT, S.; BIQUET, B. **Películas y envolturas comestibles**. In: BUREAU, G.; MULTON, J. L. (Org.). Embalaje de los alimentos de gran consumo. Zaragoza: Editorial Acríbia S.A. Cap. 22, p. 331-371, 1995.
- GUILBERT, S.; CUQ, B.; GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. **Food Additives and Contaminants**, v. 14, n. 6-7, p. 741–751, 1997.
- GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **LWT - Food Science and Technology**, v. 29, n. 1–2, p. 10–17, 1996.
- GUTIÉRREZ, T. J. Are modified pumpkin flour/plum flour nanocomposite films biodegradable and compostable? **Food Hydrocolloids**, v. 83, p. 397-410, 2018.
- GUTIÉRREZ, T. J.; MORALES, N. J.; PÉREZ, E.; TAPIA, M. S.; FAMÁ, L. Physico-chemical properties of edible films derived from native and phosphated cush-cush yam and cassava starches. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 3, p. 1-8, 2015.
- HAINES, P. **Principles of thermal analysis and calorimetry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002.
- HAN, H.; HOU, J.; YANG, N.; ZHANG, Y.; CHEN, H.; ZHANG, Z.; SHEN, Y.; HUANG, S.; GUO, S. Insight on the changes of cassava and potato starch granules during gelatinization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 37–43, 2019.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. Chichester: Wiley, 2 ed., 1999.

HOFIUS, D.; BÖRNKE, F. A. **Photosynthesis, carbohydrate metabolism and source–sink relations. Potato Biology and Biotechnology**. Elsevier, p. 257–285, 2007.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R.L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p.1841 – 1856, 2005.

HUNTERLAB. **Applications note: CIE L*a*b* color scale**. Virginia, v. 8, n. 7, 1996

IBRAVIN. **Instituto Brasileiro do Vinho**. Qualidade marca a safra de uva 2018 no Rio Grande do Sul, 2018. Disponível em: <<https://www.ibravin.org.br/Noticia/qualidade-marca-a-safra-de-uva-2018-no-rio-grande-do-sul/367>>. Acesso em: 20 de jan de 2019.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; IBRAHIM, R.; ABRAL, H.; ISHAK, M. R.; ZAINUDIN, E. S.; ATIKAH, M. S. N.; NURAZZI, N. M.; ATIGAH, A.; ANSARI, M. N. M.; SYAFRI, E. ASROFI, M.; SARI, N. H.; JUMAIDIN, R. Effect of sugar palm nanofibrillated cellulose concentrations on morphological, mechanical and physical properties of biodegradable films based on agro-waste sugar palm (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr) starch. **Journal of Materials reserch and technology**, v. 8, n. 5, p. 4819-4830, 2019.

ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R.; ZAINUDIN, E. S. Development and characterization of sugar palm nanocrystalline cellulose reinforced sugar palm starch bionanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 202, p. 186–202, 2018.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4^a Ed., Digital. São Paulo, 2008.

IOV. **International Organization of Vine and Wine**. Global Economic Vitiviniculture Data, 2018. Disponível em: <<http://www.oiv.int/public/medias/6307/oiv-press-release-global-economic-vitiviniculture-data-octob.pdf>>. Acesso em: 20 de jan de 2019.

JIANG, T.; DUAN, Q.; ZHU, J.; LIU, H.; YU, L. Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3(1), p. 8 – 18, 2020.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.

JU, A.; SONG, K. B. Development of teff starch films containing camu-camu (*Myrciaria dubia* Mc. Vaugh) extract as an antioxidant packaging material. **Industrial Crops & Products**, v. 141, n. 111737, 2019.

JUMAIDIN, R.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J. Thermal, mechanical, and physical properties of seaweed/sugar palm fibre reinforced thermoplastic sugar palm Starch/Agar hybrid composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 606–615, 2017.

KALAB, M. Food Structure and milk products. In: Huy, Y.H. **Encyclopedia of food science and technology**, p.1170–1196. New York, Wiley Interscience, 1993.

KANG, J. H.; SONG, K. B. Characterization of Job's tears (*Coix lachryma-jobi* L.) starch films incorporated with clove bud essential oil and their antioxidant effects on pork belly during storage. **LWT – Food Science and Technology**, v. 111, p. 711 – 718, 2019.

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

KENKEL, J. **Analytical chemistry for technician**. CRC Press, 3rd ed., 2003.

KHALIL, H. P. S. A.; MOHAMAD, H. C. I. C.; KHAIRUNNISA, A. R.; OWOLABI, F. A. T.; ASNIZA, M.; RIZAL, S.; FARITA, M. R. N.; PARIDAH, M. T. Development and characterization of bamboo fiber reinforced biopolymer films. **Materials Research Express**, v. 5, n. 8, 85309, 2018.

KLOCK, U; MUÑIZ, G. I. B; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química Da Madeira**. 30 (3ª Edição revisada). Curitiba: UFPR. 2005. 86p.

KNAPP, M. A.; SANTOS, D. F. DOS.; PILATTI-RICCIO, D.; DEON, V. G.; SANTOS, G. H. F. DOS.; PINTO, V. Z. Yerba mate extract in active starch films: Mechanical and antioxidant properties. **Food Processing and Preservation**, v. 43, n. 3, p. 1 – 12, 2019.

LAROTONDA. F.D.S. **Desenvolvimento de Biofilmes a partir da fécula de mandioca**. 77p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002.

LEAL, C.; GOUVINHAS, I.; SANTOS, R. A.; ROSA, E.; SILVA, A. M.; SAAVEDRA, M. J.; BARROS, A. I. R. N. A. Potential application of grape (*Vitis vinifera* L.) stem extracts in the cosmetic and pharmaceutical industries: Valorization of a by-product. **Industrial Crops and Products**, v. 154, 112675, 2020.

LÉIS, C. M.; NOGUEIRA, A.R.; KULAY, L.; TADINI C. C. Environmental and energy analysis of biopolymer film based on cassava starch in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 76-89, 2017.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C.R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. B. O.; CORREIA, T. R. Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli(ϵ -Caprolactona) /Fibra de Coco Verde. **Polímeros**, v. 20, p. 339–344, 2010.

LISBÔA, J. F.; SILVA, J. N.; CAVALCANTI, M. T.; SILVA, E. M. C. A.; GOLÇALVES, M. C. Análise da hidratação de grãos de alpiste. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental Campina Grande**, v.19, n.3, p.218–223, 2015.

LIU, R.; SUN, W.; ZHANG, Y.; HUANG, Z.; HU, H.; ZHAO, M. Preparation of starch dough using damaged cassava starch induced by mechanical activation to develop staple foods: Application in crackers. **Food Chemistry**, v. 271, p. 284–290, 2019.

- LLANOS, J. H. R.; TADINI, C. C. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on cassava starch or chitosan, reinforced with montmorillonite or bamboo nanofibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 371–382, 2018.
- LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G.; SATYANARAYANA, G. K.; MANRÍQUEZ-GONZÁLEZ, R.; IWAKIRI, S.; MUNIZ, G. B. DE.; FLOREZ-SAHAGUN, T. S. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II—Structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 576–583, 2014.
- LOPES, A. R.; DRAGUNSKI, D. C.; JÚNIOR, L. F. B.; FRANCISCO, C. B.; CAETANO, J. Influência da incorporação do extrato de barbatimão em filmes de amido e caseína. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, v. 8, n. 2, p. 100–105, 2018.
- LORENZO, M.; MOLDES, D.; RODRIGUEZ COUTO, S.; SANROMAN, A. Improving laccase production by employing different lignocellulosic wastes in submerged cultures of *Trametes versicolor*. **Bioresource Technology**, v. 82 (2), p.109–113, 2002.
- LUCHESE, C. L.; FRICK, J. M.; PATZER, V. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. **Food hydrocolloids**, v. 45, p. 203–210, 2015.
- MA, X.; LV, M.; ANDERSON, D. P.; CHANG, P. R. Natural polysaccharide composites based on modified cellulose spheres and plasticized chitosan matrix. **Food Hydrocolloids**, v. 66, p. 276–285, 2017.
- MACHADO, B. A. S., REIS, J. H. O., JANIA, B. S., CRUZ, L. S., NUNES, I. L., PEREIRA, F.V., DRUZIAN, J.I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, Vol. 37, No. 8, 1275-1282, 2014.
- MACLEOD, G. S.; FELL, J. T.; COLLETT, J. H. Studies on the physical properties of mixed pectin/ethylcellulose films intended for colonic drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 157, p. 53-60, 1997.
- MAGALHÃES, L. M.; SEGUNDO, M. A.; REIS, S.; LIMA, J. L. F. C. Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties. **Analytica Chimica Acta**, v. 613, n.1, p. 1-19, 2008.
- MALI, S.; DEBIAGI, F.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 353-359, 2010.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129-135, 2004.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. **Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização**. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MALI, S.; VICTÓRIA, M.; GROSSMANN, E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MANCA., M. L.; FIROZNEZHAD, M.; CADDEO, C.; MARONGIU, F.; ESCRIBANO-FERRER, E.; SARAI, G.; PERIS, J. E.; USACH, I. ZARU, M.; MANCONI, M.; FADDA, A. M. Phytocomplexes extracted from grape seeds and stalks delivered in phospholipid vesicles tailored for the treatment of skin damages. **Industrial Crops & Products**, v. 128, p. 471-478, 2019.

MARCONDES, P. D. G.; DARBY, D. O. **Testing, packaging materials**. In: YAM, K. L. (Ed.) *The Wiley Encyclopedia of Packaging*, 3a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, p. 1202-1207, 2009.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008

MARQUES, G. S.; CARVALHO, G. R. DE; MARINHO, N. P.; MUNIZ, G. I. B. DE.; JORGE, L. M. DE. M.; JORGE, R. M. M. Production and characterization of starch-based films reinforced by ramie nanofibers (*Boehmeria nivea*). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 47919, p. 1-11, 2019.

MARTÍNEZ, M. J. A; BETANCOURT, J.; ALONSO-GONZALEZ, N. e JAUREGUI, A. Screening of some Cuban medicinal plants for antimicrobial activity. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 52, p.171-174, 1996a.

MARTÍNEZ, M.J.A.; GONZÁLEZ, N. e BETANCOURT-BADELL, J. Actividad antimicrobiana del *Schinus terebenthifolius* Raddi (copal). **Revista Cubana de Plantas Medicinales**, v.1, p. 37-39, 1996b.

MASKAN, M. Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. **Journal of Food Engineering**, v. 52, p. 337-341, 2002.

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

MAZZAFERRO, L. S.; CUÑA, M. M.; BRECCIA, J. D. Production of xylo-oligosaccharides by chemoenzymatic treatment of agricultural by-products. **BioResources**, v. 6 (4), p. 5050-5061, 2011.

MEDINA-JARAMILLO, C.; GONZÁLEZ-SELIGRA, P.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer. **Starch - Stärke**, v. 67 (9-10), p. 780-789, 2015.

MEDINA-JARAMILLO, C.; GUTIÉRREZ, T. J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150-159, 2016.

MEHDIZADEH, T.; TAJIK, H.; LANGROODI, A. M.; MOLAEI, R.; MAHMOUDIAN, A. Chitosan-starch film containing pomegranate peel extract and *Thymus kotschyanus* essential oil can prolong the shelf life of beef. **Meat Science**, v. 163, n. 108073, 2020.

MELO, P. S. **Composição química e atividade biológica de resíduos agroindustriais**. Piracicaba, 100p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MENEGALI, B. S.; SELANI, M. M.; SALDAÑA, E.; PATINHO, I.; DINIZ, J. P.; MELO, P. S.; FILHO, N. de J. P.; CONTRERAS-CASTILLO, C. J. Pink pepper extract as a natural antioxidant in chicken burger: Effects on oxidative stability and dynamic sensory profile using Temporal Dominance of Sensations. **LWT – Food Science and Technology**, v. 121, n. 108986, 2020.

MENZEL, C. Improvement of starch films for food packaging through a three-principle approach: Antioxidants, cross-linking and reinforcement. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 11688, 2020.

MENZEL, C.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; VILAPLANA, F.; DIRETTO, G.; CHIRALT, A. Incorporation of natural antioxidants from rice straw into renewable starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 976-986, 2019.

MERCI, A.; MARIM, R. G.; URBANO, A.; MALI, S. Films based on cassava starch reinforced with soybean hulls or microcrystalline cellulose from soybean hulls. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, p. 100321, 2019.

MERLO, T. C.; CONTRERAS-CASTILLO, C. J.; SALDANÑA, E.; BARANCELLI, G. V.; DARGELIO, M. D. B.; YOSHIDA, C. M. P.; JUNIOR, E. E. R.; MASSARIOLI, A.; VENTURINI, A. C. Incorporation of pink pepper residue extract into chitosan film combined with a modified atmosphere packaging: Effects on the shelf life of salmon fillets. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 151-158, 2019.

Ministério da Saúde. Brasil. Sistema Único de Saúde. RENISUS. **MS elabora Relação de Plantas Medicinais de Interesse ao SUS**. Brasília (DF): Ministério da Saúde; 2009

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. Blendas Compatíveis de Amido Termoplástico e Polietileno de Baixa Densidade Compatibilizadas com Ácido Cítrico. **Polímeros**, v. 21, p. 353-360, 2011.

MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 13-18, 2005.

MONTEIRO, M. K. S.; OLIVEIRA, V. R. L.; SANTOS, F. K. G.; BARROS NETO, E. L.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M.; SILVA, R. R.; SILVA, K. N. O. Incorporation of bentonite clay in cassava starch films for the reduction of water vapor permeability. **Food Research International**, v. 105, p. 637-644, 2018.

MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. J. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de tilápia do Nilo para a elaboração de biofilmes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35 (1), p. 179-189, 2000.

MOON, J. K; SHIBAMOTO, T. Antioxidant assays for plant and food components. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, p. 1655-1666, 2009.

MORENO, O.; CÁRDENAS, J.; ATARÉS, L. CHIRALT, A. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. **Carbohydrate Polymers**, v. 178, p. 147-158, 2017.

MOTHÉ, C.; AZEVEDO, A. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: I Editora, 2002.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1328-1333, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

MULLER, J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. Combination of poly(lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. **Materials**, v. 10(8), p. 952, 2017.

NASCIMENTO, B. **Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do baço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil**. Uberlândia, 62 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2010.

NEGAHDAR, L.; DELIDOVICH, I.; PALKOVITS, R. Aqueous-phase hydrolysis of cellulose and hemicelluloses over molecular acidic catalysts: Insights into the kinetics and reaction mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 285-298, 2016.

NOGUEIRA, D.; MARTINS, V. G. Biodegradable bilayer films prepared from individual films of different proteins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 45, p. 1-13, 2018.

NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURI, F. M.; OLIVEIRA, R. A. Extraction and characterization of arrowroot (*Maranta arundinaceae* L.) starch and its application in edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 64-72, 2018.

NORDIN, N.; OTHMAN, S. H.; RASHID, S. A.; BASHA, R. K. Effects of glycerol and thymol on physical, mechanical, and thermal properties of corn starch films. **Food Hydrocolloids**, 105884, 2020.

NUNES, M. B. S.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Biodegradação em solo simulado de blendas de PBAT/TPS e seus biocompósitos com mesocarpo de babaçu. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 105-111, 2016.

ODABAS, N.; HENNIGES, U.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T. Cellulosic fines: Properties and effects. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 574-594, 2016.

OFFICIAL, **Methods of Analysis of AOAC International**. William Horwitz. 17. ed. Gaithersburg: AOAC, 2000.

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7-8, 100028, 2020.

OLIVATTO, G. P.; CARREIRA, R.; TORNISIELO, V. L.; MONTAGNER, C. C. Microplásticos: Contaminantes de Preocupação Global no Antropoceno. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, 2018.

OLIVEIRA, D. C. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. Florianópolis, 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2011.

OLIVEIRA, F. C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos**. 199 p. Tese (Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2015a.

OLIVEIRA, G. L. S. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais in vitro pelo método do DPPH•: estudo de revisão. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 17(1), p. 36-44, 2015b.

OLIVEIRA, T. M.; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; PADULA, M.; GARCIA, E. E. C.; CAOLTRO, L. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem. ITAL, p. 216, 1996.

OLIVEIRA, T. M.; SILVA, E. E. A. N.; SOARES, D. S. B. **Permeabilidade ao vapor de água em filmes biodegradáveis produzidos a partir das proteínas do soro do leite**. V Congresso Estadual de Iniciação Científica e Tecnológica do IF Goiano; 21–23 de setembro, 2016. Goiano, p. 1-2, 2016.

OLIVEIRA, V. S. de.; AUGUSTA, I. M.; BRAZ, M. V. da. C.; RIGER, C. J.; PRUDÊNCIO, E. R.; SAWAYA, A. C. H. F.; SAMPAIO, G. R.; TORRES, E. A. F. da. S.; SALDANHA, T. Aroeira fruit (*Schinus terebinthifolius* Raddi) as a natural antioxidant: Chemical constituents, bioactive compounds and in vitro and in vivo antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 315, 126274, 2020.

PAGANI, A. A. C.; SOUZA, A. L. G. de; SOUZA, D. S.; BATISTA, R. A.; XAVIER, A. C. R.; PAGANI, G. D. Quantification of bioactive compounds of pink pepper (*Schinus terebinthifolius* Raddi). **International Journal of Engineering and Innovative Technology**, v. 4, p. 37-41, 2014.

PAGNO, C. H.; COSTA, T. M. H.; MENEZES, E. W.; BENVENUTTI, E. V.; HERTZ, P. F.; MATTE, C. R.; TOSATI, J. V.; MONTEIRO, A. R.; RIOS, A. O.; FLÔRES, S. H. Development of active biofilms of quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) starch containing gold nanoparticles and evaluation of antimicrobial activity. **Food Chemistry**, v. 173, p. 755-762, 2015.

PANG, L.; GAO, Z.; FENG, H.; WANG, S.; WANG, Q. Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications. **Journal of Controlled Release**, v. 316, p. 105-115, 2019.

PATEL, P.; HULL, T. R.; MCCABE, R. W.; FLATH, D.; GRASMEDER, J.; PERCY, M. Mechanism of thermal decomposition of poly (ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 5, p. 709-718, 2010.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Starch/Staerke**, v. 64, n. 5, p. 382-391, 2012.

PENG, P.; SHE, D. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 701-720, 2014.

PEYNAUD, E. **Connaissance et travail du vin**. Editora Dunod, Paris, 1997. 341p.

PICH, R. C. **Obtenção e caracterização do produto seco da pimenta rosa (*Schinus terebinthifolius* R.) por cast tape drying**. 115 p. Dissertação (Desenvolvimento de Processos e Produtos) – Universidade Federal de Uberlândia, Patos de Minas, 2019.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488-495, 2017.

PING, L.; BROSSE, N.; SANNIGRAHI, P.; RAGAUSKAS, A. Evaluation of grape stalks as a bioresource. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p.200–204, 2011.

PLASTICSEUROPE. **Association of Plastics Manufactures. Plastics – the facts 2018**, 2018.

PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L. A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178–187, 2017.

PRIYADARSHI, R.; RHIM, J. W. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, 102346, 2020.

PROZIL, S. O.; COSTA, E. V.; EVTUGUIN, D. V.; LOPES, L. P. C.; DOMINGUES, M. R. M. Structural characterization of polysaccharides isolated from grape stalks of *Vitis vinifera* L. **Carbohydrate Research**, v. 356, p. 252-259, 2012.

PUJOL, D.; LIU, C.; FIOL, N.; OLIVELLA, M. A.; GOMINHO, J.; VILLAESCUSA, I.; PEREIRA, H. Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 494–500, 2013.

PULIDO, H. G.; SALAZAR, R. **Análisis y Diseño de Experimentos**, McGraw Hill, Méjico. 2008.

QIN, Y.; LIU, Y.; YONG, H.; LIU, J.; ZHANG, X.; LIU, J. Preparation and characterization of active and intelligent packaging films based on cassava starch and anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 90-90, 2019.

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v.29, p. 1223-1248, 2004.

RAMBABUAB, K.; BHARATH, G.; BANAT, F.; SHOW, P. L.; COCOLETZI, H. H. Mango leaf extract incorporated chitosan antioxidant film for active food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 1234–1243, 2019.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology Medicine**, v. 26 (9–10), p. 1231-1237, 1999.

REIS, L. C. B.; SOUZA, C. O.; SILVA, J. B. A.; MARTINS, A. C.; NUNES, I. L.; DRUZIAN, J. I. Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 382-391, 2015.

RIAZ, A.; LAGNIKA, C.; LUO, H.; DAÍ, Z.; NIE, M.; HASHIM, M. M.; LIU, C.; SONG, J.; LI, D. Chitosan-based biodegradable active food packaging film containing Chinese chive (*Allium tuberosum*) root extract for food application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 595 – 604, 2020.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C. Modelagem matemática do processo de hidratação de sementes de feijão. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 29, n. 3, p. 373-378, 2007.

ROCHA, G. J. M.; MARTIN, C.; SOARES, I. B.; MAIOR, A. M. S.; BAUDEL, H. M.; ABREU, C. A. M. Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. **Biomass and bioenergy**, v. 35, p. 663-670, 2011

ROCKENBACH, I. I.; RODRIGUES, E.; CATANEO, C.; GONZAGA, L.V.; LIMA, A.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Ácidos fenólicos e atividade antioxidante em fruto de *Physalis peruviana* L. **Alimentos e Nutrição**, v.19, n.3, p. 271-276, 2008.

RODRÍGUEZ, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, v. 39(8), p. 840-846, 2006.

ROMANI, V. P.; HERNÁNDEZ, C. P.; MARTINS, V. G. Pink pepper phenolic compounds incorporation in starch/protein blends and its potential to inhibit apple browning. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p.151-158, 2018.

ROLLAND-SABATÉ, A.; SÁNCHEZ, T.; BULÉON, A.; COLONNA, P.; JAILLAIS, B.; CEBALLOS, H. DUFOR, D. Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. **Food Hydrocolloids**, v. 27(1), p. 161-174, 2012.

ROWELL, R. M.; SANADI, A. R.; CAULFIED, D. F.; JACOBSON, R. E. Utilization of natural fiber in plastic composites: problems and opportunities. In: **LIGNOCELLULOSIC – Plastics Composites**. São Paulo, USP/UNESP, p. 23-51, 1997.

SAHPAZIDOU, D.; GEROMICHALOS, G. D.; STAGOS, D.; APOSTOLOU, A.; HAROUTOUNIAN, S. A.; TSATSAKIS, A. M.; TZANAKAKIS, G. N.; HAYES, A. W.; KOURETAS, D. Anticarcinogenic activity of polyphenolic extracts from grape stems against breast, colon, renal and thyroid cancer cells. **Toxicology Letters**, v. 230, n. 2, p. 218-224, 2014.

SALAME, M. Barrier polymers. In: BAKER, M. **The Wiley encyclopedia of packaging technology**. New York, USA: Wiley, 1986. p. 48-54.

SÁNCHEZ, T.; SALCEDO, E.; CEBALLOS, H.; DUFOUR, D.; MAFLA, G.; MORANTE, N.; CALLE, F.; PÉREZ, J. C.; DEBOUCK, D.; JARAMILLO, G.; MORENO, I. X. Screening of starch quality traits in cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Starch Journal**, v. 61, p. 12-19, 2009.

SANTACRUZ, S.; RIVADENEIRA, C.; CASTRO, M. Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 89-94, 2015.

SANTOS, B. H.; PRADO, K. S.; JACINTO, A. A.; SPINACÉ, M. A. S. Influence of sugarcane bagasse fiber size on biodegradable composites of thermoplastic starch. **Journal of Renewable Materials**, v. 6, p. 176-82, 2018.

SANTOS, F. H. **Elaboração de embalagens biodegradáveis ativas a partir de resíduos agroindustriais para conservação de alimentos**. 161 p. Dissertação (Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J. Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch. **Polymers**, v. 7, n. 6, p. 1106-1124, 2015.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 1. ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.

SEGUROLA, J.; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; MCMAHON, A. Design of eutectic photoinitiator blends for UV/visible curable acrylated printing inks and coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 37, n. 1, p. 23–37, 1999.

SERRANO-LEÓN, J. S., BERGAMASCHI, K. B., YOSHIDA, M. P., SALDAÑA, E., SELANI, M. M., RIOS-MERA, J. D.; SEVERINO, M. A.; CONTRERAS-CASTILLO, C. J. Chitosan active films containing agro-industrial residue extracts for shelf life extension of chicken restructured product. **Food Research International**, v. 108, p. 93-100, 2018.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. 1 ed. Lancaster: Technomic Publishing Co, Inc., p. 331, 1995.

SHEN, M.; SONG, B.; ZENG, G.; ZHANG, Y.; HUANG, W.; WEN, X.; TANG, W. Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution? **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114469, 2020.

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

SILVA, O. A.; PELLÁ, M. G.; PELLÁ, M. G.; CAETANO, J.; SIMÕES, M. R.; BITTENCOURT, P. R. S.; DRAGUNSKI, D. C. Synthesis and characterization of a low solubility edible film based on native cassava starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 128, p. 290-296, 2019.

SILVA-RODRIGUES, H. C.; SILVEIRA, M. P.; HELM, C. V.; JORGE, L. M. M. DE., JORGE, R. M. M. Gluten free edible film based on rice flour reinforced by guabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*) pulp. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 49254, 2020.

SILVEIRA, M. P.; SILVA, H. C.; PIMENTEL, I. C.; POITEVIN, C. G.; STUART, A. K. C.; CARPINÉ, D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Development of active cassava starch cellulose nanofiber-based films incorporated with natural antimicrobial tea tree essential oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, 48726, 2020.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B.S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. Review. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219-231, 2003.

SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMUELARAVENTOS, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods Enzymol**, v. 299, p.152-178, 1999.

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

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

SIRIPATRAWAN, U.; NOIPHA, S. Active film from chitosan incorporating green tea extract for shelf life extension of pork sausages. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 102-108, 2012.

SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3 a ed. Portugal: McGrawHill, 1998.

SOARES, R. M. D.; SOLDI, V. The influence of different cross-linking reactions and glycerol addition on thermal and mechanical properties of biodegradable gliadin-based film. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30(5), p. 691 – 698, 2010.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília**, v. 35, n. 6, p. 1-14, 2000.

SOGUT, E.; CAKMAK, H. Utilization of carrot (*Daucus carota* L.) fiber as a filler for chitosan based films. **Food Hydrocolloids**, v. 106, n. 105861, 2020.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica 1**. 7a ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000.

SOUZA, A. R. M. de.; ARTHUR, V.; NOGUEIRA, D. P. The effect of irradiation in the preservation of pink pepper (*Schinus terebinthifolius* Raddi). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, n. 8, p. 1082-1083, 2012.

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

SOUZA; R. C. R.; ANDRADE C. T.; Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10; n. 1; p. 24-30; 2000.

SOUZA, V. G. L.; FERNANDO, A. L.; PIRES, J. R. A.; RODRIGUES, P; F.; LOPES, A. A. S.; FERNANDES, F. M. B. Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidants. **Industrial Crops and Products**, v. 107, p. 565-572, 2017.

SPIGNO, G.; MAGGI, L.; AMENDOLA, D.; DRAGONI, M.; FAVERI, D. M. de. Influence of cultivar on the lignocellulosic fractionation of grape stalks. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 283-289, 2013.

SPIGNO, G.; PIZZORNO, T.; DE FAVERI, D. M. Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4329-4337, 2008.

SUBHEDAR, P. B.; BABU, N. R. GOGATE, P.R. Intensification of enzymatic hydrolysis of waste newspaper using ultrasound for fermentable sugar production, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22 p. 326–332, 2015.

SUCUPIRA, N. R.; SILVA, A. B. DA.; PEREIRA, G.; COSTA, J. N. DA. Métodos para determinação da atividade antioxidante de frutos. **UNOPAR Científica. Ciências Biológicas e da saúde**, v. 14, n. 4, p. 236 – 239, 2012.

SUEIRO, A. C., TISCHER, P. C. S. F., LONNI, A. A. S. G., MALI, S. Filmes biodegradáveis de amido de mandioca, pululana e celulose bacteriana. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1059-1064, 2016.

- TALCOTT, S. T.; PERCIVAL, S. S.; PITTET-MOORE, J.; CELORIA, C. Phytochemical composition and antioxidant stability of fortified yellow passion fruit (*passiflora edulis*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 935-941, 2003.
- TALÓN, E. TRIFKOVIC, K. T.; NEDOVIC, V. A.; BUGARSKI, B. M.; VARGAS, M. CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Antioxidant edible films based on chitosan and starch containing polyphenols from thyme extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1153-1161, 2017.
- TAPPIBAN, P.; SMITH, D. R.; TRIWITAYAKORN, K.; BAO, J. Recent understanding of starch biosynthesis in cassava for quality improvement: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 83, p. 167-180, 2019.
- THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Practical Guide for Food Industry In: Starches**. Minnesota: Eagan Press, 1999. 30p
- TLILI, N.; YAHIA, Y.; FERIANI, A.; LIBIDI, A.; GHAZOUANI, L.; NASRI, N.; SAADAQUI, E.; KHALDI, A. Schinus terebinthifolius vs Schinus molle: A comparative study of the effect of species and location on the phytochemical content of fruits. **Industrial Crops & Products**, v. 122, p. 559-565, 2018.
- TORRES, F. G.; TRONCOSO, O. P.; TORRES, C.; DÍAZ, D. A.; AMAYA, E. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48(4), p. 603-606, 2011.
- TORRES, K. A. M., LIMA, S. M. R. R., UEDA, S. M. Y. Activity of the aqueous extract of *Schinus terebinthifolius* Raddi on strains of the Candida genus. **Revista Brasileira de Ginecologia e Obstetrícia**, v. 38 (12), p. 593-599, 2016.
- TRAVALINI, A. P.; LAMSAL, B.; MAGALHÃES, W. L. E.; DEMIATE, I. M. Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1151-1161, 2019.
- TULER, A. C.; PEIXOTO, A. L.; DA SILVA, N. C. B. Plantas alimentícias não convencionais (PANC) na comunidade rural de São José da Figueira, Durandé, Minas Gerais, Brasil. **Rodriguésia**, v. 70, 2019.
- UGALDE, M. L. **Biofilmes ativos com incorporação de óleos essenciais**. Erechim, 162 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Rio Grande do Sul, 2014.
- ULIANA, M. P.; FRONZA, M.; SILVA, A. G.; VARGAS, T. S.; ANDRADE, T. U.; SCHERE, R. Composition and biological activity of Brazilian rose pepper (*Schinus terebinthifolius* Raddi) leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 235-240, 2016.
- VAHEDIKIA, N.; GARAVAND, F.; TEJEDDIN, B.; CACCIOTTI, I.; JAFARI, S. M.; OMIDI, T.; ZAHEDI, Z. Biodegradable zein film composites reinforced with chitosan nanoparticles and cinnamon essential oil: Physical, mechanical, structural and antimicrobial attributes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 177, p. 25-32, 2019.

VEIGA-SANTOS, P.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C.C. Development and evaluation of a novel pH indicator biodegradable film based on cassava starch. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 120, p. 1069-1079, 2011.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Botucatu, 198 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São Paulo, 2003.

WANG, L.; GUO, H.; WANG, J.; JIANG, G.; DU, F.; LIU, X. Effects of Herba Lophatheri extract on the physicochemical properties and biological activities of the chitosan film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 51–57, 2019.

WANG, Y. J.; WHITE, P.; POLLAK, L. Physicomechanical properties of starches from mutant genotypes of the Oh43 inbred line. **Cereal Chemistry**, v. 70(2), p. 199-203, 1993.

WENG, Y. X.; JIN, Y. J.; MENG, Q. Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y. Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Test Journal**, v. 32, p. 918-926, 2013.

WHISTLER, R. L.; DANIEL, J. R. Carbohidratos. In: FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**, p. 81 – 156, 1993.

WIHODO, M.; MORACU, 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 (3), p. 292–302, 2013.

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

XIA, Z.; LI, J.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; ZHENG, X.; ZHANG, J. Processing and Valorization of Cellulose, Lignin and Lignocellulose Using Ionic Liquids. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, p. 79-98, 2020.

YAN, Q.; ZHANG, J.; DONG, H.; HOU, H.; GUO, P. Properties and antimicrobial activities of starch–sodium alginate composite films incorporated with sodium dehydroacetate or rosemary extract. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, p. 1951-1958, 2012.

YOKOZAWA, T.; CHEN, C.P.; DONG, E.; TANAKA, T.; NONAKA, G.I.; NISHIOKA, I. Study on the inhibitory effect of tannins and flavonoids against the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical. **Biochemical Pharmacology**, v. 56, p. 213–222, 1998.

ZAMAN, A.; HUANG, F.; JIANG, M.; WEI, W.; ZHOU, Z. Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review. **Energy and Built Environment**, v. 1 (1), p. 60 – 76, 2020.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456-480, 2015.

ZORTÉA, M. E. B.; DEMIATE, I. M.; PRAXEDES, M. A.; WOSIACKI, G. Avaliação da viscosidade aparente de pastas de amidos nos viscosímetros brookfield RVDV-II+ PRO e rápido viscoanalisador RVA-4. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 5 (1), p. 326-335, 2011.