



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA LUISA LACERDA PALHETA

VIABILIDADE DO USO DE SOLVENTES VERDES COMO PLASTIFICANTE E
EXTRATO NATURAL DAS FOLHAS DA PITANGA NO DESENVOLVIMENTO
DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO MANDIOCA

CURITIBA – PR

2023

ANA LUISA LACERDA PALHETA

VIABILIDADE DO USO DE SOLVENTES VERDES COMO PLASTIFICANTE E
EXTRATO NATURAL DAS FOLHAS DA PITANGA NO DESENVOLVIMENTO
DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO MANDIOCA

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

Orientador: Prof. Dr. Marcos R. Mafra

CURITIBA – PR

2023

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

Palheta, Ana Luisa Lacerda

Viabilidade do uso de solventes verdes como plastificante e extrato natural das folhas da pitanga no desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido mandioca / Ana Luisa Lacerda Palheta. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra.

1. Biofilmes. 2. Amidos. 3. Aditivos. I. Mafra, Marcos Rogério. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



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

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ANA LUISA LACERDA PALHETA** intitulada: **Viabilidade do uso de solventes verdes como plastificante e extrato natural das folhas da pitanga no desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido mandioca.**, sob orientação do Prof. Dr. MARCOS ROGÉRIO MAFRA, 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 mestra 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, 20 de Dezembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

10/02/2023 17:09:39.0

MARCOS ROGÉRIO MAFRA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

13/02/2023 08:32:58.0

DANIELLE CARPINE

Avaliador Externo (UNIAMÉRICA)

Assinatura Eletrônica

11/02/2023 16:57:33.0

LARISSA CANHADAS BERTAN

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL)

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

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

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

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 255328

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 255328

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Diana e Marcus, por me incentivarem em toda a minha trajetória e por apoiarem não importando a distância, por acreditarem em mim em primeiro lugar. E a minha irmã, Fernanda, que sempre foi um modelo de inspiração por ser uma mulher forte e guerreira, e que sempre lutou para alcançar seus objetivos.

A minha namorada, Nathália, que durante o período sempre me apoiou e incentivou, e foi meu suporte emocional e essencial no mestrado.

A minha amiga, Carol, por dividirmos as dificuldades, frustrações e realizações do mestrado, pela parceria durante as análises e troca de conhecimento.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Mafra, por acreditar no meu projeto, pela compreensão em todas as dificuldades enfrentadas, pelos ensinamentos e orientação.

Ao grupo do LATOS, que estava presente para dar suporte, pelos ensinamentos no laboratório, pela disposição do grupo em ajudar sempre.

A Universidade Federal do Paraná.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Ao LATOS por proporcionar a estrutura física para a realização do projeto.

A CAPES pelo fornecimento da bolsa.

Aos que não foram mencionados, mas de alguma forma contribuíram para a realização do meu mestrado.

RESUMO

Filmes biodegradáveis são embalagens obtidas a partir de matrizes biológicas e, em geral, se faz necessária a utilização de plastificantes para melhorar suas características e flexibilidade. Destaca-se a utilização de um novo grupo de material com efeitos plastificantes em filmes, os solventes eutéticos profundos (inglês *Deep Eutectic Solvents* – DES), como alternativa aos solventes convencionais. Além disso, tais solventes evidenciam a sua aplicação na extração de compostos bioativos, os quais podem ser incorporados na matriz do filme. As folhas da pitanga (*eugenia uniflora* L.) são uma ótima alternativa para obtenção de extratos com propriedades antioxidantes, que possibilitam aos filmes uma propriedade adicional. O objetivo do trabalho foi avaliar, através de planejamento experimental, a obtenção dos filmes biodegradáveis de amido de mandioca e adicionados de DES como plastificante, e avaliar o emprego dos extratos das folhas da pitanga como funcionalizador biológico dos filmes. As concentrações de amido e DES variaram de 3,59 a 6,51%, e 0,29 a 1,71% (p/v), respectivamente. A partir do planejamento experimental, foi possível observar que os DES foram capazes de exibir efeito plastificante no material, onde as concentrações ótimas foram de 5 e 6,41% de amido, e 0,29 e 1,71 % de DES, considerando os maiores resultados das propriedades mecânicas de resistência a tração (RT) e alongação à ruptura (E). As propriedades mecânicas avaliadas (RT e E) após a incorporação dos DES e extratos mostraram modificações de acordo com a natureza e concentração de cada componente. A solubilidade e permeabilidade ao vapor de água diminuíram com as menores concentrações de DES. Os DES e extratos promoveram aumento da RT nas maiores concentrações, e de E nas menores concentrações. Os extratos não ocasionaram alterações nas estruturas dos filmes, observada pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Foi comprovada a atividade antioxidante dos filmes pela adição dos extratos, variando de 60 a 82 % de inibição do radical DPPH, e 123,02 a 251,90 mg FeSO₄/g amostra pela análise de FRAP, sendo os filmes com DES com ácido láctico de maiores respostas. Os filmes mostraram biodegradação em solo em 49 dias de análise, demonstrando o seu caráter biodegradável. Os resultados obtidos nesse trabalho são relevantes para uma futura aplicação em alimentos e para o aprimoramento tecnológico na área da pesquisa.

Palavras-chave: filmes ativos; aditivos; fontes renováveis; amido.

ABSTRACT

Biodegradable films are packages obtained from biological matrices and, in general, it is necessary to use plasticizers to improve their characteristics and flexibility. The use of a new group of material with plasticizing effects in films, the Deep Eutectic Solvents (DES), is highlighted as an alternative to conventional solvents. In addition, such solvents show their application in the extraction of bioactive compounds, which can be incorporated into the film matrix. Pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaves are an excellent alternative for obtaining extracts with antioxidant properties, which provide the films with an additional property. The aim of this work was to evaluate, through experimental design, the obtaining of biodegradable films of cassava starch and added DES as plasticizer, and to evaluate the use of pitanga leaf extracts as biological functionalizer of the films. The starch and DES concentrations varied from 3.59 to 6.51%, and 0.29 to 1.71% (w/v), respectively. From the experimental planning, it was possible to observe that DES were able to exhibit plasticizing effect on the material, where the optimal concentrations were 5 and 6.41% starch, and 0.29 and 1.71 % DES, considering the highest results of mechanical properties of tensile strength (RT) and elongation at break (E). The evaluated mechanical properties (RT and E) after DES and extracts incorporation showed modifications according to the nature and concentration of each component. The solubility and water vapor permeability decreased with the lower concentrations of DES. The DES and extracts promoted increased RT at higher concentrations, and E at lower concentrations. The extracts did not cause alterations in the film structures, as observed by scanning electron microscopy images. It was proved the antioxidant activity of films by the addition of extracts, varying from 60 to 82 % of DPPH radical inhibition, and 123.02 to 251.90 mg FeSO₄/g sample by FRAP analysis, being films with DES with lactic acid of higher responses. The films showed biodegradation in soil within 49 days of analysis, demonstrating their biodegradable character. The results obtained in this work are relevant for a future application in food and for technology improvement in the research area.

Keywords: active films; additives; renewable sources; starch

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA DO AMIDO: AMIOLOSE E AMILOPECTINA	18
FIGURA 2. DIAGRAMA DE FASE SÓLIDO-LÍQUIDO DE UMA MISTURA EUTÉTICA PROFUNDA	21
FIGURA 3. ÁRVORE DA PITANGUEIRA	24
FIGURA 4. PUBLICAÇÕES ENVOLVENDO OS TERMOS "FILMES BIODEGRADÁVEIS" E "AMIDO" DO ANO DE 2012 A 2022	25
FIGURA 5. PUBLICAÇÕES ENVOLVENDO OS TERMOS "SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS" E "FILMES BIODEGRADÁVEIS" DO ANO DE 2012 A 2022	26
FIGURA 6. FLUXOGRAMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS EMPREGADAS NA PESQUISA.....	28
FIGURA 7. PROCESSO DE EXTRAÇÃO EM CÉLULA ENCAMISADA DAS FOLHAS DA PITANGA	30
FIGURA 8. GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS PADRONIZADOS PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTAS RT E E.	41
FIGURA 9. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A DESEJABILIDADE DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	44
FIGURA 10. FILMES BIODEGRADÁVEIS OTIMIZADOS.....	46
FIGURA 11. SOLUBILIDADE DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS COM EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA.	47
FIGURA 12. RESULTADOS DE PVA PARA OS FILMES BIODEGRADÁVEIS....	49
FIGURA 13. RESULTADOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE RT (MPA) E E (%) PARA OS FILMES BIODEGRADÁVEIS.	50
FIGURA 14. CURVAS DO FLUXO DE CALOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	52
FIGURA 15. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	55
FIGURA 16. TESTE DE BIODEGRADABILIDADE NOS FILMES NOS DIAS 0 A 49 DE ANÁLISE.....	57
FIGURA 17. RESULTADOS DE DPPH E FRAP PARA OS EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA.	60

FIGURA 18. RESULTADOS DE DPPH E FRAP PARA OS FILMES OTIMIZADOS E INCORPORADOS DE EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA.	62
FIGURA 19. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PARA FILMES DE CC:AC.	69
FIGURA 20. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE ELONGAÇÃO PARA FILMES DE CC:AC.	70
FIGURA 21. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PARA FILMES DE CC:PR.....	71
FIGURA 22. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE ELONGAÇÃO PARA FILMES DE CC:PR.....	72
FIGURA 23. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PARA FILMES DE CC:G.....	73
FIGURA 24. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE ELONGAÇÃO (%E) PARA FILMES DE CC:G	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CLASSIFICAÇÃO DOS DES E RESPECTIVAS COMPOSIÇÕES.....	22
TABELA 2. COMPONENTES UTILIZADOS NA SINTETIZAÇÃO DOS DES E SUAS CONCENTRAÇÕES	29
TABELA 3. MASSA DE SOLUÇÃO FILMOGÊNICA PARA PRODUÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	31
TABELA 4. DEFINIÇÃO DOS NÍVEIS DAS DUAS VARIÁVEIS ESTUDADAS NA OBTENÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	32
TABELA 5. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL COM VALORES CODIFICADOS E REAIS.....	32
TABELA 6. CODIFICAÇÃO DOS FILMES ANALISADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.	33
TABELA 7. RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	39
TABELA 8. VALORES OTIMIZADOS PARA CONCENTRAÇÃO DE AM E DES NOS FILMES.....	43
TABELA 9. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, FÍSICA, QUÍMICA E BARREIRA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS OTIMIZADOS.....	45
TABELA 10. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	52
TABELA 11. RESULTADOS DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE POR DPPH E FRAP DOS EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA EXTRAÍDOS COM DIFERENTES SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS.....	59
TABELA 12. RESULTADOS DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE POR DPPH E FRAP PARA OS FILMES BIODEGRADÁVEIS	61

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	16
2.1.	OBJETIVO GERAL	16
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1.	AMIDO DE MANDIOCA.....	17
3.2.	FILMES BIODEGRADÁVEIS	19
3.3.	PLASTIFICANTES EMPREGADOS COMO ADITIVOS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	20
3.3.1.	Solventes eutéticos profundos	20
3.4.	EXTRATOS NATURAIS EMPREGADOS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	22
3.4.1.	Folhas de pitanga (<i>eugenia uniflora</i> L.) e seus compostos bioativos	23
3.5.	ESTADO DA ARTE	24
4.	MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1.	SELEÇÃO E OBTENÇÃO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS 29	
4.2.	EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DAS FOLHAS DA PITANGA 29	
4.3.	OBTENÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS PELO MÉTODO DE <i>CASTING</i>	30
4.4.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS OTIMIZADOS	31
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS OTIMIZADOS E INCORPORADOS DE EXTRATOS BIOATIVOS	33
4.5.1.	Aspectos visuais.....	33

4.5.2.	Espessura	33
4.5.3.	Cor instrumental	33
4.5.4.	Solubilidade em água.....	34
4.5.5.	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	34
4.5.6.	Propriedades mecânicas	35
4.5.7.	Perfil térmico dos filmes.....	36
4.5.8.	Propriedades morfológicas.....	36
4.6.	TESTE DE BIODEGRADABILIDADE EM SOLO	36
4.7.	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA E FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	37
4.7.1.	DPPH	37
4.7.2.	FRAP	37
4.8.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	39
5.1.1.	Desejabilidade e Superfície de resposta.....	42
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS OTIMIZADOS	45
5.2.1.	Aspectos gerais: visual, espessura, cor instrumental	46
5.2.2.	Solubilidade em água.....	47
5.2.3.	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	48
5.2.4.	Propriedades mecânicas	50
5.2.5.	Perfil térmico dos filmes	51
5.2.6.	Propriedades morfológicas.....	54
5.3.	TESTE DE BIODEGRADABILIDADE EM SOLO	56
5.4.	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA E FILMES OTIMIZADOS	58
6.	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS	65

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos convencionais, embora tenham se tornado altamente valorizados por sua utilização funcional e duradoura, levantam diversas perspectivas sobre os riscos ambientais e crises energéticas relacionadas ao seu uso e descarte. Por consequência e devido uma maior conscientização da população a respeito dos efeitos prejudiciais da sua utilização, tem-se explorado o desenvolvimento e utilização de embalagens plásticas a base de material biológico e biodegradável.

O uso de bioplásticos, como os filmes biodegradáveis depende de várias características, incluindo custo, disponibilidade, atributos funcionais, propriedades mecânicas, propriedades de barreira a gases e ao vapor de água, entre outros. Esses parâmetros são influenciados pelo tipo de material utilizado na matriz estrutural, suas condições de obtenção e o tipo e concentração de aditivos (plastificantes, agentes de reticulação, antimicrobianos e antioxidantes). Uma das características que pode limitar a aplicação dos filmes à base de biopolímeros, em relação às embalagens convencionais, é o desempenho inferior de algumas propriedades físicas e principalmente mecânicas.

À medida que a indústria do plástico cresce, a demanda por plastificantes segue na mesma direção. Os plastificantes são moléculas de baixo peso molecular, capazes de aumentar a mobilidade das moléculas e melhorar sua flexibilidade. Nos últimos anos têm-se utilizado plastificantes de base natural que se caracterizam por sua baixa toxicidade e biodegradação sendo os polióis os mais aplicados em filmes. Certos plastificantes convencionais apresentam algumas desvantagens em matrizes amiláceas, provocando a retrogradação do amido durante maior tempo de armazenamento. Com isso, um novo grupo de solventes vêm sendo estudados como uma alternativa ao uso dos solventes convencionais para atuar como plastificante em filmes biodegradáveis, os solventes eutéticos profundos.

Solventes eutéticos profundos (DES, do inglês “*Deep Eutectic Solvents*”) são definidos como uma mistura de compostos puros nos quais a temperatura do ponto eutético está abaixo da temperatura da mistura líquida ideal, e essa depressão na temperatura é relacionada a diferença da temperatura no ponto eutético ideal e real da mistura. Essa característica é resultado da presença de fortes ligações de hidrogênio na formação dos DES. Estudos recentes demonstram resultados promissores para o uso

desses solventes em diversas aplicações, como plastificantes, na extração de compostos bioativos de matrizes biológicas, dissolução de compostos, entre outras. Os filmes adicionados desses aditivos são uma excelente alternativa para melhorar propriedades mecânicas, e seus extratos podem ser uma potencial fonte para agregar características bioativas aos filmes biodegradáveis.

Entre os diversos extratos naturais conhecidos, os das folhas da pitanga (*eugenia uniflora* L.) têm ganhado importância devido a suas atividades biológicas. Os extratos possuem atividade antioxidante e efeito antimicrobiano contra alguns microrganismos, o que potencializa a sua aplicação em embalagens de alimentos, como os filmes biodegradáveis. A combinação de aditivos em filmes pode funcionalizá-los, tornando-os ativos e melhorando a proteção ao alimento.

Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis de amido de mandioca por meio da combinação de plastificantes de carácter “verde” (DES) e extratos vegetais das folhas da pitanga (*eugenia uniflora* L.) a fim de propiciar tanto melhorias nas propriedades mecânicas quanto a funcionalização do filme por meio da atividade antioxidante.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

Desenvolver a obtenção de filmes biodegradáveis de amido de mandioca adicionados de solventes eutéticos profundos como plastificante, e avaliar o potencial antioxidante do extrato das folhas da pitanga (*Eugenia uniflora* L) como aditivo nos filmes.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver, por meio de planejamento experimental, os filmes biodegradáveis, sendo as variáveis independentes as concentrações de amido de mandioca (adicionar as concentrações utilizadas) e plastificante (adicionar as concentrações utilizadas), e variáveis dependentes as propriedades mecânicas de porcentagem de alongação a ruptura e resistência à tração;
- Realizar a extração dos compostos bioativos das folhas da pitanga (*Eugenia uniflora* L) a partir dos solventes eutéticos profundos utilizados como plastificantes;
- Obtenção dos filmes biodegradáveis pelo método de *casting* adicionados de extrato das folhas da pitanga;
- Avaliar o efeito na atividade antioxidante dos filmes biodegradáveis a partir da adição dos extratos;
- Caracterizar os filmes quanto as suas propriedades de cor instrumental, espessura, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (PVA), propriedades mecânicas (resistência a tração, porcentagem de alongação na ruptura), análise térmica (calorimetria exploratória diferencial - DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teste de biodegradação em solo.

3. REVISÃO DA LITERATURA

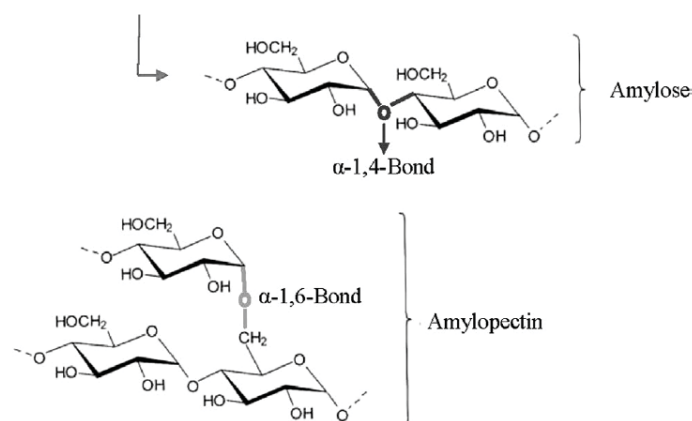
Neste capítulo serão abordadas as características e propriedades do amido e dos solventes eutéticos profundos, sendo os constituintes principais dos filmes biodegradáveis, compreendendo as suas aplicações e mecanismos de funcionamento; e as folhas da pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e seus extratos naturais, como fonte de antioxidantes aos filmes.

3.1. AMIDO DE MANDIOCA

A mandioca (*Manihot esculenta*) é um arbusto perene que é considerado a sexta cultura alimentar mais importante do mundo, fornecendo sustento para mais de 800 milhões de pessoas, principalmente na África, Ásia e América Latina (TAPPIBAN et al., 2019). A raiz apresenta como nutrientes vitamina C, carotenoides, cálcio, potássio, ferro, magnésio, entre outros. Além disso, o principal componente da mandioca é o amido, que pode atingir até 80% do peso seco da raiz, sendo este o responsável pela qualidade de muitos produtos à base de mandioca (ZHU, 2015).

O amido da mandioca inclui na sua composição cinzas (0,03-0,29%), proteínas (0,06-0,75%), lipídios (0,01-1,2%), fósforo (0,0029-0,0095%) e conteúdo de fibras (0,11-1,9%). É utilizado tanto para consumo humano, como ração animal, além ser empregado como matéria-prima para produção de bebidas e na indústria têxtil (TAPPIBAN et al., 2019; ZHU, 2015). A estrutura semicristalina do amido é composta por dois componentes principais: amilose e amilopectina (Figura 1), representando cerca de 98% a 99% do seu peso seco (grânulos naturais), sendo o restante (constituintes menores) composta de proteínas, lipídios, minerais e fósforo (LI; WEI, 2020; OBADI; XU, 2021; PELISSARI et al., 2018).

FIGURA 1. ESTRUTURA DO AMIDO: AMILOSE E AMILOPECTINA



FONTE: Robyt (2008)

A amilose é uma molécula de cadeia linear formada por unidades de glicose unidas por ligações α (1 \rightarrow 4), com poucos pontos de ramificação, conformando as regiões amorfas dos grânulos de amido. Já a amilopectina, molécula altamente ramificada, é geralmente o componente principal no grânulo de amido, com cadeias lineares de glicose ligadas por α (1 \rightarrow 4) e pontos de ramificação ligados por α (1 \rightarrow 6) (GUNARATNE; CORKE, 2015).

O amido pode ser utilizado como matéria-prima em diversas aplicações, como indústria farmacêutica, em processos fermentativos, na produção de alimentos e embalagens de alimentos, entre outros. Por ser de baixo custo e disponibilidade em abundância, é uma das fontes mais utilizadas no desenvolvimento de filmes biodegradáveis (THAKUR et al., 2019). Os filmes à base de amido de mandioca são insípidos, inodoros, incolores e biodegradáveis, além de apresentarem excelentes propriedades de barreira ao oxigênio devido à sua estrutura de rede ligada por hidrogênio altamente ordenada, na qual a amilose e a amilopectina formam regiões cristalinas e não cristalinas em camadas alternadas (CAZON et al., 2017; PÉREZ-VERGARA et al., 2020).

O comprimento da cadeia unitária na estrutura da amilose e amilopectina afeta propriedades dos filmes a base de amido. Filmes desenvolvidos a partir de amido com maiores quantidades de amilose normalmente exibem melhores características de formação, incluindo resistência mecânica, alongamento e propriedades de barreira a gases. Como embalagens de alimentos, se destacam em aplicações em produtos frescos

devido à sua capacidade de formar uma película transparente, incolor e inodora exibindo eficiente barreira aos gases CO₂ e O₂(THAKUR et al., 2019).

3.2. FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes biodegradáveis são materiais produzidos a partir de matérias-primas biológicas, como polissacarídeos, proteínas e lipídeos, e podem ser aplicados como embalagem em carnes, vegetais e frutas com o objetivo de melhorar a vida útil do alimento, reduzir a troca de umidade entre alimento e ambiente, entre outras vantagens (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020).

Os filmes produzidos a partir de polissacarídeos são incolores, homogêneos e apresentam boas barreiras a gases, porém apresentam baixa resistência a vapores de água e resistência mecânica. Entre os polissacarídeos utilizados na elaboração de filmes biodegradáveis destaca-se o amido devido à sua capacidade de formar uma matriz contínua, com baixa permeabilidade ao oxigênio e, comparado a outros filmes não-amiláceos, ao baixo custo de produção (JIMÉNEZ et al., 2012).

A utilização de plastificantes em filmes biodegradáveis é necessária para evitar que eles se tornem quebradiços devido as interações entre as cadeias poliméricas. Além disso, os plastificantes mostram capacidade de reduzir a coesão da rede do filme, enfraquecendo as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas adjacentes. Assim, podem modificar ou melhorar as propriedades mecânicas, reduzir a tensão de deformação, dureza e viscosidade, e aumentar a flexibilidade (CAZON et al., 2017).

Na formação de filmes deve haver um componente capaz de representar uma matriz, ou seja, um polímero que tenha coesão e continuidade, formando estruturas contínuas, amorfas ou cristalinas, além de um plastificante. O processo inicia com a formação de um gel envolvendo ligações inter e intramoleculares cruzadas entre as cadeias de polímeros, formando uma matriz tridimensional semirrígida que envolve e imobiliza o solvente utilizado. O grau de coesão depende da estrutura do polímero, do solvente usado, da temperatura, e a presença de outras moléculas, como os plastificantes (ARAÚJO, 2015).

3.3. PLASTIFICANTES EMPREGADOS COMO ADITIVOS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

Plastificantes são, em geral, líquidos de alto ponto de ebulição com cadeias de carbono lineares ou cíclicas. As moléculas do plastificante alteram a organização molecular tridimensional dos polímeros, reduzindo a energia necessária para o movimento molecular e a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias. Como consequência, observa-se um aumento no volume livre, assim como melhora da mobilidade molecular (VIEIRA et al., 2011).

Na produção de filmes à base de biopolímeros, os plastificantes também são aditivos essenciais, pois podem melhorar a flexibilidade e o manuseio dos filmes, manter a integridade e evitar poros e rachaduras na matriz polimérica. A adição de plastificante leva a uma diminuição das forças intermoleculares ao longo das cadeias poliméricas, melhorando a flexibilidade e a mobilidade da cadeia e diminuindo a fragilidade da embalagem (VIEIRA et al., 2011).

Características dos filmes, como a permeabilidade ao vapor de água (PVA), tende a aumentar com a adição de plastificantes hidrofílicos, como é o caso dos polióis, em especial o glicerol. Recentemente, o emprego dos solventes eutéticos profundos como plastificante vem se tornando uma alternativa de menor custo e de fácil obtenção para substituição dos plastificantes convencionais (ZDANOWICZ; JĘDRZEJEWSKI; PILAWKA, 2019).

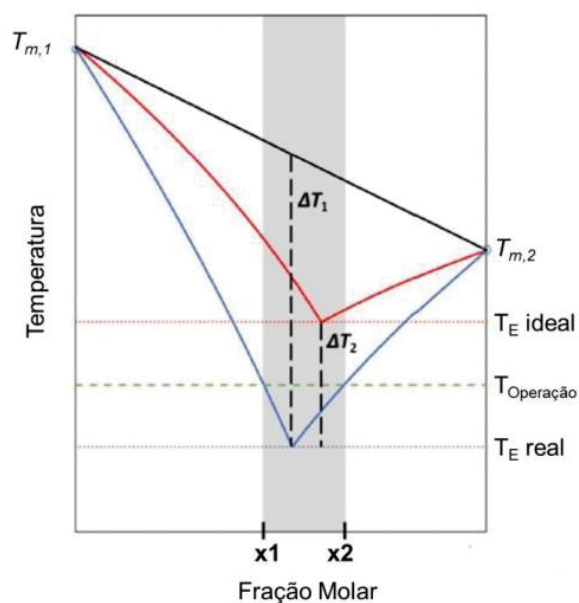
3.3.1. Solventes eutéticos profundos

Os solventes eutéticos profundos (DES, do inglês *Deep eutectic solvents*), compreende a mistura de um aceptor de hidrogênio (HBA, do inglês *Hydrogen bond acceptor*), normalmente um sal quaternário de amônio, com um ou mais compostos orgânicos doadores de hidrogênio (HBD, do inglês *Hydrogen bond donor*), tais como: amidas, aminas, álcoois e ácidos carboxílicos. Abbott e colaboradores (2003) introduziram pela primeira vez o termo solventes eutéticos profundos para descrever misturas de amidas com sais de amônio quaternário que apresentavam pontos de fusão mais baixos do que os de seus compostos puros, supostamente devido à formação de um

complexo de ligação de hidrogênio entre um doador de hidrogênio e um acceptor de hidrogênio.

Atualmente os DES são definidos como uma mistura de compostos puros para os quais a temperatura do ponto eutético está abaixo da temperatura da mistura líquida ideal (solução ideal). Essa diminuição de temperatura (ΔT_2) entre a temperatura no ponto eutético ideal ($T_{E, \text{ideal}}$) e a temperatura real ($T_{E, \text{real}}$) é mostrada na Figura 2 (MARTINS; PINHO; COUTINHO, 2019).

FIGURA 2. DIAGRAMA DE FASE SÓLIDO-LÍQUIDO DE UMA MISTURA EUTÉTICA PROFUNDA



FONTE: Adaptado de Martins; Pinho; Coutinho (2019)

Legenda: ΔT_1 : diferença entre a combinação linear dos pontos de fusão dos componentes puros e o ponto eutético real ($T_{E, \text{real}}$); ΔT_2 : diferença entre o ponto eutético ideal ($T_{E, \text{ideal}}$) e o real ($T_{E, \text{real}}$); $T_{m,1}$: temperatura da mistura 1; $T_{m,2}$: temperatura da mistura 2.

De acordo com Florindo e colaboradores (2019), existem quatro diferentes tipos de DES baseados em seus constituintes (Tabela 1). O Tipo I, II e IV são compostos de sais metálicos ou sais metálicos hidratados combinados com sais orgânicos. O Tipo III é composto por sal orgânico, como exemplo o cloreto de colina, combinado com um doador de hidrogênio. Devido a sua variação na classificação, essa classe de solventes se torna particularmente adaptável.

TABELA 1. CLASSIFICAÇÃO DOS DES E RESPECTIVAS COMPOSIÇÕES

Tipos de DES	Composição
I	Sal metálico + sal orgânico
II	Sal metálico hidratado + sal orgânico
III	Sal orgânico + doador de hidrogênio
IV	Sal metálico hidratado + doador de hidrogênio

FONTE: Autora (2022).

Legenda: DES do inglês *Deep eutectic solvents* (solventes eutéticos profundos)

As propriedades dos DES são dependentes da natureza química e da proporção molar de doador e receptor de hidrogênio (HBD:HBA). Os parâmetros relativos à toxicidade e caráter ecológico dependem exclusivamente da mistura formada e não dos compostos puros. A adição de água aos DES influencia nas suas propriedades através da quebra das ligações de hidrogênio que formam os solventes e, conseqüentemente, o desaparecimento da sua estrutura espacial (DAI et al., 2013).

O emprego de DES em filmes biodegradáveis de amido pode melhorar propriedades mecânicas e de barreira, assim como aumentar a hidrofobicidade em caso de utilização de solventes hidrofóbicos.

3.4. EXTRATOS NATURAIS EMPREGADOS EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os compostos bioativos como antocianinas, carotenóides e alguns compostos antimicrobianos, são na sua maioria extraídos de fontes naturais, como frutas e vegetais. Além desses, os resíduos de origem vegetal podem ser explorados com objetivo de produzir extratos que apresentam propriedades bioativas e biodegradáveis de aplicação industrial. A obtenção de composto a partir de extratos representam uma alternativa capaz de atuar de forma eficiente como aditivo alimentar (RENARD, 2018; UEDA, 2020).

Uma tendência é a aplicação de extratos naturais na produção de embalagem, como filmes biodegradáveis, para estender a vida útil de alimentos perecíveis e minimamente processados (ITURRIAGA; OLABARRIETA; MARAÑÓN, 2012). Extratos como os das folhas da Pitanga (*Eugenia uniflora* L.) (SIRISHA NALLAN

CHAKRAVARTULA et al., 2020), da Erva-mate (*I. paraguariensis*, St. Hil.) (REIS et al., 2015), de nêspera (*Eriobotrya japonica*) (MEDEIROS SILVA et al., 2020a), entre outros, mostraram resultados eficazes para atividade antioxidantes e, em alguns casos, para atividade antimicrobiana. Extratos derivados de plantas contêm altos níveis de metabólitos secundários, como fenólicos, flavonóides, terpenos, ácidos orgânicos e álcoois alifáticos que geralmente exercem atividade antioxidante e antimicrobiana (MEDEIROS SILVA et al., 2020a).

A mudanças nas propriedades dos filmes depende do tipo e da concentração do extrato. As interações físicas ou químicas entre os biopolímeros e extratos afetam sua estrutura e sua funcionalidade e dependem das características dos componentes e as propriedades estruturais. Propriedades como espessura, cor, permeabilidade ao vapor de água, resistência à tração, solubilidade em água, propriedades antioxidantes e antimicrobianas, podem ser influenciadas pela adição de extratos naturais (MIR et al., 2018).

Como fonte de componentes antioxidantes, a inclusão dos extratos naturais em filmes pode ser capaz de inibir ou reduzir processos oxidativos nos alimentos. Além disso, o enriquecimento de filmes com antioxidantes permite que os aspectos nutricionais e de qualidade sejam estendidos sem afetar a integridade do produto embalado (MIR et al., 2018). Talón e colaboradores (2017) analisaram propriedades de filmes biodegradáveis de quitosana e amido de ervilha adicionados de extratos de tomilho (*Thymus serpyllum* L) ricos em polifenóis, os quais apresentaram potencialização da resistência à tração e incorporação de atividade antioxidante indicando que houve interação entre os polifenóis e as cadeias poliméricas.

3.4.1. Folhas de pitanga (*eugenia uniflora* L.) e seus compostos bioativos

A família *Myrtaceae* é uma das principais famílias de frutíferas comerciais do mundo, compreendendo aproximadamente 121 gêneros. O gênero *Eugenia* é considerado o quarto gênero mais importante da família *Myrtaceae* e estima-se que 350 espécies sejam nativas do Brasil (Figura 3) (DE PAULO FARIAS et al., 2020).

FIGURA 3. ÁRVORE DA PITANGUEIRA



FONTE: Franzon et al. (2018)

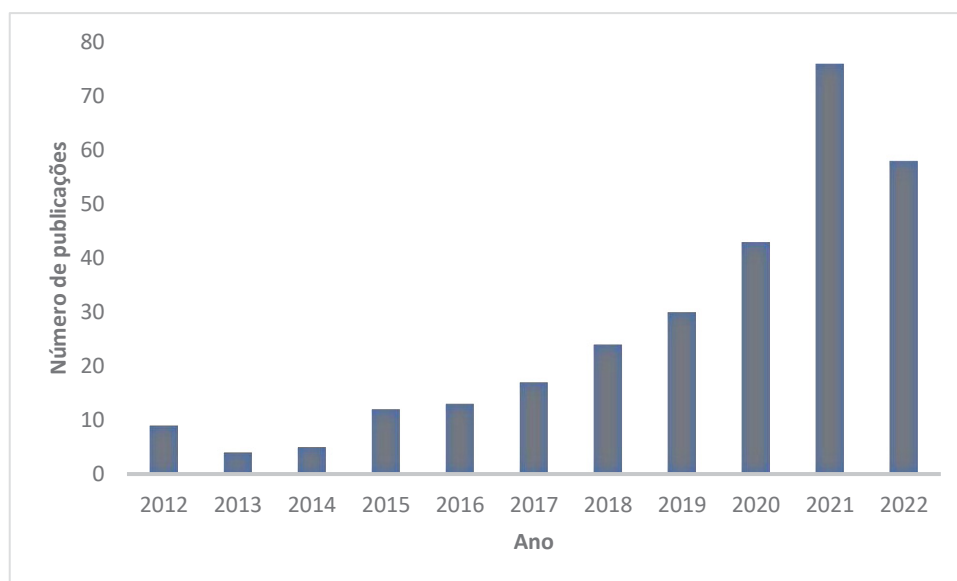
Tem sido demonstrado que as folhas de *E. uniflora* contêm constituintes como antraquinonas, esteróides, triterpenos, flavonoides, saponinas heterosídeos e taninos, além de diversos compostos fenólicos, responsáveis por algumas propriedades farmacológicas. A maioria dessas atividades biológicas são atribuídas aos flavonoides, como quercetina, miricitrina, miricetina, quercitrina e kaempferol, bem como taninos hidrolisáveis (DE OLIVEIRA; ROMÃO; KUSTER, 2018; FIDELIS et al., 2022)

3.5. ESTADO DA ARTE

Diversas pesquisas relacionadas aos filmes biodegradáveis estão disponíveis na literatura, nas suas diversas matérias-primas (BAYER et al., 2022; LUCIANO et al., 2021; TOAZZA et al., 2022)

. Nesse contexto, o uso de amido para tal finalidade tem despertado o interesse do meio científico, aumento nos trabalhos publicados, como é possível observar na Figura 4.

FIGURA 4. PUBLICAÇÕES ENVOLVENDO OS TERMOS "FILMES BIODEGRADÁVEIS" E "AMIDO" DO ANO DE 2012 A 2022

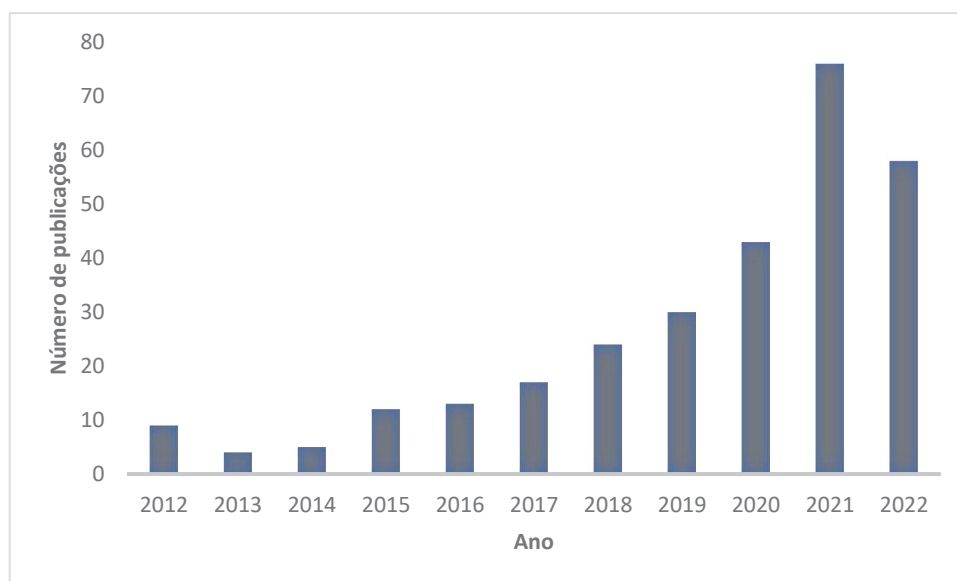


FONTE: Scopus (2022)

De acordo com Scopus (2020), são poucos os trabalhos publicados envolvendo a utilização dos solventes eutéticos profundos na elaboração de filmes biodegradáveis (Figura 5). Zdanowicz; Jędrzejewski e Pilawka (2019) analisaram o uso dos DES como plastificante e agente de reticulação em filmes de amido de batata, concluindo que houve aumento da resistência e o alongamento a ruptura diminuiu à medida que se aumentou a concentração de citrato de colina no DES.

Zdanowicz e Johansson (2016) avaliaram as propriedades mecânicas e de barreiras de filmes biodegradáveis de amido adicionados de DES como plastificantes, mostrando uma menor temperatura de degradação e maior resistência quando se aumentou a quantidade de citrato de colina na mistura.

FIGURA 5. PUBLICAÇÕES ENVOLVENDO OS TERMOS "SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS" E "FILMES BIODEGRADÁVEIS" DO ANO DE 2012 A 2022



FONTE: Scopus (2022)

Em relação a filmes biodegradáveis adicionados de extratos naturais, Zhang e colaboradores (2020) desenvolveram filmes biodegradáveis de quitosana com atividade antioxidante incorporados de extratos naturais da casca de pinhão, casca de amendoim e pó de folhas de tâmaras de inverno. Os filmes apresentaram aumento do conteúdo de fenólicos totais quando adicionado dos extratos.

Sirisha Nallan Chakravartula e colaboradores (2020) desenvolveram e caracterizaram filmes biodegradáveis de amido, quitosana e extrato da folha da Pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e avaliaram que a adição do extrato não modificou as propriedades mecânicas e aumentou significativamente a atividade antioxidante dos filmes. Bajić e colaboradores (2019) avaliaram a influência da adição dos extratos de carvalho (*Quercus robur*), lúpulo (*Humulus lupulus*) e algas marrons (*Laminaria hyperborea*) nas propriedades de filmes de quitosana. Todos os filmes adicionados dos extratos apresentam conteúdo fenólico total, indicando que houve interação entre os componentes ativos do filme.

Desta forma, observa-se que a literatura apresenta resultados efetivos relacionados ao uso de solventes eutéticos profundos como plastificantes em filmes biodegradáveis, e a presença de extratos naturais mostrou a possibilidade de produção de filmes com propriedades bioativas.

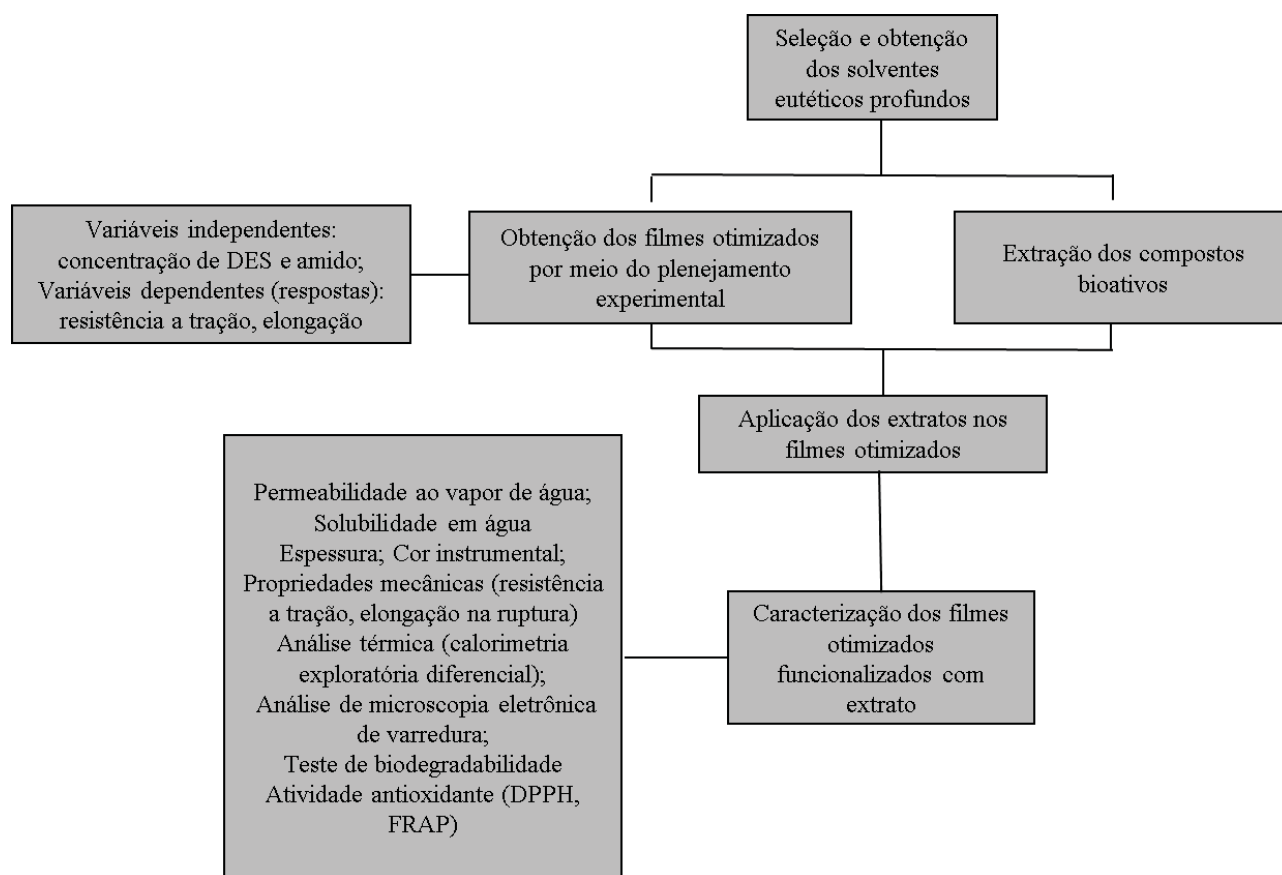
A partir do estudo das publicações presentes na literatura foram selecionados, para utilização na pesquisa, os DES compostos de cloreto de colina e ácido láctico, cloreto de colina e glicerol, e cloreto de colina e 1,2-propanodiol. E o extrato natural empregado nos filmes biodegradáveis foi o das folhas da Pitanga (*Eugenia uniflora* L.), considerando estudos recentes da literatura e do grupo de pesquisa do Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação da Universidade Federal do Paraná.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento da pesquisa foi conduzido no Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS), localizado no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná. A pesquisa ocorreu por meio das etapas de: (i) obtenção dos filmes biodegradáveis, (ii) seleção e obtenção dos DES, (iii) desenvolvimentos dos filmes biodegradáveis através planejamento experimental (adicionar tipo de planejamento), (iv) extração dos compostos bioativos das folhas da pitanga e (v) caracterização dos filmes.

A Figura 6 exibe uma visão global dos principais processos empregados neste trabalho para atingir os objetivos propostos.

FIGURA 6. FLUXOGRAMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS EMPREGADAS NA PESQUISA



FONTE: Autora (2022)

4.1. SELEÇÃO E OBTENÇÃO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS

Os DES foram sintetizados de acordo com metodologia proposta por Dai et al., (2013). Para isso, HBA e HBD foram pesados em balança analítica nas proporções mostradas na Tabela 2.

Em todos os DES formados o cloreto de colina (CC) foi utilizado como HBA e como HBD utilizou-se o glicerol, 1,2-propanodiol e ácido láctico. Homogeneizou-se os componentes da mistura em chapa aquecedora com temperatura próximo a 60°C, mantendo-se a agitação constante até obtenção de um líquido homogêneo e transparente. Em seguida os DES foram devidamente armazenados em estufa à 35 °C até utilização.

TABELA 2. COMPONENTES UTILIZADOS NA SINTETIZAÇÃO DOS DES E SUAS CONCENTRAÇÕES

Codificação	HBA	HBD	Concentração (HBA:HBD)
CC:G	Cloreto de colina	Glicerol	1:2
CC:PR	Cloreto de colina	1,2 – propanodiol	1:2
CC:Ac	Cloreto de colina	Ácido láctico	1:2

FONTE: Autora (2022)

Legenda: HBA componente receptor de hidrogênio, e HBD componente doador de hidrogênio. CC:G, cloreto de colina e glicerol. CC:PR, cloreto de colina e 1,2-propanodiol. CC:Ac, cloreto de colina e ácido láctico.

4.2. EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DAS FOLHAS DA PITANGA

O processo de extração foi realizado em células encamisadas com constante agitação e controle de temperatura. As amostras de folhas de pitanga, previamente secas e moídas, e os DES foram pesadas em balança analítica (Nova Ética, modelo AL204), na proporção de 1:30 (Folhas de Pitanga:DES). As células permaneceram sob aquecimento a 65°C por 150 minutos. Em seguida, a mistura foi centrifugada a 5000 rpm (Thermo Scientific – Heraeus fresco 21) até completa separação, sendo o sobrenadante armazenado em frascos âmbar em refrigeração até a sua utilização.

FIGURA 7. PROCESSO DE EXTRAÇÃO EM CÉLULA ENCAMISADA DAS FOLHAS DA PITANGA



FONTE: Autora (2022)

4.3.OBTENÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS PELO MÉTODO DE *CASTING*

Pelo método de *casting*, os filmes são preparados a partir da pesagem dos componentes nas concentrações estabelecidas e solução aquecida em banho-maria (Lab. Companion RW – 1025G) a 80°C até a gelatinização do amido. A solução então foi despejada em placas de Petri de 15cm de diâmetro e seca a 35°C em estufa com circulação de ar pelo tempo de 18 a 24 horas.

Para os filmes produzidos empregando de extratos, após a gelatinização, e quando a temperatura da solução filmogênica atingiu 35°C, 10% (p/p) de extrato foi adicionado à solução. Em seguida a solução foi despejada em placas de Petri de 15 cm de diâmetro para secagem a 35°C em estufa com circulação de ar.

A alíquota de solução filmogênica adicionada as placas foi determinada de acordo com testes preliminares e baseado na concentração de amido em cada ensaio, para que se pudesse obter espessuras constantes ($0,100 \pm 0,02$), como mostrado na tabela abaixo.

TABELA 3. MASSA DE SOLUÇÃO FILMOGÊNICA PARA PRODUÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.

Ensaio do planejamento	Massa (g)
E1	76,2
E2	76,2
E3	50,8
E4	50,8
E5	85,0
E6	47,5
E7	61,0
E8	61,0
E9	61,0
E10	61,0
E11	61,0

FONTE: Autora (2022)

Legenda: E os ensaios realizados no planejamento experimental.

4.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS OTIMIZADOS

Para estabelecer as melhores concentrações de DES adicionados aos filmes biodegradáveis, realizou-se o planejamento experimental composto central rotacional de 2^2 , constituído por ensaios lineares nos níveis -1 e $+1$, pontos axiais $+\alpha$ e $-\alpha$, definidos em $+1,41$ e $-1,41$, respectivamente. A definição dos níveis das variáveis estudadas está descrita na Tabela 4, e foi determinada através de testes preliminares.

TABELA 4. DEFINIÇÃO DOS NÍVEIS DAS DUAS VARIÁVEIS ESTUDADAS NA OBTENÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.

Fatores	-α	+1	0	-1	+α
Amido (%)	3,5857	4	5	6	6,4142
Solvente eutético profundo (%)	0,2928	0,5	1	1,5	1,7071

FONTE: Autora (2022)

As variáveis independentes (entrada) estudadas foram a concentração de amido de mandioca (p/v) e DES (p/v). Enquanto as variáveis dependentes (respostas) consistiram nas propriedades mecânicas de alongação à ruptura (E) e resistência a tração (RT). Foram realizados 11 ensaios, sendo 4 pontos fatoriais (combinação entre os níveis ± 1), 3 ensaios no ponto central (três variáveis no nível 0) e 4 ensaios nos níveis axiais $\pm \alpha$, (Tabela 5) onde AM e DES correspondem as concentrações de amido e solvente eutético profundo, respectivamente.

TABELA 5. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL COM VALORES CODIFICADOS E REAIS

Ensaio	Codificado		Real	
	AM	DES	AM	DES
E1	-1,00	-1,00	4,00	0,50
E2	-1,00	1,00	4,00	1,50
E3	1,00	-1,00	6,00	0,50
E4	1,00	1,00	6,00	1,50
E5	-1,41	0,00	3,59	1,00
E6	1,41	0,00	6,41	1,00
E7	0,00	-1,41	5,00	0,29
E8	0,00	1,41	5,00	1,71
E9	0,00	0,00	5,00	1,00
E10	0,00	0,00	5,00	1,00
E11	0,00	0,00	5,00	1,00

FONTE: Autora (2022)

Legenda: AM, amido. DES, solventes eutéticos profundos.

Os filmes analisados a partir do planejamento foram codificados diferenciando os DES utilizados como plastificantes, de acordo com a Tabela 6.

TABELA 6. CODIFICAÇÃO DOS FILMES ANALISADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

Codificação	Matriz polimérica	DES
FAC	Amido	Cloreto de colina: Ácido láctico
FPR	Amido	Cloreto de colina: 1,2-Propanodiol
FG	Amido	Cloreto de colina: Glicerol

FONTE: Autora (2022)

Para a análise dos resultados experimentais foi utilizada a função “desejabilidade”, onde os valores de elevada resistência a tração e alongação a ruptura foram características desejáveis para a obtenção dos filmes otimizados.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS OTIMIZADOS E INCORPORADOS DE EXTRATOS BIOATIVOS

4.5.1. Aspectos visuais

Análises visuais e táteis foram realizadas para selecionar apenas filmes homogêneos, com coloração uniforme, manuseáveis, facilmente removidos do suporte, isento de partículas insolúveis e sem separação visível de fases.

4.5.2. Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando micrômetro digital (resolução de 0,001 mm) (Mitutoyo, Japão). As medidas foram realizadas de forma aleatória ao longo de cada amostra. O valor considerado foi a média aritmética de 10 repetições.

4.5.3. Cor instrumental

A cor dos filmes foi avaliada utilizando espectrofotômetro (MiniScan XE Plus 45/0-L), analisando os parâmetros L^* , a^* e b^* , onde o parâmetro L^* representa a luminosidade variando de zero (preto) a cem (branco). Os valores a^* e b^* representam a cor propriamente dita, no qual os valores de a^* variam do vermelho quando negativo (-

a^*) ao verde quando positivo ($+a^*$). Os valores de b^* mudam de amarelo quando positivo ($+b^*$) ao azul quando negativo ($-b^*$). A diferença de cor, dada por ΔE , foi calculada pela equação 1 utilizando como parâmetros iniciais os valores da placa branca padrão.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Equação 1})$$

sendo, Δ é a diferença dos parâmetros de cor da amostra dos filmes em relação ao padrão branco (L_0, a^*_0, b^*_0).

A análise foi realizada em triplicata para cada parâmetro.

4.5.4. Solubilidade em água

A solubilidade foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Gontard et al. (1994) no qual discos de filmes de 2 cm de diâmetro foram cortados e secos em estufa a 105°C por 24 horas e pesados (M_i). Os discos secos foram imersos em 50mL de água destilada e agitados a 150rpm por 24 horas, a 25°C (Incubadora com agitação – Nova ética). Após este período, as amostras foram removidas e secas a 105°C por 24 horas e pesadas novamente (M_f). A solubilidade em água foi realizada em triplicata e expressa pela na Equação 2.

$$\text{Sol (\%)} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

M_i a massa inicial, M_f a massa final.

4.5.5. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada gravimetricamente, de acordo com o método ASTM D882-95.

Para a análise foram utilizadas células circulares de permeação feitas de polipropileno com 4 cm de diâmetro e com uma área de exposição dos filmes de 0,0012 m². As células foram preenchidas com sílica gel e os filmes fixados na abertura circular das células. Em seguida as células foram colocadas em dessecador contendo água destilada, mantidos a 22 °C e 88% UR medidos em higrômetro digital (J. Prolab). O ganho

de peso das células foi monitorado a cada 24 horas por 5 dias. A análise foi realizada em triplicata e a PVA foi calculada pela Equação 3.

$$PVA(\%) = \frac{Gx}{t A \Delta P} = \frac{Gx}{t A S(R_1 - R_2)} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

G/t: inclinação da reta (ganho de massa pelo tempo);

A: área de permeação filme (m²),

x: média aritmética da espessura da área exposta do filme (m),

ΔP é a diferença de pressão de vapor (Pa), S é a pressão de vapor saturado na temperatura a 22°C (Pa),

R₁: umidade relativa do ambiente contendo água destilada e

R₂: umidade relativa do ambiente contendo sílica gel, considerada 0% UR.

4.5.6. Propriedades mecânicas

A elongação na ruptura (E) e resistência a tração (RT) dos filmes foram determinadas em texturômetro Brookfield CT3 (Brookfield Engenharia, USA), utilizando a probe TA-DGA (Conjunto aperto duplo, Brookfield) de acordo com método padrão ASTM D882-12. Para os testes foram utilizados corpos de prova retangulares de 100 mm de altura x 25 mm de largura, realizando 10 repetições. A separação inicial das garras e a velocidade da probe foram de 20 mm e 1 mm s⁻¹, respectivamente. A elongação e resistência foram calculadas por meio das Equações 4 e 5, respectivamente.

$$E = \frac{d_{ruptura} - d_{inicial}}{d_{inicial}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4})$$

$$RT = \frac{F_m}{A} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

E a elongação dos filmes (%);

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

d_{inicial}: distância inicial de separação (20 mm).

RT é a resistência a tração (MPa);

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

A: é a área da seção transversal do filme (m^2).

4.5.7. Perfil térmico dos filmes

As transições de fase dos filmes foram analisadas através da calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando um equipamento de DSC 8500 (PerkinElmer), de acordo com a metodologia proposta por Zdanowicz e Johansson (2016). Foram pesados aproximadamente 4 mg de amostra em cadinhos de alumínio e aquecidos a taxa de $5\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$, considerando uma faixa de temperatura de -25 a $180\text{ }^\circ\text{C}$ e utilizando gás nitrogênio a $50\text{ mL} / \text{min}$.

4.5.8. Propriedades morfológicas

A morfologia da superfície dos filmes foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Zeiss EVO-MA10). Os filmes foram previamente equilibrados em dessecador contendo sílica gel ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) por um período de 7 dias. As amostras foram colocadas em fita dupla face de carbono, fixadas em suporte e metalizadas com ouro-paládio até espessura de $6 - 9\text{ nm}$ utilizando um metalizador (SC7620 Quorum Mini Sputter Coater/Glow Discharge System). As imagens foram capturadas usando voltagem de aceleração de 10 kV . A caracterização foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA).

4.6. TESTE DE BIODEGRADABILIDADE EM SOLO

O teste de biodegradabilidade foi conduzido de acordo com metodologia descrita por Nogueira, Fakhouri e De Oliveira (2019), com modificações. O solo utilizado na análise, adquirido em floricultura local, foi composto por humus, esterco de aves, adubo mineral, pó de carvão e compostos orgânicos (Marca: Riga Snikers).

As amostras dos filmes, com área de 4 cm^2 , foram colocados em telas de nylon para melhor manuseio e enterrados a 2 cm de profundidade do solo (40% umidade) em bandeja de plástico. A bandeja foi mantida em temperatura ambiente ($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) e os filmes recuperados a cada 7 dias, por um período total de 49 dias. O processo de biodegradação foi avaliado por inspeção visual através de imagens fotográficas obtidas periodicamente.

4.7. ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA E FILMES BIODEGRADÁVEIS

A atividade antioxidante dos extratos e dos filmes biodegradáveis foi mensurada empregando os métodos DPPH e FRAP.

4.7.1. DPPH

No método DPPH (2,2-Difenil-1-picril-hidrazil) foi realizada seguiu a metodologia proposto por Brand-Williams; Cuvulier; Berset (1995).

A solução de DPPH foi preparada a partir de 3,95 mg do reagente, 50 mL de etanol e 50 mL de tampão fosfato de sódio monobásico (50mM, pH 6,0). O método consistiu em adicionar em tubos 1,95 mL de solução de radical e 50 µL de extrato de *Eugenia uniflora* L. diluído em etanol (1:30 v/v). Para avaliação nos filmes biodegradáveis foram pesados 50 mg de cada amostra e imersos em 3 mL da solução de DPPH (BAYER et al, 2022). As amostras de extrato e filmes foram agitadas em vórtex e incubadas por 30 minutos ao abrigo de luz a 25°C. Após a incubação foi realizada a leitura em espectrofotômetro de UV-Vis (Shimadzu UV-1700) em um comprimento de onda de 517 nm. Os resultados foram expressos em mg Trolox por g amostra e por porcentagem de inibição do radical através da Equação 6. A análise foi realizada em triplicata.

$$\% In = \left(\frac{Abs_{controle} - Abs_{amostra}}{Abs_{controle}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

sendo $Abs_{controle}$ a absorbância da solução de radical DPPH sem amostra a 517 nm.

4.7.2. FRAP

O método FRAP (do inglês “*Ferric Reducing Antioxidant Power*”), proposto por Benzie e Strain (1996), com modificações (MEDEIROS SILVA et al., 2020b), consiste na redução do Fe (III) a Fe (II).

A solução FRAP constitui de uma mistura de acetato de 300mM de solução pH 3,6 e 10 mM 2, 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ), 40 mM de HCl e 20 mM de solução de

cloreto férrico. A análise foi realizada adicionando em tubos de ensaio 90 μL de extrato diluído em água (1:100 v/v), 270 μL de água e 2,7 mL do reagente FRAP. Para a análise nos filmes, foram pesados 50 mg das amostras e adicionados a 135 μL de água e 1,35 mL do reagente FRAP. Em seguida, as amostras foram agitadas em vórtex e mantida sob abrigo de luz a 37 °C, durante 30 minutos. As amostras foram submetidas a análise em espectrofotômetro de UV-Vis (Shimadzu UV- 1700) em um comprimento de onda de 595 nm. A análise foi realizada em triplicata e os resultados foram expressos em mg sulfato férrico por g de amostra.

4.8. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos serão submetidos a análise de variância ANOVA seguido pelo teste de Tukey, considerando $p < 0,05$ significativo a nível de comparação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

No planejamento experimental, através do DCCR, foram avaliadas como variáveis independentes a concentração de amido (AM) e solventes eutéticos profundos (DES), e como variáveis dependentes as propriedades mecânicas de resistência a tração (RT) e alongação a ruptura (E). Foram testados 11 ensaios com filmes biodegradáveis em diferentes combinações, sendo observados os resultados para cada ensaio na Tabela 7. A partir dos resultados, foram obtidas as concentrações otimizadas para cada variável independente pela função “desejabilidade” (Seção 5.1.1) e realizada a incorporação dos extratos naturais nesses filmes.

TABELA 7. RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Ensaio	RT (MPa)			E (%)		
	FAc	FPR	FG	FAc	FPR	FG
E1	22,14 ± 5,91	24,80 ± 5,64	27,86 ± 6,87	2,23 ± 0,95	4,16 ± 0,53	3,28 ± 0,86
E2	1,02 ± 0,34	1,86 ± 0,62	1,00 ± 0,05	88,86 ± 4,59	64,85 ± 6,32	54,28 ± 3,22
E3	20,43 ± 0,42	18,83 ± 3,01	28,51 ± 5,31	2,14 ± 2,17	4,60 ± 0,93	1,44 ± 1,67
E4	2,27 ± 1,47	0,83 ± 0,10	0,66 ± 0,19	107,89 ± 3,24	123,27 ± 4,11	103,70 ± 2,07
E5	0,85 ± 0,22	5,26 ± 1,96	1,35 ± 0,25	102,53 ± 1,87	12,54 ± 3,82	49,57 ± 1,45
E6	16,41 ± 6,00	6,93 ± 2,09	18,99 ± 7,96	6,24 ± 1,12	15,92 ± 1,88	5,76 ± 1,30
E7	28,76 ± 3,99	24,42 ± 8,11	27,59 ± 5,76	1,97 ± 0,24	2,44 ± 0,85	4,69 ± 2,04
E8	1,24 ± 0,61	0,56 ± 0,20	1,22 ± 0,15	72,58 ± 9,08	102,47 ± 8,20	65,52 ± 5,12
E9	6,23 ± 1,80	14,37 ± 4,05	11,01 ± 3,16	12,49 ± 1,16	5,73 ± 1,30	7,14 ± 1,47
E10	4,61 ± 0,95	12,51 ± 0,93	13,69 ± 1,63	14,74 ± 7,04	8,15 ± 7,68	5,68 ± 1,26
E11	7,10 ± 0,22	11,80 ± 2,80	11,70 ± 0,94	12,52 ± 3,01	8,72 ± 2,65	7,77 ± 15,77

FONTE: Autora (2022)

Legenda: FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. RT: resistência a tração (MPa). E: alongação a ruptura (%).

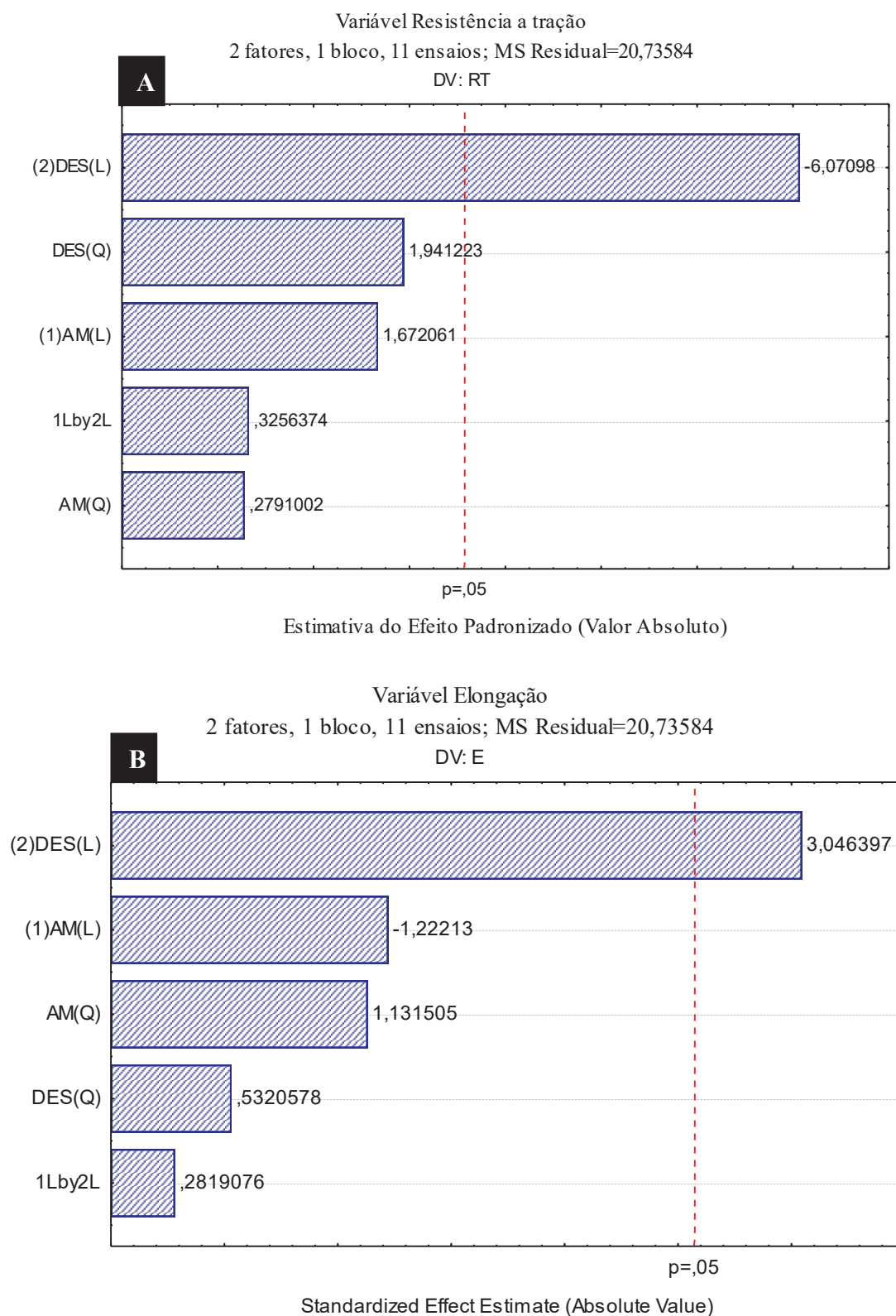
Os ensaios de maior resistência para os diferentes DES foram os E1 (22,14 MPa), E3 (20,43 MPa) e E7 (28,76 MPa), sendo os de nível fatorial em E1 e E3, e - α para concentração de DES em E7. Os valores nos outros ensaios variaram de 1,02 à 16,40, justificando-se pelas combinações entre as concentrações utilizadas para os dois componentes e pelas suas interações. O E7 para o FAc mostrou maior RT devido à baixa concentração de DES, que diminuiu a mobilidade das moléculas, elevando a sua resistência, e, conseqüentemente, diminuindo a sua elongação, sendo este de menor porcentagem para a propriedade. Enquanto o E5 (0,85 MPa) mostrou a menor RT, sendo esse ensaio de menor concentração de amido (3,59 p/v). Considera-se que essa concentração não foi suficiente para formar uma matriz resistente, porém, ao mesmo tempo, formou uma matriz com elevada elongação, justificada pela adição de DES.

O ensaio E8 (0,56 MPa) para o FPR mostrou a menor RT devido a maior concentração de DES presente, diminuindo a força necessária para o rompimento do filme, porém possibilitou uma elevada elongação (102,47 %). A maior elongação para o filme foi o E4 (123,027 %), de nível fatorial, ou seja, com concentrações de AM e DES intermediárias, mostrando a capacidade do solvente de agir como plastificante, permitindo o aumento da elongação do filme, porém provocando uma baixa resistência.

Para os filmes FG, os ensaios E3 (28,51 MPa) e E4 (0,66 MPa) foram os maior e menor RT, respectivamente. São ensaios de nível fatorial, porém o E3 foi composto de menor de concentração de DES em comparação ao E4, ocasionando essa diferença de resultado. Considerando que as propriedades mecânicas RT e E são inversamente proporcionais, todos os filmes se mostraram de acordo com o esperado.

A gráfico de Pareto (Figura 8) mostra os valores absolutos dos efeitos padronizados desde o maior até o menor efeito. No gráfico também é traçado uma linha de referência para indicar quais efeitos são estatisticamente significativos. A avaliação do gráfico para os dados obtidos mostrou que somente a variação da concentração de DES apresentou influência significativa nas respostas, tanto para RT quanto para E. Pelo gráfico da variável RT (Figura 8 – A), o valor de DES (L – linear) é negativo, indicando que para uma maior resposta dessa propriedade a concentração de DES deve diminuir. Para a variável E (Figura 8 – B), o valor de DES (L – linear) é positivo, indicando que para maior resposta deve-se aumentar a concentração de DES.

FIGURA 8. GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS PADRONIZADOS PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTAS RT E E.



FONTE: Autora (2022)

Legenda: A a variável resposta referente a resistência a tração, e B a variável resposta referente a elongação a ruptura. L é linear, e Q é quadrático.

Os diferentes solventes utilizados mostraram diferentes resultados para as propriedades, variando de acordo com as concentrações de amido e DES. Zdanowicz (2020) avaliou o uso dos DES em filmes biodegradáveis e demonstraram que o aumento da RT pode ser causado por mais grupos funcionais disponíveis em misturas eutéticas para formação de ligações de hidrogênio com cadeias do polissacarídeo, quando comparado com a aplicação dos plastificantes convencionais. Assim como o aumento de E pode ser justificado pela maior mobilidade das moléculas na matriz dos filmes ocasionada pela adição dos DES, comprovando assim o seu efeito plastificante.

5.1.1. Desejabilidade e Superfície de resposta

A estimativa das condições ótimas de obtenção dos filmes biodegradáveis em relação a concentração de amido (AM) e plastificante (DES) foi determinada com o auxílio da técnica de otimização denominada de “Função Desejabilidade”, no qual são gerados os gráficos de desejabilidade e superfície de resposta.

A partir dos gráficos obtidos de desejabilidade, observa-se as melhores concentrações de amido sendo 5 e 6,41 % (p/p), e de DES de 0,29 e 1,71% (p/p) (Tabela 8). Os filmes numerados por 1 indicam os filmes otimizados de melhor resistência a tração, composto por menor concentração de plastificante. Os filmes numerados por 2 indicam os de melhor alongação à ruptura, compostos por maior concentração de plastificante.

TABELA 8. VALORES OTIMIZADOS PARA CONCENTRAÇÃO DE AM E DES NOS FILMES.

Filmes otimizados	Desejabilidade	
	AM (% p/p)	DES (% p/p)
FAc-1	6,41	0,29
FAc-2	6,41	1,71
FPR-1	5,00	0,29
FPR-2	6,41	1,71
FG-1	6,41	0,29
FG-2	6,41	1,71

FONTE: Autora (2022)

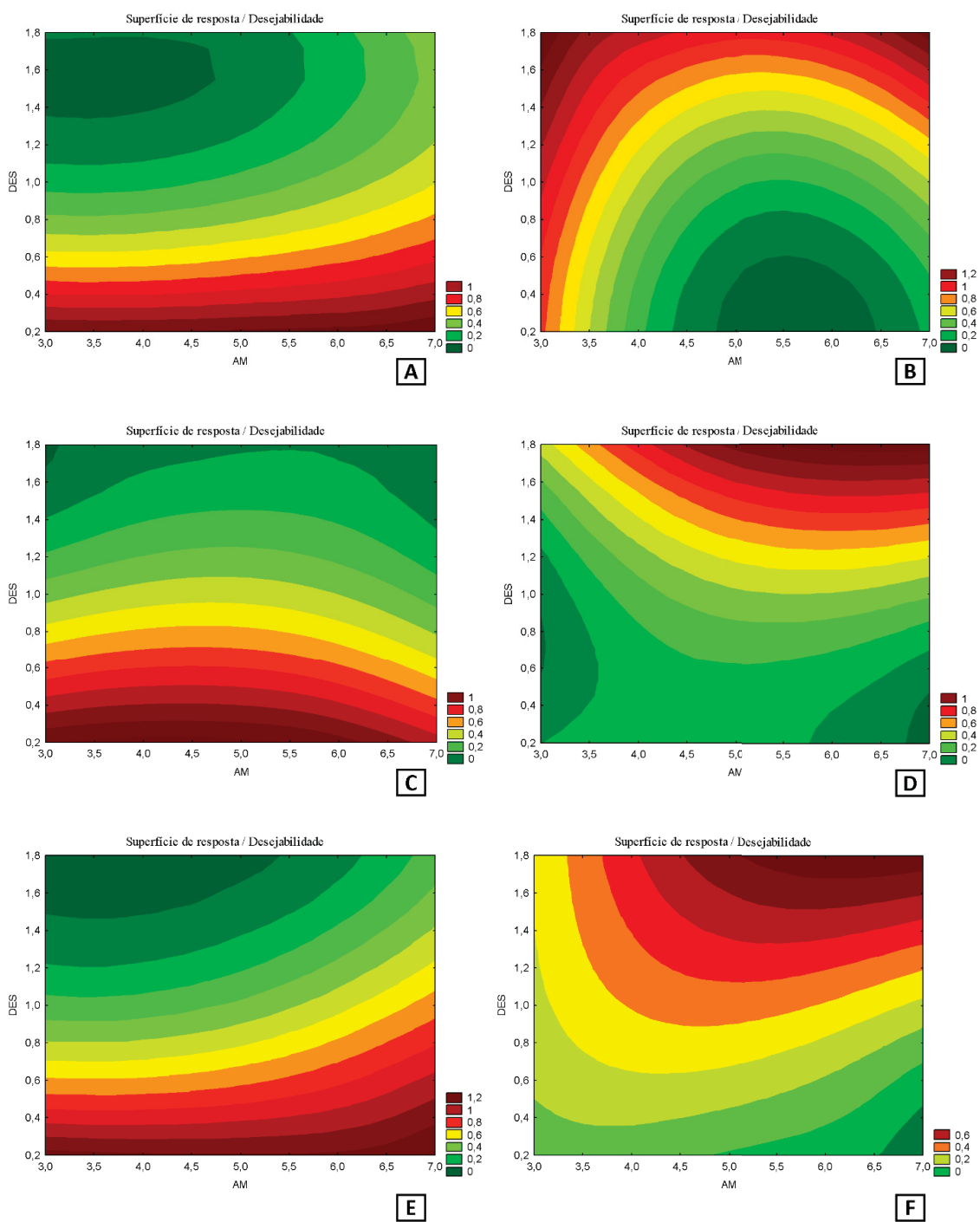
Legenda: 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES). FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol.

Os gráficos mostrados no Anexo – A mostram os perfis das desejabilidade para as duas respostas definidas de acordo com os valores máximos de cada uma, para os diferentes DES utilizados. As linhas tracejadas verticais (em vermelho) sinalizam as condições de máxima desejabilidade global. A partir dos gráficos têm-se que o ponto ótimo, observado nas linhas tracejadas em azul, variou entre 0,71 e 1, mostrando elevada confiabilidade dos resultados.

Observa-se nos gráficos de superfície de resposta (Figura 9) a mesma tendência entre as concentrações dos componentes e as melhores respostas para RT (Figura 9 A, C, E) e E (Figura 9 B, D, F), confirmando a confiabilidade dos resultados gerados pelos gráficos. Os ensaios nos pontos fatoriais não apresentaram elevado grau de desejabilidade para as características esperadas. Os resultados exibidos na Tabela 7 são compatíveis com as superfícies de resposta.

A partir dessa função foi possível obter as concentrações dos componentes dos filmes que geraram as melhores respostas de RT e E, sendo possível observar que as menores concentrações de DES são para os filmes de maior resistência, enquanto as maiores concentrações são para filmes de maior alongação, confirmando os dados dos gráficos de Pareto (Figura 8).

FIGURA 9. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A DESEJABILIDADE DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.



FONTE: Autora (2022)

Legenda: A: FAC – 1, B: FAC – 2, C: FPR – 1, D: FPR – 2, E: FG – 1, F: FG – 2. Fac filmes de cloreto de colina:ácido lático, FPR filmes de cloreto de colina:1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina:glicerol. Considerando 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS OTIMIZADOS

Os filmes otimizados a partir da função desejabilidade foram adicionados de extratos das folhas da pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e em seguida caracterizados. Na Tabela 9 são mostrados os resultados de espessura, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, resistência a tração, alongação à ruptura e os parâmetros de cor, que serão discutidos nas próximas seções

TABELA 9. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, FÍSICA, QUÍMICA E BARREIRA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS OTIMIZADOS.

Propriedades	Filmes otimizados					
	FAC-1	FAC-2	FPR-1	FPR-2	FG-1	FG-2
Espessura	0,088 ± 0,01 ^b	0,123±0,02 ^a	0,091±0, 04 ^b	0,107±0,02 ^{a,b}	0,096±0,01 ^{a,b}	0,112±0,01 ^{a,b}
Sol	53,00±0,91 ^b	87,68±1,55 ^a	29,87±3,30 ^c	37,85±1,97 ^c	31,47±0,68 ^c	59,03±2,98 ^b
PVA	2,24±0,05 ^a	3,12 ±0,98 ^{a,b}	2,56 ± 0,18 ^{a,b}	4,13 ±0,31 ^b	2,70 ±0,35 ^{a,b}	4,32 ±0,19 ^b
RT	17,17±2,8 ^a	1,01±0,20 ^d	8,11±2,01 ^{b,c}	3,20±0,43 ^{c,d}	9,85±1,62 ^b	1,54±0,35 ^d
E	5,19±0,38 ^d	144,21±3,86 ^a	5,57±2,37 ^d	103,56±1,07 ^b	6,43±1,42 ^d	63,33±1,22
Parâmetros de cor						
L*	91,61±0,12 ^a	91,66±0,01 ^a	91,70±0,07 ^a	91,56±0,40 ^a	91,56±0,10 ^a	91,72±0,16 ^a
a*	-1,45±0,01 ^{b,c}	-1,45±0,04 ^{b,c}	-1,44±0,01 ^{b,c}	-1,30±0,02 ^a	-1,40±0,03 ^b	-1,48±0,02 ^c
b*	2,18±0,22 ^a	2,10±0,14 ^a	2,06±0,12 ^a	1,92±0,07 ^a	1,87±0,04 ^a	2,02±0,27 ^a
ΔE	2,28±0,23 ^a	2,19±0,09 ^a	2,13±0,13 ^a	2,16±0,37 ^a	2,13±0,10 ^a	2,11±0,15 ^a

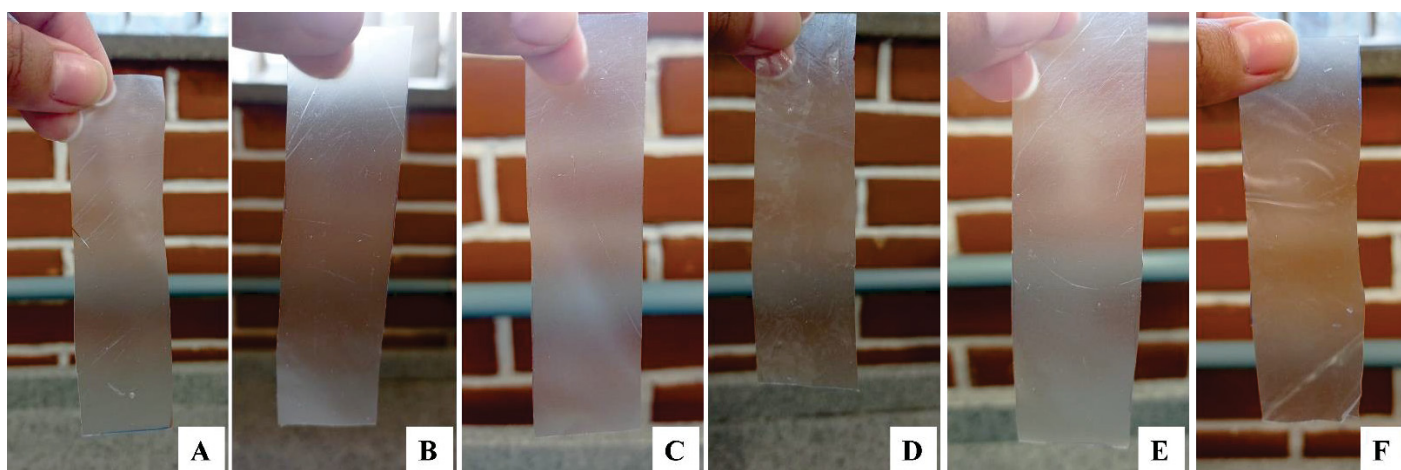
FONTE: Autora (2022)

Legenda: Espessura (mm), Sol = solubilidade em água (%), PVA = permeabilidade ao vapor de água (10^{-10} g/m s Pa), RT = resistência a tração (MPa), E = alongação (%). FAC filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. Considerando 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES). Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa entre as amostras por meio do teste de Tukey ($p < 0,05$).

5.2.1. Aspectos gerais: visual, espessura, cor instrumental

A Figura 10 mostra os filmes biodegradáveis otimizados e incorporados de extrato. Os filmes obtidos apresentaram características homogêneas, opacos devido ao amido utilizado como fonte biopolimérica, maleáveis e com algumas marcas e dobras causadas pelo manuseio.

FIGURA 10. FILMES BIODEGRADÁVEIS OTIMIZADOS.



FONTE: Autora (2022)

Legenda: A: FAc – 1, B: FAc – 2, C: FPR – 1, D: FPR – 2, E: FG – 1, F: FG – 2. Sendo FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES).

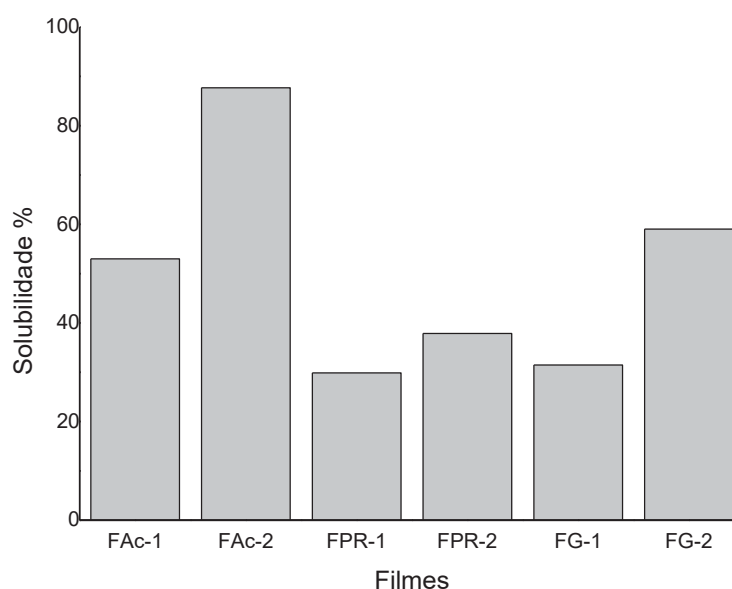
A espessura dos filmes variou entre 0,088 e 0,123 mm. Se mantendo nas espessuras constantes ($0,100 \pm 0,02$), sendo os de maiores resultados os filmes contendo maior concentração de DES como plastificante.

A medida dos parâmetros de cor dos filmes mostrou elevado valor de L^* , o que representa maior tendência ao branco, justificada pela presença de amido. Os parâmetros a^* e b^* tenderam ao verde e amarelo, respectivamente. Observa-se que a adição do extrato manteve constante a diferença de cor (ΔE) em todos os filmes, havendo diferença significativa apenas no parâmetro a^* .

5.2.2. Solubilidade em água

Os resultados de solubilidade variaram de 29,869 a 87,680 %, sendo os filmes FPR-1 (29,87), FPR-2 (37,85) e FG-1 (31,47) os que apresentaram menor solubilidade em água, sem diferença significativa. A adição do plastificante de cloreto de colina e 1,2-propanidíol indicou que o solvente apresenta menor afinidade com a água, sendo formador do filme menos solúvel.

FIGURA 11. SOLUBILIDADE DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS COM EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA.



FONTE: Autora (2022)

Legenda: FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES).

Os DES compostos por ácidos orgânicos, como o ácido láctico, demonstram maior hidrofiliabilidade e polaridade mais forte, semelhante à água. (DAI et al., 2013). O filme de maior concentração de DES composto por cloreto de colina e ácido láctico (FAc-1 e FAc-2), apresentou elevada solubilidade, sendo o filme quase totalmente solúvel e desintegrado ao final da análise, o que se deve a adição do ácido láctico, com elevada afinidade com a água. A elevada solubilidade do filme FAc-2 pode ser justificada também

pela propriedade de resistência a tração, que apresentou menor resposta para esse filme (1,01 MPa), sendo, portanto, influenciada pela fragilidade do material.

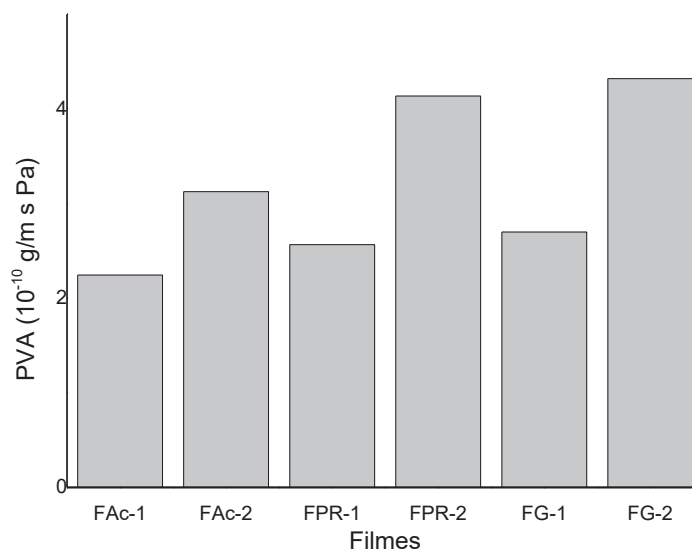
Song et al. (2022) avaliaram a solubilidade em água de filmes biodegradáveis de quitosana adicionados de cloreto de colina e ácido cítrico em diferentes concentrações de solvente, e obtiveram resultado entre 10 e 15 %, concluindo que o aumento da concentração de DES na composição do filme aumenta sua umidade e, conseqüentemente, a solubilidade. Zdanowicz; Jędrzejewski; Pilawka (2019) avaliaram a solubilidade em filmes de amido plastificados com cloreto de colina e glicerol (1:2), resultando em 23 %, e Zdanowicz (2020) analisou filmes biodegradáveis plastificados com diferentes DES, e obteve como solubilidade dos filmes de cloreto de colina e glicerol (1:2) de 24 %, valor próximo ao FG-1 (31,47 %) e abaixo do FG-2 (59,03 %), sendo essa diferença atribuída a maior concentração de DES e adição do extrato das folhas da pitanga contendo também o solvente. Sirisha Nallan Chakravartula et al. (2020) avaliaram a influência da adição de extrato etanólico das folhas da pitanga em filmes biodegradáveis de amido e a solubilidade dos filmes foi de 32,4 % atribuída a perda de glicerol, usado como plastificante, e solubilização de outros componentes em água.

Os resultados dos filmes otimizados mostraram que houve maior interação dos componentes dos filmes com a água nas maiores concentrações de plastificante, sendo o FAc-2 mais solúvel (87,68 %), enquanto o filme FPR-1 (29,87 %) apresentou menor solubilização. Contudo, a adição dos extratos contendo os DES aumentou a concentração do composto na matriz dos filmes e isso também influenciou na propriedade.

5.2.3. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Os filmes com maior concentração de DES apresentaram maior PVA, sendo o FG-2 (4,319) o de maior resultado. A elevada PVA no filme FG-2 ($4,32 \cdot 10^{-10}$ g/m s Pa) pode ser atribuída à inserção de moléculas de glicerol entre cadeias do polímero, diminuindo as atrações intermoleculares e facilitando a migração de moléculas de vapor de água. Além do filme ter mostrado baixa RT (1,54 MPa) e solubilidade em água elevada (59,03 %), possibilitando uma maior interação com a água através da matriz, devido a fragilidade do filme e sua elevada afinidade com água. A partir do gráfico da figura 12, observa-se que os filmes com DES de ácido láctico (FAc-1 e FAc-2) apresentaram as menores permeabilidades, independentemente da concentração de DES.

FIGURA 12. RESULTADOS DE PVA PARA OS FILMES BIODEGRADÁVEIS.



FONTE: Autora (2022)

Legenda: FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. Sendo 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES).

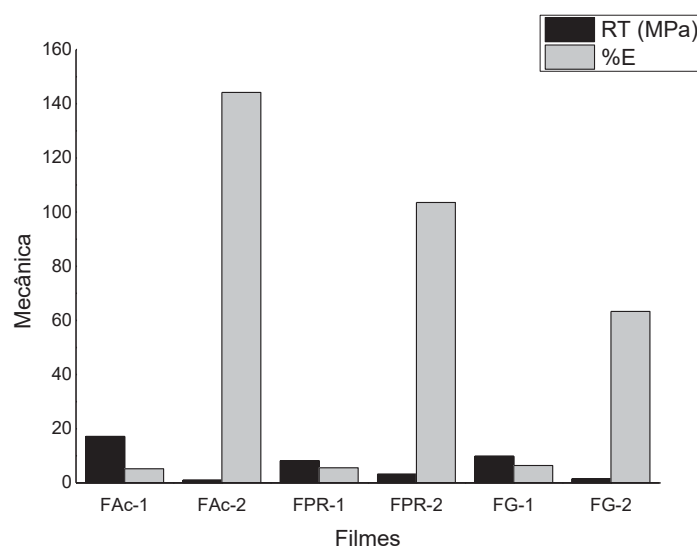
Galvis-Sánchez et al. (2018) produziram filmes biodegradáveis de quitosana adicionados de DES. Esses filmes apresentaram valores de PVA entre 3,97 e 20,2 ($\times 10^{-10}$ g·m⁻¹·s⁻¹·Pa⁻¹), variando de acordo com o tipo de quitosana e composição de DES adicionado, sendo o filme com cloreto de colina e ácido cítrico o de menor permeabilidade. Os filmes foram caracterizados pela presença de uma monocamada de moléculas de água fortemente ligadas ao polímero, necessitando então de tempo mais longo para difundir e desorver da superfície.

Os filmes otimizados 1 apresentaram menor PVA em relação aos otimizados 2 devido a menor concentração de plastificante presente. O cloreto de colina dos DES é altamente higroscópico e pode absorver água em umidade relativa mais alta, mostrando então a tendência ao aumento da PVA. A partir das imagens de MEV (Seção 5.2.6), observa-se que o filme de maior PVA apresentou rachaduras em sua estrutura, o que pode ter facilitado a passagem de vapor de água entre a matriz do filme, aumentando a permeabilidade.

5.2.4. Propriedades mecânicas

A Figura 13 mostra os resultados de RT (MPa) e E (%) para os filmes otimizados com todos os DES. Os filmes otimizados 2 apresentaram um aumento significativo da propriedade de alongação a ruptura, em comparação com RT. Esse aumento se deu devido ao aumento da concentração de DES na matriz biopolimérica e adição do extrato contendo o mesmo solvente, possibilitando a concentração ainda maior de DES. Entretanto, a RT não mostrou um aumento expressivo quando comparada aos resultados dos ensaios no planejamento experimental (Seção 5.1), variando entre 1,007 e 17,166 MPa, o que pode ser atribuído a inserção dos extratos que aumentou a concentração de DES na matriz, diminuindo a RT dos filmes.

FIGURA 13. RESULTADOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE RT (MPa) E E (%) PARA OS FILMES BIODEGRADÁVEIS.



FONTE: Autora (2022)

Legenda: FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. Sendo 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES).

Zdanowicz; Johansson (2016) avaliaram as propriedades mecânicas em filmes de amido de batata adicionados de DES compostos por dois e três componentes. Os resultados de RT e E variaram de 3 a 46,4 MPa, e 9 a 95,3 %, respectivamente, e

concluíram que a concentração de DES adicionado influenciou nas propriedades mecânicas dos filmes. Além disso os autores observaram que os filmes de amido adicionados de cloreto de colina e glicerol apresentaram elevada alongação, pois as moléculas de glicerol podem entrar mais facilmente a rede de amido, melhorando a mobilidade das moléculas e, conseqüentemente, a alongação. Observa-se que os resultados de RT ficaram próximos aos da presente pesquisa, indicando que os solventes provocam alteração nas propriedades na resistência dos filmes e a presença dos extratos naturais não ocasionou expressivas modificações quando comparado aos filmes desenvolvidos no planejamento experimental (Seção 5.1).

As propriedades mecânicas são influenciadas por diversos fatores, como as condições de obtenção dos filmes, temperatura, aditivos, interações entre as moléculas, entre outros. O filme FAc-1 apresentou maior resistência devido a maior interação molecular e ligações de hidrogênio mais fortes, porém devido a menor concentração de plastificante, resultou em um filme de menor alongação. A maior RT do filme (FAc-1) pode ter influenciado na sua permeabilidade, sendo essa a de menor resultado ($2,24 \cdot 10^{-10}$ g/m s Pa), mostrando que a elevada resistência pode ter dificultado a transferência de moléculas de água pela matriz filmogênica.

O aumento da concentração de plastificante forma uma matriz com estrutura menos ordenada, com maior mobilidade e menor rigidez, ou seja, maior alongação e menor resistência a tração. Portanto, a partir dos resultados, observa-se que os filmes de maior concentração de plastificante, considerando também a adição dos extratos, demonstraram maior E e menor RT.

5.2.5. Perfil térmico dos filmes

A análise foi realizada nos filmes otimizados e incorporados pelo extrato natural, e em todas as amostras analisadas apenas eventos de transição vítrea foram identificados, com valores abaixo de 140 °C (Tabela 10), indicando que outros eventos podem ocorrer em temperaturas diferentes das avaliadas. A figura 14 mostra as curvas de DSC para as amostras.

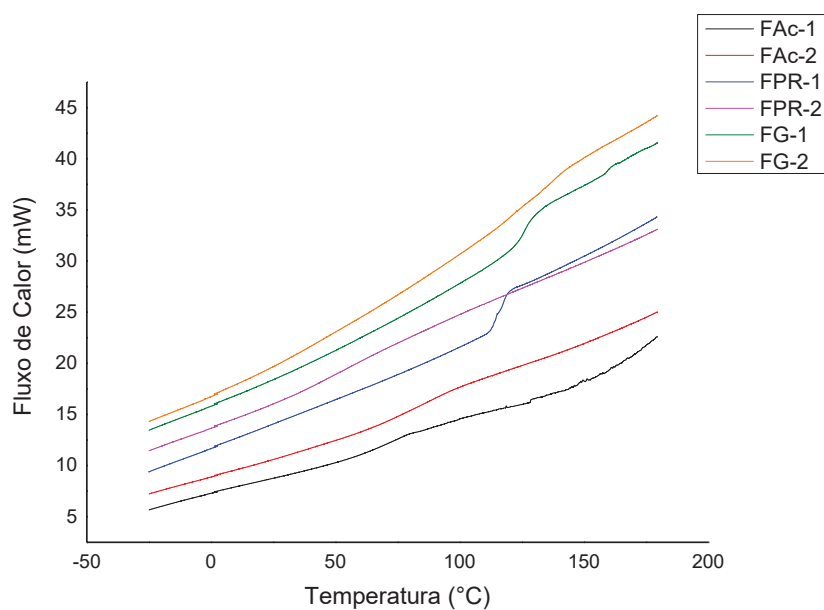
TABELA 10. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.

Filmes	Transição Vítrea (°C)
FAc-1	72,03
FAc-2	88,96
FPR-1	115,91
FPR-2	85,01
FG-1	126,12
FG-2	138,37

Fonte: Autora (2022)

Legenda: FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. Sendo 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES).

FIGURA 14. CURVAS DO FLUXO DE CALOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.



Fonte: Autora (2022)

Legenda: FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. Sendo 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES).

A transição do estado vítreo para o estado de borracha é uma característica importante do comportamento do polímero, marcando uma região onde são observadas mudanças nas propriedades físicas, como dureza e elasticidade. Essa mudança de fase ocorre em função do movimento das moléculas, e depende da quantidade de energia necessária para manter as cadeias poliméricas em movimento. Fatores como a flexibilidade da cadeia, estrutura molecular, ramificações, entre outros, influenciam no seu resultado (COWIE; ARRIGHI, 2007).

Observa-se que as maiores T_g foram para os filmes FAc-2 (88,96 °C), FPR-1 (115,91 °C) e FG-2 (138,37 °C). A adição de plastificantes na matriz dos filmes tende a diminuir a T_g , sendo percebido pelo filme FPR-2 (85,01 °C), onde a maior concentração de DES diminuiu a temperatura. Contudo, o mesmo comportamento não é observado para os outros filmes de maior concentração de DES (FAc-2, FG-2), o que pode estar relacionado com a interação entre o amido e o DES, tanto como plastificante quanto incorporado pelos extratos. Luciano et al. (2021) avaliaram filmes de gelatina adicionados de extratos das folhas da pitanga e plastificados com glicerol e verificou-se que o aumento da concentração de plastificante aumentou ligeiramente a T_g , mesmo com a adição dos extratos, sugerindo que houve interação entre os componentes do filme, diminuindo o grau de liberdade para a formação de regiões microcristalinas.

Os filmes FAc-1 (72,03 °C) e FG-1 (126,12 °C) exibiram menores T_g , sendo, portanto, fornecida menor energia necessária para a transição vítrea, em comparação aos filmes FAc-2 (88,96 °C) e FG-2 (138,37 °C). O filme FAc-1, de menor T_g , apresentou também a melhor resistência a tração (Seção 5.2.4), sugerindo que materiais menos plastificados e mais rígidos podem exibir menor temperatura de transição vítrea. Enquanto o filme FG-2 e FAc-2, de baixa resistência a tração e elevada alongação, respectivamente, exibiram maiores T_g . Os resultados demonstram que os filmes podem permanecer em temperatura ambiente com suas características mecânicas, em estado vítreo, pois a transição vítrea ocorre em temperaturas acima de 70 °C.

Os filmes FG-1 (126,12 °C) e FG-2(138,37 °C) exibiram maiores temperatura, e a adição de DES com glicerol na matriz dos filmes pode ter ocasionado uma menor mobilidade das moléculas em comparação aos outros DES. Tal fato, levou ao valor expressivo da T_g considerando que a mudança de fase na transição vítrea ocorre devido ao aumento da mobilidade molécula, ou seja, as moléculas da matriz dos filmes (FG-1,

FG-2) poderiam apresentar menor mobilidade em relação aos outros filmes avaliados, sendo necessária maior energia para mudança de fase do material.

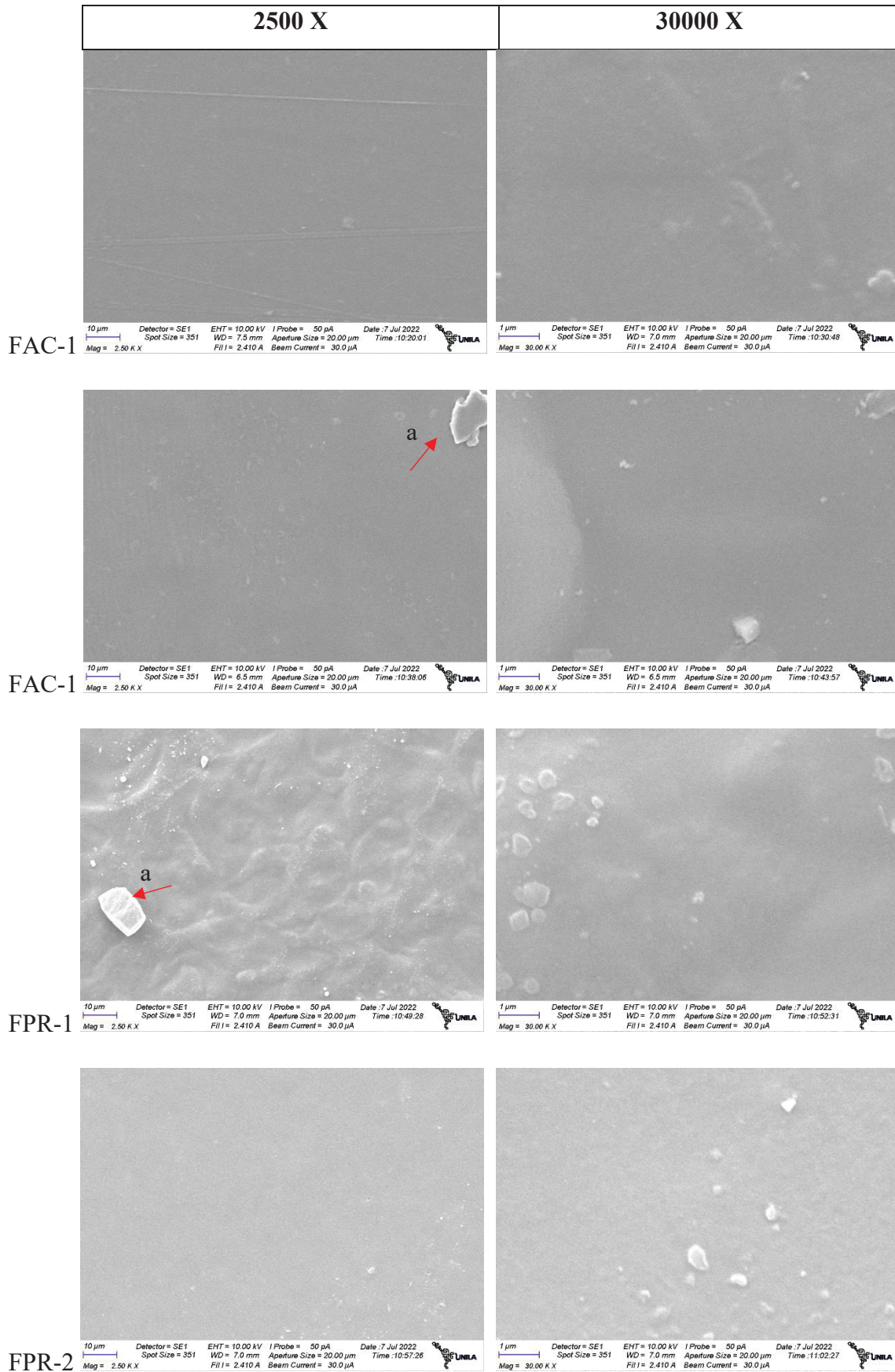
5.2.6. Propriedades morfológicas

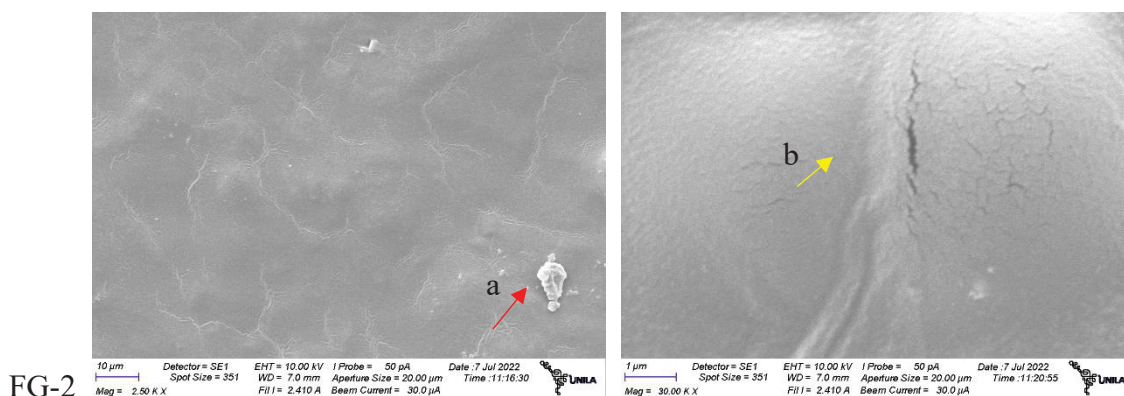
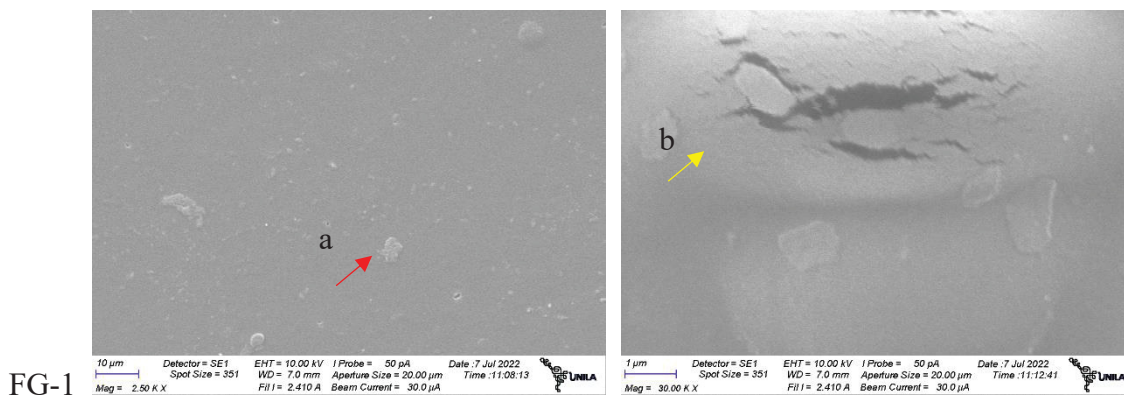
A análise foi realizada nos filmes otimizados e a figura 15 mostra as imagens obtidas da superfície em diferentes ampliações (2.500 X e 30.000 X).

Os filmes apresentaram uma superfície homogênea e compacta, exceto para as amostras FG-1 e FG-2. Nas estruturas dos filmes destacam-se alguns grânulos referentes ao amido e plastificante (indicadas pela letra *a*). Nos filmes FG-1 e FG-2 é possível observar fraturas na estrutura da matriz (indicadas pela letra *b*), atribuídas a menor interação ocorrida entre o amido e o DES com glicerol através de ligações de hidrogênio, levando a formação de uma matriz menos homogênea. Esse comportamento não foi observado nos demais filmes.

O aspecto rugoso do filme FPR-1 pode ter sido ocasionado pela interação entre o DES de 1,2-propanodiol em menor concentração, demonstrando que a maior concentração do solvente gerou uma matriz mais uniforme do filme observada pelo FPR-2. Abdillah e Charles (2021) relacionaram a rugosidade na superfície do filme com a opacidade do material. A partir dos aspectos visuais (Seção 5.2.1) observou-se que o filme FPR-1 apresentou elevada opacidade, o que pode justificar também a rugosidade do filme.

FIGURA 15. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.





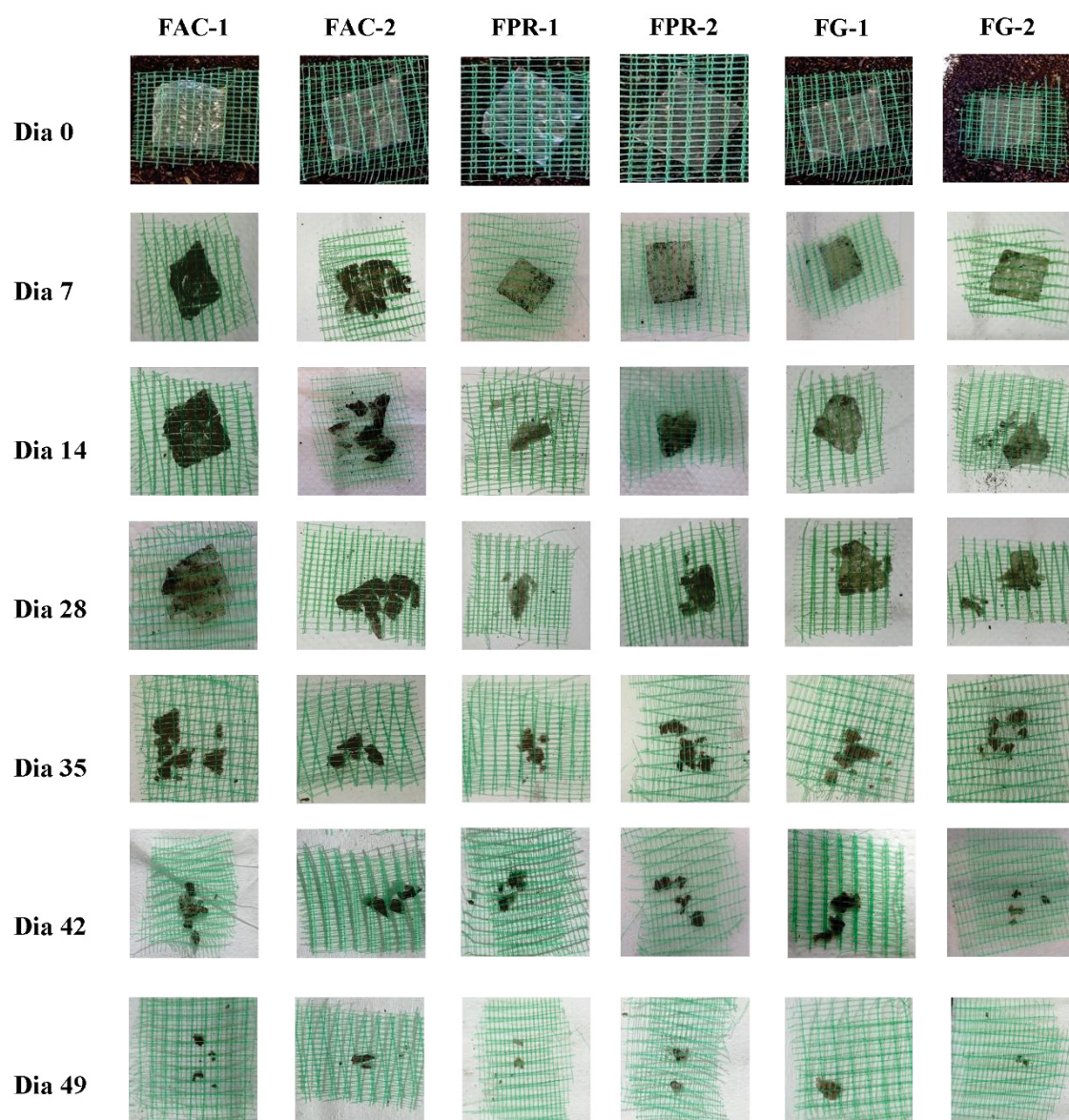
Fonte: Autora (2022)

Legenda: FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. Sendo 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES). A letra *a* indica grânulos de amido e plastificante, e a letra *b* indica fraturas na estrutura da matriz do filme.

5.3. TESTE DE BIODEGRADABILIDADE EM SOLO

A biodegradação é definida como a redução das propriedades físicas e mecânicas dos materiais, a fragmentação do filme e as alterações químicas afetadas pelas atividades de microrganismo e viabilidade de enzima no ambiente em que está exposto (ABDILLAH; CHARLES, 2021). O teste de biodegradabilidade em solo ocorreu pelo período de 49 dias, sendo coletadas imagens dos filmes a cada 7 dias, como mostrado na Figura 16.

FIGURA 16. TESTE DE BIODEGRADABILIDADE NOS FILMES NOS DIAS 0 A 49 DE ANÁLISE.



FONTE: Autora (2022)

Legenda: FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. Sendo 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES).

Todos os filmes analisados foram quase totalmente biodegradados ao final do período de 49 dias, variando apenas o período onde a fragmentação do filme se inicia. Os filmes FAc-1 e FG-1 iniciaram a degradação a partir do dia 14, mostrando-se mais lentos no processo. Os filmes FAc-2, FPR-2 e FG-2 apresentaram o processo de biodegradação mais rápido, sendo atribuída a maior concentração de DES na matriz. A partir do dia 35

todos os filmes mostraram degradação significativa visualmente. A diversidade de microrganismos e umidade do solo contribuem para a degradação dos filmes.

A elevada solubilidade do filme pode influenciar para uma mais rápida biodegradação, o que deve explicar o comportamento do filme FAc-2 que iniciou o processo de degradação a partir do dia 7. Lembrando que, conforme apresentado na Seção 5.2.2, esse filme apresentou a maior solubilidade em água A ASTM 6400/12 estipula que o material para ser considerado biodegradável deve demonstrar uma taxa de biodegradação satisfatória em até 180 dias. Medina-Jaramillo et al. (2017) observaram que filmes de amido de mandioca adicionados de extratos naturais de chá verde e manjeriço degradaram em 12 dias. Medeiros Silva et al. (2020b) avaliaram filmes de amido e banana enriquecido com extrato das folhas de *Eriobotrya japonica* e, durante o período de 10 dias todos os filmes foram biodegradados ao solo, justificada pela ação de enzimas e microrganismos presente no solo. Em comparação a estudos da literatura, observa-se que a presença de DES e extrato das folhas de pitanga retardaram a biodegradação dos filmes. Ainda assim, esses constituintes não impediram a quase total biodegradação do material em um intervalo de 49 dias, confirmando a biodegradabilidade dos filmes produzidos.

5.4. ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA E FILMES OTIMIZADOS

Segundo Saberi et al. (2017) determinar a atividade antioxidante de materiais contendo extratos vegetais utilizando mais de um método é aconselhável, considerando as diferenças em sua capacidade de produzir radicais livres, mecanismo para determinar o ponto final da reação de prevenção e a afinidade com as diversas moléculas redutoras.

A Tabela 11 mostra os resultados de atividade antioxidante dos extratos das folhas da pitanga (*Eugenia uniflora* L.) para DPPH e FRAP. E observa-se a partir da figura 17 a relação entre as respostas, sendo que o DES de ácido láctico (CC:Ac) apresentou melhor potencial de extração, com maior % inibição do radical e maiores resultados de DPPH e FRAP.

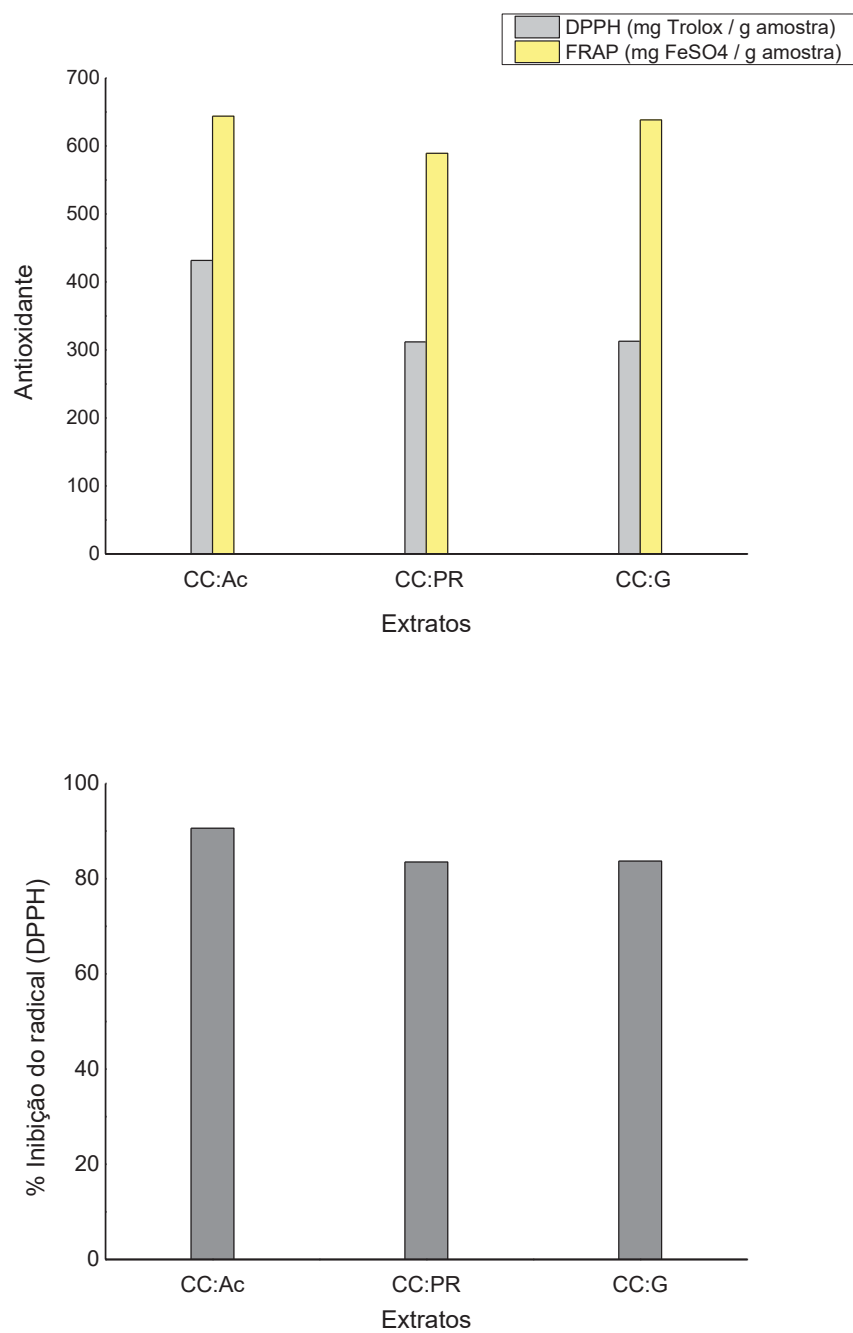
TABELA 11. RESULTADOS DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE POR DPPH E FRAP DOS EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA EXTRAÍDOS COM DIFERENTES SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS.

Extratos	DPPH	FRAP
CC:Ac	431,57 ± 0,58 ^a	643,78 ± 2,86 ^a
CC:PR	311,77 ± 0,32 ^b	589,27 ± 1,09 ^a
CC:G	312,73 ± 0,26 ^b	638,24 ± 1,98 ^a

FONTE: Autora (2022)

Legenda: CC:Ac: DES composto por cloreto de colina e ácido láctico, CC:PR: DES composto por cloreto de colina e 1,2-propanodiol, e CC:G: DES composto por cloreto de colina e glicerol. DPPH expresso em mg Trolox/g amostra, e FRAP expresso em mg sulfato férrico / g amostra. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre as amostras por meio do teste de Tukey ($p < 0,05$).

FIGURA 17. RESULTADOS DE DPPH E FRAP PARA OS EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA.



Fonte: Autora (2022)

Legenda: CC:Ac: DES composto por cloreto de colina e ácido láctico, CC:PR: DES composto por cloreto de colina e 1,2-propanodiol, e CC:G: DES composto por cloreto de colina e glicerol.

Martinez-Correa et al. (2011) avaliaram as atividades antioxidantes em folhas da pitanga por diversos métodos de extração, mostrando elevada inibição do radical DPPH, e atingindo quase 100 % de inibição em determinadas concentrações de extrato. Esse comportamento foi atribuído à presença de diferentes compostos com propriedades antioxidantes. Os solventes (DES) aplicados exibiram capacidade de extração de compostos bioativos através da presença de elevada atividade antioxidante em todos os extratos. As folhas da pitanga demonstraram potencial como matéria-prima para extração de compostos bioativos, e posteriormente podendo ser aplicada em diversas áreas, assim como em embalagens de alimentos.

As análises de capacidade antioxidante foram realizadas nos filmes otimizados incorporados dos extratos, conforme apresentado na Tabela 12. Os filmes com menor concentração de DES apresentaram maiores valores de DPPH (mg Trolox g⁻¹ amostra) e maior inibição do radical. Já para o FRAP (mg sulfato férrico g⁻¹ amostra) os filmes com maior concentração de DES mostraram melhores resultados. Esse resultado indica que a concentração de DES como plastificante influenciou na resposta e que o filme composto por DES de ácido láctico (FAC-1 e FAC-2) apresentaram os maiores valores na análise FRAP.

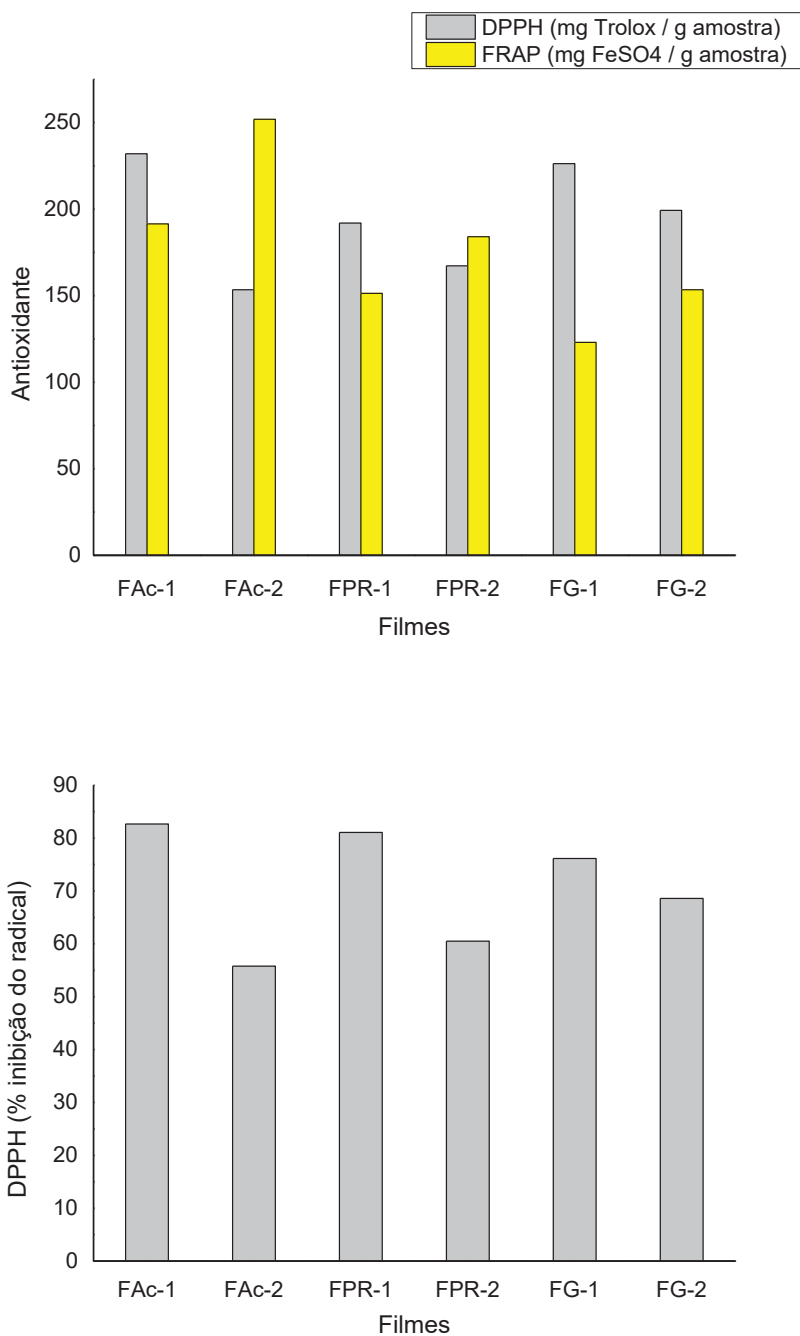
TABELA 12. RESULTADOS DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE POR DPPH E FRAP PARA OS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Filmes	% Inibição de Radical (DPPH)	DPPH (mg Trolox/g amostra)	FRAP (mg sulfato férrico / g amostra)
FAC-1	82,66 ± 1,46 ^a	232,00 ± 4,88 ^a	191,49 ± 3,09 ^{a,b}
FAC-2	55,78 ± 1,54 ^b	153,41 ± 4,24 ^c	251,90 ± 2,73 ^a
FPR-1	81,07 ± 0,68 ^a	191,93 ± 1,92 ^{a,b,c}	151,36 ± 5,88 ^{b,c}
FPR-2	60,50 ± 0,62 ^b	167,22 ± 2,17 ^{b,c}	184,08 ± 1,36 ^{b,c}
FG-1	76,13 ± 1,23 ^a	226,27 ± 4,42 ^{a,b}	123,03 ± 3,82 ^c
FG-2	68,59 ± 1,69 ^a	199,31 ± 6,08 ^{a,b,c}	153,45 ± 2,92 ^{b,c}

Fonte: Autora (2022).

Legenda: FAC filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. Sendo 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES). Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa entre as amostras por meio do teste de Tukey (p<0,05).

FIGURA 18. RESULTADOS DE DPPH E FRAP PARA OS FILMES OTIMIZADOS E INCORPORADOS DE EXTRATOS DAS FOLHAS DA PITANGA.



Fonte: Autora (2022)

Legenda: FAc filmes de cloreto de colina: ácido láctico, FPR filmes de cloreto de colina: 1,2-propanodiol, FG filmes de cloreto de colina: glicerol. Sendo 1 indicativo do filme de melhor RT (menor concentração de DES), e 2 indicativo de filme de melhor E (maior concentração de DES).

Sirisha Nallan Chakravartula et al. (2020) avaliou a influência da adição do extrato etanólico das folhas da pitanga em filmes de amido de mandioca e quitosana, e mostraram resultados de DPPH e FRAP em 86,20 % de inibição do radical e 5670,98 $\mu\text{mol FeSO}_4 / \text{g filme}$ (equivalente a 861,32 mg $\text{FeSO}_4 / \text{g filme}$), respectivamente, sendo os valores elevados atribuídos aos fenóis presentes pigmentos do extrato e a quitosona, que apresenta certa atividade antioxidante devido ao reação entre radicais livres e grupos de aminos residuais livres. Os filmes desenvolvidos com os extratos das folhas da pitanga exibiram elevada capacidade antioxidante (Figura 18), atribuída a incorporação dos compostos do extrato na matriz biopolimérica.

Na literatura não há registro da aplicação de extratos das folhas da pitanga obtidos a partir de DES e incorporados em filmes biodegradáveis. O enriquecimento dos filmes com os compostos bioativos indicou que as embalagens são promissoras para futuras aplicações em alimentos. A partir dos resultados pode-se afirmar que é possível desenvolver filmes com compostos bioativos, como antioxidantes, com a adição do extrato das folhas da pitanga.

6. CONCLUSÃO

O método de planejamento experimental comprovou que os DES podem ser aplicados em filmes biodegradáveis como plastificantes, sendo observado que o seu efeito aumenta quando a concentração do componente na matriz é elevada nos níveis avaliados. A resistência dos filmes aumentou com a menor concentração de DES, enquanto a alongação aumentou com a maior concentração do solvente. Esse comportamento comprova que os DES podem provocar maior mobilidade molecular, influenciando nas propriedades mecânicas. Com a adição dos extratos das folhas da pitanga, houve alteração nas propriedades mecânicas, sendo observado uma maior resistência para o filme constituído de DES de ácido láctico (FAC-1). A alongação aumentou consideravelmente, sendo a maior resposta para o FAC-2.

A partir da adição dos extratos nos filmes otimizados, verificou-se que as propriedades de interação com a água, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água, sofreram aumento devido a maior afinidade do DES com água, sendo que o filme FPR-1 apresentou a menor solubilidade, e o FAC-1 com menor permeabilidade.

A partir da análise de DSC foi possível identificar que as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos filmes foram influenciadas tanto pela adição de DES como pelos extratos contendo o mesmo solvente. Os resultados sugerem que materiais menos plastificados e mais rígidos podem exibir menor T_g , variando, portanto, de acordo com as propriedades mecânicas do material. Todos os filmes aqui desenvolvidos se mostraram promissores para serem empregados como materiais ecológicos devido a sua biodegradação satisfatório no período de análise (49 dias).

Os resultados demonstram que os DES são capazes de extrair compostos bioativos das folhas da pitanga e manter característica antioxidantes nos filmes. O DES composto por ácido láctico (CC:Ac) demonstrou maior eficiência de extração, por ter apresentado os maiores resultados de antioxidantes, e os filmes obtidos a partir desse mesmo DES mostrou elevado valor quanto os ensaios de DPPH e FRAP.

Os filmes biodegradáveis obtidos no presente trabalho exibem elevado potencial para aplicação em alimentos, com possibilidade de agregar propriedades bioativas, mostrando características diferentes de acordo com cada filme, além de proporcionar menor impacto ao meio ambiente pela rápida biodegradabilidade.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P. et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, n. 1, p. 70–71, 2003.
- ABDILLAH, A. A.; CHARLES, A. L. Characterization of a natural biodegradable edible film obtained from arrowroot starch and iota-carrageenan and application in food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 191, n. July, p. 618–626, 2021.
- ARAÚJO, C. DA SILVA. **Obtenção e caracterização de biofilme a partir de proteínas miofibrilares de subproduto de peixe**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, 2015.
- BAJIĆ, M. et al. Natural plant extracts as active components in chitosan-based films: A comparative study. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, n. January, p. 100365, 2019.
- BAYER, G. et al. Polyvinyl alcohol-based films plasticized with an edible sweetened gel enriched with antioxidant carminic acid. **Journal of Food Engineering**, v. 323, n. October 2021, 2022.
- BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70–76, 1996.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVULIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, p. 25–30, 1995.
- CAZON, P. et al. Food Hydrocolloids Polysaccharide-based films and coatings for food packaging : A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 2017.
- COWIE, J. M. G.; ARRIGHI, V. **Polymers: chemistry and physics of modern materials**. THIRD EDIT ed. [s.l: s.n.]. v. 7
- DAI, Y. et al. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. **Analytica Chimica Acta**, v. 766, p. 61–68, 2013.
- DE OLIVEIRA, F. M. G.; ROMÃO, W.; KUSTER, R. M. Identification of phenolic compounds in: Eugenia uniflora leaves by FTICR MS in association with different ionization sources. **Analytical Methods**, v. 10, n. 14, p. 1647–1655, 2018.
- DE PAULO FARIAS, D. et al. **A critical review of some fruit trees from the Myrtaceae family as promising sources for food applications with functional claims** **Food Chemistry**, 2020.
- FERREIRA NOGUEIRA, G.; MATTA FAKHOURI, F.; DE OLIVEIRA, R. A. Incorporation of spray dried and freeze dried blackberry particles in edible films: Morphology, stability to pH, sterilization and biodegradation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, n. July 2018, p. 100313,

2019.

FIDELIS, E. M. et al. Pitanga (*Eugenia uniflora* L.) as a source of bioactive compounds for health benefits: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 4, 2022.

FLORINDO, C.; BRANCO, L. C.; MARRUCHO, I. M. Quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents. **ChemSusChem**, v. 12, n. 8, p. 1549–1559, 2019.

FRANZON, R. C. et al. Pitanga— *Eugenia uniflora* L. **Exotic Fruits**, p. 333–338, 2018.

GALVIS-SÁNCHEZ, A. C. et al. Natural deep eutectic solvents as green plasticizers for chitosan thermoplastic production with controlled/desired mechanical and barrier properties. **Food Hydrocolloids**, v. 82, p. 478–489, 2018.

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

GUNARATNE, A.; CORKE, H. Starch: Analysis of Quality. **Encyclopedia of Food Grains: Second Edition**, v. 2–4, p. 198–207, 2015.

ITURRIAGA, L.; OLABARRIETA, I.; MARAÑÓN, I. M. DE. Antimicrobial assays of natural extracts and their inhibitory effect against *Listeria innocua* and fish spoilage bacteria, after incorporation into biopolymer edible films. **International Journal of Food Microbiology**, v. 158, n. 1, p. 58–64, 2012.

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

LI, Z.; WEI, C. Morphology, structure, properties and applications of starch ghost: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 2084–2096, 2020.

LUCIANO, C. G. et al. Bi-layer gelatin active films with “Pitanga” leaf hydroethanolic extract and/or natamycin in the second layer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 42, p. 1–14, 2021.

MARTINEZ-CORREA, H. A. et al. Extracts from pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaves: Influence of extraction process on antioxidant properties and yield of phenolic compounds. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 3, p. 998–1006, 2011.

MARTINS, M. A. R.; PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. P. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. **Journal of Solution Chemistry**, v. 48, n. 7, p. 962–982, 2019.

MEDEIROS SILVA, V. D. et al. Biodegradable edible films of ripe banana peel and starch enriched with extract of *Eriobotrya japonica* leaves. **Food Bioscience**, v. 38, n. March, p. 100750, 2020a.

MEDEIROS SILVA, V. D. et al. Biodegradable edible films of ripe banana peel and starch enriched with extract of *Eriobotrya japonica* leaves. **Food Bioscience**, v. 38, n. September, 2020b.

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

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

MOHAMED, S. A. A.; EL-SAKHAWY, M.; EL-SAKHAWY, M. A. M. Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, n. March, p. 116178, 2020.

OBADI, M.; XU, B. Review on the physicochemical properties, modifications, and applications of starches and its common modified forms used in noodle products. **Food Hydrocolloids**, v. 112, n. July 2020, 2021.

PELISSARI, F. M. et al. Starch-based edible films and coatings: An eco-friendly alternative for food packaging. In: **Starches for Food Application: Chemical, Technological and Health Properties**. [s.l: s.n.]. p. 359–420.

PÉREZ-VERGARA, L. D. et al. Development and characterization of edible films based on native cassava starch, beeswax, and propolis. **NFS Journal**, v. 21, n. September, p. 39–49, 2020.

RENARD, C. M. G. C. Extraction of bioactives from fruit and vegetables : State of the art and perspectives. **LWT - Food Science and Technology**, v. 93, n. March, p. 390–395, 2018.

ROBYT, J. F. Starch: Structure, Properties, Chemistry, and Enzymology. In: **Starch**. [s.l: s.n.]. p. 1438–1468.

SABERI, B. et al. Physical, Barrier, and Antioxidant Properties of Pea Starch-Guar Gum Biocomposite Edible Films by Incorporation of Natural Plant Extracts. **Food and Bioprocess Technology**, v. 10, n. 12, p. 2240–2250, 2017.

SIRISHA NALLAN CHAKRAVARTULA, S. et al. Influence of pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaf extract and/or natamycin on properties of cassava starch/chitosan active films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 24, p. 100498, 2020.

SONG, X. et al. Impact of tea tree essential oil and citric acid / choline chloride on physical , structural and antibacterial properties of chitosan-based films. **Food control**, v. 141, n. June,

2022.

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

TAPPIBAN, P. et al. Recent understanding of starch biosynthesis in cassava for quality improvement: A review. In: **Trends in Food Science and Technology**. [s.l: s.n.]. v. 83p. 167–180.

THAKUR, R. et al. Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1079–1089, 2019.

TOAZZA, C. E. B. et al. Bioactive compounds extraction from different lemongrass species: Strategies and deep eutectic solvents evaluation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 45, n. 5, p. 1–14, 2022.

UEDA, K. M. **EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PROVENIENTES DE FOLHAS DE UVAIA (Eugenia pyriformis Cambess.) EMPREGANDO SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS (DES)**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2020.

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

ZDANOWICZ, M. Starch treatment with deep eutectic solvents, ionic liquids and glycerol. A comparative study. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, n. October 2019, p. 115574, 2020.

ZDANOWICZ, M.; JĘDRZEJEWSKI, R.; PILAWKA, R. Deep eutectic solvents as simultaneous plasticizing and crosslinking agents for starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 1040–1046, 2019.

ZDANOWICZ, M.; JOHANSSON, C. Mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with two- or three component deep eutectic solvents. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 103–112, 2016.

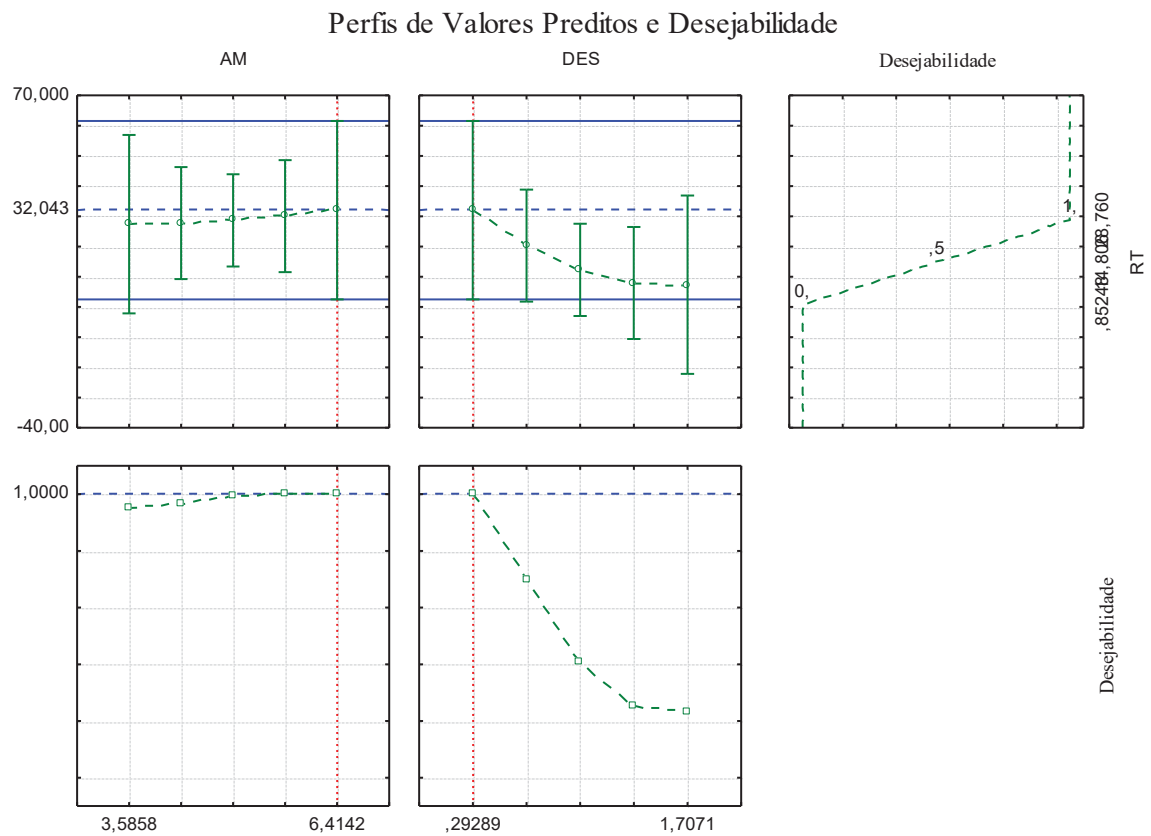
ZHANG, X. et al. Plant extracts such as pine nut shell, peanut shell and jujube leaf improved the antioxidant ability and gas permeability of chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 1242–1250, 2020.

ZHU, F. and Modifications of Cassava Starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.

ANEXO – A

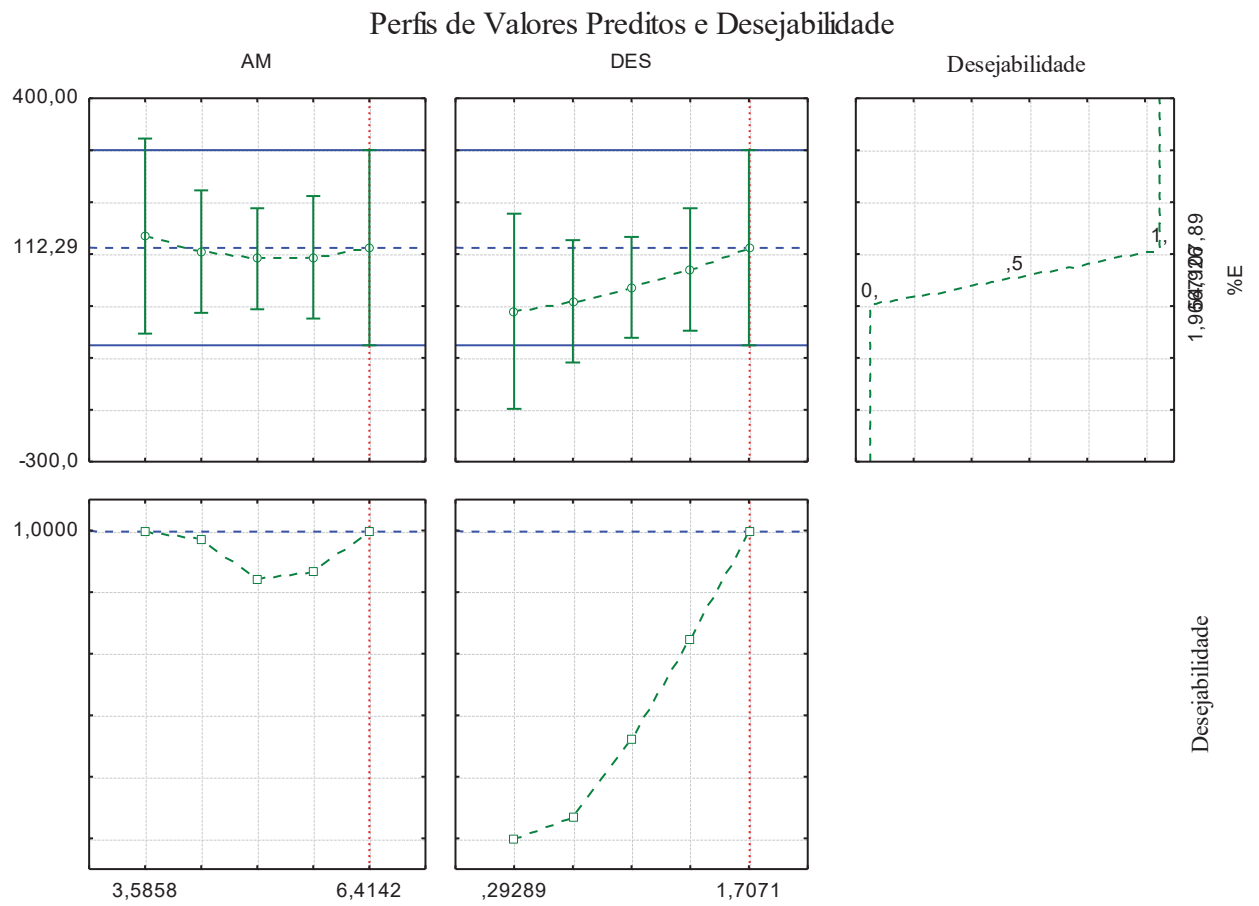
- Gráficos de desejabilidade para os filmes no planejamento experimental.

FIGURA 19. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PARA FILMES DE CC:AC.



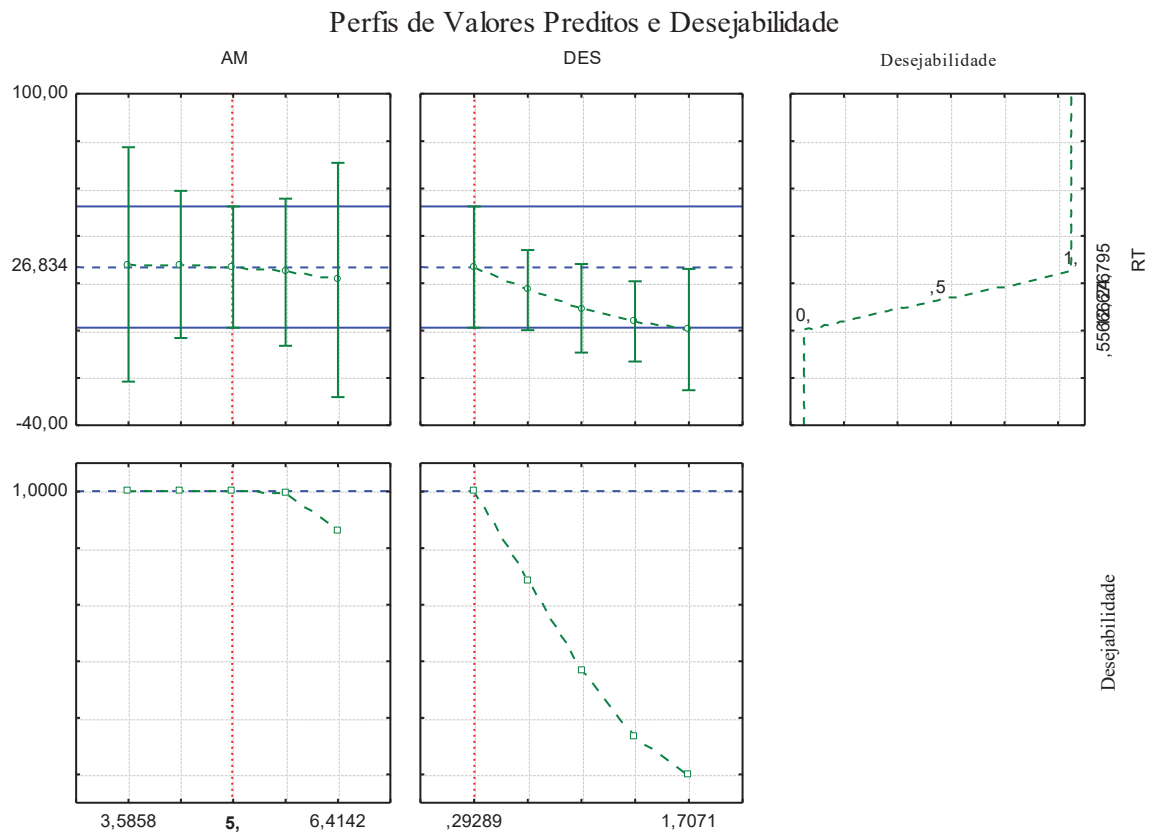
FONTE: Autora (2022)

FIGURA 20. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE ELONGAÇÃO PARA FILMES DE CC:AC.



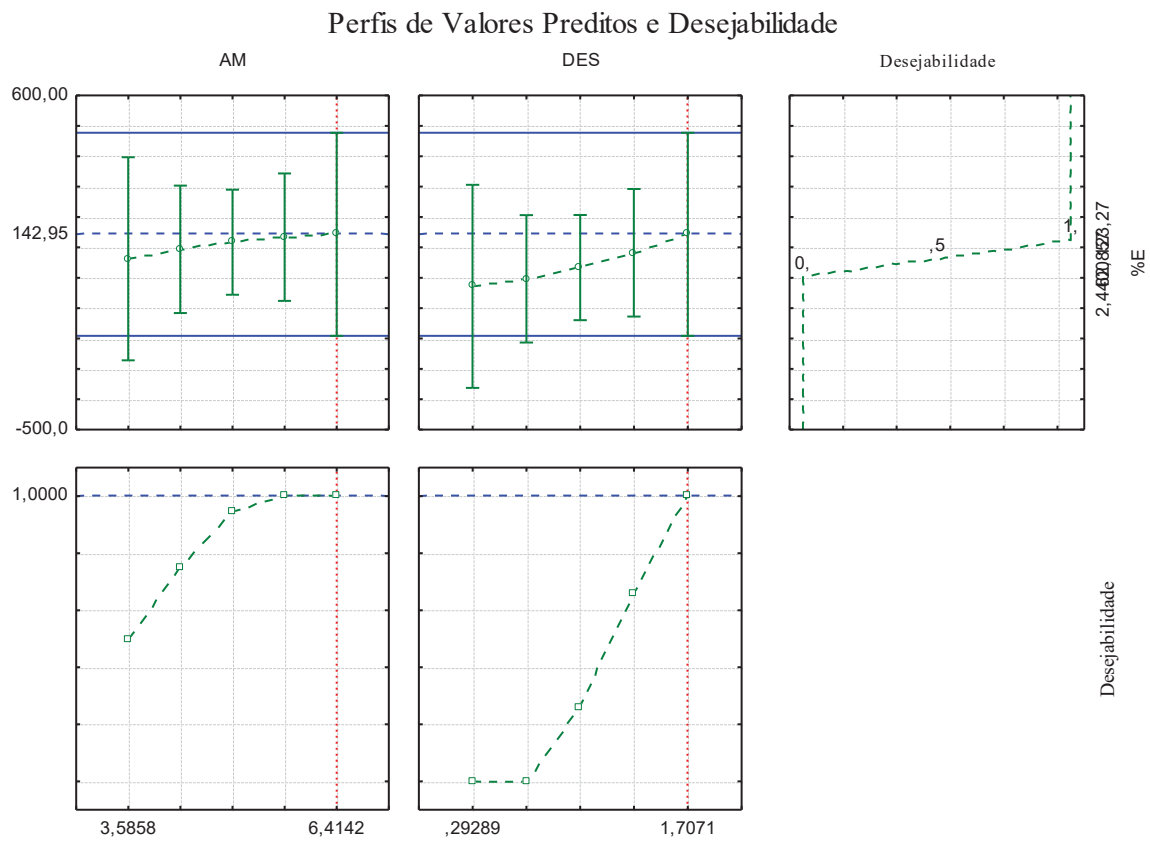
FONTE: Autora (2022)

FIGURA 21. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PARA FILMES DE CC:PR



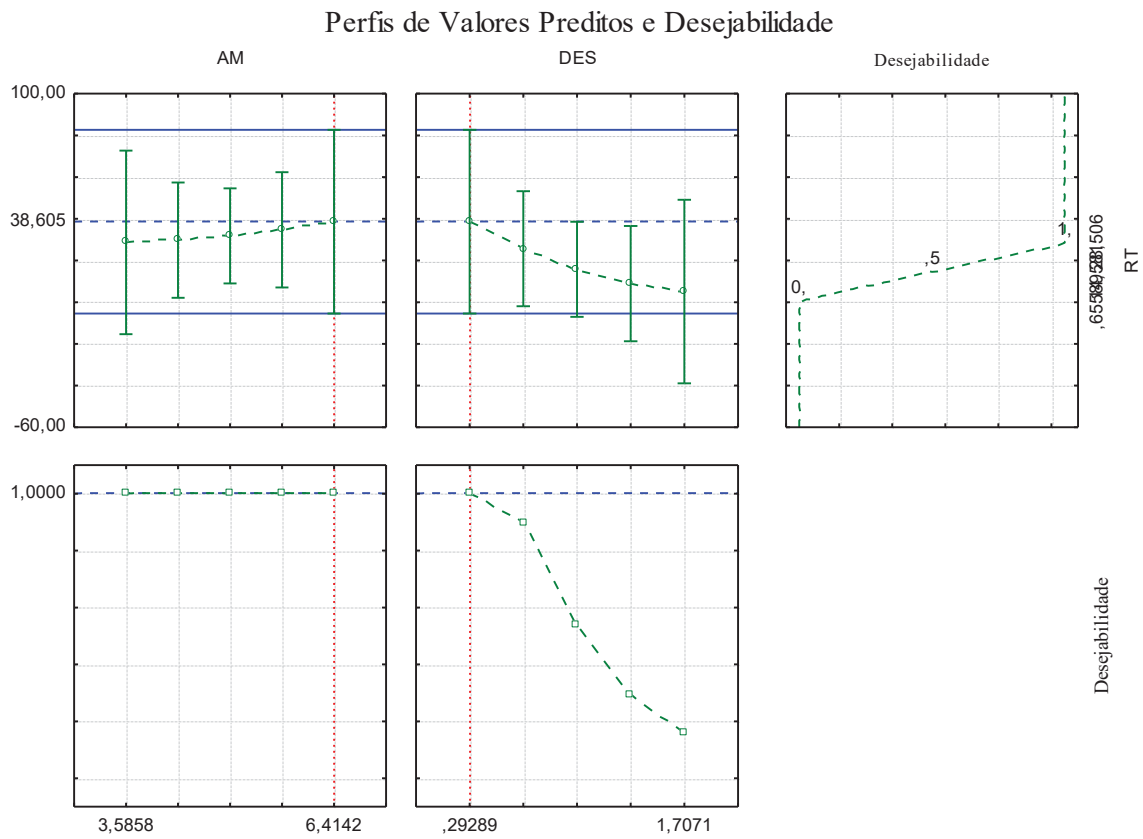
FONTE: Autora (2022)

FIGURA 22. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE ELONGAÇÃO PARA FILMES DE CC:PR



FONTE: Autora (2022)

FIGURA 23. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PARA FILMES DE CC:G



FONTE: Autora (2022)

FIGURA 24. PERFIS DOS VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE PARA CONCENTRAÇÕES DE AMIDO E DES PARA MELHOR RESULTADO DE ELONGAÇÃO (%E) PARA FILMES DE CC:G

