

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 14/11/2018.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PAMELA THAIS SOUSA MELO

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS À
BASE DE PECTINA E POLPAS DE FRUTAS COM POTENCIAL USO COMO
EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

Ilha Solteira

2016

PAMELA THAIS SOUSA MELO

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS À
BASE DE PECTINA E POLPAS DE FRUTAS COM POTENCIAL USO COMO
EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Câmpus de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Química dos Materiais.

Prof^a. Dra. Marcia Regina de Moura Aouada.

Orientadora

Ilha Solteira

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M528p Melo, Pamela Thais Sousa.
Preparo e caracterização de filmes nanoestruturados à base de pectina e polpas de frutas com potencial uso como embalagens alimentícias / Pamela Thais Sousa Melo. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
69 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2016

Orientador: Marcia Regina de Moura Aouada
Inclui bibliografia

1. Filmes comestíveis. 2. Nanopartículas de quitosana. 3. Pectina.

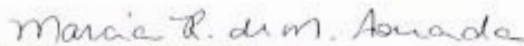
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Preparo e caracterização de filmes nanoestruturados à base de pectina e polpa de frutas com potencial uso como embalagens alimentícias

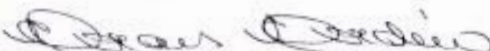
AUTORA: PAMELA THAIS SOUSA MELO

ORIENTADORA: MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA

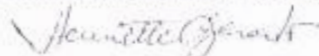
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: QUÍMICA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:



Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Profa. Dra. MARIA ANGELA DE M CORDEIRO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Pesquisadora HENRIETTE MONTEIRO CORDEIRO DE AZEREDO
Embrapa Agroindústria Tropical

Ilha Solteira, 14 de outubro de 2016

*Dedico este trabalho à minha irmã, Lorrane
Mahara Sousa Melo, por sempre me apoiar e
por me fortalecer nos momentos mais difíceis, pelo
incentivo e por ser um grande exemplo para mim.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Rosico Carlos de Melo, por ser sempre o meu incentivador e por me amar verdadeiramente.

À minha irmã, Lorrane Nahara S. Melo, por ser minha grande companheira e pelo apoio incondicional.

À Prof^a. Dra. Marcia Regina de Moura Aouada, pela orientação, paciência e dedicação. Sem dúvida alguma, uma fonte de inspiração profissional.

Aos colegas do Departamento de Física e Química, que sempre me ajudaram no decorrer da pesquisa.

Um agradecimento em especial ao Alex Otávio Sanches, que contribuiu significativamente com o meu trabalho, mesmo não fazendo parte do meu grupo de pesquisa. Sem ele, certamente, não seria nada fácil. Um grande exemplo, a todos os estudantes, de dedicação e comprometimento.

A todos os professores do Departamento, especialmente aos professores Fauze A. Aouada, José A. Malmonge, Luiz F. Malmonge, Newton Dias Filho e Walter K. Sakamoto, pela solidariedade ao nosso grupo de pesquisa, permitindo livre acesso aos seus laboratórios.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pela oportunidade.

À CNPq, pelo auxílio financeiro.

À Embrapa Instrumentação.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para o desenvolvimento desta pesquisa.

“A admiração é filha da ignorância, porque ninguém se admira senão das coisas que ignora, principalmente se são grandes; e mãe da ciência, porque admirados os homens das coisas que ignoram, inquirem e investigam as causas delas até as alcançar, e isto é o que se chama ciência” (Padre Antônio Vieira).

RESUMO

Os resíduos gerados pelo descarte de embalagens produzidas por fontes não biodegradáveis vêm crescendo a cada ano e constitui um grande problema do ponto de vista ambiental. Uma das formas encontradas para amenizar o problema consiste no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis obtidas através de polímeros naturais. No entanto, estas embalagens apresentam algumas propriedades desfavoráveis, como por exemplo, baixas propriedades de barreira e baixa resistência mecânica, dificultando, assim, sua utilização. Boa parte dos resíduos plásticos gerados é produzida pela indústria de alimentos, o que vem impulsionando pesquisas, principalmente, no desenvolvimento de filmes comestíveis. Vários grupos de polímeros naturais têm sido estudados para a formação dos filmes, dentre eles, os polissacarídeos merecem destaque. Uma das formas reportadas na literatura para melhorar as propriedades de filmes à base de polissacarídeos inclui a adição de nanoestruturas às matrizes poliméricas. O presente trabalho visou à produção de filmes comestíveis baseados em pectina e polpas de frutas. Nanopartículas de quitosana foram sintetizadas e adicionadas às matrizes poliméricas com o objetivo de melhorar as propriedades dos filmes. As nanopartículas apresentaram tamanho médio de 110 nm e potencial zeta em torno de +40 mV. Os filmes foram produzidos por “*casting*” e apresentaram características satisfatórias, como: manuseabilidade, homogeneidade e continuidade. Através das análises mecânicas - tensão máxima e alongação - foi possível concluir que as nanopartículas atuaram como agentes de reforço, aumentando a tenacidade dos filmes. Testes de permeabilidade ao vapor de água evidenciaram que filmes nanoestruturados apresentaram melhores propriedades de barreira. A distribuição das nanoestruturas nas matrizes poliméricas pôde ser melhor elucidada através de análises de microscopia eletrônica de varredura, que demonstraram uma dispersão homogênea das mesmas ao longo dos filmes. A temperatura de transição vítrea dos filmes não sofreu influência significativa com a adição das nanopartículas. Através de medidas de FT-IR foi possível verificar os deslocamentos das bandas características, sugerindo interações entre a matriz e as nanoestruturas.

Palavras-chave: Filmes comestíveis. Nanopartículas de quitosana. Pectina.

ABSTRACT

The residues generated by the disposal of packaging materials produced by non-biodegradable sources have been growing every year and is a major problem from an environmental point of view. One way to mitigate the problem encountered has been the production of biodegradable packaging materials obtained from natural polymers. However, those materials have some unfavorable properties, such as low barrier properties and low mechanical strength, thus hampering their use. Many of the generated plastic waste is produced by the food industry, which has stimulated research, particularly in the development of edible films. Many groups of natural polymers have been studied for film the formation, among them, the polysaccharides are noteworthy. One possible strategy to improve properties of polysaccharide films is by incorporating nanostructured materials into the polymer matrices. One way reported in the literature involves the addition of chitosan nanoparticles. This paper aimed to the production of biodegradable films based on pectin, fruit pulp and chitosan nanoparticles to evaluate the increase in mechanical and physical properties thereof. Initially, the nanostructures were synthesized and characterized. They showed an average size of 110 nm and zeta potential around +40 mV. Then, films were produced using the casting technique. The films showed satisfactory characteristics, such as manageability, homogeneity and continuity. Through the mechanical analysis - maximum stress and elongation - it was concluded that the nanoparticles served as fillers, increasing the toughness of the films. Water vapor permeability testing showed that nanostructured films showed improved barrier properties. The chemical interactions between nanoparticles and polymer matrices could be better elucidated by analysis of scanning electron microscopy, which showed a homogeneous dispersion of the same over the films. The glass transition temperature of the films was not affected by the addition of nanoparticles. FT-IR spectra indicated the displacement of the characteristic bands, suggesting interactions between the matrix and the nanostructures.

Keywords: Edible films. Chitosan nanoparticles. Pectin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular da pectina.....	20
Figura 2 - Estrutura molecular da quitina.....	24
Figura 3 - Estrutura molecular da celulose	24
Figura 4 - Estrutura molecular da quitosana.....	25
Figura 5 - Cupuaçu (<i>Theobroma grandiflorum</i>)	29
Figura 6 - Cacau (<i>Theobroma cacao</i>).....	30
Figura 7 - Representação da síntese de nanopartículas de quitosana pelo método de gelatinização ionotrópica	35
Figura 8 - Fotografia digital da solução filmogênica contendo pectina, polpa de cacau e nanopartículas em processo de secagem	36
Figura 9 - Célula contendo o filme utilizada para as medidas de permeabilidade ao vapor de água	39
Figura 10 - Fotografia digital dos filmes de pectina 2% (P2), pectina 2% + NPs (P2NP), pectina 2% + cacau (P2CA), pectina 2% + cacau + NPs (P2CANP)	43
Figura 11 - Valores de tensão máxima de ruptura dos filmes testados	45
Figura 12 - Valores de alongação dos filmes testados	46
Figura 13 - Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de pectina 3% puro (a) e do filme de pectina 3% contendo nanopartículas (b). As micrografias possuem magnitude de 2000 X	56
Figura 14 - Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de pectina 3% e polpa de cacau (a) e filme de pectina 3% contendo cacau e nanopartículas (b). A micrografia possui magnitude de 1000 X	56
Figura 15 - Micrografia obtida por MEV da superfície do filme de pectina 2% e polpa de cacau (a) e filme de pectina 3% e polpa de cupuaçu (b). A micrografia possui magnitude de 2000 X	57
Figura 16 - Micrografia obtida por MEV da fratura do filme de pectina 2% (a) e do filme de pectina 2% contendo nanopartículas (b). A micrografia possui magnitude de 5000 X.....	58
Figura 17 - Micrografia obtida por MEV da fratura do filme de pectina 2% (a) e do filme de pectina 2% contendo nanopartículas (b). A micrografia possui magnitude de 5000 X.....	59

Figura 18 - Espectros obtidos por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) dos filmes de cacau.....	59
Figura 19 - Espectros obtidos por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) dos filmes de cupuaçu.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das pectinas comerciais de acordo com o grau de metoxilação	22
Tabela 2 - Conteúdo de pectina de alguns frutos em relação ao material seco.....	23
Tabela 3 - Siglas utilizadas para cada tipo de filme preparado.....	37
Tabela 4 - Valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes	48
Tabela 5 - Temperatura de transição vítrea (Tg) dos filmes	50
Tabela 6 - Temperatura dos picos endotérmicos e valores de entalpia dos filmes...	52
Tabela 7 - Temperaturas aproximadas do início do processo de degradação dos filmes	54
Tabela 8 - Valores característicos dos picos existentes nas análises de FT-IR.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM (alto grau de metoxilação)
ASTM (American Society for Testing and Materials)
BM (baixo grau de metoxilação)
CA (cacau)
CMC (carboximetilcelulose)
CU (cupuaçu)
DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial)
EFSA (Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar)
GM (grau de metoxilação)
HPMC (hidroxipropil metilcelulose)
LNNA (Laboratório Nacional de Nanotecnologia)
MEC (Ministério da Educação)
MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)
mw (massa molar da água)
NPs (nanopartículas)
P (pectina)
P2 (pectina 2%)
P2CA (pectina 2% + polpa de cacau)
P2CANP (pectina 2% + polpa de cacau + nanopartículas de quitosana)
P2CU (pectina 2% + polpa de cupuaçu)
P2CUNP (pectina 2% + polpa de cupuaçu + nanopartículas de quitosana)
P2NP (pectina 2% + nanopartículas de quitosana)
P3 (pectina 3%)
P3CA (pectina 3% + polpa de cacau)
P3CANP (pectina 3% + polpa de cacau + nanopartículas de quitosana)
P3CU (pectina 3% + polpa de cupuaçu)
P3CUNP (pectina 3% + polpa de cupuaçu + nanopartículas de quitosana)
P3NP (pectina 3% + nanopartículas de quitosana)
PVC (poli – cloreto de vinila)
QS (quitosana)
RH (umidade relativa do filme)
rpm (rotações por minuto)

Tg (temperatura de transição vítrea)

Tm (temperatura de degradação)

TPP (tripolifosfato de sódio)

WVP (permeabilidade ao vapor de água)

WVTR (velocidade de transmissão do vapor de água)

LISTA DE SÍMBOLOS

KMnO_4 (permanganato de potássio)

HCl (ácido clorídrico)

NaOH (hidróxido de sódio)

NH_2 (glucosamina)

NH^{3+} (grupo amino protonado)

c (centi)

m (metro)

g (grama)

CO_2 (dióxido de carbono)

O_2 (gás oxigênio)

m (mili)

L (litro)

min (minuto)

$^{\circ}\text{C}$ (graus Celsius)

σ (tensão máxima de ruptura)

ε (deformação)

F (força de ruptura)

S (área seccional do filme)

L (comprimento final do filme após o teste de tração)

L_0 (comprimento inicial do filme)

® (marca registrada)

D (difusividade de vapor de água através do ar)

P (pressão total)

P_2 (pressão parcial da face inferior do filme)

P_1 (pressão saturada de vapor a 298 K)

R (constante dos gases)

T (temperatura)

K (temperatura em Kelvin)

z (altura média atingida pelo gás inerte)

s (segundo)

P_3 (pressão parcial do lado superior do filme)

y (espessura média dos filmes)

k (quilo)

V (volts)

Pa (Pascal)

h (hora)

m (mili)

n (nano)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 Pectina	20
2.2 Quitosana	23
2.3 Embalagens comestíveis	26
2.3.1 Propriedades dos filmes comestíveis	28
2.3.1.1 Propriedades organolépticas	28
2.3.1.2 Propriedades de barreira	31
2.3.1.3 Propriedades mecânicas	32
3 OBJETIVOS	33
3.1 Objetivo geral	33
3.2 Objetivos específicos	33
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
4.1 Material	34
4.2 Métodos	34
4.2.1 Síntese das nanopartículas (NPs) de quitosana (QS)	34
4.2.2 Caracterização das nanopartículas	35
4.2.2.1 Determinação do tamanho médio.....	35
4.2.2.2 Determinação do potencial zeta	35
4.2.3 Preparo dos filmes	35
4.2.4 Caracterização dos nanocompósitos na forma de filmes	38
4.2.4.1 Determinação da espessura dos filmes.....	38
4.2.4.2 Propriedades mecânicas	38
4.2.4.3 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)	39
4.2.4.4 Propriedades térmicas.....	40
4.2.4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	40
4.2.4.4.2 Termogravimetria (TG).....	40
4.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41

4.2.4.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Caracterização das nanopartículas	42
5.1.1 Tamanho médio das nanopartículas e potencial zeta	42
5.2 Caracterização dos filmes	42
5.2.1 Análise subjetiva	42
5.2.2 Propriedades mecânicas	44
5.2.3 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)	47
5.2.3 Propriedades térmicas	50
5.2.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
5.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	60
6 CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Anualmente, milhões de toneladas de plásticos são produzidas por todo o mundo e a maior parte da produção industrial provém de matérias-primas de fontes não renováveis, como o petróleo e o gás natural. Além disso, grandes quantidades de gases de efeito estufa são geradas enquanto são produzidos. Vale destacar também que estes materiais, por serem altamente resistentes à decomposição, geram resíduos preocupantes do ponto de vista ambiental (por não serem biodegradáveis), e os plásticos destinados a envolver alimentos são responsáveis por boa parte da geração destes resíduos (ESPITIA et al., 2014a; SUN et al., 2015).

Devido aos grandes problemas relacionados ao uso dos plásticos derivados de fontes fósseis, o interesse em se pesquisar os polímeros naturais para a fabricação de embalagens biodegradáveis vem aumentando. Muitas pesquisas têm se concentrado, principalmente, na obtenção de filmes comestíveis com características próximas às dos convencionais (baixa solubilidade em água, boa tenacidade, baixas taxas de permeabilidade a vapores, etc.). Vale destacar que, nem sempre, os filmes comestíveis são projetados para substituir os plásticos convencionais, uma vez que podem ser utilizados como embalagem primária, necessitando de uma embalagem secundária para proteger o alimento de agentes contaminantes, por exemplo. (RAZAVI et al., 2015).

Filmes obtidos através de polissacarídeos têm se mostrado promissores, porém é necessário que suas propriedades sejam melhoradas, especialmente as de barreira e mecânicas. A nanotecnologia, que é a capacidade de se manipular átomos e moléculas em escala nanométrica, tem sido utilizada para melhorar a qualidade das embalagens biodegradáveis. Trabalhos recentes têm sugerido a adição de nanoestruturas às matrizes poliméricas como agentes de reforço (CERQUEIRA et al., 2011; SANCHÉZ et al., 2014).

Com a finalidade de se manter a comestibilidade dos filmes, o uso de nanoestruturas à base de quitosana tem sido explorada. A quitosana é um polímero natural biodegradável, biocompatível e possui propriedades antimicrobianas (ANTONIOU et al., 2015; LIN, 2015; YOUNES et al., 2015). Moura et al. (2009) verificaram que o uso de nanopartículas de quitosana obtidas pelo método de gelatinização ionotrópica melhoram as propriedades térmicas e mecânicas, além de

diminuir a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de hidroxipropil metilcelulose (HPMC), quando comparados àqueles obtidos apenas com HPMC.

Hosseini et al. (2015) adicionaram nanopartículas de quitosana em filmes de gelatina de peixe e observaram uma melhora nas propriedades mecânicas dos mesmos. Antoniou et al. (2015) relataram aumento nos valores de tensão máxima na ruptura de filmes de goma tara após a adição de nanoestruturas. Lorevice et al. (2016) estudaram a influência das nanopartículas de quitosana em filmes de pectina de alto e baixo grau de metoxilação e verificaram melhora nas propriedades dos filmes após a adição das nanoestruturas.

Atualmente, o mercado global tem buscado oferecer produtos e alimentos com mais qualidade e segurança, o que impulsiona ainda mais o desenvolvimento de mecanismos que satisfaçam aos novos padrões de consumo, como as embalagens biodegradáveis, por exemplo (ESPITIA et al., 2014a). Os filmes comestíveis, definidos como uma fina camada de material que serve como barreira entre o alimento e o meio externo, auxiliando o papel da embalagem externa, podem aumentar a vida de prateleira dos produtos, além de serem ecologicamente corretos, indo ao encontro deste novo padrão de consumo. (BAHRAM et al., 2014; BOURTOON, 2008).

Devido aos inúmeros benefícios trazidos pela ingestão de alimentos naturais, polpas de frutas têm sido utilizadas como principais componentes de dispersões poliméricas para a produção de filmes comestíveis. Além de adicionar propriedades nutricionais e flavorizantes, incrementando cor, odor e sabor, podem contribuir para uma melhor conservação dos produtos por eles recobertos (ESPITIA et al., 2014b).

Em estudos mais recentes, Martelli et al. (2013) relataram incremento não só nas propriedades sensoriais dos filmes, ou seja, aquelas detectadas pelos sentidos (cor, odor, sabor, aparência), como também nas propriedades mecânicas (tensão e alongação) e de barreira (permeabilidade ao vapor de água) quando foi adicionado purê de banana às matrizes poliméricas.

No presente trabalho, filmes foram produzidos à base de pectina, que é um polímero natural, biodegradável e biocompatível. Polpas de cacau e cupuaçu foram adicionadas às matrizes com o objetivo de conferir características organolépticas interessantes para a aplicação em alimentos. As polpas foram utilizadas também com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes e incrementar propriedades nutricionais aos mesmos. Nanopartículas de quitosana

foram sintetizadas e, posteriormente, adicionadas às dispersões filmogênicas para atuarem como agentes de reforço.

O Cacau (*Theobroma cacao*), pertencente à família *Sterculiaceae*, exerce grande importância econômica mundial pelo fato de possuir alto valor nutricional e antioxidante. Estudos recentes têm reportado os inúmeros benefícios do consumo deste fruto, atribuídos principalmente, à presença de flavonoides em sua composição (ABE et al., 2007; GURREA et al., 2014).

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum), pertence à família *Malvaceae*, é uma fruta tropical nativa da Amazônia, sendo uma das mais populares desta região. É utilizada no Brasil no preparo de sorvetes, licores, sucos, e a partir de suas sementes pode ser produzido o chamado “cupulate”, um produto semelhante ao chocolate (MEC, 2007). Sua polpa é rica em vitamina C e é bastante apreciada devido ao seu sabor e aroma (PETKOWICZ et al., 2009).

A crescente procura por alimentos saudáveis e que exerçam funções nutraceuticas, ou seja, que contenham nutrientes capazes de proporcionar benefícios à saúde e atuarem na prevenção e tratamento de doenças, impulsionou a escolha das polpas de cacau e cupuaçu. Outra característica relevante foi a alta concentração de agentes antioxidantes que elas possuem, e que, além de serem importantes do ponto de vista nutricional, podem vir a contribuir com a diminuição de processos oxidativos nos alimentos, quando incorporadas às matrizes de pectina.

Diante do exposto, o trabalho propõe a síntese e caracterização de nanopartículas de quitosana para serem adicionadas aos filmes com o intuito de melhorar suas propriedades, especialmente as mecânicas (tensão máxima e alongação) e as de barreira (permeabilidade ao vapor de água). Além disso, a utilização das polpas de cacau e cupuaçu são importantes para adicionar sabor aos filmes e contribuir para enriquecê-los do ponto de vista nutricional. O incremento de tais propriedades é de extrema importância para a utilização de embalagens derivadas de polímeros biodegradáveis em substituição (total ou parcial) às tradicionais à base de polímeros sintéticos.

6 CONCLUSÃO

Foram obtidos filmes com propriedades satisfatórias, sugerindo que filmes bionanocompósitos de pectina e polpas de cacau e cupuaçu oferecem grande potencial para serem aplicados como embalagens alimentícias. A adição das nanoestruturas nas matrizes não causou modificações significativas nas características macroscópicas analisadas (cor, odor, manuseabilidade, continuidade e homogeneidade).

Foram observadas diminuição da permeabilidade ao vapor de água em todos os filmes contendo pectina a 3% após a adição de nanopartículas de quitosana com exceção do filme controle (filme formado apenas de pectina). A adição das polpas, além de acrescentar propriedades sensoriais interessantes aos filmes para a aplicação em alimentos, melhorou a tenacidade dos mesmos.

De acordo com as imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que as nanopartículas encontraram-se dispersas de forma homogênea na matriz polimérica e que a mesma tornou-se mais compacta e resistente, como mostraram também os ensaios mecânicos.

Através das análises térmicas foi possível verificar que as nanopartículas não influenciaram significativamente nas temperaturas de transição vítrea dos filmes, entretanto, em alguns deles, houve um aumento na temperatura de degradação depois que as nanoestruturas foram adicionadas.

O presente estudo traz uma inovação na área de pesquisas em filmes comestíveis visto que não há relatos na literatura de trabalhos com as mesmas composições das matrizes poliméricas aqui abordadas.

REFERÊNCIAS

ABE, L. T. et al. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, p. 394 - 400, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting D882 - 98. In: STORER, R. A. (Ed.). **Annuals Book of ASTM Standards**. Philadelphia: ASTM, 1998. p. 163-171.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard test method for water vapor transmission of materials E96-95. In: STORER, R. A. (Ed.). **Annuals Book of ASTM Standards**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1995. p. 697 - 704.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard test method for water vapor transmission of materials (1980). E96 - 80. In: **Annual Book of American Standard Testing Methods**. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1980.

ANDREANI, L. **Propriedades térmicas, mecânicas e estabilidade de filmes de pectina cítrica e poli (4 - estirenosulfonato de sódio)**. 2005. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina Centro de Ciências Físicas e Matemáticas Departamento de Química. Florianópolis, 2005.

ANTONIOU, J. et al. Characterization of tara gum edible films incorporated with bulk chitosan and chitosan nanoparticles: a comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 309 - 319, 2015.

ARRHAM, R. Physical and mechanical properties of agar based edible film with glycerol plasticizer. **International Food Research Journal**, v.23, p. 1669 -1675, 2016.

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

AZEREDO, H. M. C. et al. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, v. 74, p. 31, 2009.

AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3, p. 34, 2007.

BAHRAM, S. et al. Whey protein concentrate edible film activated with cinnamon essential oil. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, p. 1251 - 1258, 2014.

BOURTOOM, T. Review article edible films and coatings: characteristics and properties. **International Food Research Journal**, v. 15, p. 237 - 248, 2008.

BRANDÃO, E. M., ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectinas de alto grau de metoxilação. **Polímeros**, v. 9, p. 38 - 44, 1999.

CALVO, P. et al. Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carrier. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 125 - 132, 1997.

CANEVAROLO, J. R. S. V. **Ciência dos polímeros**. São Carlos: Artliber Editora, 2002.

CANTERI, M. H. G. et al. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, v. 22, 2012.

CERQUEIRA, M. A. et al. Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food applications. **Trend in Food Science & Technology**, v. 22, p. 662 - 671, 2011.

CHANG, P.R. et al. Fabrication and characterization of chitosan nanoparticles/plasticized-starch composites. **Food Chemistry**, v. 120, p. 736 - 740, 2010.

DAMIAN, C. et al. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alim. Nutr., Araraquara**, v. 16, n. 2, p. 195 - 205, 2005.

EMBUSCADO, M., HUBER, K. C. **Edible films and coatings for food applications**. Food science and nutrition, 1.ed. Nova Iorque: Springer LLC, 2009.

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

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

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

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

FREIRE, M. T. A. et al. Caracterização físico-química, microbiológica e sensorial de polpa de cupuaçu congelada (*Theobroma grandiflorum Schum*). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, p. 09 - 16, 2009.

GALUS, S.; KADZINSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. **Trends in Food Science and Technology**, v. 45, p. 273 - 283, 2015.

GIANCONE, T., et al. Effect of surface density on the engineering properties of high methoxyl pectin-based edible films. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, p. 1228 - 123, 2011.

GURREA, C. M. L. et al. Isolation, comprehensive characterization and antioxidant activities of *Theobroma cacao* extract. **Journal of Functional Foods**, v. 10, p. 485 - 498, 2014.

HAMED, I.; OZOGUL, F.; REGENSTEIN, J. M. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 48, p. 40 - 50, 2016.

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

HUQ, T. et al. Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 1757 - 1763, 2012.

KASZUBA, M. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. **Philosophical Transactions A Math Phys Eng Science**, v. 368, p. 4439 - 4451, 2010.

KHAZAEI, N. et al. Characterization of new biodegradable edible film made from basil seed (*Ocimum basilicum* L.) gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 199 - 206, 2014.

KROCHTA J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. **Edible coatings and films to improve food quality**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1994.

KROCHTA, J. M. **Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status and opportunities**. In Protein-Based Films and Coatings, edited by A. Gennadios, Boca Raton, FL: CRC Press, p: 672, 2002.

KURT, A.; KAHYAOGU, T. Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan. **Carbohydrate Polymers**, v. 104, p. 50 - 58, 2014.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, v. 32, p. 672 - 678, 2009.

LIN, W. J.; HSU, W. Y. Pegylation effect of chitosan - based polyplex on DNA transfection. **Carbohydrate Polymers**, v. 120, p. 7 - 14, 2015.

LOPES, A. S.; PEZOA-GARCÍA, N.H.; AMAYA-FARFÁN, J. Qualidade nutricional das proteínas de cupuaçu e de cacau. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 28, p. 263 - 268, 2008.

LOREVICE, M. V. et al. Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high - and low - methyl pectin films. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 732 - 740, 2016.

LOREVICE, M. V. et al. Development of novel guava puree films containing chitosan nanoparticles. **Journal for Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 1 - 7, 2012.

LOREVICE, M. V. et al. Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens. **Química nova**, v. 37, p. 931 - 936, 2014.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, p. 7055 - 7011, 2003.

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

MARTELLI, M. R. et al. Effect of chitosan nanoparticles and pectin content on mechanical properties and water vapor permeability of banana puree films. **Journal of Food Science**, v. 78, p. 98 -104, 2013.

MCHUGH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, 1993. v. 58, p. 899, 1993.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO. **Cupuaçu**. Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica: Brasília, 2007.

MONTERREY, E. S.; SOBRAL, P. J. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do nilo usando uma metodologia de superfície - resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, p. 294 - 301, 1999.

MOURA, M. R., et al. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 448 - 453, 2009.

- MUNHOZ, C. L.; SANJINEZ - ARGADOÑA, E. J.; SOARES - JUNIOR, M. S. Extração de pectina de goiaba desidratada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, não pag., 2010.
- OTONI, C. G., et al. Antimicrobial and physical - mechanical properties of pectin / papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 188 - 194, 2014.
- PETKOWICZ, C. L. O.; VRIESMANN, L. C. Polysaccharides from the pulp of cupuassu (*Theobroma grandiflorum*): structural characterization of a pectin fraction. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 72 - 79, 2009.
- RAZAVI, S. M. A.; AMINI, A. M.; ZAHEDI, Y. Characterization of a new biodegradable edible film based on sage seed gum: influence of plasticizer type and concentration. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 290 - 298, 2015.
- ROONEY, M. Reactive packaging materials for food preservation. In: **Proceedings of the First Japan - Australia Workshop on Food Processing**, p. 78 - 82, 1992.
- SÁNCHEZ, C. et al. Recyclability assessment of nano-reinforced plastic packaging. **Waste Management**, v. 34, p. 2647 - 2655, 2014.
- SANTACRUZ, S.; RIVADENEIRA, C.; CASTRO, M. Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 89 - 94, 2015.
- SILVA, H. S. R. C.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, p. 776 - 785, 2006.
- SUN, X. et al. Evaluation of energy consumption and greenhouse gas emissions from poly (phenyllactic acid) production using sweet sorghum. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 208 - 215, 2015.
- TAVARIA, F. K. et al. A quitosana como biomaterial odontológico: estado da arte **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 29, 110 - 120, 2013.
- TAVASSOLI-KAFRANI, E.; SHEKARCHIZADEH, H.; MASOUDPOUR-BEHABADI, M. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. **Carbohydrate Polymers**. v. 137, p. 360 - 374, 2016.
- VILLADIEGO, A. M. D. et al. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Revista Ceres**, v. 52, p. 221 - 243, 2005.
- WANG, B. et al. Barrier and mechanical properties of carrot puree films. **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, p. 149 - 156, 2011.

WANG, J. et al. Recent progress on synthesis, property and application of modified chitosan: An overview. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 88, p. 333 - 344, 2016.

YOUNES, I.; RINAUDO, M. Chitin and chitosan preparation from marine sources structure, properties and applications. **Marine drugs**, v. 13, p. 1133 - 1174, 2015.

YOUSSEF A. M., et al. Mechanical and antibacterial properties of novel high performance chitosan/nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 76, p. 25 - 32, 2015.

YULIARTI, O., et al. Characterization of gold kiwifruit pectin from fruit of different maturities and extraction methods. **Food chemistry**, v. 166, p. 479 - 485, 2015.

ZHANG, R. et al. Influence of emulsifier type on gastrointestinal fate of oil-in-water emulsions containing anionic dietary fiber (pectin). **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 175 - 185, 2015.

ZIVANOVIC, S. et al. Chitosan as an antimicrobial in food products. **Handbook of Natural Antimicrobials for Food Safety and Quality**, p. 153 - 181, 2015.