



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Biodegradabilidade de filmes baseados em biopolímero
e óleo essencial de erva-doce**

BRUNA DOS SANTOS

Ilha Solteira – SP
Dezembro/2020

Biodegradabilidade de filmes baseados em biopolímero e óleo essencial de erva-doce

BRUNA DOS SANTOS

Orientadora: Prof. Dra. Marcia Regina de Moura Aouada

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do
título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos
Materiais

Ilha Solteira – SP
Dezembro/2020

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Santos, Bruna dos.
S237b Biodegradabilidade de filmes baseados em biopolímero e óleo essencial de erva-doce / Bruna dos Santos. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2021
84 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Engenharia dos Materiais, 2021

Orientador: Marcia Regina de Moura Aouada
Inclui bibliografia

1. Filmes biodegradáveis e comestíveis. 2. Filmes com óleo essencial. 3. Biodegradabilidade de filmes .


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CBBB - 0000

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Biodegradabilidade de filmes baseados em biopolímero e óleo essencial de erva-doce

AUTORA: BRUNA DOS SANTOS

ORIENTADORA: MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

A handwritten signature in blue ink that reads "Marcia R. de Moura Aouada".

Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA (Participação Virtual) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Profa. Dra. VANUSCA DALOSTO JAHNO (Participação Virtual)
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas / Universidade Feevale

Prof. Dr. MARCOS VINICIUS LOREVICE (Participação Virtual)
Laboratório Nacional de Nanotecnologia - LNNano / Centro de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM

Ilha Solteira, 10 de dezembro de 2020

1. ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE BRUNA DOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA.

Aos 10 dias do mês de dezembro do ano de 2020, às 14:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de BRUNA DOS SANTOS, intitulada **Biodegradabilidade de filmes baseados em biopolímero e óleo essencial de erva-doce**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP, Profa. Dra. VANUSCA DALOSTO JAHNO (Participação Virtual) do(a) Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas / Universidade Feevale, Prof. Dr. MARCOS VINICIUS LOREVICE (Participação Virtual) do(a) Laboratório Nacional de Nanotecnologia - LNNano / Centro de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Degradação da embalagem plástica biodegradável ao longo nos meses.	7
Figura 2- Estrutura química da carboximetilcelulose.	12
Figura 3- Estrutura química dos monômeros que compõem o alginato de sódio.	13
Figura 4- Estrutura química dos monômeros que compõem a goma arábica.	15
Figura 5- Estrutura química do anetol presente na composição do óleo essencial de erva doce.	17
Figura 6- a) Preparo da emulsão de GA com OE erva doce; b) Emulsão de GA com OE de erva doce após agitação de 3 minutos.	19
Figura 7- a) Preparo da solução filmogênica em agitador magnético; b) Soluções filmogênicas após agitadas por 24 horas.	20
Figura 8- a) Solução filmogênica depositada no suporte (T: 0 hora); b) Controle da temperatura e UR da solução filmogênica.	21
Figura 9- a) Filme de CMC seco após 48 horas; b) Filme de AS seco após 48 horas.	22
Figura 10- Medição da espessura dos filmes utilizando o micrômetro digital.	23
Figura 11- Diferentes ângulos de contato e sua relação com a molhabilidade.	24
Figura 12- Sistema para realização das medidas de WVP.	25
Figura 13- a) Montagem da cela com filme; b) Cela montada com filme utilizada para as medidas de WVP.	25
Figura 14- Acompanhamento das celas em estufa para realizar pesagens conforme metodologia.	26
Figura 15- Dimensões e formato do corpo de prova para realizar ensaio de propriedade mecânica.	28
Figura 16- Ensaio realizado para medição da tensão e alongação.	28
Figura 17- Elemeyers com amostras imersas em água destilada dispostos na mesa agitadora.	30
Figura 18- Amostras filtradas após agitação de 24 horas.	31
Figura 19- Sistema 1 com a amostra enterrado. a) Recipiente com a primeira camada de solo (10 g); b) Recipiente com a primeira camada de solo (10 g) e a amostra; c) Sistema completo.	32
Figura 20- Sistema 2 com a amostra expostas sobre o solo.	33
Figura 21- Amostras dos filmes secos após 48 horas.	34
Figura 22- Valores de ângulo de contato encontrado para cada tipo de filme com comparativo por incorporação de OE e GA.	37
Figura 23- Valores de WVP para cada tipo de filme com comparativo por incorporação de OE e GA.	39
Figura 24- Valores de WVP para cada tipo de filme com comparativo por filmes de polissacarídeos diferentes (AS e CMC).	41
Figura 25- Valores de tensão máxima na ruptura para cada tipo de filme com comparativo por incorporação de OE e GA.	43
Figura 26- Valores de deformação máxima na ruptura para cada tipo de filme com comparativo por filmes de polissacarídeos diferentes (AS e CMC).	44
Figura 27- Valores do percentual máximo de deformação até a ruptura (ϵ) com comparativo por incorporação de OE e GA.	45
Figura 28- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Alginato de Sódio.	47

Figura 29- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Carboximetilcelulose.	48
Figura 30- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Alginato de Sódio e Goma Arábica.	49
Figura 31- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Carboximetilcelulose e Goma Arábica.	50
Figura 32- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Alginato de Sódio, Goma Arábica e Óleo Essencial de erva doce.	51
Figura 33- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Carboximetilcelulose, Goma Arábica e Óleo Essencial de erva doce.	52
Figura 34: Valores de Umidade dos filmes.	53
Figura 35 – Teste de biodegradabilidade com as amostras expostas sobre o solo. a) 0 dia; b) 1 dia; c) 2 dias; d) 3 dias; e) 5 dias; f) 16 dias; g) 23 dias; h) 35 dias; i) 42 dias; j) 51 dias; k) 67 dias.	57
Figura 36 - Comparativo dos filmes antes de ser submetido ao teste de biodegradabilidade e filmes após 90 dias.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Proporções das formulações dos seis tipos de filme.	20
Tabela 2 - Resultados da avaliação subjetiva dos filmes.	34
Tabela 3 – Espessura dos diferentes tipos de filmes desenvolvidos.....	36
Tabela 4 - Ângulo de contato médio para cada tipo de filme.....	37
Tabela 5 - Valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes.	39
Tabela 6 - Valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes.	40
Tabela 7 - Valores de tensão máxima na ruptura (σ) dos filmes.	43
Tabela 8 – Valores de deformação máxima (ϵ) até a ruptura dos filmes.	45

Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus pela sabedoria em me direcionar no caminho correto e renovando minhas forças diariamente para superar todas as dificuldades.

Aos meus pais Sônia Maria Rosa Santos e Marcos Cesar Belmiro dos Santos, que desde o início da minha caminhada me apoiaram e estiveram juntos comigo em cada decisão minha em buscar o conhecimento, não permitindo que eu desistisse na busca de meu sonho perante os obstáculos encontrados durante minha caminhada.

Meus irmãos, Beatriz dos Santos e João Pedro Belmiro dos Santos pelo companheirismo e amizade.

Meu companheiro, Arthur Maffei Angelotti, que foi quem entrou junto comigo em mais esse desafio que, com amor e paciência, me apoiou, ensinou, ouviu e motivou a prosseguirmos juntos nessa caminhada.

A minha orientadora Dra. Márcia Regina de Moura Aouada primeiramente pela oportunidade, pelas orientações, conselhos, colaboração e a confiança a mim depositada na construção da minha pesquisa. Suas contribuições foram fundamentais para meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Aos membros do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH), liderados pelos doutores Fauze Ahmad Aouada e Márcia Regina de Moura Aouada, especialmente aos amigos que o grupo me proporcionou, Pamela e Tascila, que foram importantes dentro e fora do laboratório, todo ensinamento, conselhos, foram de suma importância para o desenvolvimento da minha pesquisa. Meninas, aprendi muito com vocês, obrigada por tanto.

A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pela oportunidade. Aos funcionários e professores do Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de engenharia de Ilha Solteira (FEIS), pelo conhecimento transmitido, auxílio e aconselhamentos no decorrer dessa pesquisa. Processo nº 2019/06170-1, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Diante da crescente preocupação com os impactos ambientais relacionados ao uso de polímeros sintéticos, estudos visando à obtenção e aplicação de materiais poliméricos de fontes renováveis vêm aumentando, como por exemplo, o desenvolvimento de filmes comestíveis à base de polímeros naturais. Para a obtenção de filmes comestíveis necessita-se de um material polimérico que forme uma matriz homogênea e contínua. Para reduzir impactos ambientais causados pelas embalagens sintéticas da atualidade uma alternativa viável ambiental, social e técnica são os filmes comestíveis biodegradáveis. Com isso, este trabalho tem como objetivo produzir filmes comestível e biodegradável por meio de uma matriz de polissacarídeos (goma arábica, carboximetilcelulose e alginato de sódio) com adição de óleo essencial de erva doce para possível utilização em embalagens primária de mistura de bolo de caixinha. Atualmente o maior desafio para pesquisas de filmes comestíveis é substituir as embalagens convencionais, mantendo ou aumentando as propriedades mecânicas e de barreira com relação às embalagens comerciais. Os filmes obtidos foram avaliados quanto à análise subjetiva (manuseabilidade, continuidade e homogeneidade), microscopia, propriedade mecânicas, ângulo de contato, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade e biodegradabilidade. Em relação à permeabilidade ao vapor de água e aos ensaios mecânicos, foi possível observar que filmes contendo óleo essencial apresentaram aumento da permeabilidade e decréscimo na resistência mecânica, tanto para os filmes contendo a matriz alginato quanto carboximetilcelulose. Todos os filmes apresentaram características mais hidrofílica devido ao ângulo de contato menor que 65°. Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios para a aplicação como embalagem primária em mistura pronta de bolo, pois reuniram propriedades que possibilitam aplicação na área de embalagens, mostrando-se uma pesquisa inovadora por relacionar as propriedades dos compósitos.

PALAVRAS-CHAVES: Alginato de Sódio, Carboximetilcelulose, Filme Comestível, Biodegradabilidade.

ABSTRACT

Given the growing concern with environmental impacts related to the use of synthetic polymers, studies aimed at obtaining and applying polymeric materials from renewable sources have increased, such as the development of edible films based on natural polymers. To obtain edible films, a polymeric material that forms a homogeneous and continuous matrix is needed. To reduce environmental impacts caused by synthetic packaging today, a viable environmental, social and technical alternative are biodegradable edible films. Thus, this work aims to produce edible and biodegradable films through a matrix of polysaccharides (gum arabic, carboxymethylcellulose and sodium alginate) with the addition of anise essential oil for possible use in primary packaging of box cake mix. Currently, the biggest challenge for research on edible films is to replace conventional packaging, maintaining or increasing the mechanical and barrier properties in relation to commercial packaging. The films obtained were evaluated for subjective analysis (handling, continuity and homogeneity), microscopy, mechanical properties, contact angle, water vapor permeability, solubility and biodegradability. Regarding the permeability to water vapor and mechanical tests, it was possible to observe that films containing essential oil showed an increase in permeability and a decrease in mechanical strength, both for the films containing the alginate matrix and carboxymethylcellulose. All films had more hydrophilic characteristics due to the contact angle less than 65°. The results obtained were satisfactory for application as primary packaging in ready-to-use cake mix, as they gathered properties that enable application in the packaging area, showing an innovative research by relating the properties of composites.

KEYWORDS: Sodium Alginate, Carboxymethylcellulose, Edible Film, Biodegradability.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1	EMBALAGENS	5
2.2	EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS	6
2.3	EMBALAGENS COMESTÍVEIS	8
2.4	POLÍMEROS	10
2.4.1	Carboximetilcelulose	11
2.4.2	Alginato de Sódio	13
2.4.3	Goma Arábica	14
2.4.4	Óleo Essencial de Erva Doce	15
3	OBJETIVOS	18
3.1	OBJETIVO GERAL	18
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
4	MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1	MATERIAIS	19
4.2	MÉTODOS	19
4.2.1	Preparo das soluções filmogênicas	19
4.3	CARACTERIZAÇÕES	22
4.3.1	Espessura dos filmes	22
4.3.2	Ângulo de Contato	23
4.3.3	Permeabilidade ao Vapor de Água (WVP)	24
4.3.4	Propriedade Mecânica	27
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
4.3.6	Umidade dos filmes	29
4.3.7	Solubilidade dos filmes em água	30
4.3.8	Solubilização dos filmes	31
4.3.9	Teste de Biodegradabilidade	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	ANÁLISE SUBJETIVA DOS FILMES	34
5.2	ESPESSURA	35
5.3	Ângulo de Contato	36
5.4	Permeabilidade ao Vapor de Água (WVP)	38
5.5	Propriedade Mecânica	42

5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
5.7	UMIDADE DOS FILMES	53
5.8	Solubilidade dos filmes em água	54
5.9	Solubilização dos Filme em água e leite.....	56
5.10	Teste de Biodegradabilidade.....	56
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
7	IMPACTO/RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL	62
8	REFERÊNCIAS	63

2. INTRODUÇÃO

A embalagem é a arte, ciência e tecnologia para entregar produtos aos consumidores finais a preços econômicos de forma segura (PRIYADARSH e RHIM, 2020).

O processo de embalagem de alimentos é de imensa importância quando se trata de preservação de alimentos frescos ou processados. Ele desempenha um papel importante em fazer com que o alimento, que é preparado em um local, esteja disponível para os consumidores em algum outro local após dias, semanas ou mesmo meses após a colheita ou fabricação inicial (PRIYADARSH e RHIM, 2020), no entanto, o aumento da produção de alimentos e consumo de produtos industrializados resulta em uma preocupação causada pelo aumento do descarte dessas embalagens não degradáveis (MOSTAFAVI e ZAEIM, 2020; HAQ *et al.*, 2014).

A maioria dos materiais de embalagem de alimentos são fabricados com materiais plásticos sintéticos, os polímeros não-biodegradáveis à base de petróleo, e sua eliminação representa um problema ambiental (DASH, ALI, DAS, MOHANTA, 2019; ASHORI, 2008).

Ao longo dos anos, os materiais plásticos sintéticos têm sido amplamente usados como itens de embalagem devido às suas excelentes propriedades ópticas e mecânicas, enquanto são uma barreira excepcional para oxigênio e água. Recentemente, pesquisadores e consumidores perceberam que, como os materiais não são biodegradáveis por natureza, podem atrair sérias ameaças ambientais em todo o mundo (DASH, ALI, DAS, MOHANTA, 2019; TULAMANDI *et al.*, 2016).

A crescente preocupação com a poluição ambiental produzida pelos plásticos levou ao desenvolvimento de filmes para embalagens biodegradáveis (MOSTAFAVI e ZAEIM, 2020; TULAMANDI *et al.*, 2016).

Além disso, os hábitos alimentares dos consumidores mudaram no passado recente, à medida que eles exigem produtos alimentares mais naturais, frescos, saudáveis e prontos para o consumo. Para manter a qualidade e a segurança, o uso de filmes comestíveis feitos de biopolímeros é uma das formas mais econômicas de lidar com os alimentos de curta vida útil (DASH, ALI, DAS, MOHANTA, 2019).

Segundo Haq *et al.* (2014) estes impactos ambientais têm motivado pesquisas para produzir embalagens que atendam algumas características:

- Sejam biodegradáveis e produzidas a partir de matéria-prima renovável;
- Apresentem propriedades físicas iguais ou superiores às embalagens atualmente utilizadas, e;
- Conservação que permita controlar a proliferação de microrganismos.

A completa ou substituição parcial destes materiais por polímeros biodegradáveis, a partir de fontes renováveis, como biopolímeros, neutros em carbono e com baixos riscos à saúde podem reduzir o impacto que esses materiais causam no meio ambiente (MOSTAFAVI e ZAEIM, 2020; DASH, ALI, DAS, MOHANTA, 2019; ASHORI, 2008; FAKHOURI *et al.* 2007).

No entanto, não existe esse material ideal produzido até o momento, e cada material tem seus prós e contras, que não são absolutos, mas relativos, dependendo desses fatores (PRIYADARSHI, RHIM, 2020).

Para o desenvolvimento dos filmes comestíveis e biodegradáveis envolve a produção de filmes compostos pela combinação de diferentes polissacarídeos, proteínas e lipídios, a fim de melhorar amplamente sua funcionalidade (DASH, ALI, DAS, MOHANTA, 2019), para isso, é necessário o uso de matrizes poliméricas de compostos orgânicos associados a agentes ativos funcionais que podem ser incluídos com os biopolímeros formadores de filmes para conferir funcionalidades extras (DASH, ALI, DAS, MOHANTA, 2019; CAO e WANG, 2011; MOHANTY, MISRA, DRZAL, 2002).

Além do componente principal para a formação da matriz polimérica, as soluções filmogênicas são constituídas de solventes, tais como, água, etanol, solução de ácido acético, e podem ser incorporados na matriz polimérica, diversos aditivos (DASH, ALI, DAS, MOHANTA, 2019; KROCHTA, 2002). Além disso, a escolha do material a ser utilizado na formulação dos filmes deve levar em consideração as interações entre os componentes do material (BOTRE *et al.*, 2010; BOTRE *et al.*, 2007).

Assim, propriedades funcionais mais efetivas, tais como, aumento da atividade microbiana, melhoria mecânica, térmica e propriedade de barreira, adição de valor nutricional podem ser atingidas através da mistura de polissacarídeos, de polissacarídeos e proteínas, ou de polissacarídeos, proteínas e lipídios (MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020; DASH, ALI, DAS, MOHANTA, 2019; MAMANI, 2009). Propriedades que dependem da interação entre as moléculas através de ligações de hidrogênio para desenvolver uma rede contínua (MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020).

As características finais dos filmes dependem principalmente do tipo de macromoléculas combinadas e das interações entre elas. Com base no tipo e intensidade dessas interações, três tipos de estruturas podem ser formados que são classificados como monofásico, separação de duas fases e dispersão (MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020).

No estudo de novas embalagens comestíveis aplicando biopolímeros, pode-se citar alguns polissacarídeos como, a goma arábica, Carboximetilcelulose e Alginato de Sódio.

De modo geral, os polissacarídeos possuem características que podem otimizar as propriedades físicas-químicas, como mecânicas, térmicas e de barreira, inferiores quando são aplicadas na fabricação de embalagens (ESPITIA *et al.*, 2014).

A goma arábica (GA) é um heteropolissacarídeo não tóxico, comestível e altamente ramificado com unidades de galactose, ramnose, arabinose e ácido glucurônico, com carga negativa, uma vez que contém cerca de 2% da fração de proteína ligada covalentemente aos polissacarídeos (XU *et al.* 2019; DROR, COHEN, YERUSHALMI-ROZEN, 2006; DICKINSON, 2003). É comumente usada na indústria alimentícia como um emulsificante, pois quando o GA é absorvido nas gotas da emulsão, uma membrana interfacial é produzida para ajudar a estabilizar a emulsão (XU *et al.* 2019). A cadeia proteica mais hidrofóbica da goma arábica adsorve preferencialmente na superfície de óleos ancorando o complexo polissacarídeo na interface, enquanto que os blocos de polissacarídeos hidrofílicos conferem uma barreira que inibe a floculação e a coalescência, através de repulsões eletrostáticas (ROCHA, 2009; GALDEANO, 2007). A goma é negativamente carregada acima de pH 2,2, e baixos pHs (<2,2) a dissociação dos grupos carboxilas é suprimida (TONON, GROSSO e HUBINGER, 2011; ROCHA, 2009; WILLIAMS e PHILLIPS, 2000).

A carboximetilcelulose (CMC), também conhecida como goma de celulose, é um polímero aniônico derivado da celulose, possui cadeia linear é solúvel em água sobre diferentes temperaturas formando soluções ou géis (MERLE, CHARPENTIER, MOCANU, 1999; BALDWIN, 1995). Sua estrutura tem como base a glucopirranose, que é derivada de um éter carboximetílico de celulose (MERLE, CHARPENTIER, MOCANU, 1999). É utilizada para preparação de matrizes poliméricas pois produz filmes translúcidos e capazes de transportar uma vasta gama de componentes ativos (BALDWIN, 1995).

O alginato é um polissacarídeo extraídos da parede de algas marrons (BELITZ, GROSCH, 1997; WONG, 1995). São uma família de copolímeros unidos linearmente por unidades de ácidos D-manurônico e L-gulurônico, sendo uma goma formada por sal do

ácido algínico (BOBBIO e BOBBIO; 2001; MOE *et al.*, 1995). É solúvel em água, pois os grupamentos carboxil, presente em cada unidade de açúcar da cadeia são completamente ionizados (WONG, 1995).

Substâncias naturais que atualmente ganham destaque como agentes antimicrobianos associados às embalagens para alimentos, são os óleos essenciais. São compostos naturais, voláteis e aromáticos de origem vegetal obtidos por processo físico, a destilação (BOTRE *et al.*, 2010; STIEVEN *et al.* 2009).

Estas substâncias bactericidas uma vez incorporadas as embalagens e em contato com o alimento, podem migrar de forma lenta e constante, por difusão ou separação para a superfície do produto, de modo que a atividade antimicrobiana ocorra com maior intensidade onde se faz necessário (COMA, 2008).

O óleo essencial de erva doce (*Foeniculum vulgare*) é utilizado por exercer efeito antimicrobiano provocando alterações na estrutura e funções dos microrganismos devido a presença de compostos aromático e fenólica (GULFRAZ *et al.* 2008; HOLLEY e PATEL, 2005).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 EMBALAGENS

Segundo o estudo do WWF (*World Wide Fund for Nature* – Fundo Mundial da Natureza), o Brasil é o 4º país maior produtor de lixo plástico no mundo, com 11,3 milhões de toneladas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Índia (WWF, 2019). Desse total, mais de 10,3 milhões de toneladas foram coletadas (91%), mas apenas 145 mil toneladas (1,28%) são efetivamente recicladas, ou seja, reprocessadas na cadeia de produção como produto secundário. Esse é um dos menores índices da pesquisa e bem abaixo da média global de reciclagem plástica, que é de 9% (WWF, 2019).

Além dessa informação, de acordo com o levantamento realizado pelo WWF com base nos dados do Banco do Mundial analisou a relação com o plástico em mais de 200 países, e apontou que o Brasil produz, em média, aproximadamente 1 quilo de resíduo plástico por habitante a cada semana (WWF, 2019).

Segundo projeção pelo WWF (2019), mais de 104 milhões de toneladas de plástico irão poluir os ecossistemas até 2030 se nenhuma mudança acontecer na nossa relação com o material.

Neste contexto, as indústrias de embalagens e alimentos vêm unindo esforços para produzir embalagens a partir de materiais que possuam características biodegradáveis, que sejam renováveis, que tenham baixo custo e que apresentem propriedades físico-químicas comparáveis às daquelas derivadas de materiais petroquímicos (WIHODO *et al.*, 2013).

Nessa tendência mundial de produzir embalagens menos nocivas ao ambiente quando descartadas, um dos enfoques vem sendo a pesquisa e o desenvolvimento de novas matérias-primas, a partir de materiais que protejam e aumentem a vida de prateleira dos alimentos e que sejam renováveis e biodegradáveis (MOSTAFAVI e ZAEIM, 2020; PRIYADARSHI e RHIM, 2020; BOURBON *et al.*, 2011; DIAS *et al.*, 2010).

Mesmo tendo conhecimento que as embalagens convencionais, sinteticamente derivados do petróleo, possuem características muito interessantes, tais como, flexibilidade, inertes, podem ser moldados com geometrias complexas e possuem durabilidade e razoável resistência mecânica (PRIYADARSHI e RHIM, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2012). Em contrapartida, levam cerca de um século para se degradar no ambiente, isso faz com que o modo de descarte no fim de sua vida útil seja um problema, ou seja,

mesmo depois de descartados, os polímeros conservam suas propriedades físicas por muitos anos, contribuindo para o crescimento da poluição ao meio ambiente (PRIYADARSHI e RHIM, 2020; GOMES, 2014; DOANE, 1992). Assim, impulsionadas pelos altos preços do petróleo e pela crescente consciência ecológica, a tendência mundial de redução das emissões de gás carbônico na atmosfera fez com que aumentasse a necessidade de produzir materiais biodegradáveis.

Nas últimas décadas, a preocupação mundial com relação ao meio ambiente tem aumentado. Muito se fala sobre o desenvolvimento sustentável, por isso, a indústria dos polímeros tem realizado diversas pesquisas, com o viés de produzir embalagens que tenham como característica a biodegradabilidade (MOSTAFAVI e ZAEIM, 2020; PRIYADARSHI e RHIM, 2020; DASH, ALI, DAS, MOHANTA, 2019; TULAMANDI *et al.* 2016).

Segundo Fragmaq (2016) as embalagens podem ser classificadas de acordo com suas funções, dividindo-se entre:

- Primárias: ficam em contato direto com o produto que elas carregam;
- Secundárias: tratam-se embalagens que abrigam uma ou mais embalagens primárias, e;
- Terciárias: agrupam várias outras embalagens primárias e secundárias, auxiliando no transporte e armazenamento.

2.2 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

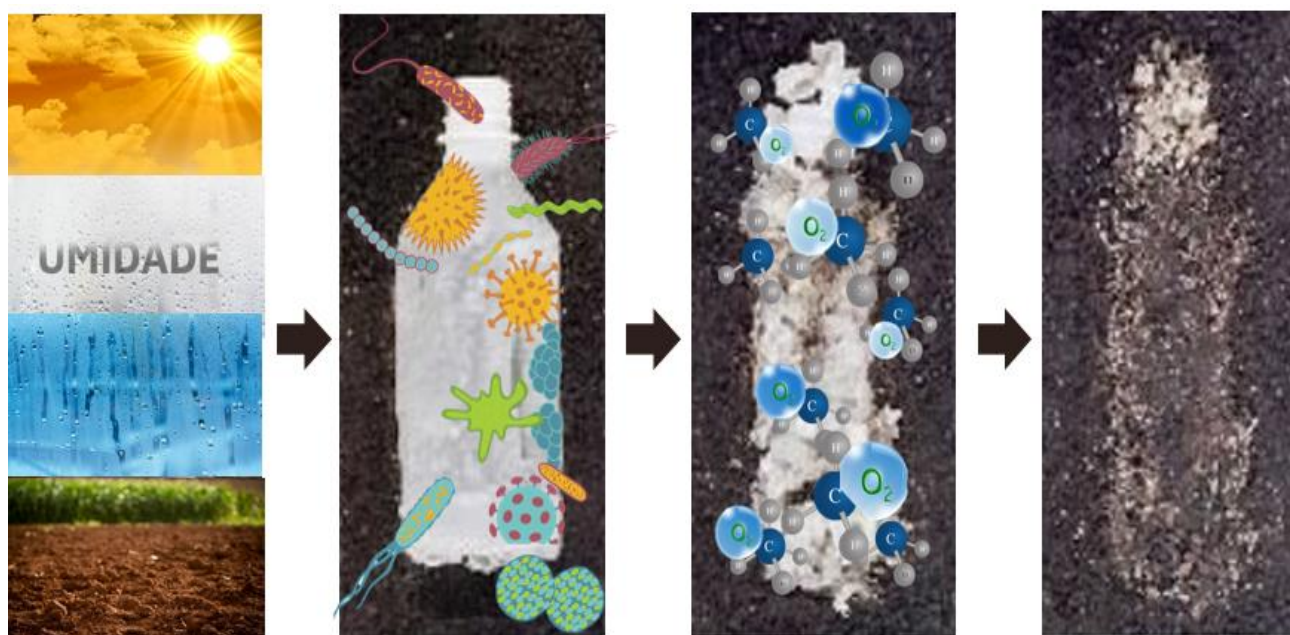
Com o crescente aumento do interesse pelo desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, principalmente, devido à demanda por alimentos ecologicamente corretos e, também, às preocupações ambientais sobre o descarte destes materiais não renováveis que levam milhares de anos para serem degradados, alternativas biodegradáveis têm sido amplamente exploradas (JEEVAHAN *et al.* 2020; PRIYADARSHI e RHIM, 2020; NAZMI, 2017).

Uma das soluções para amenizar este problema, principalmente na área de embalagens de alimentos, é o desenvolvimento de filmes a partir de matérias-primas provenientes de fontes renováveis que substituam os materiais sintéticos (PRIYADARSHI e RHIM, 2020). O maior desafio no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis é substituir as embalagens convencionais mantendo, com a mesma eficácia, a qualidade do

produto, garantindo a vida de prateleira pelo controle das características mecânicas e de permeabilidade (JEEVAHAN *et al.* 2020).

A degradação de uma embalagem plásticos biodegradáveis pode ser observada na sequência da Figura 1.

Figura 1- Degradação da embalagem plástica biodegradável ao longo nos meses.



Fonte: Oliveira (2010) e adaptado pelo autor.

As embalagens biodegradáveis, obtidas por meio dos biofilmes, são filmes finos preparados a partir de materiais biodegradáveis, que ao serem expostos em condições de descarte, como presença de umidade, contato com o solo e raios solares degradam. Isso porque muitos micro-organismos, como bactérias e fungos encontrados no solo, liberam algumas enzimas capazes de quebrar as ligações moleculares das embalagens biodegradáveis, transformando os materiais em fragmentos moleculares de fácil digestão por fungos e bactérias. Durante a ação destes micro-organismos, são liberados átomos de carbono e hidrogênio que se unem ao oxigênio da atmosfera, formando exatamente aquilo que os seres vivos expiram no processo de respiração: dióxido de carbono e água. A quantidade de biomassa que resulta deste processo é relativamente inofensiva ao meio ambiente (RÓZ, 2003).

Outro ponto positivo no uso das embalagens biodegradáveis é que o processo de degradação não se inicia enquanto os produtos estão em uso: a decomposição começa após

uma prolongada exposição a agentes externos, como o sol, a chuva, vento e umidade, o que não compromete as propriedades dos produtos (OLIVEIRA, 2010).

Com relação ao preparo, as formulações de filmes biodegradáveis e/ou comestíveis devem incluir pelo menos uma matéria-prima capaz de formar uma matriz adequada, contínua, coesa e aderente. Ou seja, um agente formador de filme: polímeros (JEEVAHAN *et al.* 2020).

Filmes formados com polímeros biodegradáveis proporcionam uma barreira semipermeável eficiente contra o oxigênio, dióxido de carbono, umidade, aromas e lipídios, porém, suas características mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água são inferiores àqueles obtidos a partir de polímeros sintéticos, limitando sua aplicação como materiais de embalagem. Por isso, vários estudos têm sido conduzidos na tentativa de melhorar tais propriedades (FAKHOURI, 2018).

2.3 EMBALAGENS COMESTÍVEIS

As embalagens comestíveis que são utilizadas para revestimento e película em alimentos com a finalidade estender a vida útil dos produtos que pode ser consumido junto com os alimentos com ou sem remoção. Estas embalagens têm vindo para despertar grande interesse entre os cientistas e a indústria alimentar devido à sua comestibilidade e biodegradabilidade, sendo utilizadas para diversos fins na indústria alimentar (CERQUEIRA, 2019).

Embalagens comestíveis são quaisquer materiais usados para recobrir alimentos, desde que estes possam ser ingeridos com ou sem a remoção das camadas aplicadas (PAVLATH e ORTS, 2009). São embalagens que podem ser facilmente consumidas por via oral, em partes ou em sua totalidade, por seres humanos ou animais inferiores, sendo inofensivas à saúde (MOURA e AOUADA, 2020; AZEREDO *et al.*, 2019; SHIT e SHAH, 2014).

Podem ser alternativas adequadas para plásticos em várias aplicações devido às suas habilidades em prevenir a transferência de umidade, oxigênio e aromas entre os alimentos e a atmosfera circundante, por esse motivo, seu uso tem crescido rapidamente para manter a qualidade de diferentes alimentos (MOSTAFAVI e ZAEIM, 2020).

Atualmente, diferentes materiais biodegradáveis para embalagens de alimentos, como copos, pratos, talheres, invólucros e filmes laminados, são produzidos e distribuídos em lojas de alimentos (MOSTAFAVI e ZAEIM, 2020)

O uso de filme comestível é uma aplicação de embalagem de alimentos ativos; a comestibilidade e biodegradabilidade dos filmes são funções extras que não estão presentes nos sistemas de embalagem convencionais. Além disso, protegem os produtos alimentícios da deterioração física, química e biológica e, assim, aumentam sua qualidade. Por ser revestimentos, é uma maneira de obter uma melhor resistência física, um agrupamento de partículas reduzido, bem como um aprimoramento das características visuais e táteis das superfícies do produto alimentar. Barreiras contra gases e vapores e óleo e também como carreadores de substâncias ativas, tais como, sabores, antimicrobianos, antioxidantes e cores estão entre as funções mais comuns dos filmes e revestimentos comestíveis (DASH, ALI, DAS, MOHANTA, 2019).

Filmes comestíveis têm sido usados como barreiras a gases e à umidade, podem ter funções ativas, agindo como carreadores de compostos nutricionais, antimicrobianos, antioxidantes, de modo a promover a difusão gradativa, lenta e/ou controlada destes para as matrizes alimentares (PASCALL e LIN, 2013; SILVA-WEISS *et al.*, 2013).

Outro ponto positivo das embalagens comestíveis, é por poderem ser consumidos sem restrições junto com os alimentos como a principal vantagem sobre as embalagens tradicionais, uma vez que não há embalagens a serem descartadas (MOURA e AOUADA, 2020; AZEREDO *et al.*, 2019; SHIT e SHAH, 2014). Ainda que, por opção do consumidor, estas não sejam ingeridas, elas contribuem para a redução do impacto ambiental por serem produzidas a partir de matérias-primas de origens renováveis, sendo caracterizadas também como embalagem biodegradável (RAMOS *et al.*, 2012).

Por serem degradadas mais rapidamente que as embalagens convencionais, retornando ao ciclo biológico logo após desempenharem suas funções (SHIT e SHAH, 2014).

Um bom filme comestível deve atender a alguns requisitos, como excelentes qualidades sensoriais, altas propriedades de barreira, alta resistência mecânica, alta estabilidade microbiana, livre de tóxicos, seguro para a saúde, simples de produzir, não poluente e de baixo custo. A produção de filmes comestíveis ainda está em escala de laboratório, ainda há muitos problemas a serem superados para o sucesso comercial de filmes comestíveis (JEEVAHAN *et al.*, 2020).

Quando comparados as embalagens plásticas sintéticas, os filmes comestíveis sofrem de resistência mecânica (especialmente baixo alongamento), baixa resistência a gases e líquidos, falta de avaliação da comestibilidade e biodegradabilidade, dificuldades de aumento de escala de processamento, tais propriedades são as responsáveis pela aplicabilidade, funcionalidade e desempenho de embalagens de alimentos, e refletem a composição química e o processo de produção (JEEVAHAN *et al.*, 2020; SHIT e SHAH, 2014). Portanto, é essencial superar essas dificuldades para tornar os filmes comestíveis um sucesso comercial (JEEVAHAN *et al.*, 2020).

2.4 POLÍMEROS

Polímeros são compostos incluídos entre as macromoléculas com a particularidade de possuírem unidades repetitivas em suas moléculas. O termo polímero: poli (vários), e mero (unidade repetitiva). Os polímeros podem ser orgânicos ou inorgânicos (Sílica e Silicatos; Alumina; Aluminossilicatos, Zeólitas, Argilas e MOFs (*metal-organic frameworks*); naturais ou sintéticos (MARINHO, 2001).

Polímeros que são extraídos de fontes renováveis, podendo ser sintéticos ou naturais, são conhecidos como biopolímeros, e atualmente são os principais e mais atrativos candidatos à substituição de polímeros de origem fóssil. Oriundos de fontes renováveis como proteínas e polissacarídeos, são extraídos da agricultura; esses materiais podem ser degradados pelo meio ambiente, expostos a umidade do solo, microrganismos e oxigênio, por substâncias simples, como água e dióxido de carbono (NAZMI, 2017).

Com isso, a utilização de polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis torna-se uma alternativa, pois podem passar pelo processo de compostagem, que é um processo de deterioração de resíduos por biodegradação, e é considerada a rota mais segura para tratamento de resíduos de embalagens biodegradáveis (WANG *et al.*, 2018; DAVIS e SONG, 2006).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em três categorias: polissacarídeos, lipídios e proteínas. São abundantes, renováveis, economicamente viáveis e são capazes de formar uma matriz contínua e coesa (MAMANI, 2009).

Os filmes produzidos a partir de polissacarídeos (gomos, amidos, celulose) têm uma forte ligação de hidrogênio que se liga a outros aditivos funcionais, como cores, sabores e micronutrientes (MOHAMED *et al.* 2020; XU *et al.*, 2019). Apresentam caráter

predominantemente hidrofílico e, como há fortes interações intermoleculares secundárias entre cadeias adjacentes, apresentam boas propriedades de barreira ao oxigênio, mas não à umidade (PRANOTO *et al.*, 2005). São boas barreiras contra gases, mas apresentam baixa resistência aos vapores de água e baixa resistência mecânica (JEEVAHAN *et al.*, 2020; TULAMANDI, 2016).

Os filmes produzidos à base de proteínas também são hidrofílicos, mas possuem boa resistência mecânica e são considerados melhores barreiras ao oxigênio, também apresentam baixa resistência aos vapores de água devido à alta propriedade higroscópica e propriedades mecânicas diminuídas quando permitidas em contato com a superfície de alimentos, que têm alto teor de umidade (MOHAMED *et al.* 2020; JEEVAHAN *et al.*, 2020; TULAMANDI, 2016).

Os filmes à base de lipídios, por outro lado, apresentam boa resistência aos vapores de água (WVP), entretanto, apresentam pouca resistência às propriedades mecânicas, mas não são capazes de formar estruturas autossustentáveis e não podem ser utilizados para a fabricação de filmes comestíveis (JEEVAHAN *et al.*, 2020). Os lipídios são, portanto, usados para aplicações de revestimento comestível ou como um aditivo junto com filmes de polissacarídeo e/ou proteína, a fim de fazer os filmes compostos comestíveis (JEEVAHAN *et al.*, 2020; MOHAMED *et al.*, 2020).

Desta forma, para que as propriedades sejam manipuladas e otimizadas para aplicações específicas, os biopolímeros podem ser utilizados isoladamente ou em misturas, produzindo os filmes compostos através da mistura de polissacarídeos (JRIDI *et al.*, 2014; OTONI *et al.*, 2014; ANKER *et al.*, 2011).

Assim, propriedades funcionais mais efetivas podem ser atingidas através da mistura de polissacarídeos, de polissacarídeos e proteínas, ou de polissacarídeos, proteínas e lipídios (MOHAMED *et al.*, 2020; MAMANI, 2009).

No âmbito de aplicações de polímeros no estudo de novas embalagens biodegradáveis e comestíveis, podem ser citados três polissacarídeos: Carboximetilcelulose, Alginato de Sódio e Goma Arábica.

2.4.1 Carboximetilcelulose

Assim como a metilcelulose, a carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo aniônico derivado da celulose, muito solúvel em água sobre diferentes temperaturas

As fortes uniões de hidrogênio (intramoleculares e intermoleculares) entre os grupos hidroxilas ao longo da cadeia principal, fazem com que a celulose seja insolúvel em água e também leva a uma pobre reatividade. A CMC pode ser facilmente sintetizada e seus grupos carboxilas polares presente em sua estrutura, tornam a CMC solúvel em água e quimicamente reativa (ZHOU, ZHANG, ZHAN, 2013).

A carboximetilcelulose é um polímero natural, cuja estrutura tem como base a $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glucopirranose. Sob condições normais, o efeito da temperatura na sua viscosidade é reversível tornando seu campo de aplicação amplo, podendo ser utilizado tanto na forma de filmes quanto na forma de gel, ou hidrogel. Sua aplicação é ampla, área farmacêutica, indústria alimentícia, agente floculante, na indústria de cosméticos e na área agrícola (OLIVEIRA *et al.*, 2007). A Figura 2 apresenta a estrutura química da carboximetilcelulose.

Epichloridrina

Cellulose

$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$
|
O

+

$\left[\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{HO} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$

NaOH

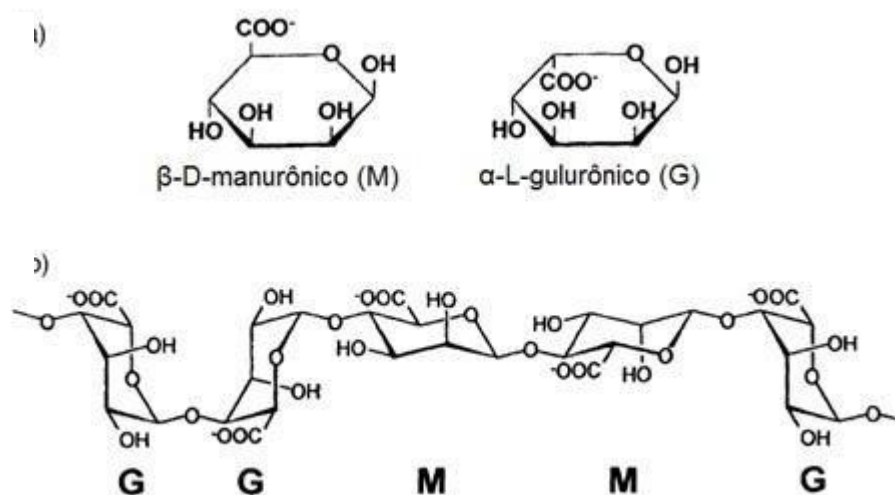
12

2.4.2 Alginato de Sódio

O alginato é um polímero natural, extraído da parede celular de algas marrons, na forma de ácido algínico, o qual por meio de reações com uma base forte de hidróxido de sódio forma o sal de alginato de sódio (AS). A produção se dá primordialmente através de processos de extração alcalina, onde algas marinhas marrons são coletadas, secadas e submetidas a vários tratamentos químicos para remoção de impurezas, tais como metais pesados, proteínas, endotoxinas, polifenóis, etc. Em seguida, são processadas em matéria prima em pó na forma de ácidos ou sais (GOH, HENG e CHAN, 2012).

Alginato é um dos materiais mais utilizados para encapsulação por apresentar moderada capacidade de gelificação, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Sua estrutura consiste em polissacarídeos não-ramificados carregados negativamente compostos de ácido D-manurônico com ligações β -(1,4) e ácido gulurônico com ligações α -(1,4) que se distribuem em blocos ao longo de suas cadeias (BOBBIO e BOBBIO, 2001; KESTER e FENNEMA, 1986). A Figura 3, apresenta os principais monômeros que constitui a estrutura do alginato de sódio.

Figura 3- Estrutura química dos monômeros que compõem o alginato de sódio.



Fonte: Grosch (1997).

A massa molar do alginato está compreendido entre 32.000 e 200.000 g/mol, correspondendo a um grau de polimerização de 180 a 930 unidades monoméricas. Os

grupos carboxílicos possuem valores de pH de 3,4 a 4,4 (GROSCH, 1997). São solúveis em água fria, pois os grupamentos carboxil, presentes em cada unidade de açúcar da cadeia são completamente ionizados e uma força de repulsão ocorre entre as cadeias (WONG, 1995 e GROSCH, 1997). Por outro lado, o alginato é autodegradável quando aquecido por tempo prolongado (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

Embora um alginato de sódio com maiores concentrações de ácido gulurônico seja mais solúvel em água do que um alginato que contenha alta concentração de ácido manurônico, a viscosidade de uma solução de alginato está relacionada com a concentração dos alginatos e o comprimento ou número de unidades monoméricas nos segmentos alinhados, sendo os que possuem segmentos maiores aqueles que apresentam maior viscosidade. Com isto, pode-se inferir que uma solução de alginato tem sua viscosidade alterada em função do peso molecular dos constituintes dos segmentos poliméricos do alginato (GOH, HENG e CHAN, 2012).

2.4.3 Goma Arábica

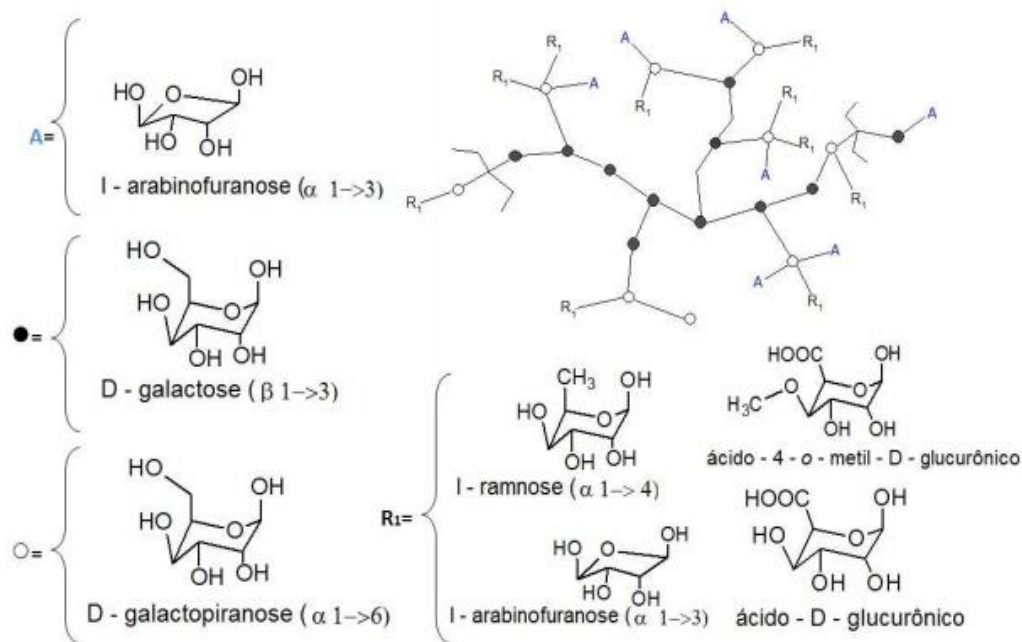
A goma arábica (GA) é um polissacarídeo natural, comestível e altamente ramificado com unidades de galactose, ramnose, arabinose e ácido glucurônico (DROR *et al.*, 2006; DICKINSON, 2003). Possui características estruturais que lhe permitem ser adsorvida em superfícies lipofílicas, atuar como coloide protetor e, ainda, como um bom agente formador de películas (KAUSHIK, ROOS, 2007).

A cadeia proteica mais hidrofóbica da goma arábica adsorve preferencialmente na superfície de óleos ancorando o complexo polissacarídeo na interface, enquanto que os blocos de polissacarídeos hidrofílicos conferem uma barreira que inibe a floculação e a coalescência, através de repulsões eletrostáticas (ROCHA, 2009; GALDEANO, 2007; WILLIAMS e PHILLIPS, 2000).

A goma é inodora, quase insípida, insolúvel em álcool etílico, mas solúvel em água. Sua estrutura altamente ramificada gera moléculas compactas com volume hidrodinâmico pequeno e como consequência a solução se torna viscosa somente em altas concentrações, apresentando baixa viscosidade quando comparada a outros polissacarídeos de massa molecular similar (DROR *et al.*, 2006; DICKINSON, 2003). A goma é negativamente carregada acima de pH 2,2, e em baixos pHs (<2,2) a dissociação dos grupos carboxilas é suprimida (TONON *et al.*, 2011; ROCHA, 2009; WILLIAMS e PHILLIPS, 2000). A

Figura 4 a seguir apresenta os principais monômeros que constitui a estrutura da goma arábica.

Figura 4- Estrutura química dos monômeros que compõem a goma arábica.



Fonte: Rocha (2009).

2.4.4 Óleo Essencial de Erva Doce

Substâncias naturais que atualmente ganham destaque como agentes antimicrobianos associados às embalagens para alimentos, são os óleos essenciais (MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020). São líquidos oleosos aromáticos, compostos naturais, voláteis de origem vegetal (flores, folhas, sementes, frutas, madeira, raízes, brotos), contendo diferentes naturais componentes ativos, sendo estes os responsáveis pelas propriedades antimicrobianas e antioxidantes de cada óleo essencial (AMATISTE, 2014; BURT, 2004). São obtidos por processo físico de diferentes métodos de extração, a destilação, fermentação (BOTRE *et al.*, 2010; STIEVEN *et al.*, 2009).

A composição, estrutura e grupos funcionais desses óleos determinam suas propriedades funcionais, além de sua atividade antimicrobiana, eles também exibem atividades antioxidante, antimicótica, antidiabética, antioxidante e antiparasitária (MOSTAFAVI, ZAEIM, 2020).

A composição e as propriedades físico-químicas dos óleos essenciais são influenciadas por essas duas características mencionadas, ou seja, pela sua origem e pelo seu método de extração, diferenciando assim os óleos entre si (FU, 2007).

Os óleos essenciais são substâncias lipídicas naturais de origem vegetal voláteis classificados como GRAS (Generally Regarded As Safe), o que os torna atrativos ao consumidor por não apresentarem efeito tóxico e apresentarem atividades antioxidantes, antimicrobianas e outras (PEREIRA *et al.*, 2006).

A atividade antimicrobiana dos óleos essenciais está associada com os componentes terpenóides e fenólicos. Geralmente, o óleo essencial que contém altas concentrações de compostos fenólicos como carvacrol, eugenol e timol, mostram uma propriedade antibacteriana mais efetiva contra patógenos de origem alimentar (YAHYAUI, 2016).

Os óleos essenciais são compostos por uma grande quantidade de componentes, e sua atividade antimicrobiana não pode ser confirmada pela ação de apenas um componente (BAJPAI, 2012). Alguns pesquisadores têm proposto que a ação microbiana dos óleos essenciais deve ser atribuída pela sua habilidade de penetrar através da membrana celular para o interior da célula, exibindo atividade inibitória sobre as propriedades funcionais da célula, e suas propriedades lipofílicas (BAJPAI, 2012; MUTHIAH, 2017).

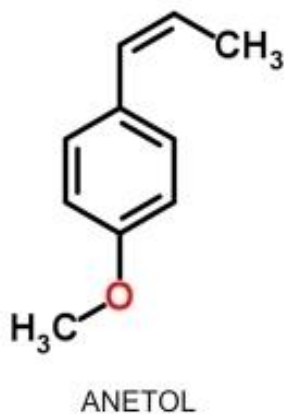
Óleo essencial apresenta caráter hidrofóbico, que permite a sua ligação aos lipídeos da membrana celular modificando sua estrutura e aumentando sua permeabilidade (BURT, 2004). Uma vez incorporados aos polímeros e, em contato com o alimento, pode ocorrer uma migração lenta e constante dos agentes bactericidas, por difusão ou separação para a superfície do produto, de modo que a atividade antimicrobiana ocorra com maior intensidade onde se faz necessário (COMA, 2008).

Um dos óleos essenciais que ganha destaque antimicrobiano e por adicionar sabor a produtos farináceo é a erva doce. O óleo essencial de erva-doce (*Foeniculum vulgare*) é utilizado por exercer efeito antimicrobiano provocando alterações na estrutura e funções dos microrganismos devido à presença de compostos aromáticos e fenólicos (GULFRAZ *et al.*, 2008; HOLLEY e PATEL, 2005).

Compostos fenólicos apresentam propriedades antioxidantes devido à capacidade em doar um hidrogênio para radicais livres mais reativos, formando um radical estabilizado por ressonância, menos reativo (MUCHUWETI *et al.*, 2007).

O anetol (Figura 5), principal componente dos óleos essenciais extraídos da erva doce, é o constituinte aromatizante mais importante e ativo, pode atuar como antioxidante e antimicrobiano, além de ser estimulante das funções digestivas (GULFRAZ *et al.*, 2008).

Figura 5- Estrutura química do anetol presente na composição do óleo essencial de erva doce.



Fonte: GULFRAZ *et al.* (2008).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

De acordo com o exposto no capítulo anterior, o objetivo do estudo é desenvolver obter soluções filmogênicas satisfatórias para a preparação de filmes comestíveis elaboradas por polissacarídeos de origem vegetal contendo óleo essencial de erva-doce, visando adicionar propriedades nutritivas, estabilidade garantida, a partir de recursos renováveis de baixo custo. Com a finalidade de substituir as embalagens plásticas primárias convencionais contidas em alimentos farináceos, tipo massas prontas de bolo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir emulsão de óleo essencial de erva doce com goma arábica;
- Produzir uma dispersão filmogênica para formação de matriz com base em polissacarídeos (Alginato de Sódio e Carboximetilcelulose) incorporadas de emulsão;
- Obter os filmes comestíveis pelo método de secagem “*casting*”;
- Ser flexíveis para se adaptar às eventuais deformações dos alimentos, sem danos mecânicos às mesmas;
- Preservar as características sensoriais e mecânicas com a adição do óleo essencial de erva-doce.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

- Goma Arábica – Dinâmica (Indaiatuba/SP);
- Carboximetilcelulose - LabySynth (Diadema/SP);
- Alginato de Sódio – Cromoline (Diadema/SP), e;
- Óleo essencial de erva doce – Ferquima (Vargem Grande Paulista/SP).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparo das soluções filmogênicas

Para iniciar o preparo das soluções filmogênicas, as emulsões foram obtidas a partir da mistura da fase dispersa de óleo essencial e goma arábica agitadas com agitador mecânico UltraTurrax®T18 (IKA, Alemanha) (Figura 6a) à 14.000 rpm por 3 min. para garantir homogeneização e solubilização completa. A emulsão finalizada é observada na Figura 6b.

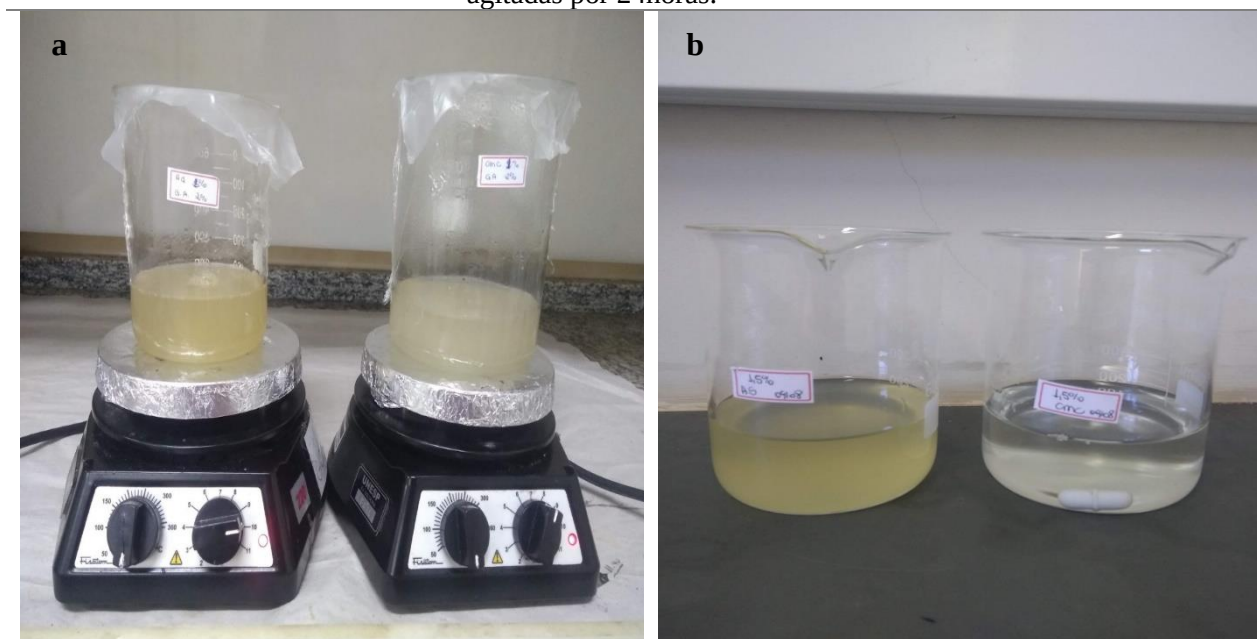
Figura 6- **a)** Preparo da emulsão de GA com OE erva doce; **b)** Emulsão de GA com OE de erva doce após agitação de 3 minutos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em sequência os polímeros foram diluídos na solução já preparada por 24 horas em agitador magnético até dissolução completa (Figura 7). As soluções filmogênicas obtidas apresentaram estabilidade, se mantendo homogêneas sem a presença de aglomerados, assim como, viscosidade visual, compatível a formação de filmes.

Figura 7- a) Preparo da solução filmogênica em agitador magnético; b) Soluções filmogênicas após agitadas por 24 horas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Inicialmente foram produzidos filmes variando-se a concentração dos polímeros naturais. Os filmes foram preparados conforme Tabela 1. Onde CMC (Carboximetilcelulose), AS (Alginato de Sódio), GA (Goma Arábica) e OE (Óleo Essencial de erva doce).

Tabela 1- Proporções das formulações dos seis tipos de filme.

Solução Filmogênica de CMC e Emulsão GA+OE		
CMC	GA	OE
1,5	0	0
1,5	1	0
1,5	1	1
Solução Filmogênica de AS e Emulsão GA+OE		
AS	GA	OE
1,5	0	0
1,5	1	0
1,5	1	1,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

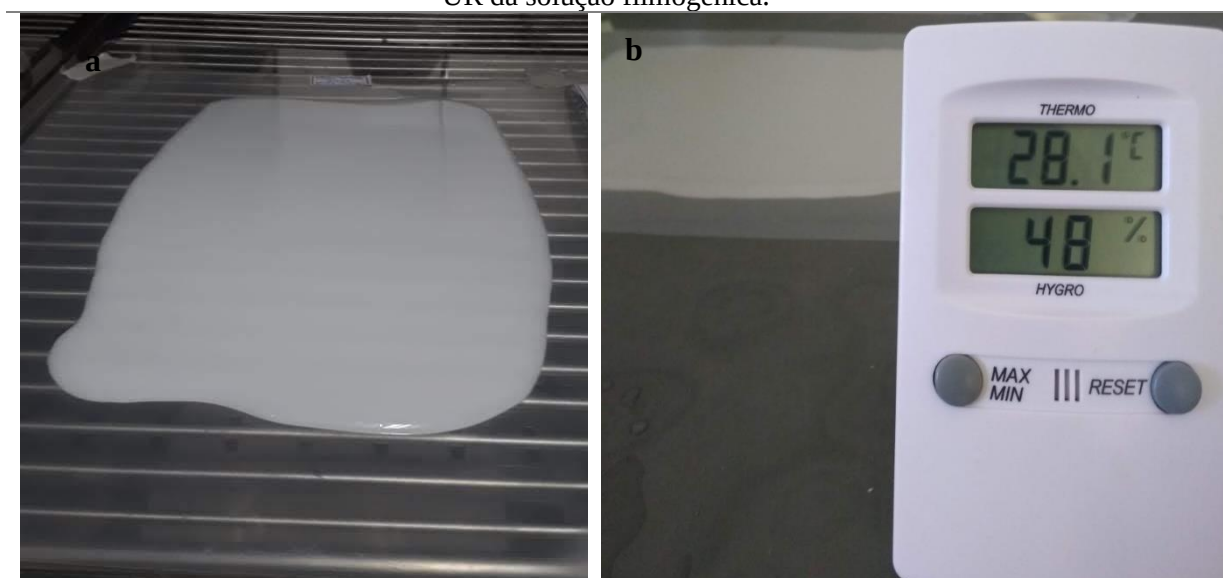
As soluções filmogênicas foram depositadas em substrato de poliéster retangular (15 cm x 20 cm) para secagem por método *casting* à temperatura ambiente por 48 horas.

O método de *casting* consiste no preparo de uma solução coloidal da macromolécula (solução filmogênica), sua deposição em um suporte adequado e posterior secagem do solvente (PARZANESE, 2011).

Padronizou-se para cada filme a deposição de 150 mL de solução filmogênica. Antes de realizar as caracterizações dos filmes, as amostras foram acondicionadas em um dessecador contendo sílica, durante 24 horas a $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$, em umidade relativa constante de $(50 \pm 2) \%$.

A Figura 8 é o registrado da solução filmogênica logo após a deposição da solução no suporte (t: 0 hora).

Figura 8– a) Solução filmogênica depositada no suporte (T: 0 hora); **b)** Controle da temperatura e UR da solução filmogênica.

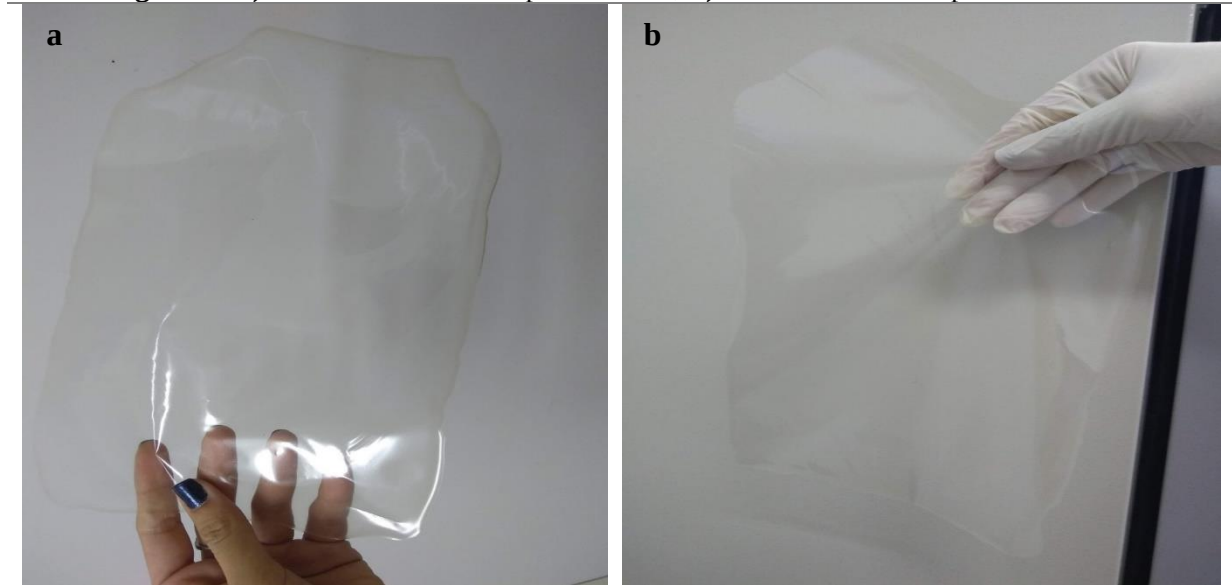


Fonte: Elaborado pelo autor.

A transformação da solução filmogênica é resultado de interações intermoleculares, que se traduz em forças estruturais (CARVALHO, 1997). A formação de filmes iniciou-se com a evaporação da água em seguida a formação do gel que ocorre um rearranjo das estruturas da cadeia para formação do filme, envolvendo ligações inter e intramoleculares cruzadas entre as cadeias de polímeros, formando uma matriz tridimensional semirrígida que envolve e imobiliza o solvente utilizado (KESTER e FENNEMA, 1996).

A Figura 9 a solução filmogênica após t: 48 horas totalmente seca.

Figura 9– a) Filme de CMC seco após 48 horas; **b)** Filme de AS seco após 48 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Posteriormente, os filmes passaram por uma análise subjetiva, seguindo critérios definidos por Gontard (1991) *apud*. Monterrey (1999), que se basearam nos seguintes parâmetros: manuseabilidade, se o filme poderia ou não ser manuseado sem que houvesse ruptura; continuidade, ausência de fraturas ou rupturas após a secagem; e homogeneidade, ausência ou não de partículas insolúveis, presença de bolhas ou cores diferenciadas, zona de opacidade, ou seja, variação da transparência ao longo da área do material.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 Espessura dos filmes

As medidas das espessuras dos filmes foram realizadas utilizando um micrômetro digital (No. 7326, Mitutoyo Corp., Kanagawa, Japão) com precisão de 0,001mm. Foram coletadas cinco medidas de cada amostra em diferente área das amostras dos filmes. Os valores obtidos foram utilizados para calcular as propriedades mecânicas, permeabilidade de vapor de água e solubilidade dos filmes. A Figura 10 exemplifica a medição realizada.

Figura 10- Medição da espessura dos filmes utilizando o micrômetro digital.



Fonte: Elaborado pelo autor.

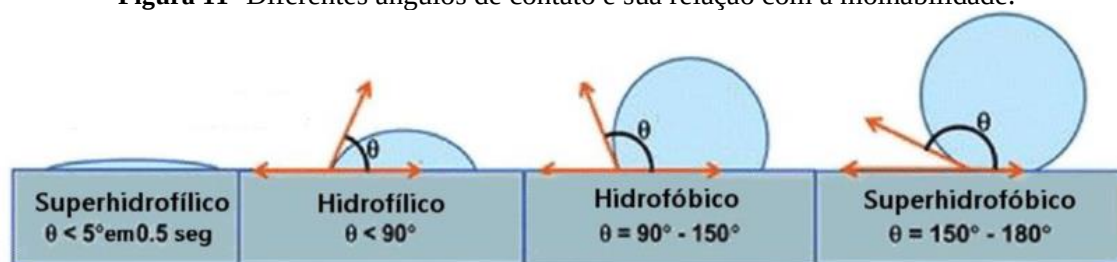
4.3.2 Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato dos filmes foram realizadas através de um medidor de ângulo de contato (KSV Instruments - Helsinki, Finlândia) na Embrapa Instrumentação de São Carlos/SP.

O ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente traçada na superfície da gota é conhecido como o ângulo de contato (θ). Essa medida indica o quão hidrofóbico ou hidrofílico é o material analisado variando conforme o tipo de interação entre a gota e a superfície sólida (KARBOWIAK; DEBEAUFORT e VOILLEY, 2006).

Ou seja, se a gotícula de água colocada em uma superfície sólida se espalhar na superfície, o ângulo de contato é baixo, apresenta elevada molhabilidade, logo o material é mais hidrofílico; ou então, se a gota tende a conservar sua forma reduzindo ao mínimo seu contato com a superfície, o ângulo de contato é elevado, baixa molhabilidade, e o material é mais hidrofóbico (HUILLCA, 2015). A Figura 11 ilustra os ângulos de contato e a sua relação com a molhabilidade.

Figura 11- Diferentes ângulos de contato e sua relação com a molhabilidade.



Fonte: BAČOVSKÁ *et al.* (2016).

No teste, uma gota (5-9 μL) do líquido padrão (água Mili-Q) foi depositada sobre a superfície do filme com o auxílio de uma seringa de precisão, sendo realizadas seis repetições a 25 °C para cada filme. Foi calculado o valor do ângulo de contato por meio da média dos ângulos dos dois lados da gota.

4.3.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (WVP)

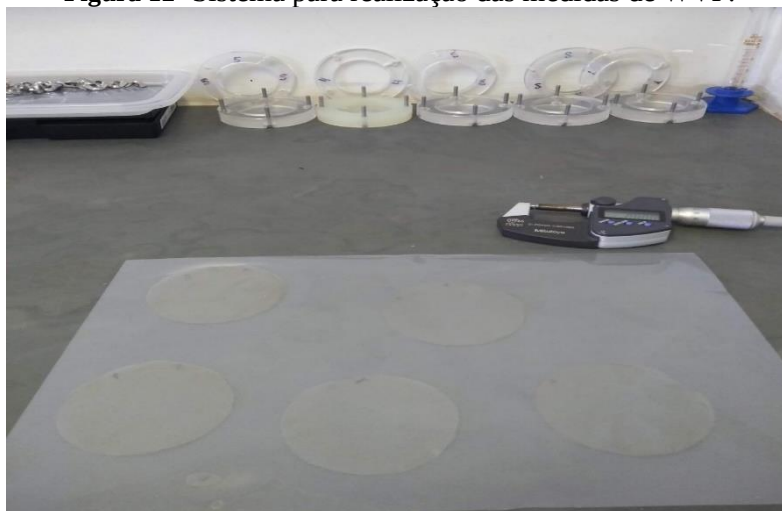
As propriedades de barreira são definidas como a capacidade em resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, permeação de lipídeos e à passagem de luz (SARANTÓPOULOS, 2002).

A permeabilidade ao vapor de água indica o quão permeável o filme é às moléculas de água, ou seja, é a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área do material (ASTM, 1980). A qualidade do vapor que passa através da unidade de amostragem verticalmente no tempo prescrito à velocidade de $\text{g/m}^2.\text{Pah}$ sob a condição de que a amostra esteja mantendo a temperatura e umidade especificadas em ambos os lados e sob a diferença de pressão de vapor da unidade.

Os valores de WVP foram determinados de acordo com o método gravimétrico modificado, baseado na norma ASTM E96-80 (ASTM, 1980), utilizada para determinar a Umidade Relativa (RH) na parte inferior dos filmes (MOURA *et al.*, 2009).

Para cada tipo de filme foram utilizadas 3 amostras moldadas em círculos com (60 ± 1) mm de diâmetro e fixadas nas celas de permeabilidade padronizadas de polo(metil-metacrilato). Foram depositadas em cada cela 6 mL de água destilada em seu interior com a finalidade de aumentar a Umidade Relativa (RH), proporcionando assim, uma diferença de umidade entre o interior da cela e o meio externo. O preparo do sistema pode ser observado na Figura 12.

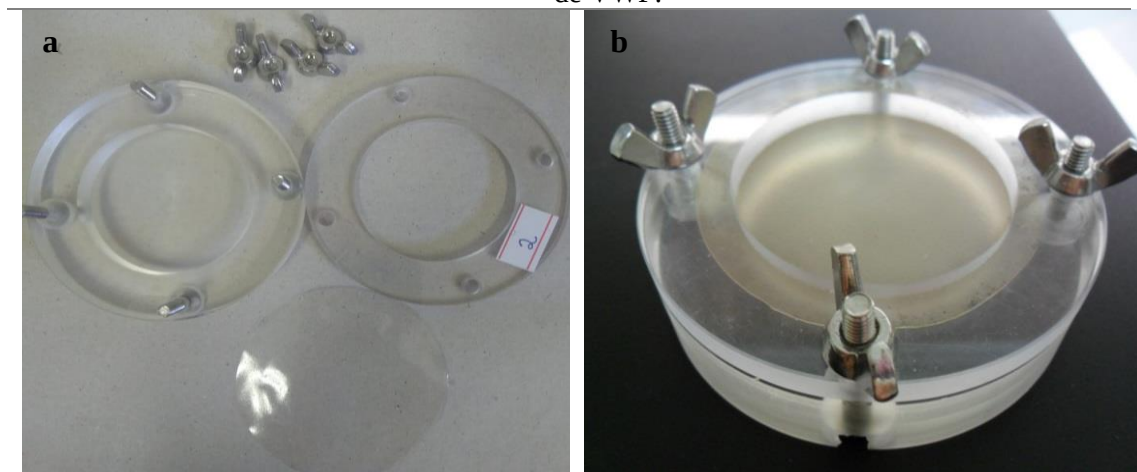
Figura 12- Sistema para realização das medidas de WVP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os corpos de prova dos filmes fixados nas celas atuam como barreira semipermeável entre os dois ambientes com diferença de umidade relativa: interior da cela e a estufa (meio externo controlado). A Figura 13a apresenta os itens para montagem da cela para realizar o teste e na Figura 13b a cela montada com o filme pronta para realização do teste.

Figura 13- a) Montagem da cela com filme; **b)** Cela montada com filme utilizada para as medidas de VWP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após serem preparadas, as celas foram colocadas na estufa com ambiente controlado com: faixa de temperatura de $(25 \pm 5) ^\circ\text{C}$ e contendo sílica para manutenção da umidade relativa de $(50 \pm 5) \%$, sendo mantidas nessas condições por 48 horas. Na Figura 14 está exemplificado o acompanhamento das celas em estufas.

Figura 14- Acompanhamento das celas em estufa para realizar pesagens conforme metodologia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para determinação da quantidade de água transferida por meio do filme foi utilizada uma balança de precisão analítica e realizadas pesagens periódica das celas e anotadas para os respectivos cálculos. Foram realizadas cinco repetições para calcular os valores de WVP ($\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).

Utilizando os valores de WVTR (Velocidade de Transmissão de Vapor de Água), foi determinado o valor de WVP para os filmes, por meio das equações de 1, 2 e 3.

$$\text{Velocidade de transmissão do vapor de água (WVTR)} = \frac{\text{perda de massa por tempo}}{\text{área do filme}}$$

$$WVRT = \frac{mw.P.D.\ln\left[\frac{(P-P_2)}{(P-P_1)}\right]}{R.T.z} \quad (2)$$

$$RH = \frac{P_2}{P_1} \cdot 100 \quad (3)$$

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) foi calculada através da seguinte equação (4):

$$WVP = \frac{WVTR}{(P_2 - P_1)} \cdot y \quad (4)$$

Onde:

mw: massa molar da água (18 g.mol^{-1});

D: difusividade do vapor de água pelo ar a 298 K ($0,102 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$);

P: pressão total (1 atm);

R: constante dos gases ($82,1.10^{-6} \text{ m}^3 \text{ atm/g mol K}$);

Z: altura média atingida pelo gás inerte;

P₁: pressão saturada de vapor a 298 K ($0,0313 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$);

P₂: pressão parcial de vapor da parte inferior do filme;

P₃: pressão parcial de vapor da parte superior do filme;

y: espessura média dos filmes.

4.3.4 Propriedade Mecânica

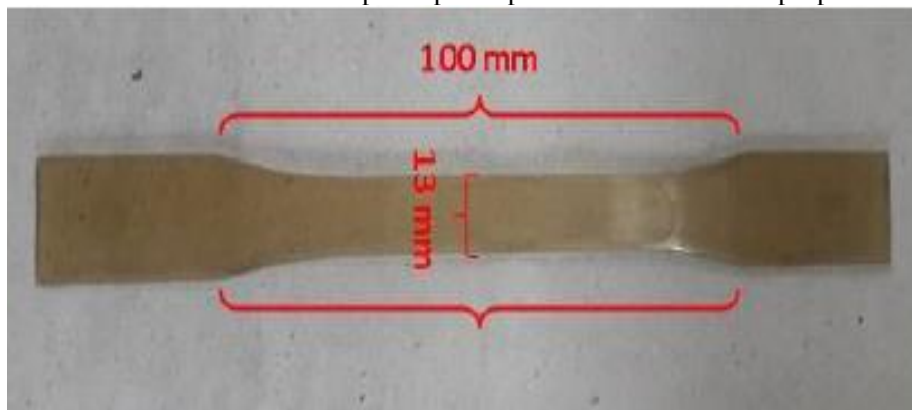
As propriedades mecânicas dos materiais determinam a resposta destes às influências externas, associadas à capacidade de desenvolver deformações reversíveis e irreversíveis e de apresentar resistência à fratura (OKAMOTO, 1978).

Os testes mais utilizados para medir resistência mecânica é o de tração, onde podem ser derivadas as propriedades de resistência à tração, elongação, força resultante e módulo de elasticidade. A medida de deformação de uma amostra ocorre pelo monitoramento da força e deformação até que a amostra se rompa (OKAMOTO, 1978).

Para a caracterização de propriedades mecânicas dos materiais fez-se uso do equipamento Instron Universal Testing Machine (Modelo 3369, Instron Corp., Canton, Mass., U.S.A.), operando com carga de 100 N e com velocidade de tracionamento de 10 mm.min^{-1} .

Os corpos de provas de filmes foram cortados em formato retangular nas dimensões 100 mm de comprimento e 13 mm de largura (Figura 15) com pelo menos 6 corpos de provas de cada tipo de filme de acordo com a norma ASTM D882-12 (ASTM, 2012).

Figura 15- Dimensões e formato do corpo de prova para realizar ensaio de propriedade mecânica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para avaliação dos atributos mecânicos de tensão x deformação sob tração, para determinação da tensão máxima de ruptura (σ) (resistência à tração) e percentual máximo de deformação até a ruptura (ϵ). A Figura 16 apresenta o ensaio realizado para avaliações:

Figura 16- Ensaio realizado para medição da tensão e elongação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A tensão (σ) foi determinada medindo-se a força necessária para romper o filme pela Equação 5:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (5)$$

A deformação na ruptura (ϵ) dos filmes foi determinada pela Equação 6:

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{L}{L_0} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

Onde:

F: Força de ruptura exercida (N);

S: Área seccional do filme (mm²);

L: comprimentos de elongação do filme durante o experimento (mm), e;

L₀: comprimento inicial do filme no início do experimento (mm).

O módulo de elasticidade (*E*) foi calculado pela inclinação inicial da curva tensão de formação obtida (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia mais utilizada para avaliar microestrutura de filmes biodegradáveis é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), é possível obter informações sobre a superfície dos filmes (CEREDA, 2001).

As análises morfológicas dos filmes, tanto superficiais, quanto as de fraturas criogênicas foram obtidas pela utilização do microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca Carl Zeiss (Alemanha) modelo EVO LS15 da UNESP Campus de Ilha Solteira. Sobre as amostras foram depositadas uma fina camada de ouro utilizando um Sputter Coater (metalizador) da marca Quorum e modelo Q150TE.

O ouro é o utilizado, pois os filmes não são condutores de eletricidade, utiliza-se o outro para que os elétrons possam interagir com as amostras para visualizar as micrografias.

Em seguida, as amostras foram fixadas no stub com fita de carbono dupla face e o equipamento foi operado com voltagem de 5,00 kV e 10,00 kV.

4.3.6 Umidade dos filmes

A determinação da umidade dos filmes foi realizada em triplicata, onde as amostras de biofilme de 4 cm² foram previamente pesadas e inseridas em estufa a 105°C por 24 horas (STANDER METHODOS, 1967).

4.3.7 Solubilidade dos filmes em água

A determinação da solubilidade dos filmes em água foi realizada de acordo com o método modificado por Gontard *et al.* (1994).

A solubilidade em água dos filmes é definida como a quantidade de matéria seca solubilizada após 24 h de imersão em água, e medida de acordo com Pena-Serna e Lopes-Filho (2013).

Primeiramente, os filmes foram cortados em amostras de três discos de 2 cm de diâmetro de cada modelo de filme e secos em estufa a 100 °C por 24 horas e pesados em balança analítica para a determinação da porcentagem inicial de matéria seca (m_i).

Em seguida, as amostras foram imersas em 50 mL de água destilada a temperatura ambiente por 24 horas sob agitação em *shaker orbital* (MA-410, Marconi, Brasil) a 70 rpm (Figura 17).

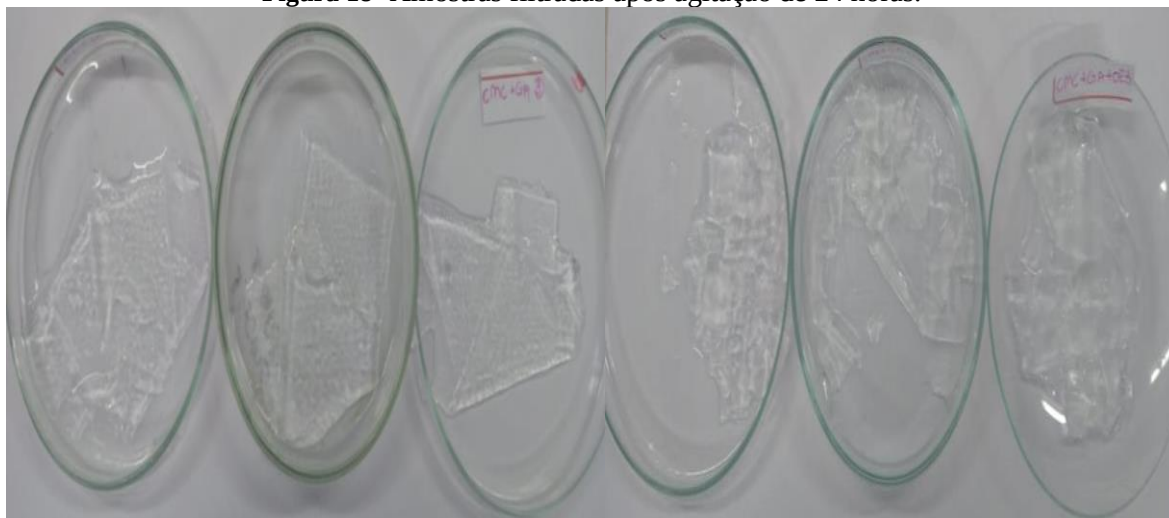
Figura 17- Elemeyers com amostras imersas em água destilada dispostos na mesa agitadora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a imersão, filtrou-se as soluções (Figura 18) e os discos foram retirados e secados novamente em estufa a 100 °C por 24 horas e pesados para determinação da quantidade de matéria seca não solubilizada (m_f).

Figura 18- Amostras filtradas após agitação de 24 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Calculou-se a massa do filme que solubilizou em água, ou seja, o teor de matéria insolúvel, utilizando a Equação 7:

$$MS = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

MS: porcentagem de material solubilizado (%);

m_i : peso inicial do material seco (g), e;

m_f : peso final do material seco não solubilizado (g).

4.3.8 Solubilização dos filmes

Foram otimizados dois testes de solubilização dos filmes pelos autores, uma vez que não há estudos referentes à esta aplicação para os filmes desenvolvidos. Ambos consistiram em agitar os filmes em água e leite com a finalidade de avaliar o tempo necessário para que os filmes solubilizassem e se assimilar ao processo de preparo do bolo.

Ambos os testes, os filmes foram cortados nas dimensões de 5 cm x 5 cm e colocados individualmente em 100 mL de água destilada e leite em agitação de 300 rpm.

Utilizando um cronômetro digital foi registrado o tempo necessário para que o filme, logo após total imersão no meio, se solubilizasse e visualmente não fosse observado nenhuma porção não solubilizada.

4.3.9 Teste de Biodegradabilidade

A técnica mais simples para avaliar a biodegradabilidade do material é enterrar o filme no solo, onde é exposto ao solo. Geralmente, os experimentos ocorrem em recipientes adicionados de solo com umidade constante, simulando o processo natural de biodegradabilidade (MARAN *et al.*, 2014).

Adaptado da norma ABNT NBR 14283/2016 o solo utilizado foi o substrato de terra vegetal da Big Flowers Ind e Comércio – Industria Brasileira. Os corpos de prova, com dimensão 3 cm², foram pesados em balança analítica e colocados em recipientes contendo o solo, sendo mantido em local isolado de luz e a temperatura de (25 ± 5) °C, umidade relativa de (55 ± 5) %, mantendo o solo sempre umedecido.

Foi elaborado dois sistemas de degradação de materiais. O primeiro com a amostra enterrada, em um recipiente, possuindo a primeira camada de solo (10 g), a amostra e outra camada de solo (10 g), nesta ordem, como mostra a Figura 19.

Figura 19- Sistema 1 com a amostra enterrado. **a)** Recipiente com a primeira camada de solo (10 g); **b)** Recipiente com a primeira camada de solo (10 g) e a amostra; **c)** Sistema completo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O segundo sistema com a amostra sobre o solo, em um recipiente, foi colocado a camada de solo (10g) e a amostra, conforme exemplificado na Figura 20. Todos os sistemas foram umedecidos diariamente com 2 mL de água destilada.

Figura 20- Sistema 2 com a amostra expostas sobre o solo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE SUBJETIVA DOS FILMES

A primeira avaliação a qual os filmes foram submetidos diz respeito a uma análise subjetiva desse material, ou seja, uma avaliação qualitativa que serve de parâmetro inicial para o direcionamento das caracterizações e melhor avaliação do material.

Três principais aspectos foram avaliados, sendo esses, manuseabilidade, continuidade e homogeneidade. A Tabela 2 e Figura 21 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 2 - Resultados da avaliação subjetiva dos filmes.

Nota: *** **atende com excelência**, ** **atende de modo satisfatório**, * **atende para aplicação**.

Legenda: AS: Alginato de Sódio, GA: Goma Arábica, OE: óleo essencial, CMC: Carboximetilcelulose.

Filmes	Manuseabilidade	Continuidade	Homogeneidade
AS	***	***	***
AS+GA	**	***	***
AS+GA+OE	**	**	**
CMC	***	***	***
CMC+GA	**	***	***
CMC+GA+OE	*	**	**

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21- Amostras dos filmes secos após 48 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação a manuseabilidade, os filmes incorporados óleo essencial (AS+GA+OE e CMC+GA+OE) foram classificados como restrito, esta característica é devido à dificuldade de manusear sem provocar rupturas por serem mais quebradiços, isso acontece pela incorporação do óleo essencial que provocando alterações na estrutura devido à presença de compostos aromáticos e fenólicos (GULFRAZ *et al.*, 2008; HOLLEY e PATEL, 2005). Os mesmos foram manuseados cuidadosamente para evitar rupturas. Os demais filmes obtidos não apresentaram esta característica, podendo ser dobrados e manipulados sem qualquer risco de ruptura.

Outro aspecto visual positivo observado, foi à ausência de oleosidade superficial nos filmes contendo óleo essencial de erva doce em sua composição quando a estes foi adicionada aos filmes contendo polissacarídeos. Isso possivelmente ocorreu devido ao aprisionamento das partículas do óleo essencial entre as cadeias da goma arábica.

De modo geral, os filmes apresentaram propriedades organolépticas neutras (claros, transparentes, inodoros, insípidos) e com bom aspecto visual, conforme observado na Figura 21, características avaliadas por Gontard e Guilbert (1996) como ideias para filmes comestíveis.

A opacidade é uma propriedade de fundamental importância em filmes utilizados para recobrimento ou embalagem de alimentos, sendo que baixos valores de opacidade indicam transparência no filme (PELISSARI, 2009).

5.2 ESPESSURA

A espessura é definida como a distância entre as duas superfícies principais do material e é um dos parâmetros que influencia as propriedades dos filmes, pois, conhecendo-se a espessura, é possível obter informações sobre a resistência mecânica, as propriedades de barreira a gases e ao vapor d'água (CETEA, 1996).

A espessura do filme é importante para avaliar a homogeneidade, para definir a uniformidade das amostras, repetibilidade das medidas das propriedades e validade das comparações entre as propriedades dos filmes (CUQ *et al.*, 1996). A Tabela 3 apresenta os resultados da espessura média (mm) dos diferentes tipos de filmes obtidos.

Tabela 3 – Espessura dos diferentes tipos de filmes desenvolvidos.

Tipos de filmes	Espessura (mm)
AS	0,027 ± 0,001
AS+GA	0,034 ± 0,019
AS+GA+OE	0,038 ± 0,014
CMC	0,040 ± 0,001
CMC+GA	0,058 ± 0,001
CMC+GA+OE	0,061 ± 0,000

Fonte: Elaborado pelo autor.

As diferenças de espessuras dos filmes se justificam pelo fato de que as condições de preparo dos filmes nem sempre são as mesmas, resultados semelhantes aos encontrados na literatura (FRAGUAS *et al.*, 2015).

5.3 ÂNGULO DE CONTATO

A medida de ângulo de contato (θ) é definida como o ângulo formando entre a superfície sólida e uma tangente traçada entre a superfície da gota, passando através do ponto triplo, atmosfera-líquido-sólido. O fenômeno de espalhamento de um líquido sobre uma superfície sólida, é dependente da magnitude relativa das forças moleculares coesivas e adesivas que existem respectivamente dentre o líquido, e entre o líquido e o sólido (KARBOWIAK, 2006).

Quando as forças adesivas com a superfície do sólido são muito grandes em relação às forças coesivas, o ângulo de contato é menor que 90° , tendo como resultado uma superfície mais hidrofílica; por outro lado, se o ângulo de contato for maior que 90° , temos como resultado uma superfície mais hidrofóbica (KARBOWIAK, 2006).

De forma prática, um maior o ângulo de contato ($\theta > 65^\circ$), representa uma superfície mais hidrofóbica, ou seja, baixa molhabilidade, tendendo com que a gota conserve sua forma, reduzindo assim o contato com a superfície. Em contrapartida, um menor o ângulo de contato ($\theta < 65^\circ$), representa uma superfície mais hidrofílica, ou seja, maior

molhabilidade, tendendo com que a gota se espalhe, aumentando assim o contato com a superfície (HUILICA, 2015).

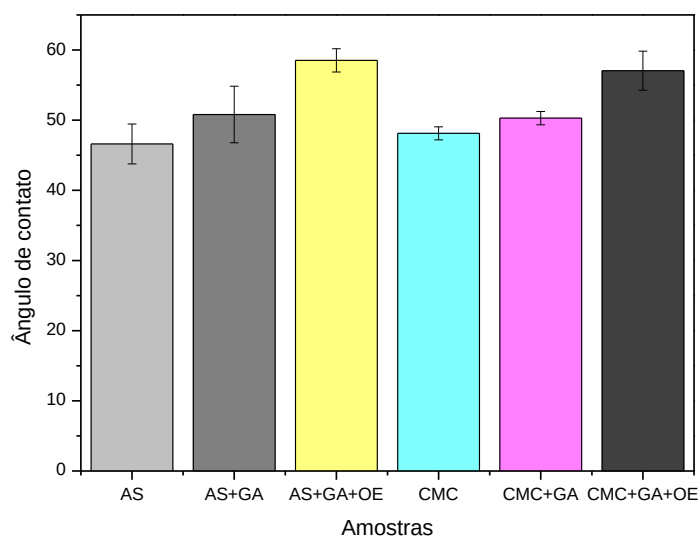
Sendo assim, a fim de melhor entendimento de como a água e a umidade relativa do ar podem influenciar nas propriedades superficiais dos filmes e sua resistência, bem como investigar comportamento do filme como possível embalagem para produtos alimentícios com alta umidade, a Tabela 4 e Figura 22 descreve os valores de ângulo de contato para todos os filmes avaliados.

Tabela 4 - Ângulo de contato médio para cada tipo de filme.

Tipos de filmes	Ângulo de Contato inicial (t= 0s)
AS	$47 \pm 3^\circ$
AS+GA	$51 \pm 4^\circ$
AS+GA+OE	$59 \pm 2^\circ$
CMC	$48 \pm 1^\circ$
CMC+GA	$50 \pm 1^\circ$
CMC+GA+OE	$57 \pm 3^\circ$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22- Valores de ângulo de contato encontrado para cada tipo de filme com comparativo por incorporação de OE e GA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com as medidas do ângulo de contato identificou-se a natureza hidrofílica/hidrofóbica dos filmes. Para os filmes de Alginato de Sódio (AS) puro o valor de ângulo de contato inicial da superfície é de 47° que foi aumentando gradativamente com aumento de componentes, com adição de Goma Arábica (GA) 51° e com a adição de Goma Arábica e Óleo Essencial (OE) 59°. Como todos valores foram inferiores a 65°, a superfície dos filmes de AS são considerados hidrofílica, ou seja, as moléculas dos filmes tendo como base AS são facilmente atraídas pelas moléculas de água e tende a ser dissolvida pela água.

A mesma análise e resultados podem ser observados nos filmes de Carboximetilcelulose (CMC) com valor de ângulo de contato inicial de 48° que aumentou com a incorporação de GA 50° e com OE 57°, como são inferiores a 65°, os filmes de CMC também são classificados como hidrofílicos.

A eficiência funcional dos filmes e revestimentos comestíveis é dependente de sua composição. Muitos, por serem a base de polissacarídeos, possuem caráter hidrofílico apresentando, por isso, baixa ou moderada resistência a umidade (VILLADIEGO *et al.*, 2005).

Mesmo tendo uma pequena variação no ângulo de contato com a adição de GA e OE, essa variação mostra uma diminuição da hidrofilicidade consequentemente maior resistência a umidade que só filmes contendo a CMC ou o AS puro.

5.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (WVP)

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) é considerada uma das propriedades de barreira de materiais.

As propriedades de barreira são definidas como a capacidade do material em resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, à permeação de lipídios e à passagem de luz (SARANTÓPOULOS, 2002).

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) ocorre devido à diferença de umidade relativa (RH) dentro das celas utilizadas. Esta análise mede a capacidade do vapor de água em se difundir em uma região com menor ambiente de pressão de vapor de água a partir de uma região com maior pressão de vapor de água (CHIN; LYN e NUR HANANI, 2017).

A embalagem deve ter como principal função evitar ou pelo menos diminuir a transferência de umidade entre o alimento e o meio externo, ou entre dois componentes de

um alimento heterogêneo (MALI *et al.*, 2004). Com base nesse fator é importante o conhecimento dos valores de permeabilidade do vapor de água.

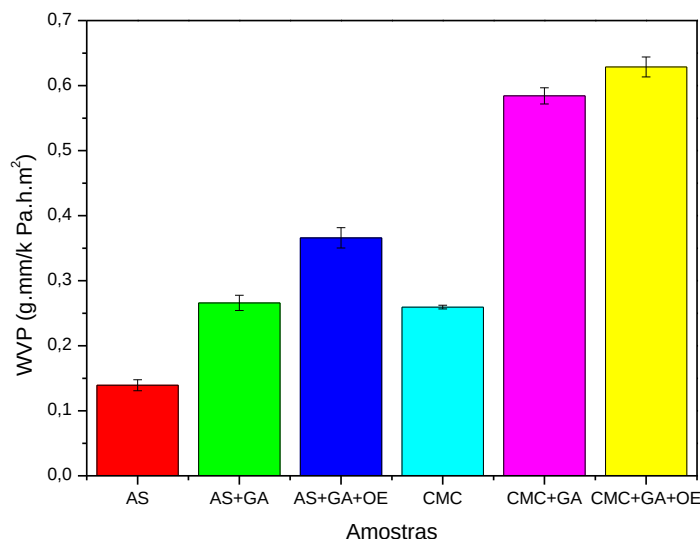
A espessura média dos filmes foi utilizada para os cálculos de WVP. Os resultados obtidos da permeabilidade ao vapor de água para os filmes são apresentados na Tabela 5 e Figura 23 com a finalidade de realizar análise da incorporação do OE e a Tabela 6 e Figura 24 está disposta para compararmos o resultados entre os polímeros AS e CMC.

Tabela 5 - Valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Tipos de filmes	WVP (g-mm/kPa-h-m²)
AS	0,139 ± 0,009
AS+GA	0,266 ± 0,012
AS+GA+OE	0,366 ± 0,016
CMC	0,259 ± 0,002
CMC+GA	0,584 ± 0,013
CMC+GA+OE	0,629 ± 0,015

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23-Valores de WVP para cada tipo de filme com comparativo por incorporação de OE e GA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como mostrado na Tabela 5 e Figura 23, ocorreu um aumento significativo no valor de WVP para os filmes de AS incorporado com emulsão de OE de erva doce em

relação aos filmes controle de AS, 0,227 g-mm/kPa-h-m², representando um aumento de 163% na permeabilidade ao vapor de água, ou seja, o vapor passa mais facilmente pela barreira (filmes).

O mesmo aconteceu para os filmes de CMC incorporado com emulsão de OE de erva doce em relação aos filmes de controle de CMC, 0,370 g-mm/kPa-h-m², representando um aumento de 142% na permeabilidade ao vapor de água.

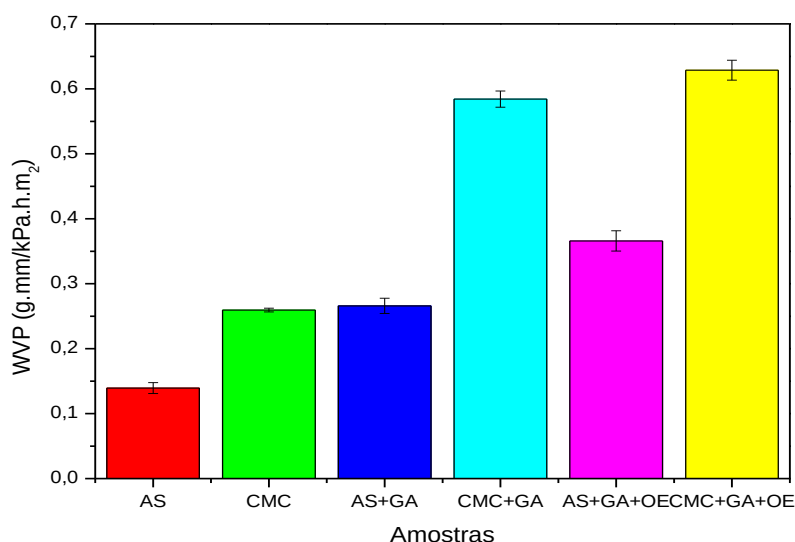
É possível concluir com os resultados, que o aumento no valor do WVP ao incorporar GA ao filme controle indica que não formou uma boa integração entre os polissacarídeos. Sendo os filmes de polissacarídeos puro tanto AS quanto CMC mais eficientes como barreira ao vapor de água quando comparados aos filmes incorporados polissacarídeo (GA) e OE pois, quando menor o valor de WVP mais eficiente o filme é como barreira ao vapor de água. Além disso, a tendência com a incorporação de OE em matrizes poliméricas é a diminuição da permeabilidade ao vapor de água (SAHRAEE *et al.* 2017).

Tabela 6 - Valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Tipos de filmes	WVP (g mm/kPa h m²)
AS	0,139 ± 0,009
CMC	0,259 ± 0,002
AS+GA	0,266 ± 0,012
CMC+GA	0,584 ± 0,013
AS+GA+OE	0,366 ± 0,016
CMC+GA+OE	0,629 ± 0,015

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24- Valores de WVP para cada tipo de filme com comparativo por filmes de polissacarídeos diferentes (AS e CMC).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando comparado os filmes de AS e CMC, Tabela 6 e Figura 24, os filmes de CMC+GA+OE apresenta maior valor de WVP com 58% maior que os filmes de AS+GA+OE.

Os filmes de AS apresentarem menor valor de VWP comparados aos filmes de CMC, 0,120 g-mm/kPa-h-m², representando 53% de diferença na permeabilidade ao vapor de água, ou seja, o filme de AS é mais eficiente como barreira ao vapor de água em 53% do que o CMC.

O valor de WVP é dependente das características microestruturais do filme, relacionando a formação de uma superfície heterogênea e aumento da porosidade quando o óleo essencial foi adicionado na matriz de polissacarídeo (ATARÉS *et al.*, 2010).

Alguns fatores influenciam a permeabilidade dos filmes, como a concentração dos plastificantes, sua morfologia, característica das moléculas permeantes, além das interações entre as cadeias poliméricas. Outro fator que deve ser levado em consideração é a espessura dos filmes, devido a mudanças estruturais causadas pelo intumescimento do

filme, que afeta a estrutura interna, podendo influenciar a permeação (HORN, 2012). Neste caso, a emulsão de OE com GA pode estar agindo como um plastificante através da interação com os domínios hidrofóbicos do AS e CMC, afastando e dificultando as interações entre cadeias, o que aumenta o volume do sistema, favorecendo a mobilidade das cadeias da matriz e a passagem de moléculas de vapor de água.

Segundo Gontard e Guilbert (1996), filmes com satisfatórias propriedades de barreira à umidade são requeridos para um grande número de aplicações por evitar o ganho ou perda de umidade, ou seja, embalagens com boa barreira de vapor de água para produtos sensíveis a umidade permite que a qualidade intrínseca seja mantida por mais tempo. Sendo assim, os filmes de AS podemos considerá-los mais satisfatórios para aplicação do que o de CMC quando avaliado WVP.

A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial, características microbiológicas, físico-químicas e organolépticas bem como da estabilidade de estocagem (GONTARD e GUILBERT, 1996; GONTARD *et al.*, 1994). O seu conhecimento é imprescindível para eventuais aplicações dos filmes em embalagens, porém não é uma propriedade restritiva.

5.5 PROPRIEDADE MECÂNICA

As propriedades mecânicas de tração são uteis para a identificação e caracterização de filmes, pois expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento quando submetidos à tração.

A tensão máxima de ruptura (TM), é a tensão de tração máxima que o filme pode suportar, e a elongação na ruptura (E), representa a variação máxima de uma amostra antes da fatura, são parâmetros utilizados para associar certas propriedades mecânicas às estruturas químicas dos materiais (OTONI *et al.*, 2014).

As propriedades mecânicas podem ser afetadas por diversos fatores, como as condições de secagem e as interações entre os componentes, principalmente as últimas e parâmetros utilizados para associar certas propriedades mecânicas às estruturas químicas dos materiais (OTONI *et al.*, 2014).

Através dos ensaios mecânicos foi possível obter os valores referentes à tensão máxima na ruptura (σ) e o percentual máximo de elongação na ruptura filmes. Na Tabela 7

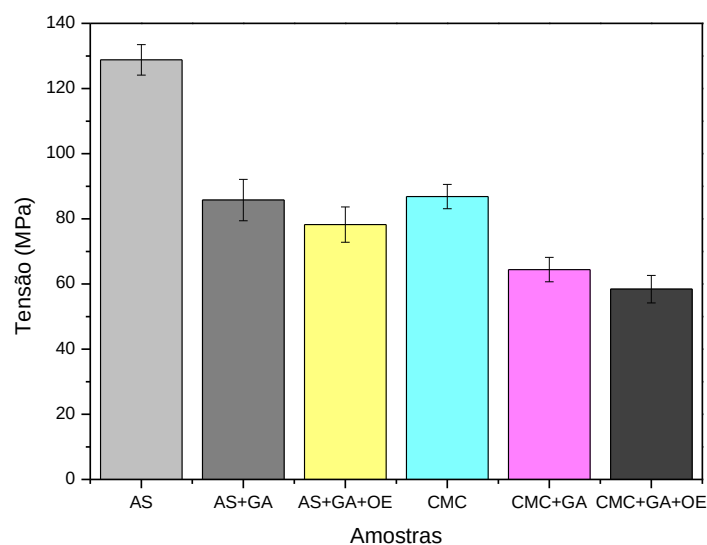
e Figura 25 observa-se a variação nos valores de tensão em função da composição dos filmes.

Tabela 7 - Valores de tensão máxima na ruptura (σ) dos filmes.

Tipos de filmes	Tensão (MPa)
AS	128,81 $\pm$ 4,68
AS+GA	85,76 $\pm$ 6,36
AS+GA+OE	78,22 $\pm$ 5,42
CMC	86,84 $\pm$ 3,72
CMC+GA	64,41 $\pm$ 3,75
CMC+GA+OE	58,41 $\pm$ 4,22

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25- Valores de tensão máxima na ruptura para cada tipo de filme com comparativo por incorporação de OE e GA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando os filmes são submetidos à um estresse mecânico, as cadeias absorvem a energia de diferentes formas. Parte da energia é absorvida pelo alongamento das ligações, permitindo assim um alinhamento das cadeias do polissacarídeo sem que ocorra a ruptura.

Dos resultados obtidos de tensão máxima na ruptura, ao comparar as matrizes com os filmes incorporados com goma arábica e óleo essencial, observa-se uma considerada

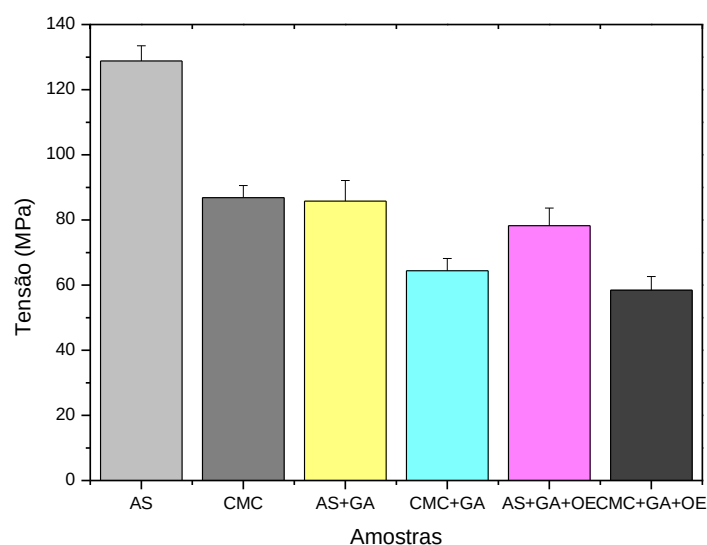
redução na resistência às forças de tensão, sendo 39% do filme de Alginato de sódio e 33% de Carboximetilcelulose.

O valor da tensão diminuiu significativamente quando incorporado GA na matriz polimérica, os resultados indicam que as atrações eletrostáticas inadequadas e, assim, reduziu a resistência mecânica dos filmes (XU *et al.*, 2019).

Esse resultado pode estar associado com a presença da goma arábica, que tem um comportamento de uma estrutura altamente ramificada que pode dificultar interações entre as matrizes que podem contribuir para reduzir a resistência. Segundo estudos realizados por Lucas *et al.* (2001), baixa propriedades mecânicas e térmicas são ocasionadas por interações intermoleculares fracas (ligações de hidrogênio e interações de *Van der Waals*) entre as cadeias do biopolímero.

As moléculas de AS e CMC podem ser conectadas a moléculas de GA com interações eletrostáticas e tendem a formar uma estrutura globular. Tal estrutura resultou na diminuição da resistência à tração dos filmes compostos (XU *et al.*, 2019).

Figura 26- Valores de deformação máxima na ruptura para cada tipo de filme com comparativo por filmes de polissacarídeos diferentes (AS e CMC).



Fonte: Elaborado pelo autor.

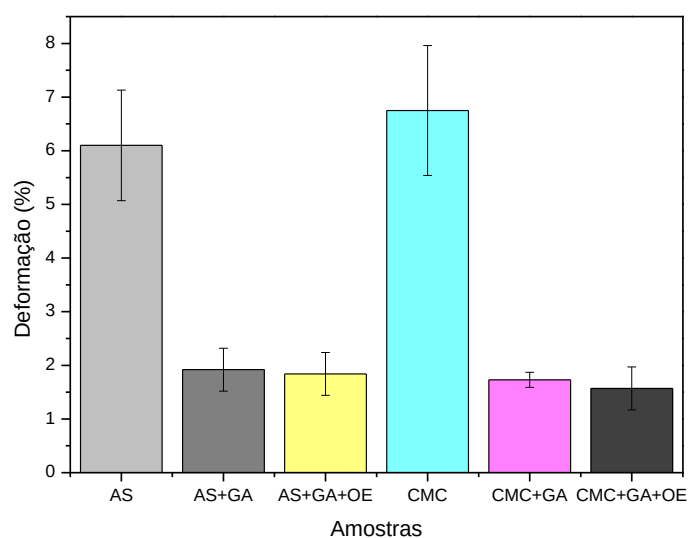
Comparando os resultados obtido entre os polissacarídeos base, os filmes de AS apresentam melhor resistência à força de tensão do que os filmes de CMC.

Tabela 8 – Valores de deformação máxima (ϵ) até a ruptura dos filmes.

Tipos de filmes	Deformação (%)
AS	$6,10 \pm 1,03$
AS+GA	$1,92 \pm 0,40$
AS+GA+OE	$1,84 \pm 0,40$
CMC	$6,75 \pm 1,21$
CMC+GA	$1,73 \pm 0,14$
CMC+GA+OE	$1,57 \pm 0,40$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27- Valores do percentual máximo de deformação até a ruptura (ϵ) com comparativo por incorporação de OE e GA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A elongação está relacionada a capacidade de deformação do filme até a sua ruptura. Com a adição de GA nos filmes de AS e CMC, diminuiu a tensão máxima de ruptura e a elongação, uma quantidade menor de energia foi requerida para a ruptura do filme quando este sofreu um estresse mecânico, devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio (XU *et al.*, 2019).

Outra razão pode ser a diminuição dos efeitos de plastificação, devido à diminuição do teor de umidade do filme. Esses resultados foram semelhantes aos relatados por (XU *et al.*, 2019; SAKLOETSAKUN *et al.*, 2016; TSAI *et al.*, 2014), cujos filmes compostos tendiam a ser frágeis com o aumento do GA, e os autores sugeriram que as microestruturas tipo globo podem ser a razão para a capacidade de extensão reduzida dos filmes.

Ou seja, a interação entre o AS e GA e entre CMC e GA apresentou efeito negativo, ou seja, o módulo diminuiu, e isso pode ser traduzido em filmes menos flexíveis.

Pode ter ocorrido a aglomeração de partes do material AS ou CMC em algumas regiões e aglomeração de AG em outras partes, nos diferentes filmes, o que poderia causar pontos de rigidez e quebra no material. Essa aglomeração pode aparecer por compatibilidade química das estruturas.

As propriedades mecânicas dos filmes dependem das interações entre os componentes, ou seja, da formação de ligações moleculares fortes ou numerosas entre as cadeias (HENRIQUE, 2002).

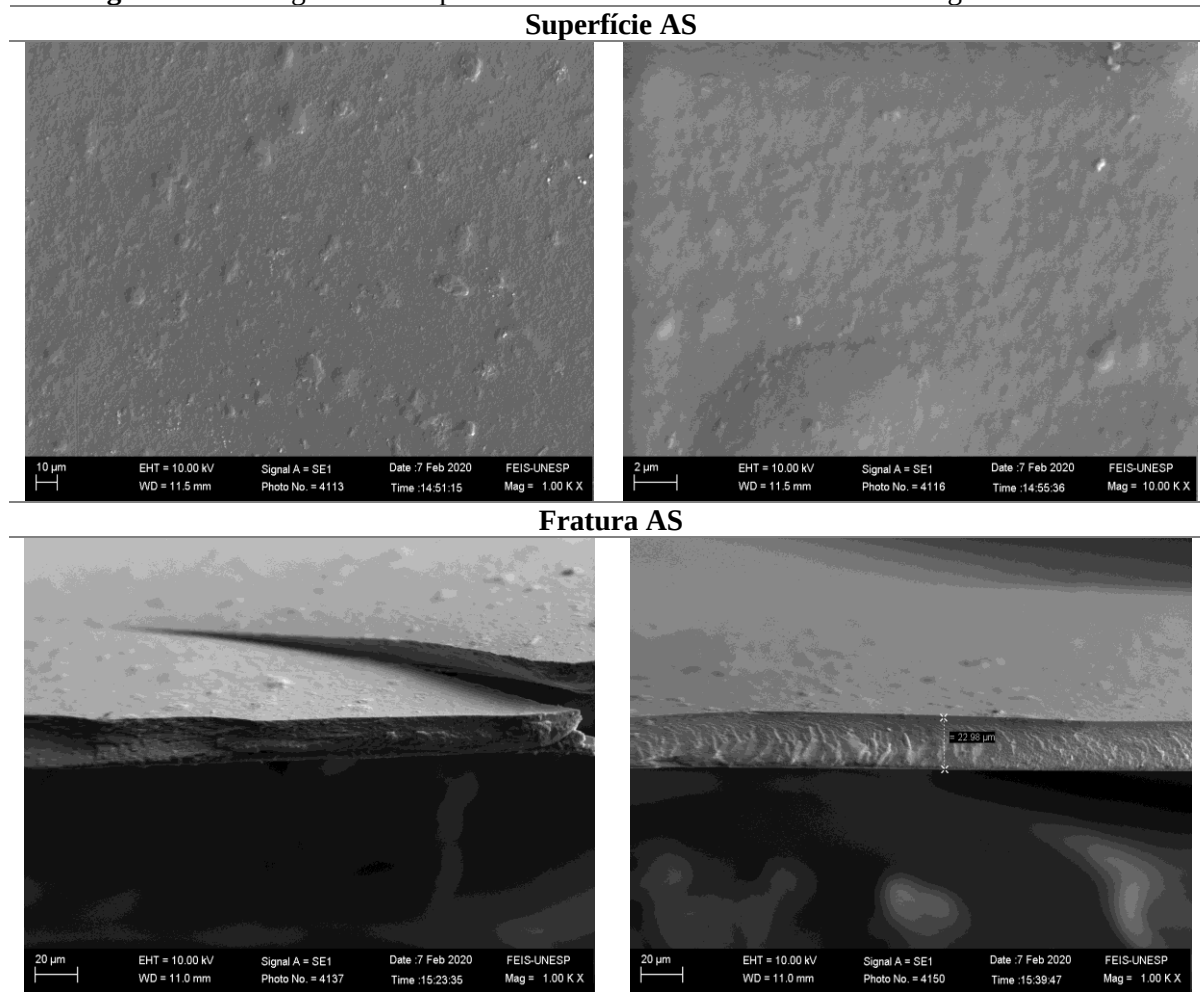
Para manter a integridade e a propriedade de barreira, os filmes devem ser hábeis em resistir ao estresse normal encontrado durante sua aplicação subsequente. Normalmente, uma alta resistência é requerida, mas os valores de deformação devem ser ajustados de acordo com a aplicação (HENRIQUE, 2002).

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Várias pesquisas envolvendo a avaliação de filmes comestíveis têm utilizado a microscopia eletrônica de varredura como caracterização, buscando correlacionar as propriedades mecânicas e de barreira dos mesmos com a estrutura morfológica (SOUZA, 2001). Em função da grande profundidade de foco e da alta resolução, as visualizações da estrutura da superfície dos filmes e de fratura permitir avaliar os efeitos dos componentes dos filmes (CARVALHO, 2002).

Na Figura 28, tem-se a micrografia do filme controle de AS, que apresenta uma superfície lisa e homogênea, diferenciando-se das micrografias dos filmes com as emulsões.

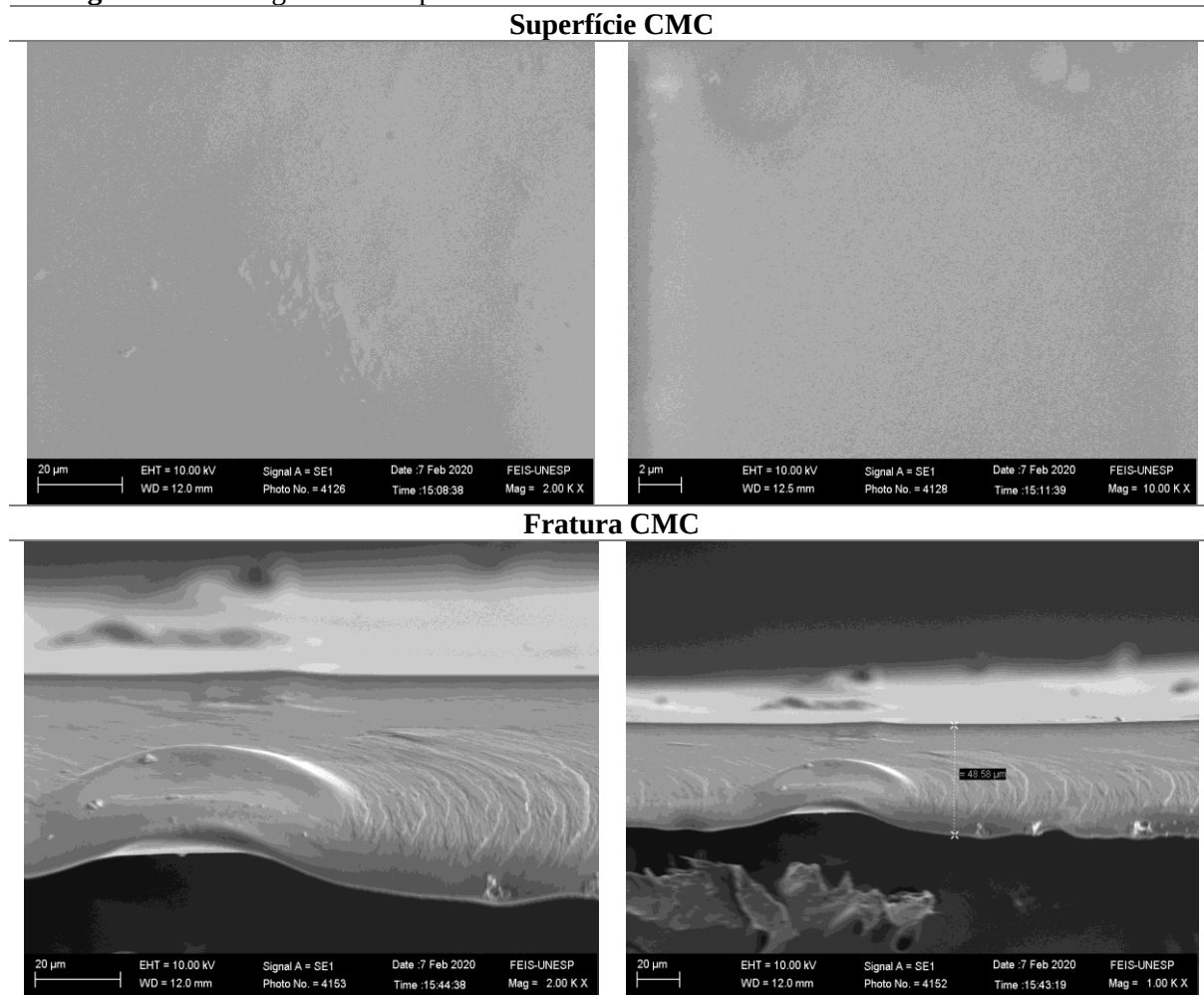
Figura 28- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Alginato de Sódio.



Pode-se observar que a superfície dos filmes apresentaram estrutura firme, densa e coesa, porém com algumas rugosidades. Na imagem de fratura podemos observar uma homogeneidade no interior da amostra, o que favorece a incorporação de outros materiais nessa matriz.

A Figura 29 apresenta tanto a morfologia superficial quanto as de fraturas criogênicas do filme de CMC.

Figura 29- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Carboximetilcelulose.

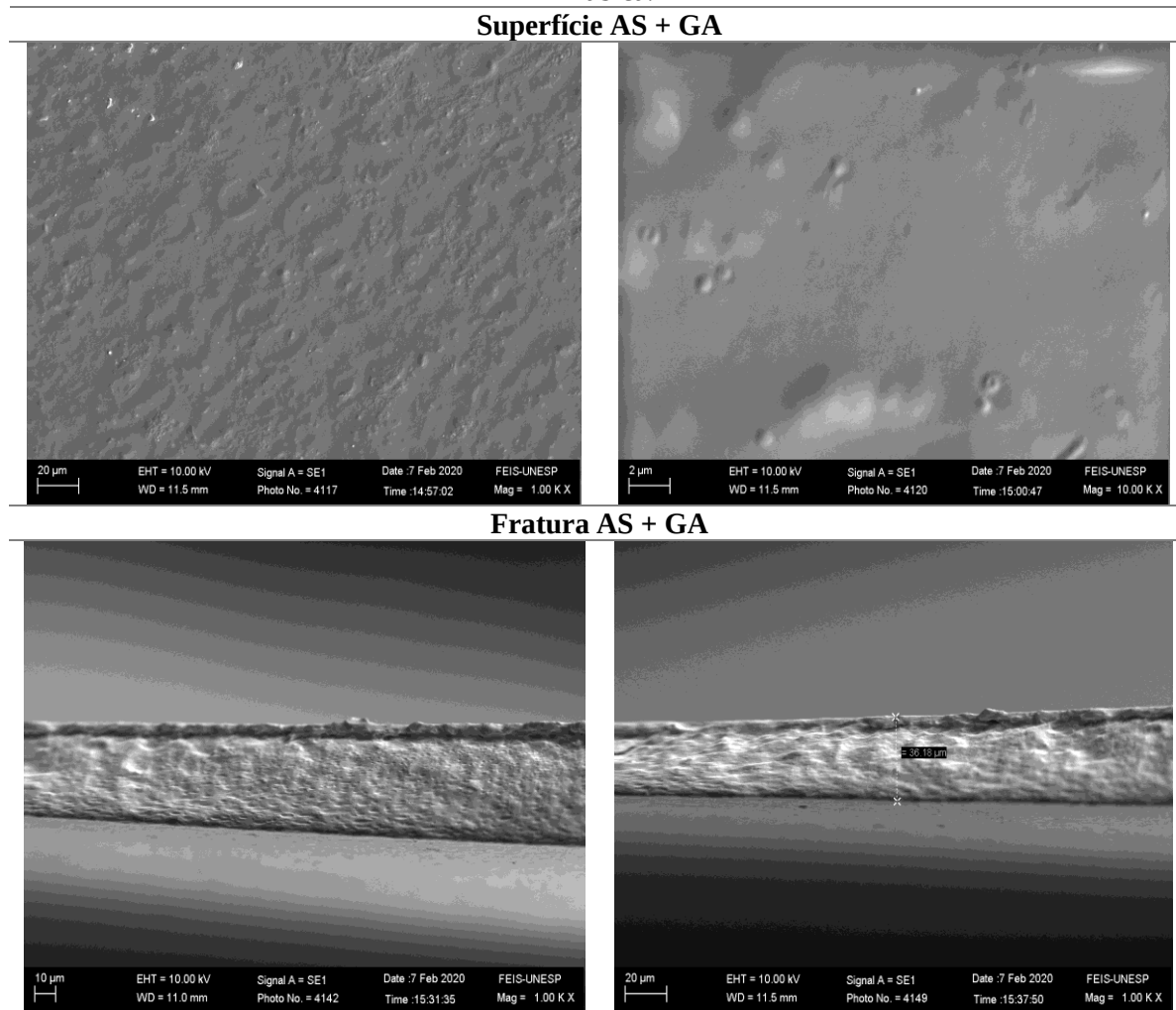


Fonte: Elaborado pelo autor.

No filme de CMC (Figura 29), pode-se observar que estes apresentaram uma superfície mais lisa e homogênea, sem separação de fases ou formação de aglomerados. Na imagem de fratura a homogeneidade também pode ser vista.

A morfologia superficial dos filmes, bem como as fraturas criogênicas da secção transversal dos filmes AS+GA estão apresentadas na Figura 30.

Figura 30- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Alginato de Sódio e Goma Arábica.

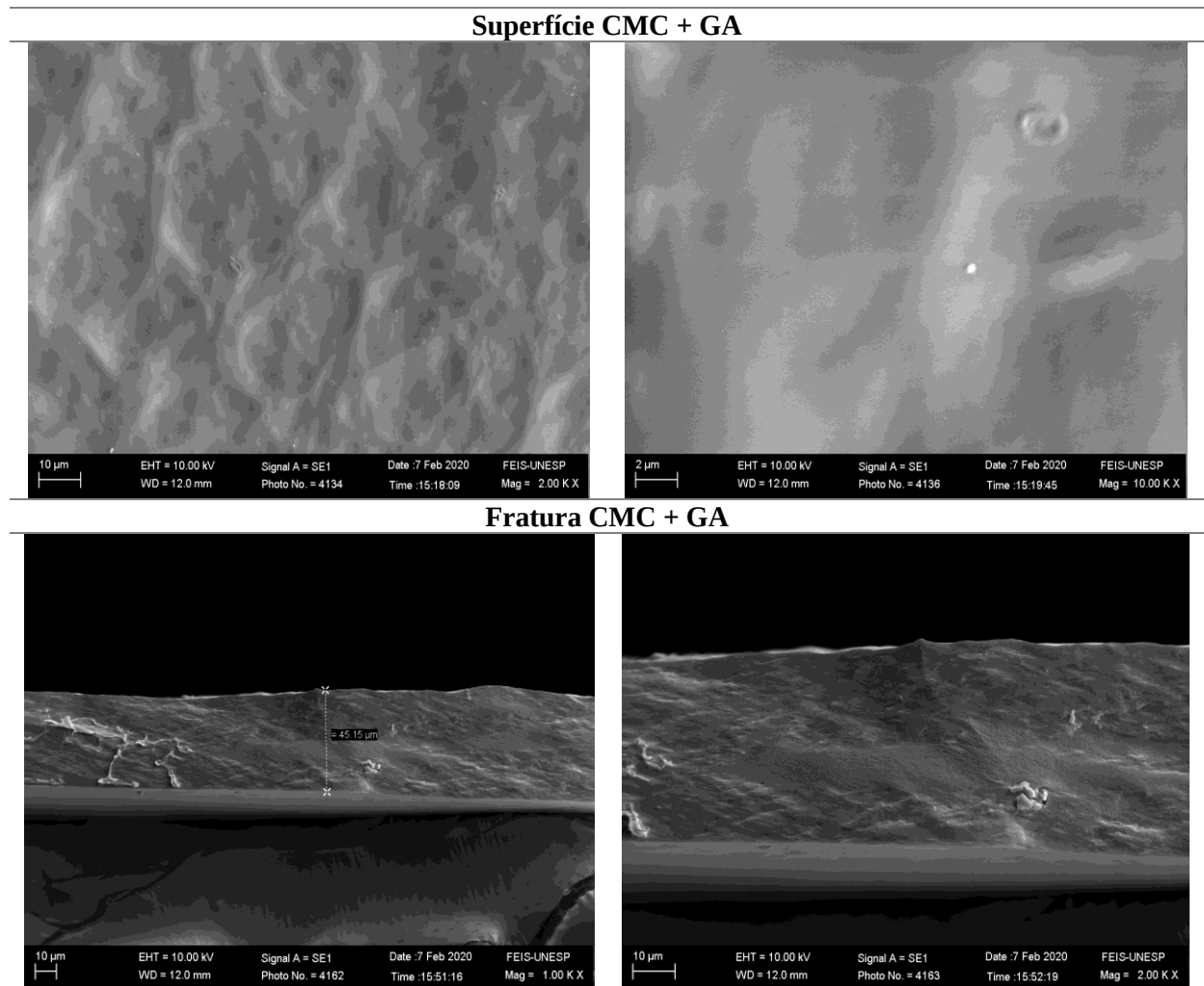


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 30, as micrografias apresentam uma morfologia levemente mais rugosa e granulada com irregularidades na superfície, essa mudança na textura da superfície do filme quando adicionada a GA está relacionada possivelmente à formação de aglomerados causados pela difícil interação entre os componentes dos filmes devido a ramificação das cadeias poliméricas da GA.

Com a micrografia de superfície do filme de AS (Figura 28) e a micrografia de superfície do filme de AS+GA (Figura 30), pode-se observar que a presença da GA contribui para um aumento na irregularidade da superfície do material. O filme AS+GA apresenta uma irregularidade discretamente maior que o filme AS pela incorporação da goma arábica. Na micrografia de fratura percebemos um material menos compacto com alguns aglomerados na estrutura.

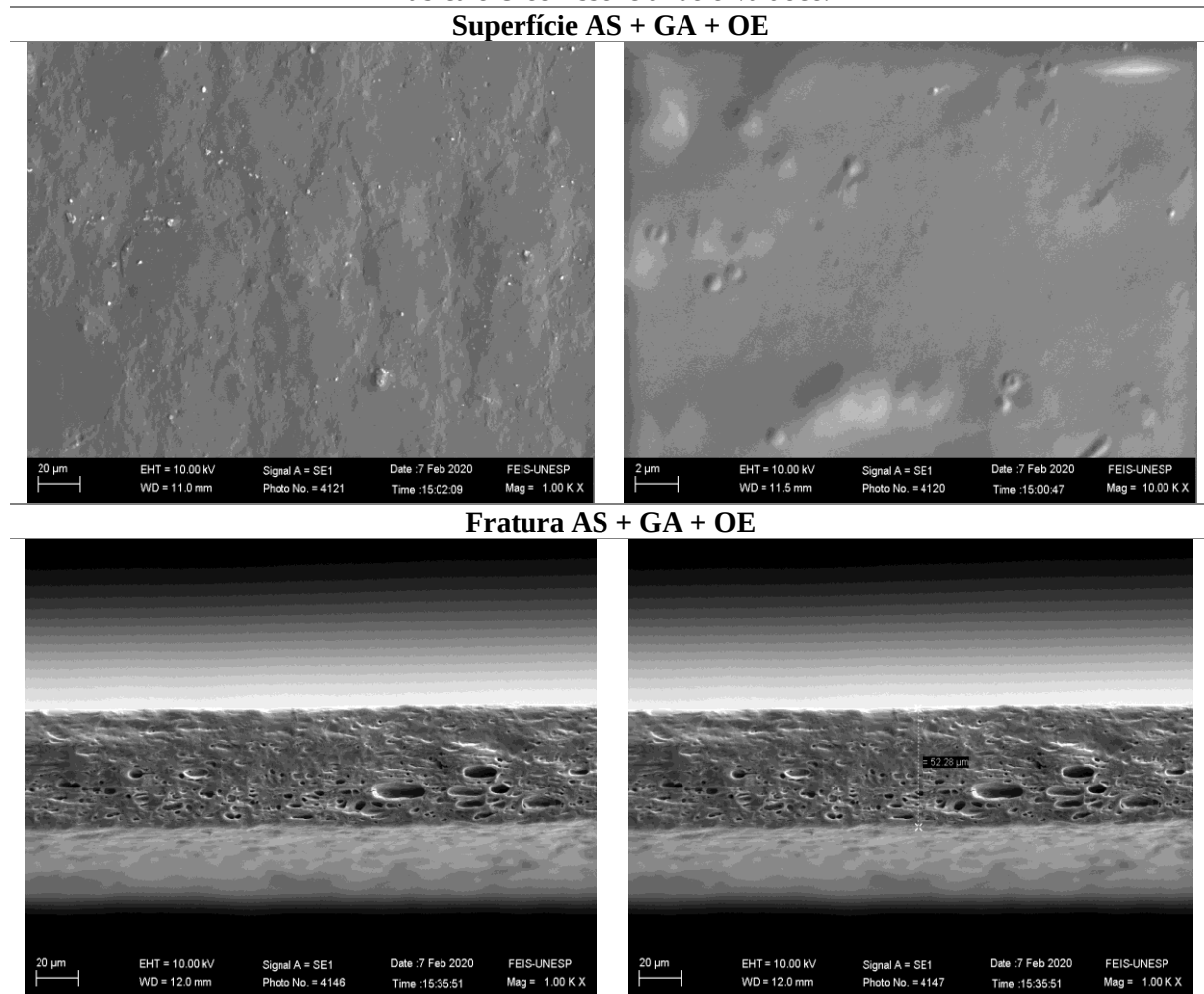
Figura 31- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Carboximetilcelulose e Goma Arábica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A superfície do filme CMC+GA (Figura 31) é mais coesa e compacta ao ser comparada a superfície do filme AS+GA (Figura 30), indicando melhor compatibilidade entre os polissacarídeos CMC e GA. Em relação a imagem do filme de CMC pura percebemos que esse material de CMC+GA se apresenta mais irregular na imagem superficial e também na imagem de fratura.

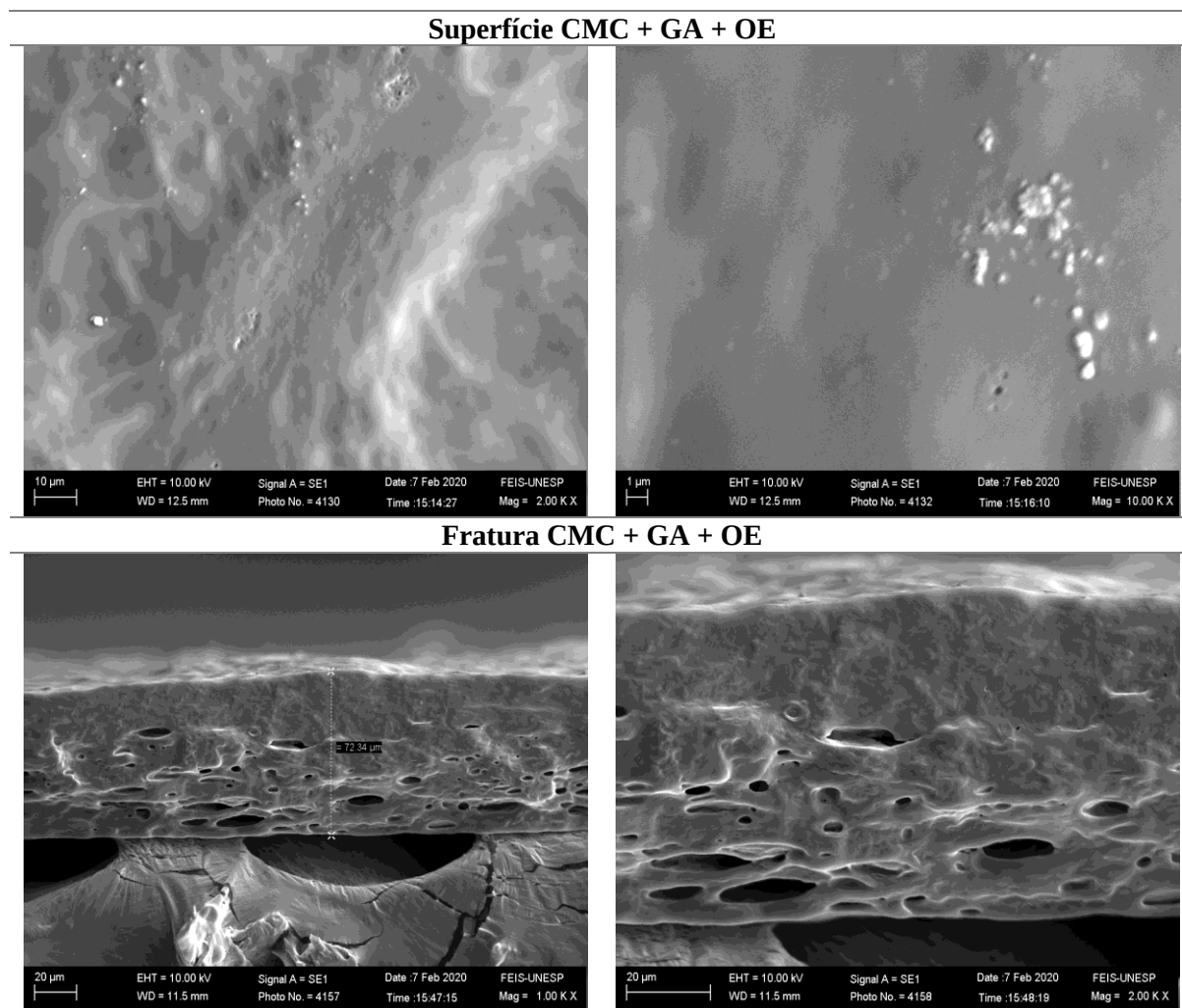
Figura 32- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Alginato de Sódio, Goma Arábica e Óleo Essencial de erva doce.



É possível identificar que houve alteração quanto à rugosidade superficial comparando as imagens da Figura 30 e Figura 32, percebe-se uma segregação de fases em alguns pontos.

Na fratura é possível verificar a presença de poros nos filmes, indicando, de acordo com Atarés (2010), a separação das gotas de óleo da fase aquosa. Isso ocorre devido à incorporação de um componente de natureza hidrofóbica, como no caso do óleo, em uma fase hidrofílica. Essa característica pode estar influenciando as propriedades mecânicas já analisados em item anterior. Sabe-se que irregularidade da matriz e presença de espaços vazio (poros) favorecem uma diminuição da resistência do material.

Figura 33- Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Carboximetilcelulose, Goma Arábica e Óleo Essencial de erva doce.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na micrografia de superfície do filme de CMC+GA (Figura 31) é possível observar uma superfície lisa, homogênea e sem rugosidade quando comparada com a imagem de superfície do filme de CMC+GA+OE (Figura 33). A adição de óleo essencial de erva doce provocou mudanças na microestrutura dos filmes.

Os filmes de CMC+GA+OE e AS+GA+ OE apresentaram algumas fraturas na superfície e que podem ser provenientes do enrugamento da superfície durante o processo de secagem “*casting*” pela adição do OE, refletindo que o OE levou a separação de fases e diminuição da miscibilidade do sistema de fase, que pode ocorrer pela presença de uma fase mais hidrofóbica e outra mais hidrofílica (CHARLES *et al.*, 2005).

Nas micrografias das amostras de filme contendo óleo essencial de erva doce percebemos estruturas parecidas com cristais sobre a matriz polimérica de CMC e AS.

Essas estruturas que se assemelham a cristais visualmente são formadas pelo óleo essencial. Pode-se justificar pela estrutura molecular do óleo essencial que tem fenol. Fenóis são caracterizados por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático, normalmente são sólidos, cristalinos e pouco solúveis em água, características que embasam os resultados obtidos nas análises de WVP.

As micrografias da fratura possibilitam identificar possíveis alterações microestruturais nos filmes que podem não ter sido identificadas nas análises de superfície.

Foi possível concluir que as matrizes dos filmes obtidos são densas e coesas e esse caráter compacto é responsável pelos baixos valores de permeabilidade ao vapor de água. Também pode-se associar os resultados obtidos com as micrografias de MEV mais densas e compactas apresentam menores valores de WVP e maior força a ruptura.

5.7 UMIDADE DOS FILMES

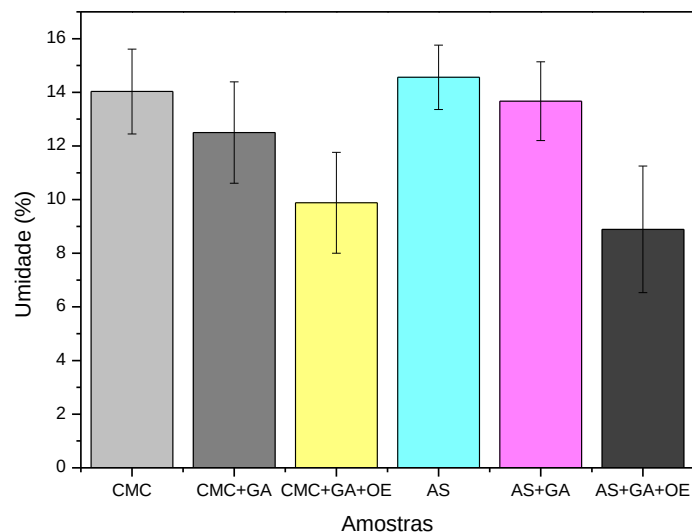
A umidade da embalagem é considerada como fator importante na conservação de alimentos, principalmente naqueles em que a deterioração ocorre por perda ou ganho de água. Os resultados obtidos da umidade dos filmes são apresentados na Tabela 9 e Figura 34.

Tabela 9 - Valores de Umidade dos filmes.

Tipos de filmes	Umidade (%)
AS	14,56 ± 1,20
AS+GA	13,67 ± 1,47
AS+GA+OE	8,89 ± 2,36
CMC	14,03 ± 1,58
CMC+GA	12,50 ± 1,89
CMC+GA+OE	9,88 ± 1,88

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34: Valores de Umidade dos filmes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A umidade dos filmes sem adição de emulsão de óleo essencial apresentou valores de 14,56% (AS) e 14,03% (CMC). Foi verificado que com a incorporação do óleo essencial a umidade diminui em média 65% com os valores de 8,89% (AS+GA+OE e 9,88% (CMC+GA+OE). Essa diminuição pode estar relacionada a maior hidrofobicidade do óleo em relação aos polissacarídeos. Resultados similares já foram observados por outros autores e mostram esse aumento da resistência em molhar que os filmes apresentam com a adição de componentes oleosos. Esses dados estão em concordância com os resultados de ângulo de contato, que também mostraram diminuição da hidrofobicidade com adição da emulsão.

5.8 SOLUBILIDADE DOS FILMES EM ÁGUA

A solubilidade em água de filmes comestíveis é uma caracterização importante, uma vez que algumas aplicações necessitam que os filmes sejam insolúveis e resistentes na presença de água, enquanto para outras é melhor uma maior porcentagem de solubilidade (GONTARD *et al.*, 1994).

A solubilidade em filmes comestíveis indica a sua integridade num ambiente aquoso, sendo que uma alta solubilidade pode indicar que os filmes apresentam baixa resistência à água. Além disso, a solubilidade dos filmes é um fator importante que

determina a biodegradabilidade quando usados como embalagem (MAIZURA *et al.*, 2007).

A solubilidade foi calculada como a relação entre a matéria seca final e a matéria seca inicial, apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de Solubilidade.

Tipos de filmes	Solubilidade (%)
CMC+GA	63,67 ± 3,40
CMC+GA+OE	73,99 ± 4,80

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os filmes AS, AS+GA, AS+GA+OE e CMC foram 100% solubilizados. Embora uma menor solubilidade dos filmes comestíveis seja necessária considerando o destino para embalagem, a alta solubilidade dos filmes comestíveis é vantajosa quando se deseja cozinhar um alimento e o mesmo se encontra revestido com filmes comestíveis (MAIZURA *et al.*, 2007).

Os filmes de CMC+GA apresentaram menor porcentagem de solubilidade (63,67%), porém com a incorporação do óleo essencial ocorreu um aumento de 10% na solubilidade dos filmes (73,99%). Esse resultado corrobora com o que foi observado no teste de permeabilidade ao vapor de água, em que a adição desses componentes aumentou a passagem do vapor de água.

Os filmes de CMC+GA+OE, apresentaram alto valores permeáveis a água e de solubilidade. Isso acontece pelo fato de que a solubilização do vapor na superfície do filme, depende da afinidade química da água pela matriz do filme. Matrizes com mais grupos hidrofílicos apresentam maior afinidade pelos vapores de água o que facilidade a permeação e também matrizes com caminhos permeantes no interior. Esses caminhos podem ser formados pela formação de poros, ou por ilhas de grupos hidrofílicos que se formam naturalmente na matriz, entre outras maneiras.

5.9 SOLUBILIZAÇÃO DOS FILME EM ÁGUA E LEITE

Todos os filmes foram solubilizados em menos de 1 minuto em temperatura ambiente, tanto em água destilada quanto em leite, de acordo com as metodologias empregadas.

Tais resultados são consonantes com os valores de solubilidade e permeabilidade ao vapor de água obtidos anteriormente. A partir dessas considerações, a solubilização dos filmes, em condições próximas ao preparo de um bolo na batedeira, mostrou-se eficiente, pois o tempo requerido foi em torno de um minuto, além disso a solução obtida foi homogênea, não houve separação de fases e sedimentação de partículas no recipiente.

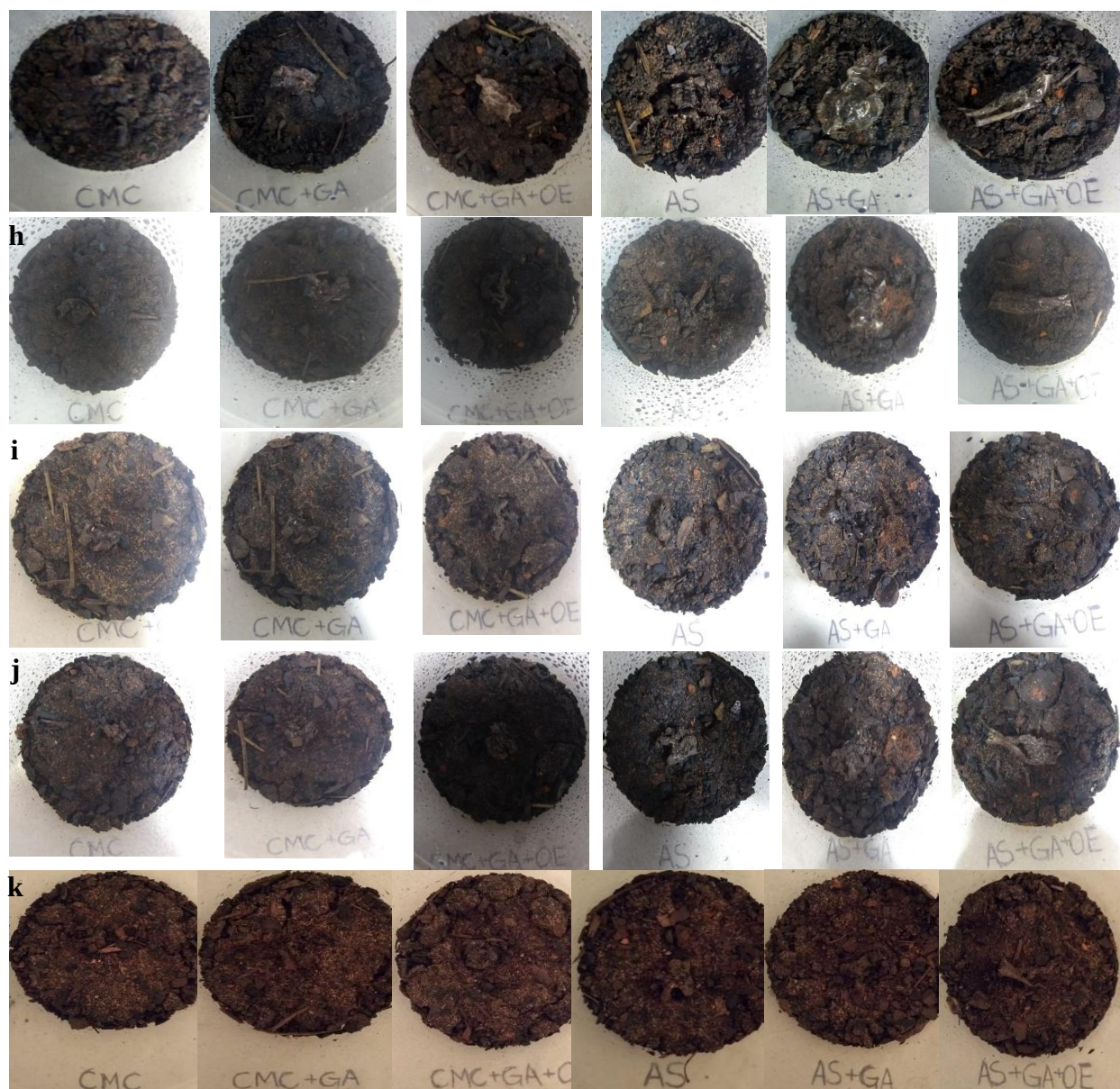
5.10 TESTE DE BIODEGRADABILIDADE

Do primeiro sistema para realizar o teste de biodegradabilidade (Figura 19) onde os filmes foram enterrados, com o intuito de avaliar a perda de massa dos filmes ao longo dos dias. Com 3 dias da montagem do teste, não foram encontradas nenhuma das amostras dos filmes submetidas a este teste. Esse resultado demonstrou que os filmes produzidos apresentaram alta biodegradabilidade.

As Figuras a seguir demonstram o segundo sistema com as amostras sobre o solo (Figura 20). Esse teste foi acompanhado para avaliar o processo de degradação dos filmes nos últimos meses. O teste foi iniciado no dia 04 de março de 2020 sendo definido como d:0 dias, conforme Figura 35.

Figura 35 – Teste de biodegradabilidade com as amostras expostas sobre o solo. **a)** 0 dia; **b)** 1 dia; **c)** 2 dias; **d)** 3 dias; **e)** 5 dias; **f)** 16 dias; **g)** 23 dias; **h)** 35 dias; **i)** 42 dias; **j)** 51 dias; **k)** 67 dias.

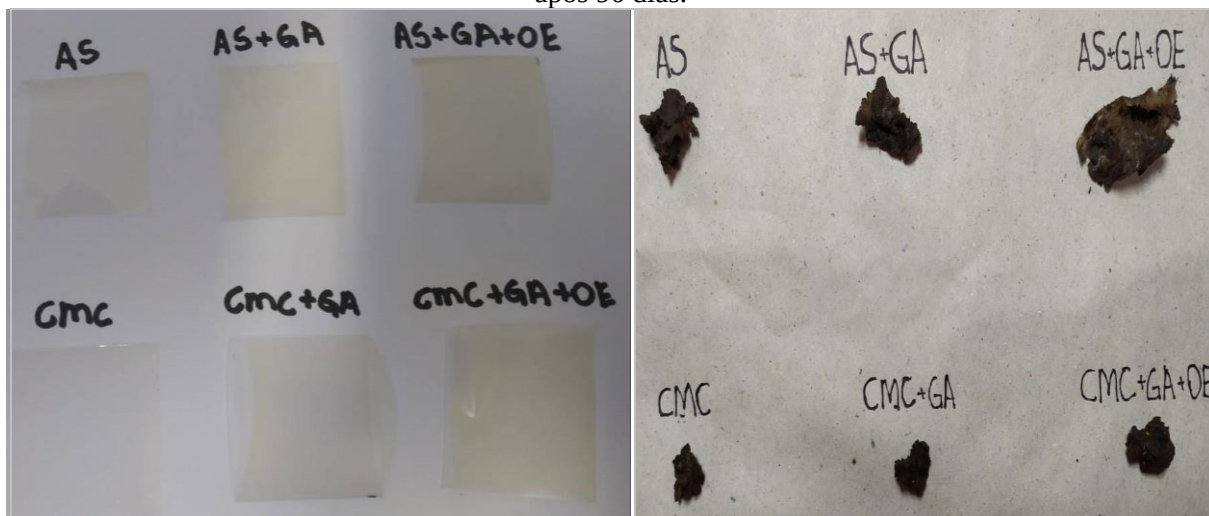




Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 36 é possível visualizar o comparativo dos filmes antes de iniciar o teste de biodegradabilidade e após 90 dias.

Figura 36 - Comparativo dos filmes antes de ser submetido ao teste de biodegradabilidade e filmes após 90 dias.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Avaliando por aspecto visual da degradação dos filmes, nos primeiros dias observou-se mudança na aparência dos filmes que se apresentaram mais enrugados e frágeis.

Observa-se que ocorreu uma grande deterioração macroscópica devido a adição periódica de água, que provavelmente tenha auxiliado para a perda de compostos solúveis, fazendo com que os filmes perdessem seu aspecto inicial e integridade estrutural, demonstrando claramente a sua degradabilidade.

Também foi verificado que os filmes elaborados com CMC começaram a se deteriorar mais rapidamente quando comparado com os filmes elaborados com AS, entretanto os filmes contendo OE na sua composição degradaram-se menos ao se comparar com os filmes sem OE.

De acordo com os resultados mostrados nas figuras, os filmes demonstram ser biodegradáveis, esse processo ocorre, pois, as macromoléculas naturais, como proteínas, polissacarídeos, celulose e goma geralmente são degradáveis em sistemas biológicos pela hidrólise seguida de oxidação (CAMPOS *et al.*, 2011).

A degradação no caso de um polímero natural é um processo irreversível que altera a estrutura do material e é causada por fatores abióticos como calor, umidade, água, luz, estresse mecânico e oxigênio (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005). Uma vez que os microrganismos usam os componentes poliméricos de superfície e os produtos do próprio metabolismo, eles liberam ácidos orgânicos como metabólitos agressivos sobre a

superfície do material, danificando a área e, assim, acentuando a degradação (CAMPOS *et al.*, 2011).

Ensaio realizado sobre biodegradação de resíduos orgânicos no solo, é um processo complexo, que envolve grande número e variedade de microrganismos que atuam no processo de decomposição de polímeros, que são caracterizados essencialmente por bactérias e fungos entre outros microrganismos (TAUK, 1990 *apud*. GHIZELINI 2005). Os micro-organismos que atuam no processo de biodegradação de polímeros e as diferentes normas para biodegradabilidade de plásticos que existem (ASTM e ISO) apresentam condições de compostagem diferentes, o que impede a comparação dos resultados (VILPOUX e AVEROUS, 2003).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o desenvolvimento dessa pesquisa, foi possível atingir o objetivo inicial de obter uma solução filmogênica satisfatória e a formação de uma embalagem comestível contendo polissacarídeos e emulsão de óleo essencial de erva-doce.

Com as medidas do ângulo de contato identificou-se a natureza hidrofílica/hidrofóbica dos filmes. Com aumento da hidrofobicidade em filmes contendo emulsão de óleo essencial e goma arábica.

O teste de permeabilidade ao vapor de água permitiu identificar que os filmes apresentam propriedades de barreira compatíveis com materiais aplicados em embalagem.

Os testes mecânicos mostraram que os materiais apresentaram resistência mecânica de tração semelhante as obtidas em embalagens tradicionais. Apesar da percepção de um decréscimo na resistência e alongação dos filmes contendo os componentes na totalidade.

Com a microscopia eletrônica de varredura dos filmes foi visualizado as morfologias uniformes da superfície e com as imagens da fratura foi verificado que não teve alterações no interior do material em relação a estrutura.

Os valores de umidade dos filmes encontrados garantem a conservação do alimento, sendo assim com a incorporação da emulsão houve a diminuição da umidade o que aumenta a resistência em molhar os filmes.

Os filmes apresentaram elevados valores de solubilidade e solubilização em água e leite, característica de suma importância para a aplicação desejada.

Até o momento, devido a pandemia atual, é difícil atestarmos qual dos materiais preparados está sendo mais eficaz, testes adicionais serão realizados em trabalhos futuros para que consigamos atingir o objetivo e simular uma possível aplicação.

7 IMPACTO/RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

A embalagem plástica convencional leva cerca de um século para se degradar no ambiente, sendo responsável por grande parte de resíduos que se acumulam na natureza com consequência direta na poluição ambiental, gerando impacto sustentável negativo, que abrange em dimensões econômica, social e ambiental. Assim, com aumento da consciência ambiental aliado à escassez de petróleo e à tendência mundial de redução das emissões de gás carbônico na atmosfera fez com que aumentasse a necessidade de produzir embalagens biodegradáveis e comestível a finalidade é de substituir as embalagens plásticas primárias convencionais contidas em alimentos

A proposta aqui apresentada se enquadra na demanda de novas embalagens para alimentos, pois estimula os centros de pesquisas a desenvolverem filmes comestíveis e biodegradáveis com características específicas e funcionais. Além da capacidade de adaptação como resposta às necessidades e exigências dos mercados, impulsionando, assim, o desenvolvimento de uma tecnologia de ponta e de interesse mundial.

Portanto, este projeto proporciona uma qualificação e oportunidade de melhoria da formação acadêmica do estudante, por meio do grupo de pesquisa GCNH – Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos do programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. Demonstrando assim, a importância de incentivar pesquisas desse nível e com essa preocupação, contribuindo também para a formação de novos pesquisadores.

8 REFERÊNCIAS

- AMATISTE, S.; SAGRAFOLI, D.; GIACINTI, G.; ROSA, G.; CARFORA, V.; MARRI, N.; TAMMARO, A.; BOVI, E.; ROSATI, R. Antimicrobial activity of essential oils against *Staphylococcus aureus* in fresh sheep cheese, **Ital. J. Food Saf**, v. 3, p. 148–150, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for water vapor transmission of materials. **ASTM E96-80**, Philadelphia, PA, 1980.
- ANKER, M.; STADING, M.; HERMANSSON, A. Aging of whey protein films and the effect on mechanical and barrier properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 989-995, 2001.
- ASHORI, A. Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries. Elsevier: **Bioresource Technology** 99, p. 4661–4667, 2008.
- ATARÉS, L.; DE JESÚS, C.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 99, n. 3, p. 384-391, 2010.
- AZEREDO, H. M. C.; OTONI, C. G.; ASSIS, O. B. G.; CORRÊA, D. S. ; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Nanostructured Antimicrobials in Food Packaging-Recent Advances. **Biotechnology Journal**, p. 19-68, 2019.
- BAČOVSKÁ, R.; WISIAN, N. P.; ALBERTI, M.; PRÍHODA, J.; ZÁRYBNICKÁ, L. VORÁČ, Z. Phenyl-methyl phosphazene derivatives for preparation and modification of hydrophobic properties of polymeric nonwoven textiles. **Reactive and Functional Polymers**, v. 100, p. 53-63, 2016.
- BAJPAI, V.K.; BAEK, K.H.; KANG, S.C.; Control of Salmonella in foods by using essential oils: A review, **Food Res. Int.** 45, p. 722–734, 2012.
- BALDWIN, E. A. Edible coatings and films to improve food quality. CRC Press ed. Boca Raton, FL: **Taylor & Francis Group**, v. 6, 1995.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W. Química de los alimentos. 2ªEd. **Zaragoza: Acríbia S.A.** p. 1087, 1997.
- BOBBIO, A. P.; BOBBIO, F. O. Material de Embalagem: Química de Processamento de Alimentos. 3ªEd. São Paulo: **Varela**, cap. 10, 135-142p, 2001.
- BOTRE, D. A.; SOARES, N. F. F.; EPITIA, P. J. P.; SOUSA, S.; RENHE, I. R.T. Avaliação de filme incorporado com óleo essencial de orégano para conservação de pizza pronta. **Revista Ceres**, 57 (3), p. 283-291, 2010.
- BOTRE, D. A.; SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M.; PEREIRA, R. M.; FONTES, E. A. F. Quality of minimally processed garlic (*Allium sativum*) coated with antimicrobial edible coating. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 27(1), p. 32-38, 2007.

BOURBON A. I.; PINHEIRO A. C.; CERQUEIRA M. A.; ROCHA, CRISTINA M. R.; AVIDES M. C.; QUINTAS, M. A.C. & VICENTE, A. A. Physico-chemical characterization of chitosan-based edible films incorporating bioactive compounds of different molecular weight. **J. Food Eng**, p. 106-111, 2011.

BURT, S.; Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. **International Journal of Food Microbiology**, 94, p. 223-253, 2004.

CAMPOS, A.; MARCONATO, J. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Biodegradation of blend films PVA/PVC, PVA/PCL in soil and soil with landfill leachate. **Brazilian Archives Biology and Technology**, v.54, n.2, p. 1367-1378, 2011.

CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: **Artliber Editora**, 2002.

CAO, G., WANG, Y. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. C.9 - Nanostructures and nanomaterials. pp. 509–559. **World Scientific**, v. 2, p. 581, 2011.

CARVALHO, R. A. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina**. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 128, 1997.

CARVALHO, R. A. **Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimaticamente e quimicamente**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

CENTRO DE TECNOLOGIA DE EMBALAGENS – CETEA. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas, p. 219, 1996.

CEREDA, M. P. Propriedades gerais do amido – Estrutura dos grânulos de amido. Cap. 6ª. **In: Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americana**. São Paulo: Fundação Cargil. 2001.

CERQUEIRA, M. A. P. R.; MELTON, L.; SHAHIDI, F.; VARELIS, P. Edible packaging. **Encyclopedia of Food Chemistry**, p. 173-176, 2019.

CHARLES, A.; CHANG, Y. H.; KO, W. C.; SRIRITH, K.; HUANG, T. C. Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 53, p. 2717-2725, 2005.

COMA, V. Bioactive packaging Technologies for extended shelf life of meat-based products. **Meat Science**. 78 (1-2), p. 90-103. 2008.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as effected by film thickness. **Journal of Food Science**, vol. 61, n. 3, p. 580-584, 1996.

DASH, K. K.; ALI, N. A.; DAS, D.; MOHANTA, D. Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin based-edible films with nano-titania inclusions for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 449–458, 2019.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 147-161, 2006.

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D. S.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **J. Cereal Sci.**, 51:213, 2010.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interface and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 25-39, 2003.

DOANE, W. M. Emerging polymeric materials based on starch, Washington, **American Chemical Society**, p. 469, 1992.

DROR, Y. COHEN, Y. YERUSHALMI-ROZEN, R. Structure of Gum Arabic in Aqueous Solution. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 44, p. 3265-3271, 2006.

ESPITIA, P. J. P., AVENA-BUSTILLOS, R. J., DU, W. X., CHIOU, B. S., WILLIAMS, T. G., WOOD, D., MCHUGH, T. H., SOARES, N. F. F. Physical and antibacterial properties of acai edible films formulated with thyme essential oil and apple skin polyphenols. **Journal of Food Science**, 79, p. 903-910, 2014.

FAKHOURI, F. M. *et al.* Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 681-689, 2013.

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.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B. GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J. QUEIROZ, F. P. C. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, 27(2), p. 369-375, 2007.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; BUONTEMPO, R. C.; BILCK, A. P.; MEI, L. H. I.; The effect of fatty acids on the physicochemical properties of edible films composed of gelatin and gluten proteins, **LWT - Food Sci. Technol.** 87, p. 293–300, 2018.

FATIN, N.; NAZURAH, R.; HANANI, Z. A. N. Physicochemical characterization of kappa-carrageenan (*Euchema cottonii*) based films incorporated with various plant oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1479-1487, 2017.

FRAGMAQ. **Entenda o conceito de embalagens primárias, secundárias e terciárias.** 2016. Disponível em: <<https://www.fragmaq.com.br/blog/entenda-conceito-embalagens-primarias-secundarias-terciarias/>>. Acesso em: 16 de abril de 2020.

FRAGUAS, R. M; SIMÃO, A. A.; FARIA, P. V.; QUEIROZ E. R.; OLIVEIRA JÚNIOR, Ê. N.; ABREU, C. M. P. Preparo e caracterização de filmes comestíveis de quitosana. **Polímeros**, v. 25, p. 48-53, 2015.

FU, Y.; ZU, Y.; CHEN, L.; SHI, X.; WANG, Z.; SUN, S.; EFFERTH, T.; YA, **Phytotherapy research**, v.21, p. 989-994, 2007.

GALDEANO, M. C. **Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por casting e extrusão.** 2007. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, p. 167, 2007.

GHIZELINI, A. M. **Sucessão de Fungos em Acículas de Pinus taeda em Decomposição.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 61, 2005.

GOH, C. H.; HENG, P. W. S.; CHAN, L. W. Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 1-12, 2012.

GOMES, R. O. **Caracterização de propriedades mecânicas de plásticos biodegradáveis à base de amido.** 2014. Graduação (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 54, 2014.

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

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 30, n. 1, p. 3-15, 1996.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, vol. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films. In Food packaging and preservation: theory and practice (Ed M. Mathlouthi). **UK: Elsevier Applied Science Publishing**, London, p 371-394, 1986.

GULFRAZ, M.; MEHMOOD, S.; MINHAS, N. Composition and antimicrobial properties of essential oil of *Foeniculum vulgare*. **African Journal of Biotechnology**, v 7, n. 24, p. 4364-4368, 2008.

HAQ, M. A.; HASNAIN, A. & AZAM, M. Characterization of edible gum cordia film: effects of plasticizers. **LWT – Food Sci. Technol.**, 55:163, 2014.

HENRIQUE, C. M. **Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para aplicação em pós-colheita de hortícolas**. 2002. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade do Estado de São Paulo, Botucatu, p. 154, 2002.

HOLLEY, R. A., PATEL, D. Improvement in shelf-life and safety of perishable foods by plant essential oil and smoke antimicrobials. **Food Microbiology**, v. 27, p. 273-292, 2005.

HORN, M. M. **Blendas e filmes de quitosa/amido: estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades**. 2012. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 147. 2012.

HUILLCA, P. V. P. **Propriedades superficiais de filmes à base de gelatina**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência da Engenharia de Alimentos). Universidade de São Paulo, p. 85, 2015.

INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. **Visão Geral sobre Polímeros ou Plásticos Ambientalmente Degradáveis**. Unicamp: Campinas, p. 41, 2005.

JEEVAHAN, J. J.; CHANDRASEKARAN, M.; VENKATESAN, S. P.; SRIRAM, V.; JOSEPH, G. B.; MAGESHWARAN, G.; DURAIRAJ, R. B. Scaling up difficulties and commercial aspects of edible films for food packaging: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 100, p. 210–222, 2020.

JRIDI, M., HAJJI, S., BEN AYED, H., LASSOUED, I., MBAREK, A., KAMMOUN, M., SOUISSI, N., NASRI, M. Physical, structural, antioxidant and antimicrobial properties of gelatin-chitosan composite edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 373-379, 2014.

KARBOWIAK, T.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Importance of Surface Tension Characterization for Food, Pharmaceutical and Packaging Products: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 45, p. 391-407, 2006.

KAUSHIK, V.; ROOS, Y. H. Limonene encapsulation in freeze-drying of gum Arabic–sucrose–gelatin systems. **Food Science and Technology – LWT**, v. 40, p. 1381–1391, 2007.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**. Chicago, v.40, p. 47-59, 1986.

KROCHTA, J. M. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status and opportunities. **Boca Raton: CRC Press**, 2002.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G. & MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro, 2001.

MAIZURA, M.; FAZILAH, A. NORZIAH, M. H.; KARIM, A. A. Antibacterial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch-alginate edible film containing lemongrass oil. **Journal of Food Science – Food Chemistry and Toxicology**, v. 72, n. 6, p. 324-330, 2007.

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, 2004.

MAMANI, H. N. C. **Produção e caracterização de filmes compostos de metilcelulose, glucomanana, pectina, gelatina e lipídios**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 174, 2009.

MARAN, J. P. *et al.* Degradation behavior of biocomposites based on cassava starch buried under indoor soil conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 20–28, 2014.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. Ilha Solteira: Faculdade de Engenharia - UNESP, 2001.

MERLE, D.; CHARPENTIER, G.; MOCANU; S. **European Polymer Journal**, n 35, v. 1, 1999.

MOE, S. T.; DRAGET, K. I.; SKJÅK-BRÆK, G.; SMIDSRØD, O. Alginates. In: Stephen, A. M. (Ed.). **Food polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker, p. 245-286, 1995.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the Green Materials World. **J. Polym. Environm.** V. 10, p. 19-26, 2002.

MOHAMEDA, S. A. A., EL-SAKHAWYB, M.; EL-SAKHAWYC, M. A. Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, p. 116-178, 2020.

MOSTAFAVI, F. S.; ZAEIMB D. Agar-based edible films for food packaging applications - A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 1165–1176, 2020.

MOURA, M. R., AOUADA, F. A., AVENA-BUSTILLOS, R. J., MCHUGH, T. H., KROCHTA, J. M. MATTOSO, L. H. C. 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.

MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. A. Overview of Biopolymers from Natural Resources. In: Jissy Jacob; Sravanthi Loganathan; Sabu Thomas. (Org.). **Chitin- and Chitosan-Based Biocomposites for Food Packaging Applications**. 1 ed.: CRC Press, v. 1, p. 1-9, 2020.

MUCHUWETI, M.; KATIVU, E.; MUPURE, C.H.; CHIDEWE, C.; NDHLALA, A. R.; BENHURA, M. A. N. Phenolic composition and antioxidant properties of some spices. **Journal of Food Technology**, v.2, n. 5, p.414-420, 2007.

MUTHIAH, K.; SUJA, S.; A study on sense, feel, think, act, relate factors of experiential marketing in retailing, **Transform. Bus. Econ.** 16 (2017) 85–99., 2017.

NAZMI, N. N.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. Preparation and characterization of chicken skin gelatin/CMC composite film as compared to bovine gelatin film. **Food Bioscience**. 2017.

OKAMOTO, S. Factors affecting protein film formation. **Cereal Foods World**, v. 23, p. 256-262, 1978.

OLIVEIRA, A. B.; PAULA, C. M.; CAPALONGA, R.; CARDOSO, M. R.; TONDO, E. C. Doenças transmitidas por alimentos, Principais agentes etiológicos e aspectos gerais: uma revisão. **Revista do HCPA e Faculdade de Medicina da UFRGS**, v. 30, p. 279-285, 2010.

OLIVEIRA, A. F.; ASSMANN, V.; SOLDI, V. Influência de plastificantes e umidade relativa em filmes de derivados de celulose: Carboximetilcelulose e Hidroxipropilmetilcelulose. **9ª Congresso Brasileiro de Polímeros**. 2007.

OLIVEIRA, L. L.; LACERDA, C. S.; ALVES, I. J. B. R.; SANTOS, E. D.; OLIVEIRA, S. A.; BATISTA, T. S. A. Impactos Ambientais causados pelas sacolas plásticas: o caso de campina grande, PB. **BioFar.**, n. 7, v. 1, p. 88, 2012.

OTONI, C. G., DE MOURA, M. R., AOUADA, F. A., CAMILLOTO, G. P., CRUZ, R. S., LOREVICE, M. V., SOARES, N. F. F., MATTOSO, L. H. C. Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 188-194, 2014.

OTONI, C. G., PONTES, S. F. O., MEDEIROS, E. A. A., SOARES, N. F. F. Edible films from methylcellulose and nanoemulsions of clove bud (*Syzygium aromaticum*) and oregano (*Origanum vulgare*) essential oils as shelf life extenders for sliced bread. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 5214-5219, 2014.

PARZANESE, M. Películas y recubrimientos comestibles, 2011. Disponível em: <www.alimentosargentinos.gob.ar>. Acesso em 08 de julho de 2019.

PASCALL, M. A., LIN, S. J. The application of edible polymeric films and coatings in the food industry. **Journal of Food Processing & Technology**, v. 4, p.116, 2013.

PAVLAT, A. E., ORTS, W. Edible films and coatings: Why, what, and how. In: Embuscado, M. E., Huber, K. C. (Eds.) Edible films and coatings for food applications. **New York:Springer Science+Business Media**, LLC, p. 1-24, 2009.

PELISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências do Materiais) Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR, p. 127. 2009.

PEÑA, C. *et al.* Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6836-6842 2010.

PEREIRA, M. C.; VILELA, G. R. COSTA, L. M. A. S.; SILVA, R. F.; FERNANDES, A. F.; FONSECA, E. W. N.; PICOLLI, R. H. Inibição do desenvolvimento fúngico através da

utilização de óleos essenciais de condimentos. **Ciências e Agrotecnologia**, n. 4, v.30, p. 731-738, 2006.

PRANOTO, Y.; RAKSHIT, S. K.; SALOKHE, V. M. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. **LWT – Food Science and Technology**, Zurich, v. 38, n. 8, p. 859-865, 2005.

PRIYADARSHI, R.; RHIM, J. W. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 62, 2020.

RAMOS, O. L., FERNANDES, J. C., SILVA, S. I., PINTADO, M. E., MALCATA, F. X. Edible films and coatings from whey proteins: a review on formulation, and on mechanical and bioactive properties. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, p. 533-552, 2012.

ROCHA, G. A. **Produção, caracterização, estabilidade e aplicação de microesferas de Licopeno**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 80p., 2009.

RÓZ, A. L. O Futuro dos Plásticos: Biodegradáveis e Fotodegradáveis. In: **Polímeros - Ciência e Tecnologia**. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos – USP, n. 4, v. 13. p. 1-2, 2003.

SAHRAEE, S. *et al.* Physicochemical and antifungal properties of bio-nanocomposite film based on gelatin-chitin nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 373-381, 2017.

SAKLOETSAKUN, D.; PREECHAGOON, D.; SCHNURCH, A. B.; PONGJANYAKUL, T. Filmes complexos de polieletrólitos de goma arábica de quitosana: propriedades físico-químicas, mecânicas e mucoadesivas. **Pharm. Dev. Technol.**, v. 20, p. 590 – 599, 2016.

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. 94, 2015.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. *et al.* Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: **CETEA/ITAL**, 2002.

SHIT, S. C., SHAH, P. M. Edible polymers: challenges and opportunities. **Journal of Polymers**, p. 1-13, 2014.

SILVA-WEISS, A., IHL, M., SOBRAL, P. J. A., GÓMEZ-GUILLÉN, M. C., BIFANI, V. Natural additives in bioactive edible films and coatings: functionality and applications in foods. **Food Engineering Reviews**, v. 5, p. 200-216, 2013.

SOUZA, S. M. A. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis biodegradáveis a base de proteínas miofibrilares de origem bovina**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

STIEVEN, A. C.; MOREIRA, J. J.; SILVA, C. F. Óleos essenciais de uvaia (*Eugenia piryformis* cambess): Avaliação das atividades antimicrobiana e antioxidante. **Eclética Química**. v.34, n. 3, p. 7-13, 2009.

TSAL, R. Y.; CHEN, P.W.; KUO, T. Y.; LIN, C. M.; WANG, D. M.; HSIEN, T. Y.; HSIEH, H. J. Complexo polieletrólito de quitosana / pectina / goma arábica: aparência dependente do processo, análise da microestrutura e sua aplicação. **Carboidrato. Polym.**, v. 101, p. 752 – 759, 2014.

TULAMANDI, S.; RANGARAJANB, V.; RIZVIC, S. S. H.; SINGHALD, R. S.; CHATTOPADHYAYA, S. K R.; SAHAA; N. C. A biodegradable and edible packaging film based on papaya puree, gelatin, and defatted soy protein. **Food Packaging and Shelf Life**. v. 10, p. 60–71, 2016.

TONON, R.; GROSSO, C.; HUBINGER, D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. **Food Research International**, Guelph, v. 44, p. 282-289, 2011.

VILLADIEGO, A. M. D.; SOARES, N. F. F.; ANDRADE, N. J.; PUSCMANN, R.; MINIM, V.P.R; CRUZ, R. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Revista Ceres**, v. 52, p. 221-244, 2005.

VILPOUX, O.; AVÉROUS, L. Plásticos à base de amido. In: CEREDA, M. (org) **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3. 2003.

WIHODO, M. & MORARU, C. I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of proteins films: review. **J. Food Eng.**, v. 114, p. 292, 2013.

WILLIAMS, P.A. e PHILLIPS, G.O. Gum Arabic. Handbook of hydrocolloids. Florida: **Woodhead publishing**, p. 156-168, 2000.

WONG, D. W. S. Química de Los Alimentos – Mecanismos y Teoría. Zaragoza: **Ed. Acríbia**, S.A., 1995.

WWF – *World Wide Fund for Nature*. **Solucionar a poluição plástica: transparência e responsabilização**, 2019. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>>. Acesso em 14 de junho de 2020.

XU, T.; GAO, C.; FENG, X.; YANG, Y., SHEN, X.; TANG, X. Structure, physical and antioxidant properties of chitosan-gum Arabic edible films incorporated with cinnamon essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 230–236, 2019.

YAHYAOU, M.; GORDOBIL, O.; DÍAZ, R. H.; ABDERRABBA, M.; LABIDI, J.; Development of novel antimicrobial films based on poly(lactic acid) and essential oils, **React. Funct. Polym.** v. 109, p. 1–8, 2016.

ZHOU, Y.; FU, S.; ZHANG, L.; ZHAN, H. Superabsorbent nanocomposite hydrogels made of carboxylated cellulose nanofibrils and CMC-g-p(AA-coAM). **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 97, n. 2, p. 429-435, 2013.