



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Campus de Araraquara

Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas



DESIGN E SÍNTESE DE FILMES COMESTÍVEIS À BASE DE CEBOLA PARA EMBALAGENS ATIVAS

Jovan Duran Alonso

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio Corrêa
Coorientadores: Profa. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo
Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro

Araraquara - SP
2023



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

Campus de Araraquara

Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas



DESIGN E SÍNTESE DE FILMES COMESTÍVEIS À BASE DE CEBOLA PARA EMBALAGENS ATIVAS

Jovan Duran Alonso

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Área de Pesquisa e Desenvolvimento de Fármacos e Medicamentos, para obtenção do título de Doutor em Ciências Farmacêuticas.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio Corrêa
Coorientadores: Profa. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo
Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro

Araraquara - SP
2023

A454d

Alonso, Jovan Duran.

Design e síntese de filmes comestíveis à base de cebola para embalagens ativas / Jovan Duran Alonso. – Araraquara: [S.n.], 2023. 87 f. : il.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas. Área de Pesquisa e Desenvolvimento de Fármacos e Medicamentos.

Orientador: Marcos Antonio Correa.

Coorientadora: Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.

Coorientador: Clóvis Augusto Ribeiro.

1. Filmes comestíveis. 2. Embalagens comestíveis. 3. Cebola. 4. Bioplástico. 5. Delineamento experimental. I. Correa, Marcos Antonio, orient. II. Azeredo, Henriette Monteiro Cordeiro de, coorient. III. Ribeiro, Clóvis Augusto, coorient. IV. Título.

Diretoria do Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP - Campus de Araraquara

CAPES: 33004030078P6

Esta ficha não pode ser modificada

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: “Design e síntese de filmes comestíveis à base de cebola para embalagens ativas”

AUTOR: JOVAN DURAN ALONSO

ORIENTADOR: MARCOS ANTONIO CORRÊA

COORIENTADORA: HENRIETTE MONTEIRO CORDEIRO DE AZEREDO

COORIENTADOR: CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciências Farmacêuticas, área: Pesquisa e Desenvolvimento de Fármacos e Medicamentos pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MARCOS ANTONIO CORRÊA (Participação Virtual)
Departamento de Farmacos e Medicamentos / Faculdade de Ciências Farmacêuticas do Câmpus de Araraquara da Unesp

Prof. Dr. HERNANE DA SILVA BARUD (Participação Virtual)
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia em Medicina Regenerativa e Química Medicinal / Universidade de Araraquara - UNIARA - Araraquara

Profa. Dra. MARILISA GUIMARÃES LARA (Participação Virtual)
Departamento de Ciências Farmacêuticas / Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da USP

Prof. Dr. MARLUS CHORILLI (Participação Virtual)
Departamento de Farmacos e Medicamentos / Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara - UNESP

Prof. Dr. RODRIGO DUARTE DA SILVA (Participação Virtual)
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Instrumentação / Centro Universitário de Formiga

Araraquara, 21 de julho de 2023

Dedico este trabalho à minha mãe e minha vó. Mãe, obrigado por ser essa pessoa tão gentil e amorosa, quem eu me espelho. Mesmo na adversidade, nunca deixou de ser carinhosa e atenciosa com todos ao redor. Meu amor por você não cabe nas poucas palavras desta dedicatória. Você me ensinou a enfrentar as maiores batalhas da vida com amor e gentileza. Eu sou extremamente feliz e grato por cada momento com você. E vó, fui feliz crescendo contigo, espero que olhe por mim sempre.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus pelas oportunidades que tive na vida e pelas pessoas que conheci e que abriram inúmeros caminhos.

Obrigado a meu pai e meu irmão, que sempre estiveram comigo e me apoiaram nos momentos de dificuldades, sempre com muito carinho.

Gostaria de agradecer meu querido orientador, Marcos, mais do que um professor, é alguém que admiro como pessoa e me faz ser apaixonado pela cosmetologia e com orgulho de ser um farmacêutico. Eu sempre te admirei como pessoa, pois sempre é muito educado e preocupado em ensinar, meus olhos brilham na tua aula. Eu me espelho em ti e espero poder um dia ser um profissional e pessoa como você. Obrigado por sempre me apoiar e acreditar em mim, mesmo quando eu não acreditava, e ter paciência em lidar com minhas inseguranças. Obrigado por me ajudar a superar meus medos e me ajudar a crescer.

Obrigado a minha coorientadora Ette, que sempre foi muito atenciosa e gentil, e sempre me tratou como um de seus próprios alunos, sempre me deu atenção, me integrou no grupo e fez me sentir parte da Embrapa. Eu não tenho palavras para lhe agradecer como você mudou minha perspectiva como cientista e me ajudou a encontrar meu caminho. Sua gentileza como você olha o mundo me comove, além de uma grande orientadora, você é uma grande pessoa que admiro. Obrigado por tudo e todos os momentos.

Obrigado ao meu coorientador Clóvis. Você me abriu as portas do teu lab na IC e no mestrado, mesmo com todo meu medo, você me apoiou e acreditou em mim, me incentivou nos momentos de dificuldades. Sempre se dispôs a me ensinar com todo carinho. Obrigado por todo o carinho ao longo desses anos e todo acolhimento.

Obrigado a meus queridos amigos de infância: Ariel, Gabriel, Thiago, Rodrigo, Vivian e Indrig. Mais do que amigos, vocês são irmãos para mim. Sempre foram meu pilar nas horas de dificuldade, sempre me trataram com amor e carinho, sempre me ajudavam a ver o melhor da vida e fazem dessa jornada, que é a vida, valer a pena.

Obrigado a meus queridos amigos de Araraquara: Fernandinho, Saidy, Hernan, Melany, Bruno Mantea, Mauricio, Victor, Leo Miziara e em especial a Lucy e Felipe. Sempre me acolheram e fizeram dessa jornada, que é a pós, em algo

mais leve e feliz. Sou muito grato aos bons momentos que tivemos e que me fazem me sentir realizado como pessoa. Obrigado por todo apoio.

Obrigado a meus amigos da Embrapa. Em especial, a Lê Bueno, que sempre me animou e motivou no laboratório e ser alguém que posso sempre contar.

Obrigado a CAPES pelo amparo a pesquisa que possibilitou esta pesquisa. Agradeço o investimento no desenvolvimento científico e educacional.

Agradeço a FAPESP pelo apoio e fomento à pesquisa, o qual auxilia grupo de pesquisa e colaboradores.

Embrapa e a UNESP pelo financiamento e pela infraestrutura que me possibilitou realizar este trabalho.

FINANCIAMENTO

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

RESUMO

Ainda que, para a indústria de alimentos, os plásticos sejam excelentes materiais de embalagem, cumprindo bem sua função de proteção física e química a custos relativamente baixos, eles são um grave problema ambiental, sendo derivados de fontes não-renováveis, não sendo biodegradáveis e se acumulando no ambiente, com graves consequências. A tecnologia se insere nesta área de materiais e tem desenvolvido novas propostas, como bioplásticos de origem renovável e biodegradáveis, muitas vezes com funções ativas. O presente trabalho visa a desenvolver uma embalagem comestível com funções ativas, a partir de uma matéria-prima abundante e relativamente barata, em continuidade ao trabalho do grupo com a produção de filmes à base da polpa da cebola. Explorou-se uma via de design racional envolvendo dois caminhos de tratamentos com a polpa da cebola – a lavada (LAV), que envolveu uma lavagem exaustiva com água para remoção dos açúcares e flavonoides; e a não-lavada (NL), que manteve estes compostos em sua matriz. Também foi explorada a adição de 02 (dois) polímeros, para o preparo do filme, a polivinilpirrolidona (PVP) e o oleato de meglumina (MGAO), ambos com a finalidade de atuarem como plastificantes e mudarem o perfil mecânico, de barreira e estrutural do filme. No quesito aplicação, há grandes potenciais de aplicação com diferentes finalidades, por exemplo: como uma embalagem primária ativa e comestível para hamburger, onde atuaria na prevenção da oxidação dos lipídeos da carne e evitar o crescimento antimicrobiano; e em pizzas, onde o filme seria disposto entre a massa e o molho para evitar absorção de umidade pela massa, o que leva à perda de crocância. Este material também pode ser uma fonte e carreador de compostos bioativos e ser trabalhado com um prebiótico alimentar. Com os resultados, observou-se que o filme NL é amarelado, apresenta propriedades antioxidantes, baixa permeabilidade a vapor de água (PVA), e os açúcares em sua matriz causam um efeito plastificante acentuado. A adição de polímeros nesta matriz demonstrou poucas alterações. O filme LAV é transparente, com sua matriz composta majoritariamente por celulose, pectina e lignina; a adição de polímeros mostrou apresentar um grande efeito nesta matriz. O PVP se mostrou um agente complexante, formando ligações eletrostáticas com cadeias aniônicas, levando a uma maior rigidez e menor mobilidade molecular. A presença do MGAO sugere gerar uma descontinuidade na matriz com formação de poros, devido a um possível impedimento estérico ocasionado por uma torção na cadeia deste ácido graxo.

Palavras-chave: filmes comestíveis; embalagens comestíveis; cebola; bioplástico; delineamento experimental.

ABSTRACT

Although, for the food industry, plastics are excellent packaging materials, fulfilling their physical and chemical protection function well at relatively low costs, they are a serious environmental problem, being derived from non-renewable sources, not being biodegradable and accumulating in the environment, with serious consequences. Technology is integrated in materials science and has developed new proposals, such as bioplastics of renewable and biodegradable origin, often associated with active functions. The present work aims to develop an edible packaging with active functions, from an abundant and relatively cheap raw material, in continuity with the group's work - the production of films based on onion pulp. A rational design pathway was explored involving two treatment paths with the onion pulp – washed (LAV), which involved an exhaustive washing with water to remove sugars and flavonoids; and the unwashed (NL), which kept these compounds in its matrix. The addition of 02 (two) polymers was also explored for the preparation of the film, polyvinylpyrrolidone (PVP) and meglumine oleate (MGAO), both with the purpose of acting as plasticizers and changing the mechanical, barrier and structural profile of the movie. Additionally, it was also proposed to take advantage of the onion peel, which despite being considered discarded by companies and markets, presents itself as a potential source for the extraction of quercetin and, in this way, enrich the active properties of the material. In terms of application, there are great potential for application with different purposes, for example: as an active and edible primary packaging for hamburgers, where it would act to prevent the oxidation of meat lipids and prevent antimicrobial growth; and in pizzas, where the film would be placed between the dough and the sauce to prevent moisture absorption by the dough, which leads to loss of crispness. This material can also be a source and carrier of bioactive compounds and be used as a food prebiotic. With the results, it was observed that the NL film is yellowish, has antioxidant properties, low water vapor permeability (PVA), and the sugars in its matrix cause an accentuated plasticizing effect. The addition of polymers in this matrix showed few changes. The LAV film is transparent, with its matrix composed mainly of cellulose, pectin and lignin; the addition of polymers showed to have a great effect on this matrix. PVP proved to be a complexing agent, forming electrostatic bonds with anionic chains, leading to greater rigidity and lower molecular mobility. The presence of MGAO suggests generating a discontinuity in the matrix with pore formation, due to a possible steric impediment caused by a torsion in the chain of this fatty acid.

Keywords: edible films; edible packaging; onion; bioplastic; experimental design.

LISTA DE SIGLAS

CFT - compostos fenólicos totais

DPPH - 2,2-difenil-1-picrilhidrazil

DSC – calorimetria exploratória diferencial

FRAP - ferric reducing antioxidant power

FTIR – espectroscopia de infravermelho

HPLC – cromatográfica líquida de alta performance

IC – Intervalo de confiança

IC50 – quantia inibitório de 50%

LAV – filme lavado

MGAE – estearato de meglumina

MGAO – oleato de meglumine

NL – Filme não-lavado

PVA – permeação ao vapor de água

PVP – polivinilpirrolidona

TBARS - ácido tiobarbitúrico

TG - termogravimetria

UR – Umidade relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Bioplásticos e filmes comestíveis: avanços, desenvolvimentos e desafios.	13
1.2	Química supramolecular como base para o <i>design</i> e modulação de interações na construção de filmes.	17
1.3	Química verde e escolha de materiais de trabalho	19
1.4	Cebola e um filme ativo	21
1.5	Aplicações: Pizzas e hamburguers	29
2	OBJETIVO	30
3	MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1	Design do Sistema de Liberação em estudo	33
3.2	Síntese dos filmes de cebola	34
3.3	Estudos preliminares	35
3.4	Análise Colorimétrica	35
3.5	Absorção de luz na região no ultravioleta	36
3.6	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
3.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	37
3.8	Termogravimetria (TG)	37
3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
3.10	Espectroscopia de Raios-X	37
3.11	Espessura dos filmes	38
3.12	Umidade	38
3.13	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	38
3.14	Molhabilidade	39
3.15	Determinação de açúcares totais	39
3.16	Teor de carboidratos/polissacarídeos solúveis e insolúveis	41
3.17	Determinação da atividade antioxidante dos filmes	41
3.18	Avaliação da oxidação de lipídeos em hamburguers	44
4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Estudos preliminares: propostas descartadas	44
5.2	Colorimetria	49
5.3	Absorção de luz na região no ultravioleta	52
5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
5.5	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	57

5.6	Molhabilidade (Ângulo de contato)	61
5.7	Termogravimetria	63
5.8	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	66
5.9	Análise de Açúcares totais	69
5.10	Teor de carboidratos/polissacarídeos solúveis e insolúveis	70
5.11	Permeabilidade ao vapor de água.	72
5.12	Análise de atividade antioxidante	74
5.13	Avaliação da oxidação de lipídeos em hambúrgueres	77
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	78
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sumarização das vantagens e importância de se trabalhar com filmes comestíveis.	15
Figura 2 - Esquematização das variáveis a serem estudadas no trabalho	17
Figura 3 - Ilustração do design racional proposto no trabalho.....	18
Figura 4 - ilustração dos principais componentes bioativos na cebola.....	24
Figura 5 - Ilustração das possíveis aplicações dos filmes comestíveis. Como barreira a umidade do molho e embalagem primária de hambúrgueres.	30
Figura 6 - Ilustração da síntese e, por meio da modulação, controlar respostas mecânicas, estruturais e medicinais.....	32
Figura 7 - Fluxograma para ilustrar de como será conduzido o trabalho.	33
Figura 8 - Descrição do modo de preparo dos filmes.....	35
Figura 9 - Esquema de reação entre os açúcares da amostra e a solução ácida de antrona para formação do complexo colorido. Diversas concentrações de solução de D-glicose após formação do complexo azul-esverdeado.	40
Figura 10 - Amostras em diferentes concentrações após tempo de incubação.	43
Figura 11: demonstração da estruturação dos polímeros baseados em megluminas. O MGAE, graças ao comprimento de sua cadeia, estabiliza as ligações de hidrogênio que permite sua estrutura polimérica.....	46
Figura 12 - Filmes contendo MGAE, mostrando a agregação do polímero no material.....	47
Figura 13 - ilustrativa das variáveis aplicados e estudadas na produção dos filmes	49
Figura 14 - Fotografia dos filmes obtidos em cada tratamento.....	50
Figura 15 - Ilustração da escala Hue, utilizada para determinação da cor da amostra.	51
Figura 16 - espectros de absorção no UV na região de 200-400 nm dos filmes.....	52
Figura 17 a - Fotos capturadas pelo MEV. A- Aumento de 250x; B- amento de 10.000x; C- corte transversal 2.500X.....	54
Figura 18 - Espectros de infravermelho de 400-4000 cm^{-1} dos filmes	58
Figura 19 - Ângulo de contato de gotícula de água com a superfície do filme no tempo de 0s.....	62
Figura 20 - representação da gotícula de água no tempo de 0s na superfície de cada filme.....	62
Figura 21 - Curvas TG/ dTG dos filmes, ilustrando a perda de massa e intervalo entre eventos.....	63
Figura 22 - Curvas DSC dos filmes (segunda isoterma)	67
Figura 23: ilustração das células utilizadas para a análise de PVA.....	72
Figura 24 - extrato aquoso e hidroalcolico obtidos com a casca da cebola	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - produção mundial de cebola	22
Tabela 2 - descrição dos Building blocks e sua finalidade no estudo.....	33
Tabela 3 – Polímeros e moléculas utilizados e a característica visual de cada teste	48
Tabela 4 - dados de cromaticidade e transparência de cada filme	51
Tabela 5 - dados demonstrados de forma quantitativa obtidos da curva TG	66
Tabela 6 - quantificação dos dados de DSC	68
Tabela 7 - Conteúdo total de açúcar em cada matriz.....	70
Tabela 8 - conteúdo de carboidratos solúveis e insolúveis nos filmes	71
Tabela 9 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes NI e LAV associado e não associados aos polímeros MGAO e PVP	73
Tabela 10 - atividade antioxidante obtidas pelo emprego das metodologias CFT, DPPH e FRAP, aplicadas aos filmes LAV e NL e dos extratos obtidos com os sistemas solventes empregados.	76
Tabela 11 - Ensaio de oxidação de lipídeos.....	77

1 INTRODUÇÃO

1.1 Bioplásticos e filmes comestíveis: avanços, desenvolvimentos e desafios.

Os plásticos são materiais poliméricos que revolucionaram o mundo (inclusive a indústria alimentícia) e se incorporaram integralmente ao nosso cotidiano. Devido à relativamente baixa permeabilidade a vapor de água e gases, boas propriedades mecânicas e baixo custo, os plásticos se tornaram os principais materiais de embalagens para a indústria (SOROUDI; JAKUBOWICZ, 2013).

Porém, essas vantagens vêm com um custo: o alto impacto na área ambiental. Os plásticos são derivados do petróleo, uma fonte não renovável e finita; não são biodegradáveis, levando décadas ou mesmo séculos para se decompor; e apresenta um alto impacto ambiental, tanto liberando microplásticos tóxicos à fauna, quanto monômeros que contaminam solos e lençóis freáticos. Adicionalmente, a reciclagem é difícil, pois devido à diversidade de polímeros (com diferentes monômeros), cada tipo de plástico deve ser separado no momento da reciclagem (FOLINO *et al.*, 2020; SOROUDI; JAKUBOWICZ, 2013).

Tendo em vista o impacto econômico e ecológico causado pelos plásticos, existe a necessidade de se explorar e estudar alternativas que os substituam, como por exemplo, o desenvolvimento dos bioplásticos. A literatura mostra um crescente avanço e procura pelos bioplásticos, que nada mais são do que plásticos formados a partir de biomassas renováveis. A literatura faz referência ao emprego das seguintes possibilidades: resíduo de poda de árvores, resíduos alimentícios, polissacarídeos (como celulose, amido e quitosana), proteínas (gelatina), síntese química ou biológica (fermentações), entre outros. A finalidade é chegar a uma alternativa viável economicamente e ecologicamente aos plásticos convencionais, contrapondo todas as suas desvantagens (THAKUR *et al.*, 2018).

Em 2018, os bioplásticos representaram, aproximadamente, 2% da produção global de plástico (>380 milhões de toneladas). Com pesquisas contínuas e investimento, os bioplásticos estão se tornando mais dominantes

em alguns mercados. Apesar disso, a produção de plásticos fósseis continua sua ascensão. (BRODIN *et al.*, 2017).

Dentre as aplicações, os bioplásticos são comumente usados como itens descartáveis na forma de: embalagens, filmes comestíveis, talheres e outros utensílios. Entretanto, o maior enfoque tem sido na área de embalagens devido ao seu imenso mercado.

Embalagem é a ciência, arte e tecnologia de envolver ou proteger produtos para distribuição, armazenamento, venda e uso. As embalagens possuem 4 funções principais: conter, proteger, informar e vender. Porém, mais do que isso, pode-se delinear embalagens para favorecer a estabilidade físico-química, sensorial e biológica do produto, garantindo assim qualidade ao cliente (AZEREDO; CORREA, 2021).

A importância das embalagens é tão grande que ela afeta o custo inteiro da cadeia produtiva. O consumidor, por sua vez, atua influentemente nesse processo devido ao fato de preferir embalagens mais elaboradas, impondo desta forma, um grande investimento de marketing e logística no processo de desenvolvimento (MOMANI, 2009).

Atualmente há um grande enfoque para que as diversas marcas de mercado apelem ao conceito do “ecologicamente amigável”, que impõem, por sua vez, ao emprego de embalagens biodegradáveis e redução da geração de resíduos industriais, permitindo que seja gerado menos impacto ao meio ambiente e que também sirva de marketing ao consumidor, aumentando sua aceitação e sua procura pelo público consumidor (MOMANI, 2009; THAKUR *et al.*, 2018).

Tendo em vista a problemática gerada pelo imenso emprego e consumo dos plásticos e considerado a consistente necessidade de inovações em embalagens, surge como proposta o desenvolvimento de filmes comestíveis. Uma das principais vantagens dos filmes comestíveis é que são parte integrante do produto alimentício (nem sempre atuando como embalagem, ou não necessariamente apenas como embalagem); eles podem ser comidos juntamente com o alimento. Além disso, a proposta vai de encontro aos bioplásticos, já que os filmes comestíveis são biodegradáveis e ecologicamente

corretos; e também podem melhorar a vida útil e qualidade sensorial do alimento (AZEREDO; OTONI; MATTOSO, 2022; OTONI *et al.*, 2017).

Existem fatores importantes que precisam ser considerados ao selecionar materiais comestíveis para aplicações em embalagens para alimentos: sua capacidade de funcionar como barreira ao meio ambiente; sua capacidade de melhorar as técnicas de conservação e processamento de alimentos; e de poder ser também, um transportador eficaz de compostos ativos (CHHIKARA; KUMAR, 2021).

Os filmes comestíveis podem ser usados como barreira à permeabilidade da umidade, sendo capaz de reduzir a troca de umidade entre o produto alimentar e a atmosfera (ou entre componentes de um alimento), retardando assim o crescimento microbiano e das alterações de textura e reações químicas e enzimáticas indesejáveis. Adicionalmente, apresentam-se também como uma boa barreira à permeabilidade de oxigênio, capazes de preservar a qualidade e prolongar a vida útil dos produtos sensíveis ao oxigênio, como os propensos a reações de oxidação (AZEREDO, 2009). A Figura 1 ilustra a relevância deste tema à literatura.

Figura 1 - Sumarização das vantagens e importância de se trabalhar com filmes comestíveis.

Filmes Comestíveis



- Biodegradável
- Baixa permeabilidade à gases e vapor de água
- Fácil modulação das propriedades físico-químicas
- Apelo sensorial e comercial ao consumidor
- Parte integral do alimento
- Carreador de ativos (antimicrobianos e antioxidantes)
- Derivado de fonte renovável

Fonte: próprio autor.

Já foram reportados na literatura vários materiais comestíveis. Um exemplo são filmes à base de quitosana e carragenina, que, devido à alta

polaridade inerente aos polissacarídeos, retardam o processo de oxidação de lipídeos e produzem uma barreira a compostos apolares (HAMBLETON *et al.*, 2009). Também há filmes à base de hidrocolóides, como alginato e carboximetilcelulose, que além de reterem a umidade do alimento, também reduzem a retenção de gordura em alimentos fritos (DRAGICH; KROCHTA, 2010). Foram reportados, também, materiais com permeabilidade seletiva que podem auxiliar a limitar a perda de sabor e aroma durante operações de liofilização e congelamento (JAN *et al.*, 2022). Além disso, também são boas plataformas como sistemas de liberação de ativos, podendo ser um carreador de moléculas antimicrobianas ou antioxidantes, promovendo liberação controlada do filme comestível para o produto ou para o consumidor (FALGUERA *et al.*, 2011).

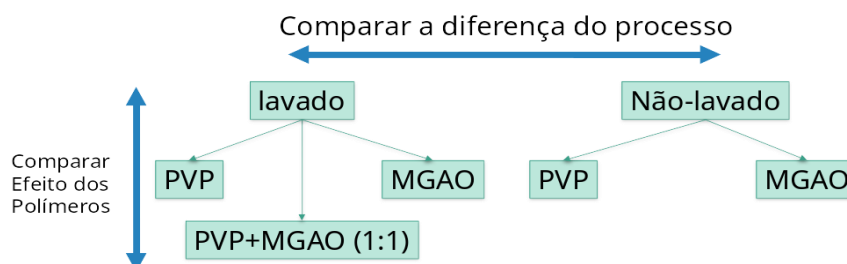
Suas aplicações mais comuns são em frutas e vegetais, carnes, queijos e frutos do mar. Porém, para efetiva aplicação destes sistemas, algumas características importantes devem ser delineadas ao produto tais como: propriedades mecânicas, barreira à permeabilidade de gás e ao vapor de água, solubilidade, propriedades organolépticas e suas características bioativas (HAN, 2014).

Tendo em vista o potencial de aplicação dos bioplásticos, foi definido investigar as propriedades de filmes de cebola como um filme comestível. Este material foi inicialmente desenvolvido dentro do grupo de pesquisa do professor Clóvis Ribeiro em continuidade objetivou-se expandir a possibilidade de sua aplicação em outras áreas de conhecimento.

A cebola é um vegetal apreciado na gastronomia e rica em antioxidantes, assim sendo, espera-se transportar estas características ao filme para a obtenção de um filme comestível ativa, capaz de retardar ação de radicais livres e de oxidação de proteínas e lipídios; além propiciar um ganho de valor nutricional ao consumidor (NEMETH; PISKULA, 2007).

Os filmes foram estudados em duas condições de tratamentos distintos: a lavagem exaustiva ou não da polpa que será utilizada como dispersão filmogênica, cuja lavagem objetivaram a retirada de açúcares e flavonoides; e a adição de polímeros, que tem o intuito de modificar as propriedades físico-químicas do material. A Figura 2 demonstra as variáveis a serem trabalhadas.

Figura 2 - Esquemática das variáveis a serem estudadas no trabalho.



Fonte: próprio autor.

Faz-se grande apelo ao viés sustentável deste trabalho, pois o bioplástico obtido é derivado de um vegetal abundante no Brasil, de baixo custo, biodegradável e de fonte biorenovável. É um potencial tecnológico que deve ser destacado e explorado.

Para trabalhar o desenvolvimento destes materiais, podemos utilizar do delineamento experimental tanto para fazer o design de síntese do material, quanto, para utilizar-se de polímeros para modular as respostas que se deseja obter (UMARAW; VERMA, 2017). Desta forma, o emprego do design racional objetiva promover modificações nanoarquitetônicas no material de estudo.

1.2 Química supramolecular como base para o *design* e modulação de interações na construção de filmes.

A nano-interface compreende as dinâmicas físico-químicas, interações cinéticas e trocas termodinâmicas entre superfícies de nano materiais e as superfícies do alimento. Para esse campo da ciência evoluir, devem-se entender as forças dinâmicas e componentes moleculares que moldam estas interações. O entendimento de tais interações e o conhecimento de como manipulá-las por meio do controle das propriedades do sistema, possibilitará uma maior compreensão sobre a nano-interface (relação entre propriedades do filme e as propriedades físico-químicas desejadas) (NEL *et al.*, 2009).

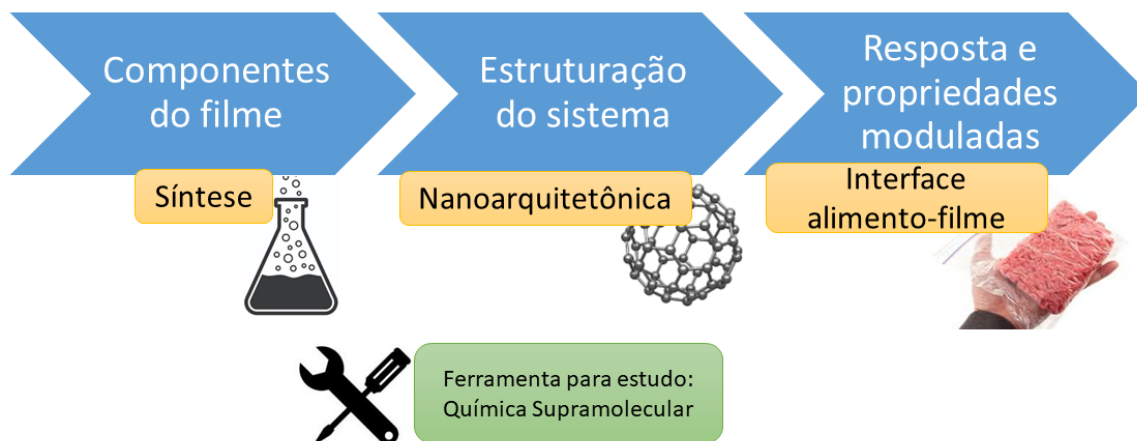
O conhecimento dos tipos de arranjos hierárquicos e interações moleculares são de fundamental importância para o desenvolvimento de filmes, possibilitando a criação de novas estratégias visando a adaptabilidade do filme com o alimento e finalidade ao qual ele será destinado (HAINO, 2019; WEBBER *et al.*, 2016).

O resultado final de um filme comestível é consequência da ativa interação da superfície do filme com o alimento. Para isso, espera-se que, controlando as propriedades do sistema e tendo um conhecimento profundo sobre sua dinâmica, seja possível entender mais a fundo fenômenos de interface sistema alimento/ filme (TAMMELIN *et al.*, 2015; WEBBER *et al.*, 2016).

A química supramolecular – também conhecida como a química além da molécula - é um campo que estuda as interações não covalentes não somente de compostos isolados, mas também de sistemas que se organizam como um todo. As interações não covalentes entre moléculas dão origem a processos de reconhecimento e auto-estruturação (*self-assembly*) moleculares (LEHN, 2007). A maioria das interações não covalentes são relativamente fracas e têm a capacidade de se romper e se formar novamente com facilidade. Dentro deste campo está se estruturando uma nova área cujo enfoque é o design racional destas interações: a nanoarquitetônica (CLARK; LIGHTFOOT, 2016).

A nanoarquitetônica refere-se à tecnologia que permite organizar unidades estruturais em nanoescala. A aplicação desta técnica visa entender e usar as funções finais para quais os materiais são delineados. As tecnologias para atingir esse objetivo envolvem a manipulação de átomos e moléculas individuais através de interações físicas, reações químicas ou *self-assembly* (ARIGA *et al.*, 2016; MATTIA; OTTO, 2015). A Figura 3 traz a ilustração do design proposto.

Figura 3 - Ilustração do design racional proposto no trabalho



Fonte: próprio autor.

Por que usar a Química Supramolecular e Nanoarquitetônica como bases para o design racional de filmes biopoliméricos? A resposta é que, em conjunto, essas duas áreas de pesquisa oferecem um *framework* básico para o controle de propriedades dos sistemas de liberação. Enquanto a Química Supramolecular fundamenta os princípios que governam as forças não covalentes, a Nanoarquitetônica organiza este conhecimento em torno do conceito de (multi)funcionalidade. Assim, o design racional foca-se na produção de estruturas com propriedades controladas por meio da manipulação de interações supramoleculares e exercendo sua função na nano-interface (AONO; ARIGA, 2016).

Com relação à escolha da metodologia de obtenção dos filmes e da incorporação dos polímeros na dispersão filmogênica a serem abordados neste trabalho, utiliza-se da nanoarquitetônica e design racional para a explicação dos diferentes resultados obtidos. Com variações da dispersão filmogênica, estamos alterando diretamente o arcabouço que levará à formação do filme, assim sendo, podemos obter respostas distintas com diferentes tratamentos.

1.3 Química verde e escolha de materiais de trabalho

Química Verde, também conhecida como Química sustentável, pode ser definida como "Conjunto de princípios que reduzem ou eliminam o uso ou a geração de substâncias perigosas durante o planejamento, manufatura e aplicação de produtos químicos" (ANASTAS; EGHBALI, 2010).

O objetivo deste trabalho se alinha aos princípios da Química Verde, pois o objetivo do filme é ser um material comestível e biocompatível, de fonte renovável e biodegradável, em oposição os plásticos convencionais, e todo delineamento segue está proposta.

A proposta dá continuidade ao trabalho iniciado pelo Dr. Diogenes Dias, o qual desenvolveu os filmes de cebolas utilizando o cozimento sob pressão e lavagem exaustivamente da polpa pós-cozimento com a finalidade de retirar todos os açúcares (Processo FAPESP nº 2016/15504-2). O material obtido era um filme transparente, fino e frágil, semelhante a um papel manteiga. Tendo em vista o potencial deste material, o trabalho proposto foi utilizar uma via alternativa de

síntese adicional: não lavar a polpa obtida, mantendo os açúcares e flavonoides, que para a área alimentícia tal situação são atrativos, pois mantém as propriedades sensoriais e plastificantes dos açúcares, além das propriedades antioxidantes e antimicrobianas dos flavonoides presentes. Tal proposta foi explorada em aplicações de embalagens, tanto como atrativo comercial quanto tecnológico (SANTOS DIAS, dos *et al.*, 2020).

Adicionalmente, foi explorada (Processo FAPESP nº 2016/15504-2) a incorporação de 2 (dois) polímeros com a finalidade de modular as propriedades físico-químicas do filme: o oleato de meglumina (MGAO) e a polivinilpirrolidona (PVP). O primeiro um tensoativo supramolecular inédito na literatura explorado durante o trabalho de mestrado, e que apresenta característica muito especial, pois, quando misturado com água; é capaz de formar um gel atuando como um plastificante nesta proposta do trabalho (ALONSO *et al.*, 2022; FERREIRA *et al.*, 2016). Já o polivinilpirrolidona (PVP) é um polímero hidrofílico, utilizado como repositor de plasma sanguíneo e capaz de conferir viscosidade a soluções aquosas. Os testes preliminares demonstraram que este polímero foi capaz de conferir mais rigidez aos filmes (SILVA *et al.*, 2005). O PVP e os materiais precursores do MGAO são reconhecidos como seguros pelo FDA, são frequentemente usados em preparações farmacêuticas, o que viabiliza sua aplicação em alimentos. Além disso, são materiais de baixo custo, o que torna o processo de desenvolvimento economicamente viável.

Para via de síntese, foi utilizado a via hidrotérmica. Esta rota se apresenta como uma alternativa de baixo custo e rápida. Além disso, não necessita do uso de ácidos ou bases para o rompimento de cadeias de celulose e lignina e necessário para formação do filme, tornando-se, desta forma, extremamente inócuo em comparação com diversos artigos da literatura que apresentam alto potencial risco ao meio ambiente e operador. Além disso, é uma via que já visa um escalonamento de produção, não se limitando somente ao processo de bancada (SANTOS DIAS, dos *et al.*, 2020).

O trabalho propõe usar a cebola de forma integral. A polpa da cebola foi utilizada para formação da dispersão filmogênica. A casca, que normalmente é resíduo e não é aproveitado nem nos mercados locais, sendo direcionada ao lixo, foi utilizada para a extração de quercetina, a ser reincorporada ao filme. A cebola,

pelo seu processo de formação e desenvolvimento como um bulbo especializado, concentra a quercetina na casca, tornando ela uma rica fonte de flavonoides. (CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007; SLIMESTAD; FOSSEN; VÅGEN, 2007a; UPADHYAY, 2016).

Ressalta-se que é possível formar filmes utilizando a casca junto ao processo de síntese, porém, as cebolas adquiridas no mercado têm muitas das vezes sua casca arrancada e isto pode levar uma variabilidade no conteúdo de quercetina e nas propriedades físico-químicas do filme. Logo, para haver uma menor variabilidade dos dados, foram utilizadas cebolas sem casca para o preparo dos filmes.

1.4 Cebola e um filme ativo

A cebola - nome científico: *Allium cepa* – é um bulbo, um tipo de caule especializado, muito utilizado na culinária e que também possui propriedades medicinais bem estabelecidas. Dentro da fitoquímica da cebola, podem-se destacar 03 (três) classes importantes: os frutanos, que são polímeros de frutose; os organossulfonados, compostos com enxofre em sua composição; e a principal classe de compostos, os flavonoides, em especial a quercetina e análogos (ARSHAD *et al.*, 2017; HASSAN *et al.*, 2018; KUMAR, 2019).

Graças à sua vasta gama de compostos, a cebola já tem consolidadas em literatura diversas propriedades medicinais como: atividade antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana, antitumoral, antiúlcera, antiviral, redução de sintomas associados à diabetes mellitus, dentre outros (KHAN *et al.*, 2017; UPADHYAY, 2016).

É um vegetal apreciado mundialmente. A Tabela 1 mostra a produção mundial de cebola. Em termos regionais, a cebola tem baixo custo e é facilmente encontrada em mercados locais (“FAOSTAT”, [s.d.]).

Tabela 1 - produção mundial de cebola.

País	Produção em 2020 (toneladas anuais)
China	24 699 576
Índia	22 071 000
Estados Unidos	3 284 420
Egito	2 958 324
Irã	2 406 718
Paquistão	2 119 675
Turquia	1 930 695
Bangladesh	1 737 714
Rússia	1 642 106
México	1 572 608
Sudão	1 566 029
Brasil	1 549 597

Fonte: Food and Agriculture Organization

Devido às propriedades farmacológicas, a quercetina atua tanto na saúde do consumidor, como também, pode ser utilizado devido suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes para melhorar o tempo de prateleira e estabilidade de alimentos (BENTZ, 2017; CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007; NEMETH; PISKULA, 2007).

O bulbo da cebola e sua casca contêm vários compostos bioativos, como: organosulfatos, tiosulfatos, polifenóis (incluindo flavonoides) e frutooligossacarídeos e, dentre estes, os flavonoides são os compostos bioativos mais eficazes e em maior abundância. Os dois principais subgrupos de flavonoides são: antocianinas; quercetina e derivados de quercetina; que conferem cores diferentes à casca da cebola, do amarelo (maior presença de quercetina) ao roxo (maior presença de antocianinas) (ARSHAD *et al.*, 2017; CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007).

Os flavonoides primários e em maior abundância são: quercetina aglicona, diglicosídeo de quercetina, 4'-glicosídeo de quercetina e kaempferol. Porém, o ambiente, o tipo de cultivo, as práticas agronômicas, o estágio de maturação e a duração e modo do armazenamento têm efeitos significativos sobre a quantidade de compostos bioativos da cebola (SLIMESTAD; FOSSEN; VÅGEN, 2007b).

A casca da cebola contém um nível mais alto de flavonoides do que a parte comestível (pétalas). Como a cebola é um bulbo especializado, seu

desenvolvimento é peculiar em comparação aos demais vegetais. Durante seu processo de desenvolvimento e maturação, a cebola externaliza grandes quantias de compostos antioxidantes para a casca, assim, evita o ataque de insetos e outros predadores naturais e tal presença também auxilia na proteção frente a outras agressões ambientais, como sol e poluição. A cebola é um dos poucos vegetais que não necessita de agrotóxicos em seu cultivo (KHOKHAR, 2017; NEMETH; PISKULA, 2007).

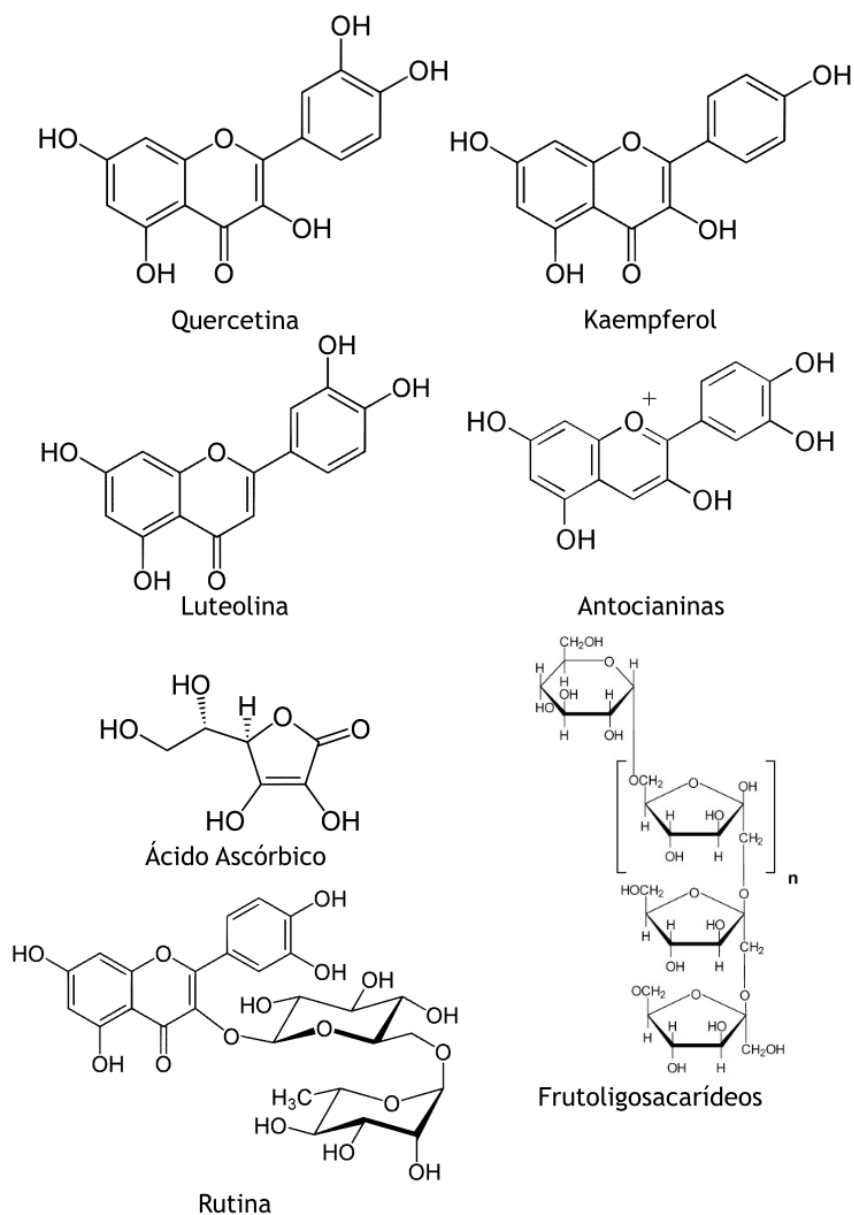
Os flavonoides têm ação prebiótica, ou seja, estimulam o crescimento e/ou a atividade de bactérias desejáveis no intestino, trazendo benefícios que refletem na saúde do organismo. Essa ação prebiótica considera os seguintes benefícios: redução nos níveis de bactérias que causam doenças no intestino, Redução do risco de aterosclerose; estímulo de crescimento de bactérias benéficas; aumento de absorção de minerais; dentre outros.(Kawabata *et al.*, 2013; Shi *et al.*, 2020)

De acordo com inúmeras pesquisas com animais e estudos clínicos, a cebola tem sido usada para o tratamento de várias doenças, como asma, diabetes, hipercolesterolemia, osteoporose e câncer. Acredita-se que a quercetina esteja envolvida em todos esses benefícios à saúde devido à sua forte atividade antioxidante (ARSHAD *et al.*, 2017; BYSTRICKÁ *et al.*, 2013; ROLDÁN-MARÍN *et al.*, 2009).

Considerando o exposto, a cebola e seus subprodutos apresentam alto potencial para serem utilizados como ingrediente de alimentos funcionais, como antioxidantes naturais, conservantes e aditivos.(SLIMESTAD; FOSSEN; VÅGEN, 2007a)

A Figura 4 traz os principais componentes encontrados na cebola. Em sua maioria, são flavonoides tetrahidroxilados. Destaca-se a quercetina por ser a mais presente, de 34 a 83 g/ kg de massa seca de cebola (SAGAR *et al.*, 2022).

Figura 4 - ilustração dos principais componentes bioativos na cebola.



No entanto, estudos da literatura demonstram que operações pós-colheita, como o processamento e o armazenamento, podem alterar a concentração de compostos bioativos da cebola, o que conseqüentemente afeta sua disponibilidade e eficácia. Neste trabalho, foi explorado a via hidrotérmica, que permitiu a obtenção da solução filmogênica com processamento mínimo. Para tal escolha considerou-se o fato de que estes compostos bioativos resistem ao tratamento térmico.

O processo de obtenção escolhido traz como grande diferencial a possibilidade de obter-se um filme sem a adição de nenhum polímero plastificante ou a necessidade de agentes ácidos e básicos para formação da dispersão filmogênica. O material foi desenvolvido inicialmente através de um projeto PIPE do pós-doutor Diogenes Dias (Processo FAPESP nº 2016/15504-2), e mostrou ser promissor para a área farmacêutica como uma plataforma de liberação de fármacos. Porém, considerando-se o fato de o processo ser uma via de síntese verde, a partir de materiais e processo de baixo custo, e de ser um vegetal apreciado na culinária, optou-se por explorar outras aplicabilidades para o filme, enfocando sua aplicação na área alimentícia (PICHETH *et al.*, 2017).

Além disto, o produto se encontra patenteado pelo Biosmart Nano pelo nome comercial de *Allium Pack*[®]. Vale ressaltar que há outros trabalhos sendo desenvolvidos associados a Biosmart Nano, onde procura-se estudar mais a fundo as propriedades do filme de cebola e potenciais aplicações. Este trabalho visa explorar a incorporação de polímeros neste filme na finalidade de alteração de suas propriedades físico-químicas como potenciais filmes comestíveis.

As informações referentes à via hidrotérmica, explorada neste trabalho, são escassas na literatura, logo existe a necessidade de entender melhor como este processo afeta estruturalmente a síntese do material (GREGOROVA *et al.*, 2015).

Diversos estudos em literatura mostram a eficácia dos filmes biopoliméricos como embalagens ou barreiras para alimentos, aumentando o tempo de prateleira e garantindo uma experiência sensorial agradável ao consumidor. A maioria dos relatos de filmes comestíveis fazem referência ao emprego de biopolímeros como a quitosana, a pectina e a celulose. Em comparação, poucos são os filmes produzidos à base de frutas e vegetais, o que de certa forma, torna ainda mais promissor o potencial de aplicação dos filmes desenvolvidos através deste trabalho. O apelo a um vegetal altamente apreciado na culinária em todo o mundo e de baixo custo demonstra ser muito atrativo (CHHIKARA; KUMAR, 2021; FALGUERA *et al.*, 2011; OTONI *et al.*, 2017).

O filme obtido e desenvolvido através deste projeto é potencialmente um filme comestível ativo, pois, além de atuar no controle da permeação de gás e umidade e será parte integral do alimento, possuirá antioxidantes e antimicrobianos incorporados em sua estrutura, benefício para sua saúde (AZEREDO; CORREA, 2021).

O filme de cebola pode atuar como uma plataforma tecnológica passível de ser modificada de acordo com os interesses despertados. São modificações possíveis: a relação hidrofiliicidade/hidrofobicidade; a permeabilidade a gases e umidade; a resistência mecânica; e a própria estrutura do filme. Adicionalmente, nas propriedades ativas do filme proposto, como atividade antioxidante, pelo fato da cebola ser um vegetal fitoquimicamente rico (UMARAW; VERMA, 2017). Por fim, espera-se que o filme atue como uma embalagem ou uma barreira comestível que confira estabilidade e experiência sensorial agradável ao consumidor (CHHIKARA; KUMAR, 2021; SANTOS, dos, PIZATO; CORTEZ-VEGA, 2020).

Com relação à toxicidade da cebola, seus produtos e dos filmes; alguns estudos foram conduzidos na literatura. Também já foram estudados em relação às propriedades antioxidantes da cebola.

Estudos na literatura já se investigado os potenciais efeitos referentes a segurança de um subproduto de cebola contendo um extrato com polifenóis, como quercetina, e oligossacarídeos; e uma fração de resíduo composto pela parede celular, o qual caracteriza sua função alimentar com potencial bioativa. O estudo demonstrou que os subprodutos da cebola não apresentam genotoxicidade *in vivo*, puderam resistir a defesa antioxidante e são capazes de alterar a funcionalidade da microbiota intestinal em ratos. (ROLDÁN-MARÍN *et al.*, 2009)

Estudos conduzidos procuraram investigar as atividades antiproliferativa, citotóxica, indutora de apoptose e antimigratória cebola, com cinco variedades diferentes, contra células de adenocarcinoma humano (Caco-2). Foi observado que os extratos houve poucas diferenças entre si. Houve redução a taxa de proliferação e induziu a apoptose celular; desacelerando assim a migração dessas células tumorais. Segundo os autores, as diferenças entre os diversos tipos de cebola se devem principalmente a fatores genéticos e agrônômicos

que influenciam a composição fitoquímicos do vegetal (por exemplo, os flavonoides).

Os compostos organossulfurados também tem ganhado enfoque pois apresentam potenciais efeitos antioxidantes, porém, de algumas informações conflitantes na literatura em relação a isto, pois há um potencial de toxicidade, ocasionando uma limitação de seu uso (CANTRELL *et al.*, 2020).

Llana-Ruiz-Cabello *et al.* (LLANA-RUIZ-CABELLO *et al.*, 2015) reportaram a ausência de mutagenicidade de dois organossulfurados: sulfeto de dipropil e dissulfeto de dipropil (1:1) e, segundo os autores, esses compostos voláteis, que estão presentes na cebola, podem ser utilizados em embalagens ou filmes ativos para manter e prolongar vida útil e a qualidade de alimentos e produtos. Mellado-García *et al.* (MELLADO-GARCÍA *et al.*, 2017) avaliaram a genotoxicidade e mutagenicidade do propiltiosulfinato, componente principal dos óleos essenciais de cebola e alho. Os resultados demonstram a ausência de mutagenicidade no teste de Ames, além de ser incapaz de induzir quebras ou danos oxidativos ao DNA avaliados em ensaio cometa.

Em estudos do grupo realizados por nosso grupo de pesquisa foi demonstrada a ausência de mutagenicidade e citotoxicidade. Isto é extremamente relevante, pois fornece suporte para propriedades toxicogênicas dos filmes de cebola com aplicabilidade promissora na indústria alimentícia. (BARRETO *et al.*, 2020).

A cebola também apresenta peculiaridades com relação a sua composição vegetal, por ser um bulbo. As bases das folhas do bulbo, também conhecidas como escamas ou pétalas, geralmente não sustentam as folhas, mas contêm reservas de nutrientes que permite a planta sobreviver a condições adversas. No centro do bulbo há um ponto de crescimento vegetativo, também conhecido como broto de floração não expandido. A base é formada por um caule reduzido, e o crescimento do vegetal ocorre a partir desta placa basal. As raízes emergem da parte inferior da base e novos caules e folhas da parte superior. Os bulbos tunicados têm escamas externas secas e membranosas que protegem a lâmina contínua de escamas carnudas. As espécies dos gêneros *Allium*, *Hippeastrum*, *Narcissus* e *Tulipa* têm bulbos tunicados. Bulbos não tunicados, como as espécies *Lilium* e *Fritillaria*, não possuem a túnica

protetora e têm escamas mais soltas (CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007; KHOKHAR, 2017; LEE, 2010).

Os carboidratos estruturais nas paredes celulares da cebola são constituídos principalmente por celulose, xilanas (hemiceluloses) e pectinas (O'DONOGHUE *et al.*, 2004). A parede celular primária consiste em microfibrilas de celulose embutidas em uma matriz feita de pectinas e hemiceluloses (CARPITA; GIBEAUT, 1993; KAMERLING; GERWIG, 2007). De acordo com O'Donoghue *et al.* (2004), polissacarídeos pécticos são encontrados na parede celular primária e nas regiões da lamela média. Eles têm um papel de cimentação, permitindo que as células adiram umas às outras e contribuem para a resistência mecânica e a porosidade da parede celular. As pectinas estão na forma solúvel (protopectina) e insolúvel (hidropectina) em uma célula vegetal (PATOVA; GOLOVCHENKO; OVODOV, 2014). Os polissacarídeos pécticos da cebola contêm como principais elementos estruturais o Rhamnogalacturonan II (RG-II) (ISHII, 1982), a estrutura mais complexa em relação às outras pectinas, sendo composta por 12 diferentes resíduos de monossacarídeos, mas tendo como principal o galacturônico (PATOVA; GOLOVCHENKO; OVODOV, 2014).

A celulose é um componente das paredes celulares das plantas e ocorre nas folhas e caules, frequentemente associada à lignina e xilanas. As características de textura dos vegetais folhosos dependem, em parte, da celulose (TESTER; KARKALAS, 2003). A hemicelulose, tendo como principal componente o xiloglucano, está presente nas paredes celulares de dicotiledôneas e algumas monocotiledôneas (por exemplo, cebola) e pode representar até 20% do peso seco da parede primária. Consiste no esqueleto D-glicose ligado a β -1,4 substituído por D-xilose (CARDOSO de SÁ *et al.*, 2018; KELEBEK *et al.*, 2009). A xiloglucana liga-se à superfície das microfibrilas de celulose e pode ligá-las. Segundo o modelo de Cleland, os xiloglucanos são uma monocamada ligada por ponte de hidrogênio às microfibrilas de celulose, que podem ter ligação covalente aos diversos outros componentes (CASTRO; MORALES-QUINTANA, 2019).

Por ser um bulbo especializado, os carboidratos solúveis e insolúveis desempenham papel importante para a estrutura vegetal. Com o tratamento hidrotérmico proposto no trabalho, espera-se estudar mais afundo como ocorre

a alteração e reorganização destas fibras que possibilita a obtenção dos filmes (LEE, 2010).

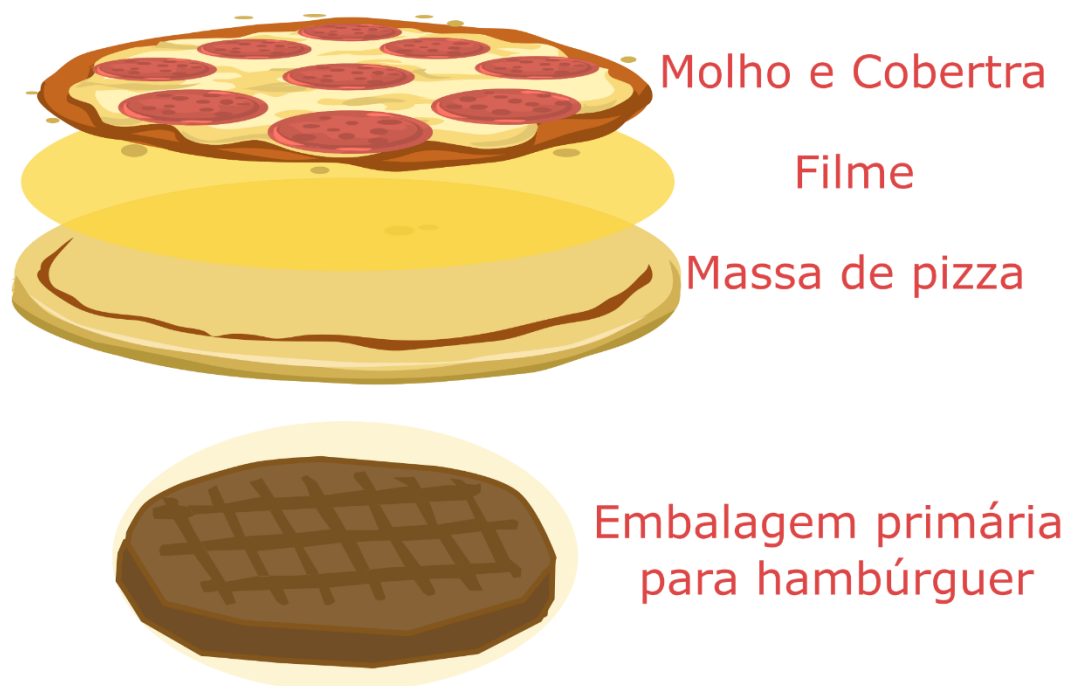
1.5 Aplicações: Pizzas e hamburguers

Considerando a aplicação envolvidas neste projeto, duas vertentes podem ser consideradas:

1- O filme pode ser explorado como um material de barreira contra umidade em pizza congelada. Um dos problemas em relação a pizza congelada é que a massa absorve umidade da água do molho, levando a perda de crocância e textura. Como biomateriais têm mostrado bom desempenho nas propriedades de barreira contra permeabilidade de água, o filme pode atuar como uma barreira para proteger a massa. Dentro desta proposta, estudou-se as propriedades de permeação a vapor de água e ângulo de contato do filme. (DEBEAUFORT; VOILLEY, 2009; KAMPER; FENNEMA, 1985).

2- O filme também pode ser avaliado em relação a potenciais propriedades ativas, como uma embalagem comestível para hamburguers. A carne é um alimento rico em carboidratos, proteínas, lipídeos e tem alta atividade de água, tornando-se um ambiente propício para as bactérias crescerem. O fato de o filme conter flavonoides pode reduzir a taxa de crescimento microbiano. Adicionalmente, a carne possui aproximadamente 15% de gorduras, que são passíveis de oxidação, e os flavonoides por apresentarem ótima ação antioxidante podem também garantir proteção neste requisito. Além disso, as embalagens primárias de hamburguês são de PEAD (polietileno de alta densidade), e como dito anteriormente, espera-se substituir o plástico para que o filme seja parte íntegra do alimento e promova um ganho nutricional ao consumidor. (SANTOS, dos; PIZATO; CORTEZ-VEGA, 2020; SOARES *et al.*, 2021).

Figura 5 - Ilustração das possíveis aplicações dos filmes comestíveis. Como barreira a umidade do molho e embalagem primária de hambúrgueres.



Fonte: próprio autor.

Como dito anteriormente o produto pode conferir ganhos nutricionais ao consumidor, o que torna sua aplicação ainda mais promissora. Além de conferir mais palatabilidade ao produto, as propriedades antioxidantes e prebióticas são carregadas ao produto final. Além disso, a diminuição de uso de plásticos tem um importante impacto ambiental e pode promover o uso desta tecnologia verde a mais alimentos, conferindo uma política de sustentabilidade ao produto, que reduz o impacto ao meio ambiente e uso de recursos naturais não-renováveis. (KAWABATA *et al.*, 2013; SHI *et al.*, 2020)

2 OBJETIVO

O objetivo da presente proposta foi o de estabelecer o delineamento e desenvolvimento de filmes à base de cebola como um filme comestível ativa para alimentos (Figura 6). De modo a atender tal proposta os objetivos específicos delineados foram:

- Os filmes de cebola foram obtidos através de 02 (dois) tratamentos distintos – o filme não lavado (de cebolas não submetidas a lavagem pós-tratamento hidrotérmico); e o lavado

(obtido após lavagem exaustiva com água, para remoção parcial de açúcares e flavonoides).

- Incorporar aos filmes obtidos, de forma dissociada, 02 (dois) polímeros: PVP e MGAO com finalidade de modular as propriedades mecânicas, estruturais e de barreira dos filmes produzidos.
- Aplicar diversas técnicas analíticas para qualificar os filmes produzidos:
 - Análise colorimétrica dos filmes obtidos.
 - Análise por Espectrofotometria no UV para avaliação da capacidade de absorção de luz na região do ultravioleta dos filmes obtidos.
 - Análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para obter informações sobre a constituição química dos filmes obtidos.
 - Análise térmica (TG e DSC) para entendimento da estabilidade térmica e interações dos polímeros com matriz.
 - Análise de permeação ao vapor de água (PVA) para entendimento das propriedades de barreira frente umidade
 - Molhabilidade para relação de hidrofilia e hidrofobicidade do filme
 - Análise de MEV para visualização da superfície do material após cada tratamento
 - Determinação da atividade antioxidante e oxidação dos lipídeos em carne, para potenciais aplicações do material.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Design do Sistema de Liberação em estudo

O sistema conta com 3 *building blocks*, ou seja, componentes com funções específicas na formulação. A Tabela 2 ilustra cada componente e sua finalidade.

Tabela 2 - descrição dos Building blocks e sua finalidade no estudo.

Componentes	Função
Filme de cebola	Filme derivado da polpa da cebola, cuja função é servir como embalagem ou barreira ativa. Suas propriedades químicas, farmacológica e modulação será enfoque no trabalho.
MGAO/ PVP	Polímeros que serão adicionados aos filmes na intenção de alterar suas propriedades mecânicas, de barreira e estruturais.
Quercetina	Flavonoide abundante na casca e polpa da cebola. Possui notável atividade antimicrobiana e oxidante.

Fonte: próprio autor

A Figura 7, abaixo, ilustra a sequência de estudo proposta.

Figura 7 - Fluxograma para ilustrar de como será conduzido o trabalho.



Fonte: próprio autor.

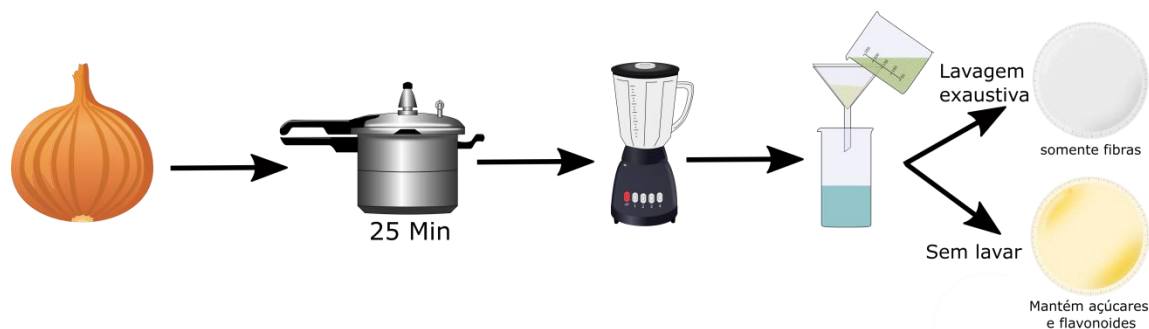
3.2 Síntese dos filmes de cebola

O filme de cebola foi preparado a partir de cebolas do tipo pérola, que foram tratadas em autoclave, à 1,6 atm e 120°C por 30 minutos após pressurização. Após seu tratamento, as cebolas foram trituradas em liquidificador por 5 minutos, e ao purê resultante foi separado em 2 partes: o primeiro foi utilizada como obtido, e recebeu o nome de não-lavada (NL), e o segundo foi submetido a lavagens recorrentes sustentados por um filtro de pano (aproximadamente 3 litros de água para cada quilo de polpa) até remoção completa dos flavonoides e açúcares, e foi denominado de lavada (LAV). A lavagem é considerada completa quando a água filtrada não apresenta mais flavonoides. Para esta avaliação utilizou-se uma metodologia qualitativa. Empregou-se uma solução de NaOH 1M, que ao ser adicionado água recolhida da filtração produzirá coloração amarelada na presença de flavonoides. Foi estabelecido, desta forma, que a ausência de coloração, seria o fator determinante para o encerramento da lavagem. Assim sendo, na isenção da coloração, se considerou a lavagem suficiente (PANCHE; DIWAN; CHANDRA, 2016).

Após preparo dos purês, foi determinada a massa seca através de cálculos quantitativos gravimétricos em estufa. Objetivando obter uma viscosidade apropriada para o filme, a concentração de massa de cebola no filme foi trabalhada baseada no percentual de massa seca de 5% \pm 1%. Assim, o filme obtido tem uma espessura de aproximadamente 70 μ m a ser manuseado, não se mostrando nem muito espesso, nem muito fino.

A adição dos polímeros foi realizada pela adição deles com água sobre a polpa antes do preparo do “casting”, ou seja, da dispersão da polpa em uma fina camada. Utilizou-se um agitador mecânico (marca, modelo, velocidade/potência usada?) por 15 minutos até a completa homogeneização do sistema, como a agitação teve baixa vigorosidade, não houve necessidade de desgaseificar as soluções filmogênicas. Os filmes foram dispersos sobre placas com base de silicone de 35 X 45 cm, com 0,3 cm de altura (altura da própria forma) e secados em estufa com circulação de ar por 24 horas a 45°C (SANTOS DIAS, dos *et al.*, 2020).

Figura 8 - Descrição do modo de preparo dos filmes.



Fonte: próprio autor.

3.3 Estudos preliminares

A polpa de cebola de cebola foi testada em diversas concentrações de massa seca em relação a massa úmida (m/m). Foram testadas as concentrações de 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de massa seca de cebola para obtenção de filmes e avaliados segundo sua densidade e facilidade de remoção de placa após obtenção. Com relação a incorporação dos polímeros, foram testadas as concentrações, em relação a massa total de polpa, de 0,5%, 1%, 2% 3%, 4% e 5% (m/m).

Antes de se iniciar o estudo com os filmes MGAO e PVP, foram descartadas algumas hipóteses iniciais do estudo. A ideia inicial do projeto era trabalhar com polímeros homólogos, o estearato de meglumina (MGAE) e oleato de meglumina (MGAO).

MGAO e MGAE tem estruturas homologas, diferenciados apenas pela instrução na cadeia de 18 carbonos. Porém, devido a formação de grumos com o MGAE houve necessidade de testagem com outros polímeros – que foram: amido, PVP K30, PVP K90, colágeno, quitosana (em pH 4,0 e 6,0), glicerina, estearato de octila. Pela visualização macroscópica, como homogeneidade e flexibilidade do filme, foi avaliado o sucesso ou não da incorporação

3.4 Análise Colorimétrica

A determinação da cor dos filmes foi feita utilizando-se o colorímetro Chroma Meter CR – 410 (Konica Minolta, EUA). As medidas foram feitas em

dez pontos diferentes (cinco em cada face do material), para determinar os valores L^* , a^* e b^* . A cromaticidade (C^*) e o ângulo Hue (h°) foram determinados de acordo com as seguintes equações (FERREIRA; SPRICIGO, 2017):

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \text{ (Equação 1)}$$

$$h^\circ = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \text{ (Equação 2)}$$

Os parâmetros $L^*a^*b^*$ fornecidos pelo colorímetro fornecem o espaço de cores $L^*a^*b^*$, que permite fazer uma diferenciação das cores em três eixos perpendiculares. No eixo L^* tem-se a luminosidade, que varia de preto (0) até branco (100), portanto valores altos de L^* indicam alta luminosidade da amostra. No eixo a^* observa-se o espaço de cor que vai do verde (-) ao vermelho (+) e no eixo b^* , do azul (-) ao amarelo (+). O espaço de cores $L^*a^*b^*$ também permite encontrar os valores do croma, definido como a distância radial do centro do espaço até o ponto da cor. Quanto maiores os valores desse parâmetro, maior a saturação de cores perceptíveis aos olhos humanos. Também é possível obter o ângulo Hue, definido como o atributo qualitativo de cor (FERREIRA; SPRICIGO, 2017; PANKAJ, 2012).

3.5 Absorção de luz na região no ultravioleta

A análise de absorção em ultravioleta (UV) dos filmes foi feita em quadruplicata para cada formulação obtida, de acordo com Irissin-Mangata et al. (2001), sendo a medida feita em transmitância (%). Os filmes foram cortados em retângulos de 1 x 5 cm² e posicionados perpendicularmente à luz em cubetas de quartzo. A medida de capacidade de absorção UV foi realizada na faixa de varredura de 200 a 800 nm (IRISSIN-MANGATA *et al.*, 2001).

3.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais de absorção no infravermelho foram realizados em um aparelho FTIR na região 4000 a 400 cm⁻¹. O infravermelho é uma técnica espectroscópica que mede a vibração molecular das ligações químicas,

obtendo informações sobre a constituição química. Cada grupamento emite uma frequência específica, que pode ser transcrita num espectro e obter informações sobre a constituição química. Avaliou-se a influência de cada *building block* no processo de self-assembly (CHADHA; BHANDARI, 2014; SILVA *et al.*, 2005).

3.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises por DSC foram realizadas num equipamento Mettler DSC, em atmosfera inerte. A técnica tem intuito de analisar as transições de fase, vítreas, físicas e químicas do material a partir da medida do fluxo de calor (a entalpia) em função da temperatura. Além disso, será obtida a capacidade calorífica do material, ou seja, uma medida sensível e intrínseca da matéria (ALONSO *et al.*, 2022; PING *et al.*, 2001).

3.8 Termogravimetria (TG)

As curvas TG foram registradas no TA Instruments SDT 2960 utilizando atmosfera de ar sintético, sendo realizado da temperatura ambiente até 700°C. O TG tem como principal função avaliar como as modificações realizadas nos filmes interferem em sua estabilidade (CASTRO; MORALES-QUINTANA, 2019).

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram colocadas em suporte apropriado e recobertas com uma fina camada de ouro e as imagens fotografadas sobre este suporte. A MEV fornece informações relevantes sobre a morfologia superficial e das seções transversais (TAMMELIN *et al.*, 2015).

3.10 Espectroscopia de Raios-X

A difração por raios-X é uma técnica capaz de informar detalhes da estrutura cristalina do material, indicando se este é predominantemente amorfo ou semicristalino, assim como quantificando seu índice de cristalinidade. Este

fator é relevante, pois está diretamente relacionado ao desempenho mecânico do material (SANTOS DIAS, dos *et al.*, 2020). Os filmes obtidos a partir das frações foram caracterizados em intervalo angular de 2θ de 5 a 60° e velocidade de varredura a 2° min^{-1} , em um difratômetro de raios-X XRD-6000 (SHIMADZU) (ANDREUCETTI *et al.*, 2011).

3.11 Espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi avaliada com o auxílio de um micrômetro digital. Para as medidas de espessura foram avaliados cinco pontos aleatórios de cada amostra para expressar a espessura média (MANDAL; CHAKRABARTY, 2018).

3.12 Umidade

A umidade dos filmes foi determinada de acordo com metodologia analítica embasada pelas Normas Analíticas do IAL. Os filmes foram secos em estufa até que atingissem massa constante. A importância desta análise se relaciona a estabilidade química, enzimática e microbiológica, do filme visto que estas reações são maximizadas quando os teores de umidade são elevados e podem levar a deterioração do filme (OTONI *et al.*, 2017).

3.13 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA é a medida da facilidade com que moléculas de água podem passar através de um material. No filme deve haver um equilíbrio entre sua capacidade de absorver e perder água por evaporação. O filme é colocado em cápsulas contendo sílica gel (UR = 0 mmHg pressão de vapor) constituindo uma membrana. A cápsula contendo o filme e a sílica gel é colocada dentro de um dessecador contendo água destilada (UR=100%, 32,23 mmHg pressão de vapor da água). A massa da cápsula deve ser quantificada em balança analítica a cada 24 horas. A permeabilidade é calculada através da regressão linear entre os pontos de ganho de peso (MANDAL; CHAKRABARTY, 2018).

3.14 Molhabilidade

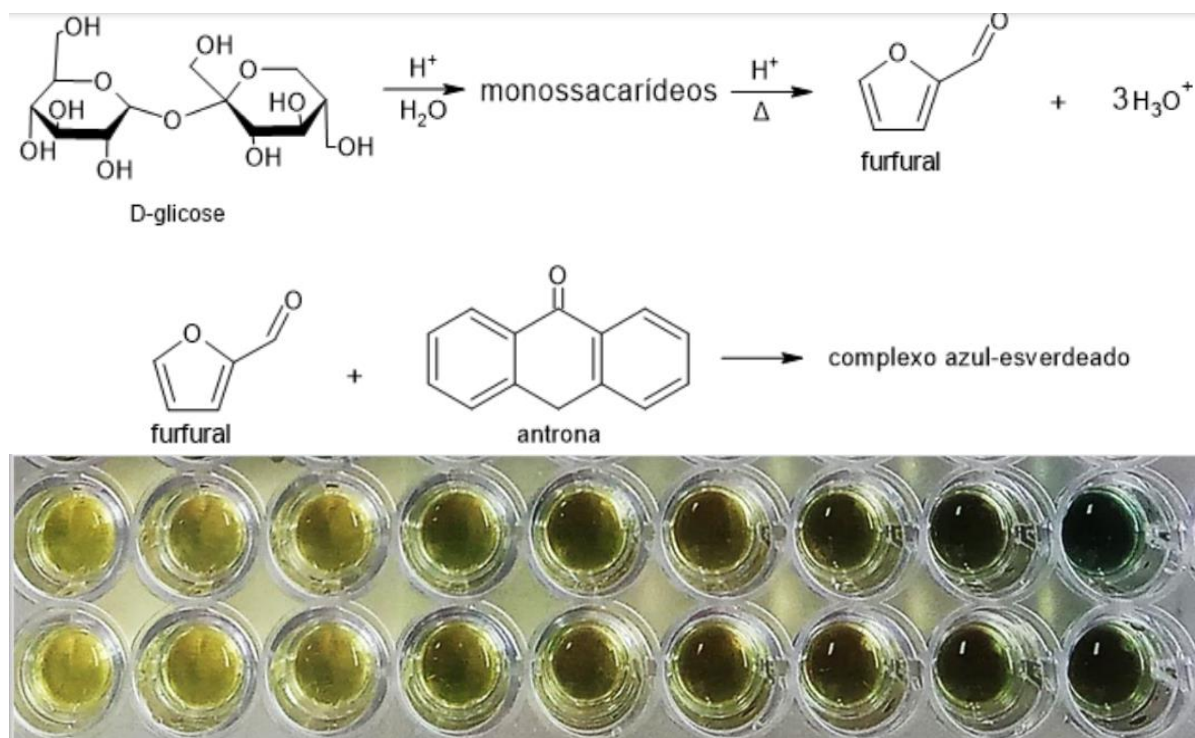
Por meio de medidas de ângulo de contato que uma gota de água faz com a superfície do material é possível determinar o quanto hidrofílico/hidrofóbico é o filme. Se a gota de água não se espalhar no material e formar um ângulo de contato maior que 90° tal material é dito hidrofóbico. Se, contudo, a gota se espalhar e formar um ângulo de contato menor que 90° , o material é dito hidrofílico (SUN *et al.*, 2005).

Os ângulos de contato estático com água dos filmes foram determinados por meio de um medidor de ângulo de contato óptico CAM 101 (KSV Instruments) equipado com uma câmera digital CCD KSV-5000, pelo método da gota sésil. Cada medida foi conduzida depositando-se 4 μL de água ultrapura na superfície do filme. Ambas as faces de cada filme foram ensaiadas para cada amostra em um tempo experimental de aproximadamente 20 s. Foram feitas pelo menos cinco replicatas, e os valores apresentados são referentes ao ângulo de contato em água após 20 s (LIU; YAO; JIANG, 2010; LOEB; SCHRADER, 2013).

3.15 Determinação de açúcares totais

Para a determinação de açúcares totais, utilizou-se o método da antrona (ATHIRA, 2017), uma cetona aromática tricíclica. Quando em condições ácidas, ela reage com os açúcares presentes na amostra, desidratando-os para a formação de furfural. Esse composto reage com a forma ativa da antrona, o antranol, resultando num composto esverdeado quando diluído e azulado quando em soluções concentradas (Figura 9). A solução possui absorção máxima em 620 nm.

Figura 9 - Esquema de reação entre os açúcares da amostra e a solução ácida de antrona para formação do complexo colorido. Diversas concentrações de solução de D-glicose após formação do complexo azul-esverdeado.



Adaptado de: Santos, L. B. D. (2022).

Como primeira etapa, prepararam-se diversas soluções de D-glicose anidra de concentrações conhecidas para determinação da curva de calibração e a solução ácida de antrona (200 mg em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado).

O preparo da amostra foi feito pesando-se aproximadamente 1 g de cada farinha (antes e após o tratamento hidrotérmico) com posterior adição de 10 mL de água destilada. A mistura foi deixada em agitação por 2 h a 170 rpm, a 25°C em shaker (TECNAL, TE-4200). Após o tempo de agitação, o extrato foi centrifugado (HETTICH, modelo rotina 380R) a 13.304 g por 10 min, e o sobrenadante foi separado de qualquer partícula sólida residual com o auxílio de um papel de filtro (ATHIRA, 2017).

Do extrato bruto, retirou-se uma alíquota de 5 μ L, que foi diluída em 995 μ L de água destilada. As amostras diluídas, bem como as soluções padrão de glicose, foram adicionadas de 250 μ L e 5 mL de solução ácida de antrona, respectivamente. Após a adição da solução ácida, os tubos foram incubados em banho de aquecimento a 90°C por 17 min e depois resfriados em banho de

gelo. Para a leitura das soluções, pipetou-se uma alíquota de cada solução em microplaca de 96 poços, e realizou-se a leitura em leitor de microplaca (EPOCH, BIOTEK) a 620 nm.

3.16 Teor de carboidratos/polissacarídeos solúveis e insolúveis.

O procedimento padrão ASTM E1758-01 (INTERNATIONAL, 2015) foi utilizado com algumas modificações, conforme brevemente descrito. Para determinar o teor de carboidratos solúveis em água, os filmes secos foram mergulhados em água ultrapura e agitados vigorosamente por 48 horas. Para determinar a concentração de carboidratos/polissacarídeos insolúveis, os filmes quase secos foram submetidos à hidrólise ácida com ácido sulfúrico a 72% (v/v) por 60 min, à temperatura ambiente e sob agitação. Uma quantidade adequada de água foi adicionada ao sistema para atingir uma concentração de ácido de 4% (v/v) e parar a hidrólise. O hidrolisado resultante foi então autoclavado a 121 °C e 1,2 kgf cm⁻² por 60 min. As suspensões resultantes de ambos os procedimentos foram filtradas através de poros de 0,45 µm e submetidas à cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em cromatógrafo Varian 356-LC (Agilent, EUA) operando com coluna Aminex HPX 87H (Bio-Rad, EUA), um detector RID 410 e 5 mM H₂SO₄ a 50 °C e 0,6 mL min⁻¹ como fase móvel. Glicose, galactose, arabinose, ácido galacturônico, ácido glucurônico, frutose, ácido acético e ácido fórmico foram quantificados de acordo com curvas padrão previamente construídas para cada um desses compostos (CARDOSO de SÁ *et al.*, 2018).

3.17 Determinação da atividade antioxidante dos filmes

Para a avaliação da atividade antioxidante, preconiza-se utilizar mais de uma metodologia de atividade antioxidante, visto que os mecanismos de inibição dos radicais livres são complexos e isto pode levar a variações entre uma metodologia e outra.

Teor de compostos fenólicos totais (CFT)

Os compostos fenólicos compreendem um dos mais importantes grupos de moléculas do reino vegetal, sendo classificados como metabólitos

secundários nas plantas. Esses compostos são sintetizados durante o desenvolvimento normal da planta, bem como respostas a situações de estresse e radiação UV (LIU, 2013). Compostos fenólicos possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxilas, sua estrutura podendo variar desde a molécula fenólica mais simples (como ácidos fenólicos) até às mais complexas (polifenóis e flavonoides). Em frutas cítricas, os fenólicos encontrados incluem ácidos fenólicos e flavonoides, como os hidroxibenzóicos e as flavanonas, por exemplo (KELEBEK *et al.*, 2009; KELEBEK; SELLI, 2011; STINCO *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2008).

Para as análises de CFT, DPPH e FRAP mencionadas neste trabalho, a preparação dos extratos se deu da seguinte forma: 1 g dos filmes foi pesado e adicionado de 10 mL de mistura metanol: água (80:20, v/v), mantido em agitação por 2 h em shaker (TECNAL, TE-4200) a 170 rpm. A mistura foi filtrada e o filtrado recolhido.

A determinação dos CFT para os extratos dos filmes foi realizada de acordo com o método de Folin-Ciocalteu. Alíquotas do sobrenadante foram adicionadas do reagente FolinCiocalteu (1%, v/v) e de uma solução de Na₂CO₃ (7,5%, m/v), e deixados em repouso por 2 h no escuro. Decorrido esse tempo, a absorbância das amostras foi medida a 760 nm em espectrofotômetro UV-vis (SHIMADZU 1601). Os resultados foram expressos em mg de AG/100g de resíduo em base seca (b.s.), que foram calculados por meio de curva de calibração determinada a partir de equivalentes de ácido gálico.

A cebola é importantes fontes de compostos antioxidantes, como carotenoides, flavonoides e ácido ascórbico (BYSTRICKÁ *et al.*, 2013). Tais compostos podem ser empregados em embalagens de alimentos para produzir embalagens ativas com capacidade antioxidante, visto que processos de oxidação estão envolvidos em diversos mecanismos de deterioração em produtos alimentícios (LOPEZ-DE-DICASTILLO *et al.*, 2010).

No que diz respeito ao método para determinação da capacidade antioxidante, deve-se escolher aquele que seja capaz de avaliar um determinado composto frente à sua capacidade de impedir, controlar ou reduzir a oxidação em condições que mimetizem aquelas de stress oxidativo (GÜLCIN, 2012) Dentre os métodos comumente usados, há diferentes princípios de reação na forma de determinar a capacidade antioxidante. Nesse trabalho, a

atividade antioxidante dos filmes foi determinada por meio de dois métodos de princípios de reação distintos entre si: captura do radical livre DPPH, em que há a eliminação de radicais, e FRAP, que mede o poder de redução do antioxidante usado.

Captura do radical livre DPPH

Para esse procedimento, inicialmente foi preparada uma solução padrão do reagente DPPH 60 μ M, usada para a determinação da curva padrão, em que diferentes concentrações de solução de DPPH foram preparadas e tiveram sua absorbância lida em espectrofotômetro a 515 nm.

O extrato metanólico previamente preparado teve uma alíquota de 100 μ L recolhida em tubo criogênico e foi adicionada de 3,9 mL de solução de DPPH 60 μ M. Diversas diluições foram feitas para a mesma amostra, de modo que as concentrações fossem capazes de capturar menos que 50% do radical DPPH e mais que 50% do radical, quando comparadas ao controle 31 (100% de radical livre DPPH). As amostras foram incubadas ao abrigo da luz, em temperatura ambiente, por 45 min. Após a incubação (Figura 10), as amostras tiveram sua absorbância lida em espectrofotômetro a 515 nm.

Figura 10 - Amostras em diferentes concentrações após tempo de incubação.



Fonte: Santos, L. B. D. (2022).

Ensaio FRAP

Para o ensaio FRAP, o reagente foi preparado a partir da mistura de tampão acetato (pH 3,6), 10 mM de solução de TPZ e 20 mM de cloreto férrico (10:01:01, v/v/v). Alíquotas dos extratos metanólicos previamente preparados foram mantidos em banho de aquecimento a 37 °C. O reagente FRAP foi então

adicionado e a reação se procedeu por 30 min. Após esse tempo, as medidas de absorvância foram realizadas em leitor de microplaca (Epoch, Biotek) a 595 nm.

3.18 Avaliação da oxidação de lipídeos em hamburguers

O indicador de oxidação lipídica foi realizado a partir de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS), de acordo com a metodologia de Witte et al. em que o valor das substâncias que reagem ao TBA (TBARS) será calculado usando uma curva padrão de malonaldeído (MDA). Para isso, 5 g de hambúrguer bovino, que esteve em contato direto com filme, de cada amostra (triplicata) foram misturados com 20 mL de ácido tricloroacético (5%), homogeneizados por 5 minutos e centrifugados por 10 minutos. Em seguida, 4mL do sobrenadante foram misturados com 4mL de TBA 0,02 M e incubados em banho-maria a 100°C por 60 minutos. A absorvância foi medida em 532 nm e os resultados expressos em μMoL de MDA/g de hambúrguer bovino (LAGOS; SOBRAL, 2018).

4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados quantitativos foram analisados pelo BioEstat (versão 5.0), por meio de análise de variância simples seguido pelo teste de Tukey (para comparação de todas as formulações entre si). No caso de comparação das frações antes e após o pré-tratamento, a análise foi feita por meio de teste t de Student.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudos preliminares: propostas descartadas

Para a realização do processo inicial utilizou-se de uma panela de pressão para o cozimento da cebola. Após testes preliminares na escolha dos polímeros, foi utilizada uma autoclave para melhor controle da pressão exercida sobre o sistema.

Inicialmente, para a produção dos filmes, foi padronizada a concentração de massa seca do purê da polpa de cebola, tanto lavada (LAV) quanto não-lavada (NL). Foram testadas as concentrações de 2; 5; 7 e 10%. Pode-se observar que na concentração de 2% os filmes ficaram muito finos e quebradiços, com espessura

média de $30 \mu\text{m} \pm 9 \mu\text{m}$. Em contrapartida, na concentração de 10% os filmes ficavam muito espessos e rígidos, com pouca maleabilidade, e com espessura média de $300 \mu\text{m} \pm 35 \mu\text{m}$. Desta forma, fez-se a opção por trabalhar na concentração de 5%, pois os filmes apresentaram características interessantes e com perceptível característica macroscópica - homogêneo, resistente a tração e torção, translúcido e com espessura de $61 \mu\text{m} \pm 12 \mu\text{m}$ para o NL e $33 \pm 9 \mu\text{m}$ para o lavado.

Inicialmente, para o desenvolvimento do projeto, esperava-se utilizar 02 (dois) polímeros supramoleculares análogos que foram estudados durante o mestrado: o estearato de meglumina (MGAE), um pó branco e fino, e o oleato de meglumina (MGAO), um semissólido com aspecto de gel. Ambos os ácidos graxos precursores (ácido oleico e esteárico) do supraanfílicos apresentam 18 carbonos em sua cadeia, porém, o ácido esteárico, apresenta cadeia saturada, ao passo que o oleico é insaturado. Isso traz implicações importantes referentes ao comportamento do material em água, o MGAE tem um comportamento polimérico, apresentando transições vítreas e gel-sol, enquanto o MGAO se comporta como um gel e tem maior dificuldade de estruturação líquido-cristalina, devido a maior dificuldade de empacotamento das cadeias lado-a-lado (ALONSO *et al.*, 2022; CASSIMIRO *et al.*, 2018).

Tendo em vista estes comportamentos distintos, a ideia era explorar estas diferenças nos filmes, como 2 plastificantes análogos, mas que se comportassem de forma diferente e que seriam inéditos na literatura.

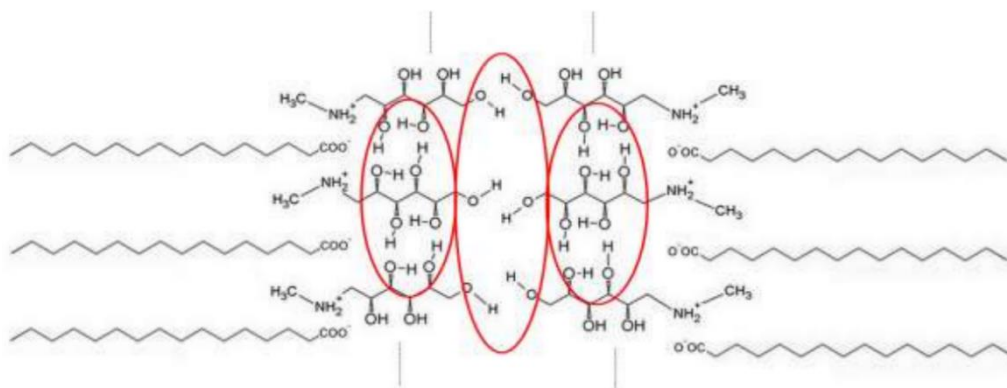
A incorporação do MGAO nos filmes se deu sem demais problemas. É um material com uma característica mais hidrofílica que seu análogo, devido à insaturação da cadeia favorecer a solvatação dele em água e evitar o efeito hidrofóbico de empacotamento das cadeias lado-a-lado (CASSIMIRO *et al.*, 2012).

O emprego do MGAE se com boa capacidade de dispersão durante o processo de casting, com o purê ainda contendo água, porém, após a secagem o material voltava ao estado sólido, apresentando grumos brancos ao filme, indicando não dispersão e homogeneidade. Isso se deve ao fato de que o material necessita de água para manter sua estrutura líquido-cristalina. Na ausência dela, após a secagem, a interação entre grupos apolares é mais forte que a capacidade das fibras de manter as cadeias dispersas, havendo formação dos *clusters*. Em

contrapartida, o MGAO se mostrou capaz de manter disperso e o resultado obtido foi um filme mais maleável e flexível (FERREIRA *et al.*, 2016).

A Figura 11 demonstra a proposta de estrutura destes polímeros supramoleculares e como o tamanho da cadeia influencia a estruturação. Com a estrutura saturada o MGAE possibilita interações hidrofóbicas entre as cadeias de carbono e favorece o arranjo desta estrutura lado-a-lado; o que faz com que haja orientação das hidroxilas na cadeia de meglumina e ocorram interações supramoleculares (ligações de hidrogênio) que justificam as transições vítreas em meio aquoso. Pela secagem, e conseqüentemente a perda de água de sua estrutura, o polímero não consegue ficar disperso e volta a se agregar em sua forma sólida. Isso não foi observado no MGAO, pois, a insaturação dificulta esse emparelhamento, o que aumenta a hidrofilia da molécula e permite a manutenção da fase dispersa após secagem (ALONSO *et al.*, 2022).

Figura 11: demonstração da estruturação dos polímeros baseados em megluminas. O MGAE, graças ao comprimento de sua cadeia, estabiliza as ligações de hidrogênio que permite sua estrutura polimérica.



Fonte: próprio autor.

Para tentar contornar este problema, foram testadas diversas metodologias de incorporação do MGAE no filme, pelo fato deste apresentar uma transição gel-sol em 45°C, se liquefazendo e perdendo sua estrutura organizada. Foram realizados 2 (dois) testes com aquecimento: no primeiro a dispersão foi aquecida antes do casting à 70°C, e noutro foi levado a estufa à 50°C; ambos com a finalidade de levar o sistema ao estado sol, de tal forma, assim as moléculas

estariam mais bem dispersas e menos estruturadas no momento de formação do filme, porém, ainda assim após resfriamento o sistema mostrava formar grumos. Também se tentou triturar ainda mais o pó para ajudar na dispersão e a adição de um pouco de solvente apolar, o acetato de etila, no qual o MGAE é solúvel. Ambos os testes tiveram respostas negativas, ocorrendo clustering (ALONSO *et al.*, 2022; CLARK; LIGHTFOOT, 2016). A Figura 12 ilustra o problema da não-homogeneidade do MGAE no filme.

Figura 12 - Filmes contendo MGAE, mostrando a agregação do polímero no material.



Fonte: próprio autor.

Foram testadas diversas concentrações de polímero no momento da incorporação: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% (m/m) em relação a massa do purê de cebola, ou seja, ainda na presença de água. Observou-se que acima da concentração de 3% ambos os polímeros grudavam no suporte de silicone e o sistema perdia sua homogeneidade. Na presença da menor concentração já ficou demonstrado o efeito na plasticidade do material, em especial o filme lavado (LAV) que era o mais quebradiço. Como se buscava observar o máximo de efeito do polímero, a concentração escolhida para trabalhar e dar prosseguimento no trabalho foi de 2% (m/m).

Como parte da proposta do trabalho foi o de observar como o diferente tratamento podem resultar em alteração das propriedades físico-químicas do filme, bem como alguns possíveis plastificantes podem agregar a este comportamento, alguns polímeros foram incorporados e os resultados observados macroscopicamente. A partir das observações, foi selecionado o material destinado a substituir o MGAE.

Tabela 3 – Polímeros e moléculas utilizados e a característica visual de cada teste.

Material	Filme homogêneo?	Característica macroscópica
colágeno	sim	Maior maleabilidade
Amido	não	formação de grumos
Quitosana (pH 6)	não	formação de grumos
Quitosana (pH 4)	não	formação de grumos
Glicerina	sim	Maior maleabilidade
Estearato de Octila	não	Separação de fase
PVP K30	sim	Filme mais rígido
PVP K90	sim	Filme mais rígido

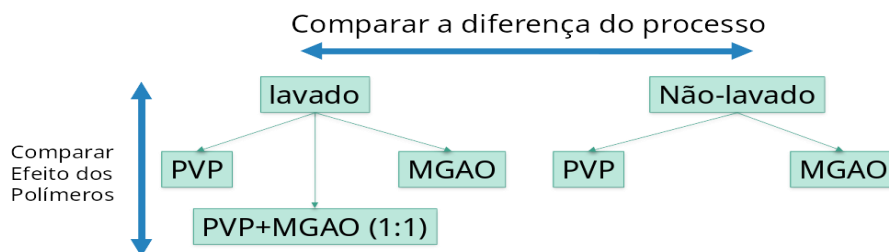
Fonte: próprio autor

O colágeno e a glicerina se mostraram eficientes quando incorporados ao filme, oferecendo a esta maior maleabilidade. Porém, como o MGAO já atua com esta finalidade, eles não foram escolhidos para dar prosseguimento. O amido, apesar de ser relatado na literatura como um agente formador de filmes, nesta concentração não se mostrou desejável, pois o filme apresentou clusters, semelhante ao MGAE. A quitosana foi testada em 2 (dois) diferentes valores de pH, um neutro e um ácido, devido a melhor solubilidade e dispersividade dela em meio ácido, porém, ambos os filmes ficaram duros e empelotados, sem homogeneidade; isto possivelmente se deve ao caráter catiônico da quitosana em meio ácido que pode formar complexos polieletrólíticos insolúveis devido ao caráter aniônico presente na pectina contida no purê da cebola (BROEK, van den *et al.*, 2015; SIRIPATRAWAN; VITCHAYAKITTI, 2016). O estearato de octila é um éster de toque leve e cadeia curta, esperava-se que o filme pudesse formar uma emulsão de “pickering”, ou seja, as próprias cadeias de celulose e pectina do filme pudessem formar uma micela, porém, a concentração testada se mostrou muito elevada, e na avaliação do filme observou-se uma camada graxa em sua superfície, indicando a separação de fase (BERTON-CARABIN; SCHROËN, 2015). Por fim, o teste com PVP se mostrou bem-sucedido e o filme se mostrou bem diferente dos demais, o filme apresentou maior rigidez e uma superfície mais lisa (SOMASHEKARAPPA *et al.*, 2013).

Após este delineamento inicial, conduziu-se o experimento objetivando entender como o processo de lavagem ou não do purê de cebola afeta o filme e se existe possibilidade de utilizar o filme produzido com a polpa NL, e, portanto, com a presença de flavonoides, como um filme comestível ativo e observar o efeito da

presença dos polímeros sobre as propriedades de barreira mecânica e estrutural do filme. A Figura 13 ilustra o procedimento.

Figura 13 - ilustrativa das variáveis aplicadas e estudadas na produção dos filmes.



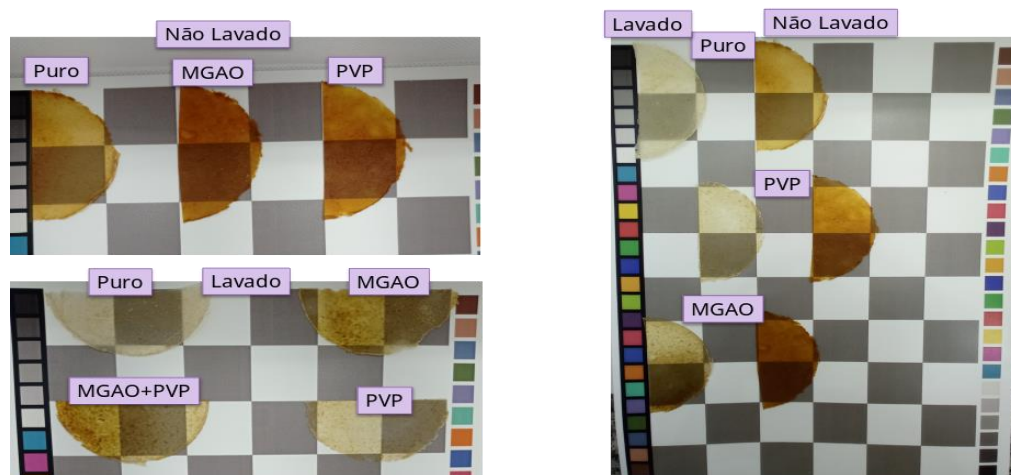
Fonte: próprio autor

5.2 Colorimetria

A foto de cada filme e seu respectivo tratamento está demonstrado na Figura 14, onde pode-se observar que os filmes lavados são translúcidos e quase incolores, com exceção do MGAO que apresenta um ligeiro tom amarelado devido a possível oxidação do ácido oleico. Os filmes não lavados, por sua vez, todos possuem cor amarelada mais escura e apresentam-se um pouco mais opacos, possivelmente devido a presença dos açúcares (já caramelizados), além de organosulfonados e flavonoides que apresentam cor escura (FERREIRA; SPRICIGO, 2017).

Destaca-se, ainda, o fato de que os filmes adquirem coloração mais escura com o passar das semanas, mesmo tendo sido realizado o branqueamento do purê, com a finalidade de inativar enzimas. Ressaltasse também, que mesmo com a adição de ácido e antioxidante, não foi possível evitar o escurecimento do filme (GARZA *et al.*, 1999; HIRSCHLER, 2012).

Figura 14 - Fotografia dos filmes obtidos em cada tratamento.



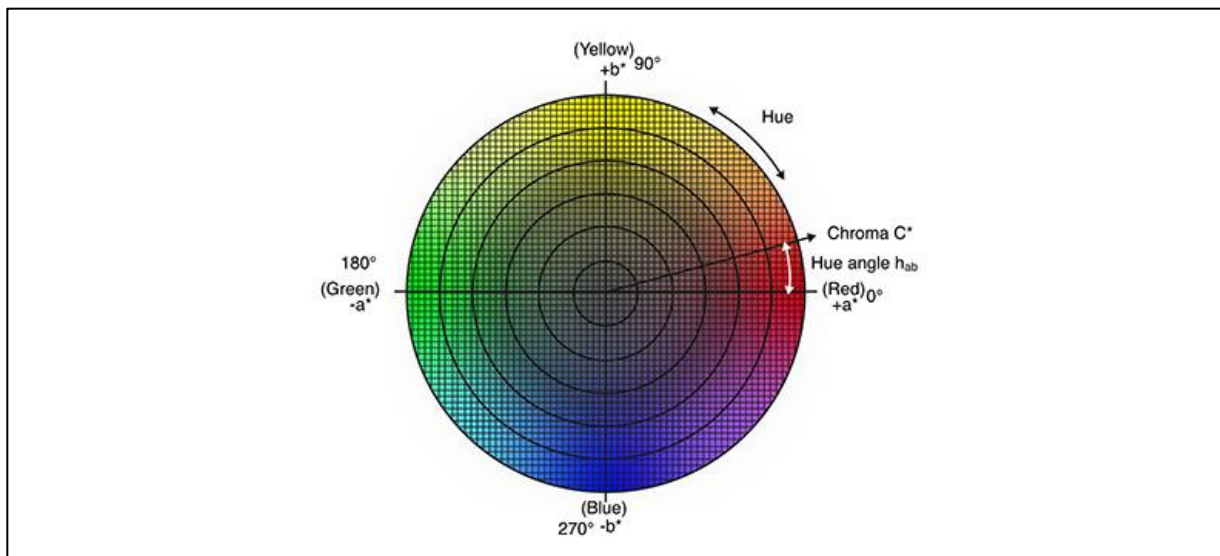
Fonte próprio autor.

O escurecimento é algo que deve ser destacado e observado, pois caso o consumidor perceba mudanças de coloração no produto, mesmo que não haja alteração sensorial ou na estabilidade do produto, ele pode considerar aquilo um problema e descartar o produto. Em contraposição, a não mudança de coloração pode ser um fator atrativo ao cliente, que reconhecerá a embalagem pela cor e pelo gosto (GARZA *et al.*, 1999; HIRSCHLER, 2012).

Para obter-se um parâmetro quantitativo de cor e realizar uma melhor análise dos filmes produzidos optou-se por utilizar a Colorimetria. No ensaio de Colorimetria, 3 (três) parâmetros são avaliados: L = Indica a luminosidade. Altos valores de L representam cores mais claras, e o oposto indica cores mais escuras. a^* = Indica as coordenadas verde (-) ao vermelho (+). b^* = Indica as coordenadas do azul (-) ao amarelo (+). A escala Hue, ilustrada na Figura 15, foi construída de modo que pudéssemos dispor de um diagrama e analisar quantitativamente a cor obtida. Além disso, a transparência do filme também foi avaliada no colorímetro e para isso, foi utilizado um fundo preto e um fundo branco para calibração (presente no kit do equipamento).

A Figura 15, apresentada a seguir, ilustra a escala de Hue:

Figura 15 - Ilustração da escala Hue, utilizada para determinação da cor da amostra.



Fonte: Adaptado <https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/compreendendo-o-espaco-de-cor-cie-lch/>

A Tabela 4 mostra os dados obtidos em relação ao a^* e b^* dos filmes. O filme novo foi analisado 24 horas após sua obtenção, ao passo que o filme mais velho possuía 4 semanas desde seu preparo. A cromaticidade (ΔE) foi calculada usando a equação:

$$\Delta E = \sqrt{a^2 + b^2 + L^2}$$

Tabela 4 - dados de cromaticidade e transparência de cada filme

Amostra	L	a	b	Cromaticidade	Transparência (%)
LAV puro	79,52	0,14	13,25	87,5	76,6
LAV MGAO	60,49	5,87	25,07	331,5	77,7
LAV PVP	70,88	0,53	17,91	160,5	84,5
LAV MGAO+PVP	67,38	3,1	24,93	315,6	71
NL puro novo	66,19	3,88	26,84	367,9	77,4
NL puro velho	38,12	19,19	18	346,1	64,5
NL MGAO	61,81	2,71	29,67	444,1	82,4
NL PVP	64,55	3,76	29,17	432,7	80,7

Fonte: próprio autor

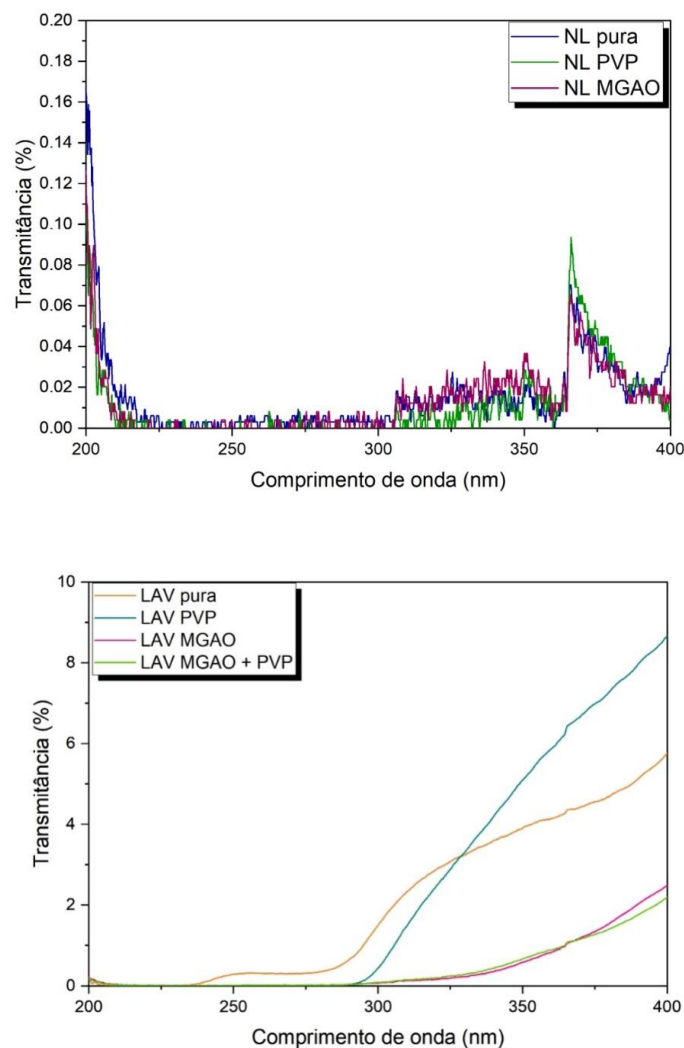
Como pode-se observar na Tabela 4, os filmes não-lavados (NL) possuem b^* mais elevados que seus análogos lavados (LAV), indicando justamente uma maior intensidade de cor para o amarelo. Além disso, todos os filmes apresentaram transparência acima de 70%, com exceção do filme mais velho que apresentou valor menor (38,12%). Para aplicação em alimentos é interessante a transparência,

pois permite que o consumidor possa avaliar a qualidade do alimento a ser ingerido e, desta forma, transmitir ao consumidor um apelo visual-sensorial positivo (CAPELLO *et al.*, 2021; IERNA *et al.*, 2017).

5.3 Absorção de luz na região no ultravioleta

Os filmes foram testados em relação a sua capacidade de absorver luz UV na faixa de 200-400nm. Este ensaio tem importância, pois a radiação pode levar a reações fotooxidativas no alimento e a desnaturação de proteínas, levando a perda de suas propriedades sensoriais, nutricionais e comprometendo sua estabilidade. Os espectros na Figura 16 mostram a absorção de cada filme obtido.

Figura 16 - espectros de absorção no UV na região de 200-400 nm dos filmes



Fonte: próprio autor.

Como podem ser observados, todos os filmes NL tem sua absorção mínima em 0,12%, ou seja, quase que totalmente absorvem a luz UV, demonstrando ser uma excelente barreira a esse comprimento de onda e ainda apresentam já mencionada e desejável transparência, como demonstrado no ensaio de Colorimetria. Essa capacidade de absorção no UV possivelmente se deva a presença de flavonoides contendo grupamentos fenólicos presentes nesta matriz são capazes de absorverem no espectro UV. (HAN, 2014; KUMAR, 2019).

Os filmes LAV também absorvem boa parcela da luz UV, com mínimo de 8% para o filme LAV PVP. Isso se deve a matriz ser rica em pectina e lignina, de absorver a luz UV. Porém, devido à ausência dos flavonoides, eles são menos eficazes nesta capacidade de absorção. Os filmes com adição de MGAO apresentaram uma absorção maior, possivelmente, pelo fato de a insaturação das cadeias do ácido oleico ajudar na absorção de luz UV. Comparado com outros filmes na literatura, os filmes à base de matriz vegetais apresentam resultados similares (SANTOS, dos; PIZATO; CORTEZ-VEGA, 2020; SANTOS, 2022).

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV foi realizada para caracterizar a topografia do filme, tanto a superfície do filme quanto o corte transversal. A análise visa uma caracterização visual de como as fibras da cebola estão dispostas em cada tratamento e como se comportam na presença do polímero (Figuras 17a 17b, 17c).

Figura 17a - Fotos capturadas pelo MEV. A- Aumento de 250x; B- amento de 10.000x; C- corte transversal 2.500X.

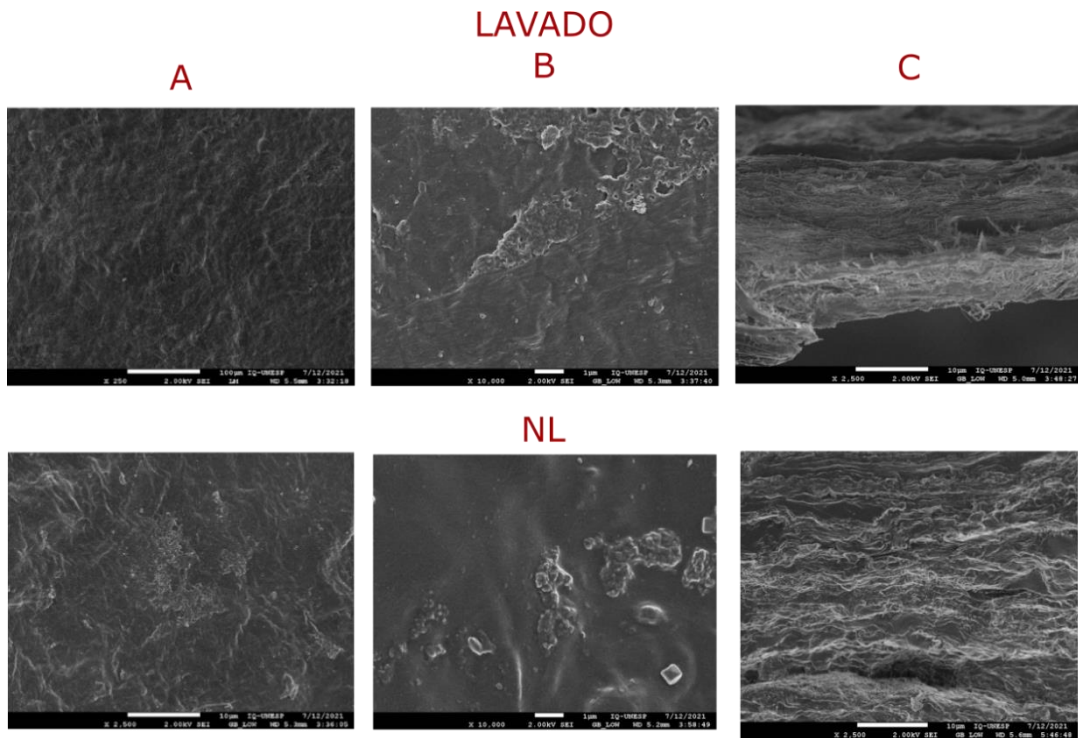
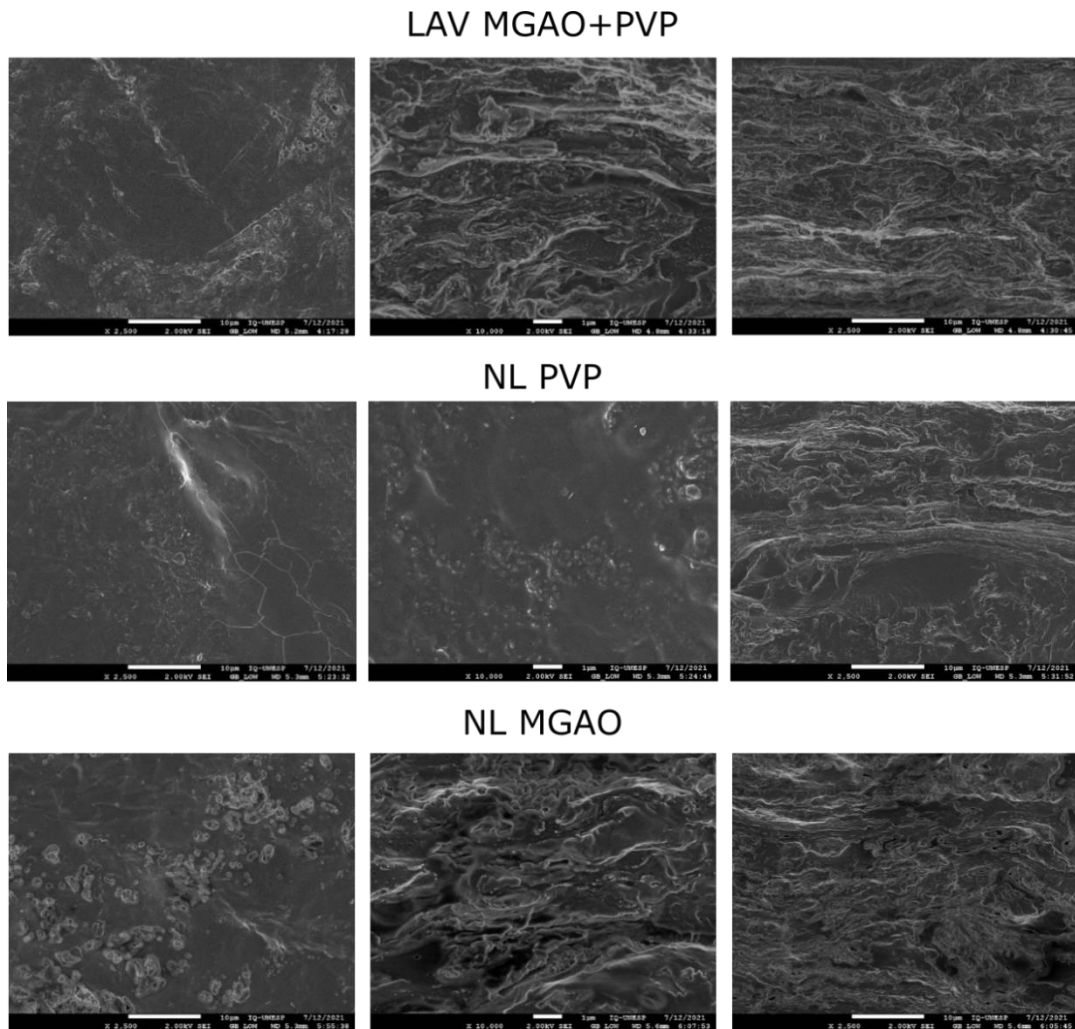
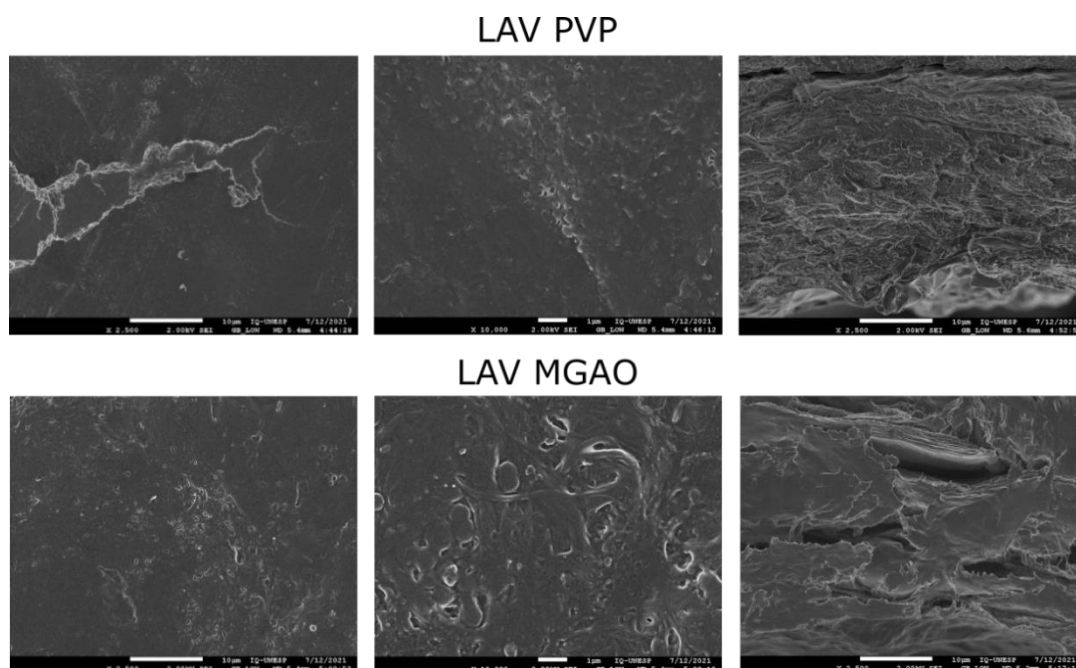


Figura 17b - Fotos capturadas pelo MEV. A- Aumento de 250x; B- amento de 10.000x; C- corte transversal 2.500X para o filme lavado (LAV) adicionado de MGAO e de PVP conjuntamente, e filmes não lavados (NL) adicionados de PVP e adicionado de MGAO separadamente.



Fonte: próprio autor.

Figura 17c - Fotos capturadas pelo MEV. A- Aumento de 250x; B- amento de 10.000x; C- corte transversal 2.500X para o filme lavado (LAV) adicionado de PVP e filmes lavados (LAV) adicionado de MGAO.



Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado pelas fotos, os filmes LAV e NL apresentam algumas diferenças morfológicas. O filme LAV apresenta-se com a superfície mais homogênea e lisa. Pelo corte transversal observa-se a organização das camadas em lamelas e pode inclusive ser observado “fiapos”, possivelmente referente a fibras da cebola. Como houve remoção de açúcares, isso pode ter favorecido o empacotamento das fibras em formato lamelar lado-a-lado. O filme NL mostra uma superfície bem rugosa e o corte transversal mostra uma maior aglomeração das cadeias. Em ambos os aumentos de x10.000 pode-se observar alguns *clusters*, que podem estar relacionados a nódulos de celulose que não foram dispersos, sendo que uma microscopia de força atômica ajudaria na elucidação de suas presenças (GU; CATCHMARK, 2014; HE *et al.*, 2022; KUMAR, 2019).

Referente à adição dos polímeros no filme LAV, o PVP mostrou uma superfície ainda mais lisa e homogênea, o filme sofreu uma fratura ao ser disposto no suporte. O corte transversal mostrou uma matriz com as fibras mais densificada, devido à ação complexante desse polímero de uma possível interação entre as cadeias de PVP e pectina/lignina. O MGAO mostrou, tanto na superfície quanto no

corte transversal uma matriz porosa e com descontinuidades, pois este polímero causa um efeito de impedimento estérico entre as cadeias – devido a sua conformação ocupar espaço e gerar repulsões – além de que sua organização supramolecular em água é de um gel, os quais tipicamente formam arranjos porosos. Com a adição de ambos os polímeros, pode-se notar uma matriz menos rugosa e descontínua que o MGAO, assim sendo, o PVP pode ter ajudado na estruturação do filme em uma matriz mais “ordenada” (NOGUEIRA; FAKHOURI; OLIVEIRA, de, 2019).

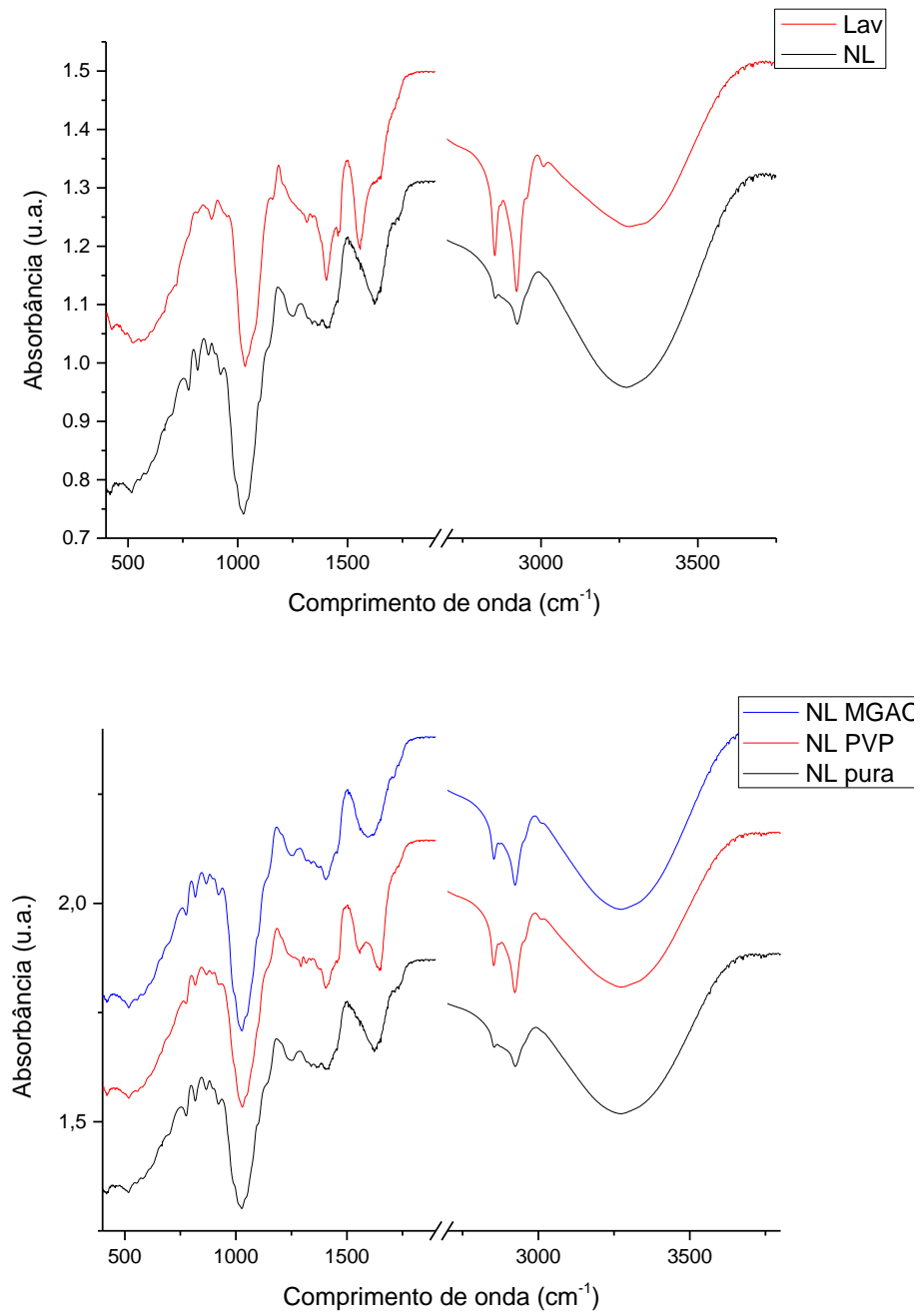
A incorporação dos polímeros nos filmes NL mostrou que os filmes tiveram a mesma tendência de comportamento que o LAV. O PVP deixou o filme menos rugoso e homogêneo, no corte transversal foi possível ver uma maior compactação entre cadeias. O MGAO gerou poros e descontinuidades na matriz.

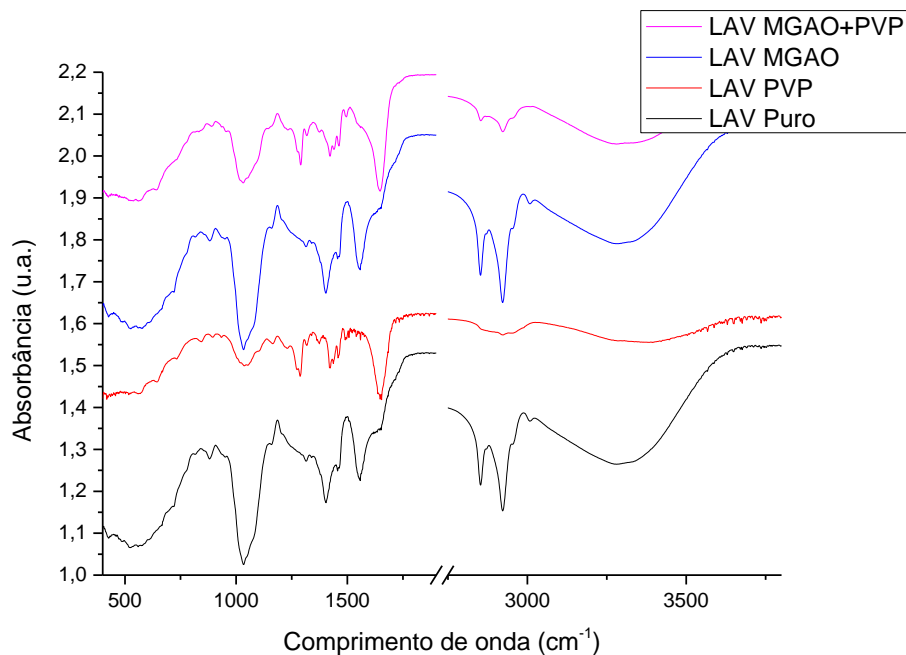
5.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho tem por finalidade auxiliar na elucidação dos componentes estruturais presentes no filme e uma melhor compreensão das interações intermoleculares dos polímeros com a matriz. A técnica se baseia em uma emissão de radiação de baixa energia que faz as moléculas fazerem movimentos de torção, alongação e estiramento. Salienta-se que cada grupo funcional é excitado em um comprimento específico. Assim sendo, podemos observar como cada grupo funcional é afetado pela adição dos polímeros e detectar se existe a presença ou ausência de grupos funcionais específicos pela aplicação dos diferentes tratamentos, e confirmando os componentes presentes e cada matriz (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A Figura 18 mostra os espectros obtidos. As faixas de 1900-2700, foram removidas pois não apresentaram informações relevantes nessa região. Vale ressaltar que essa técnica tem uma baixa penetrabilidade, detendo-se a caracterização somente a superfície do material.

Figura 18 - Espectros de infravermelho de 400-4000 cm^{-1} dos filmes.





Fonte: próprio autor.

A espectroscopia demonstra há diferença na composição do filme NL e LAV. Há um alargamento nas bandas de 2855 e 2920 cm^{-1} no filme NL, estes estiramentos são relacionados a grupamentos O-H em álcoois, isso se deve a presença de açúcares na matriz, que são moléculas polihidroxilados. Também podemos ver um alargamento e deslocamento da banda em 1619 para 1557 cm^{-1} (NL e LAV respectivamente), este estiramento é relacionado a C=C, o filme LAV possui lignina e pectina, que sua matriz contém compostos aromáticos que justificam a banda fina e definida; ao passo que o filme NL além destes compostos também estão presentes os flavonoides em abundância e pode ocorrer interações hidrofóbicas π - π , este evento se apresentou alargado. O filme LAV apresenta uma banda bem definida em 1400 cm^{-1} , ao passo que o NL não apresenta uma boa resolução das bandas na faixa de 1250-1400 cm^{-1} , isso se deve ao fato dessa região ser relacionada com estiramentos S=O, que a cebola NL apresenta estes compostos organosulfurados e foram removidos no processo de lavagem do LAV, e também relaciona-se com estiramentos O-H de álcoois e carboxílicos, que como dito, o LAV apresenta devido a matriz lignocelulósica e o NL possui em abundancia devido aos açúcares e flavonoides. Podem ser observado bandas presentes somente no NL em 765 e 826 cm^{-1} , que são relacionados a compostos organosulfonados (KRÄHMER *et al.*, 2021; SILVERSTEIN; WEBSTER ; KIEMLE, 2007).

A incorporação dos polímeros no filme NL também se mostrou interessante. O filme mostrou melhor definição das bandas em 2855 e 2920 cm^{-1} , isso é devido ao MGAO apresentar a parte polar da estrutura polihidroxada e esta região também sofrer influência de estiramentos referentes CH_2 das cadeias destes polímeros. Há um alargamento do estiramento em 1600 cm^{-1} no filme NL MGAO, isso é devido a estiramentos $\text{C}=\text{C}$ da cadeia insaturada do ácido graxo (NIU *et al.*, 2017), ao passo que PVP apresenta uma banda adicional em 1550 cm^{-1} referente à $\text{N}-\text{O}$ deste polímero. O estiramento em 1413 cm^{-1} mais bem definido em ambos os polímeros é devido a grupamentos $\text{O}-\text{H}$. O filme NL PVP mostra redução da intensidade do estiramento em 1240 cm^{-1} , que é referente à $\text{C}-\text{O}$, como há presença de grupamentos aminas no PVP e ele pode formar interações eletrostáticas entre estes grupos; como há uma tensão e rigidez molecular devido a esta supraestrutura há atenuação do sinal (SILVA *et al.*, 2005; ZHU *et al.*, 2010).

Os polímeros no filme LAV mostrou um efeito de interação muito mais intensificado neles. Devido à ausência dos açúcares e flavonoides no filme, as interações intermoleculares puderam ocorrer com mais facilidade, como observado no espectro á várias regiões com deslocamentos (CHADHA; BHANDARI, 2014).

A adição do PVP ao filme LAV mostra uma grande atuação das bandas em 2855 e 2920 cm^{-1} , e um grande deslocamento da banda em 1550 para 1644 cm^{-1} , atenuação da banda em 1407 cm^{-1} , que se refere à $\text{O}-\text{H}$ de carboxilas, e presença de uma banda em 1289 cm^{-1} , que se refere a $\text{N}-\text{O}$. Isso ocorre ao fato de ocorrer uma interação supramolecular entre a amida no PVP com os grupamentos carboxílicos da pectina/ lignina, há uma interação eletrostática e este tipo de interação, quando comparada a outras interações moleculares, apresenta uma considerável força. A estrutura e moléculas perdem mobilidade molecular, o que torna a estrutura mais rígida.

A adição do MGAO não mostrou grandes interações com a matriz, há uma intensificação do sinal em 2855, 2920 e 1563; isso é devido a presença das hidroxilas e da insaturação na cadeia do MGAO. Como não houve deslocamentos das bandas, isso sugere que o polímero não forma uma supraestrutura na matriz, indicando que ele está apenas disperso no meio (XU; CHAI; ZHANG, 2012).

Com a adição de ambos os polímeros, o filme demonstrou o comportamento predominante do PVP, indicando que ocorreu uma interação supramolecular, porém

macroscopicamente ainda há um efeito de plasticidade do MGAO. Outros ensaios serão explorados para entender melhor este comportamento (SILVA *et al.*, 2005; ZHU *et al.*, 2010).

5.6 Molhabilidade (Ângulo de contato)

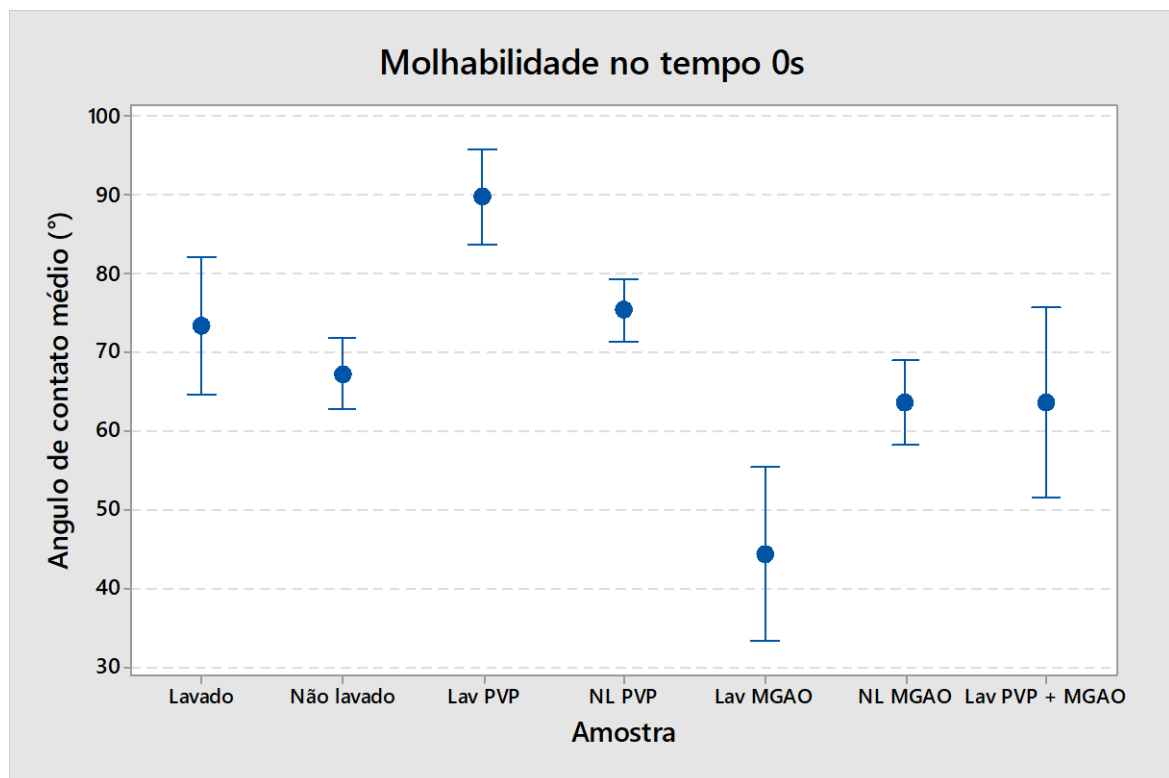
A molhabilidade tem por finalidade entender o quão hidrofóbico ou hidrofílico é o material. Quanto maior o ângulo da gota de água com a superfície, mais hidrofóbico é o material. Para a aplicação em pizzas e hamburguers é interessante que o material seja mais hidrofóbico do que hidrofílico, para melhor retenção de água (SUN *et al.*, 2005). No caso da pizza, deseja-se que a umidade não atinja a massa, logo é importante que o material atue “repelindo” a água da massa; e no caso dos hamburguers, deseja-se que a carne mantenha sua umidade para evitar perda de textura (GARTNER; LI; ALMENAR, 2015; LOEB; SCHRADER, 2013).

Como mostra a Figura 19, o ângulo de molhamento foi plotado em função dos intervalos de confiança, e os resultados mostraram que não houve diferença estatisticamente significativa entre o filme LAV e NL. Observa-se também que não houve diferença entre o filme NL quando comparado com aquele adicionado de polímeros, apesar da tendência do PVP ser mais hidrofóbico e o MGAO mais hidrofílico (GARTNER; LI; ALMENAR, 2015; LIU; YAO; JIANG, 2010; SUN *et al.*, 2005).

No caso dos filmes LAV, o PVP se mostrou um ótimo polímero no sentido de aumentar a hidrofobicidade do filme, e isso pode ser explicado pelas características complexante do polímero, demonstrado no ensaio de FTIR. Pode ocorrer formação de ligações eletrostáticas entre os grupamentos carboxílicos da matriz vegetal, assim sendo, há uma maior dificuldade de formação de pontes de hidrogênio com a água, pois as hidroxilas do filme estarão complexadas ou ocorrendo um impedimento estérico do polímero, o que levaria a um efeito hidrofóbico.

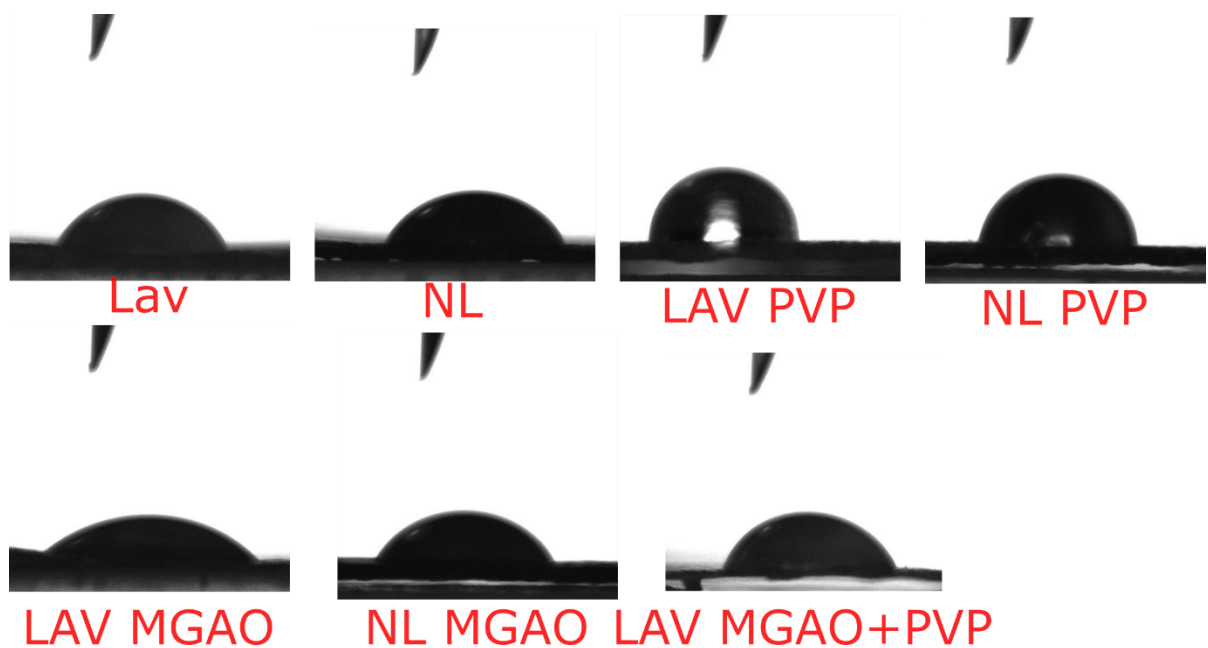
O oposto é observado com a adição do MGAO, que por apresentar características tensoativas, com a parte polar polihidroxilada, ele reduz consideravelmente a tensão superficial das gotículas de água, levando uma maior hidrofília para o material (LOEB; SCHRADER, 2013; LU *et al.*, 2014).

Figura 19 - Ângulo de contato de gotícula de água com a superfície do filme no tempo de 0s.



Fonte: Próprio autor.

Figura 20 - representação da gotícula de água no tempo de 0s na superfície de cada filme.



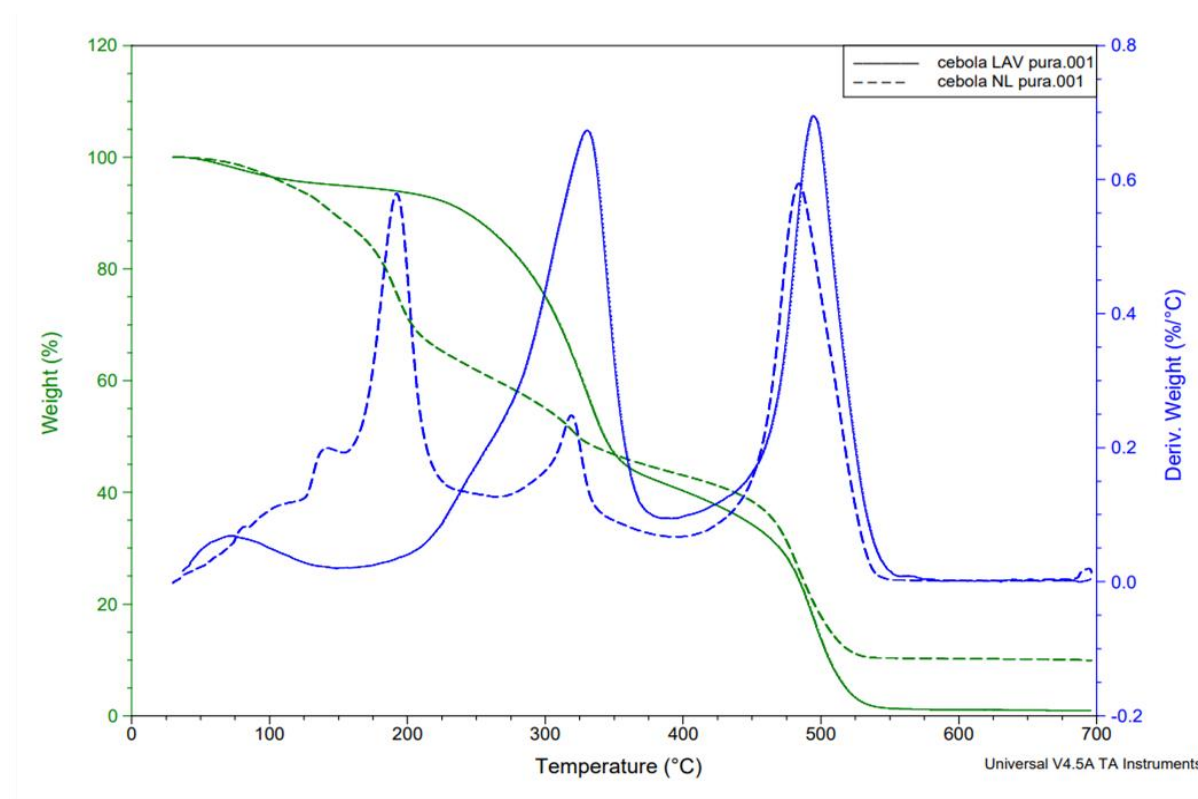
Fonte: próprio autor.

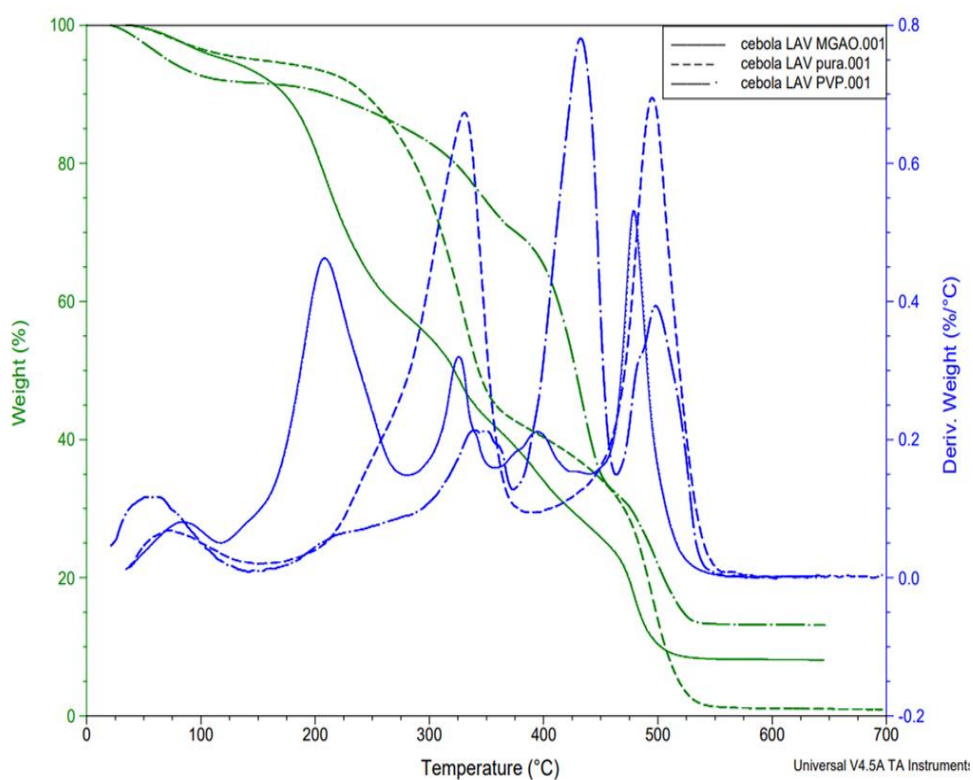
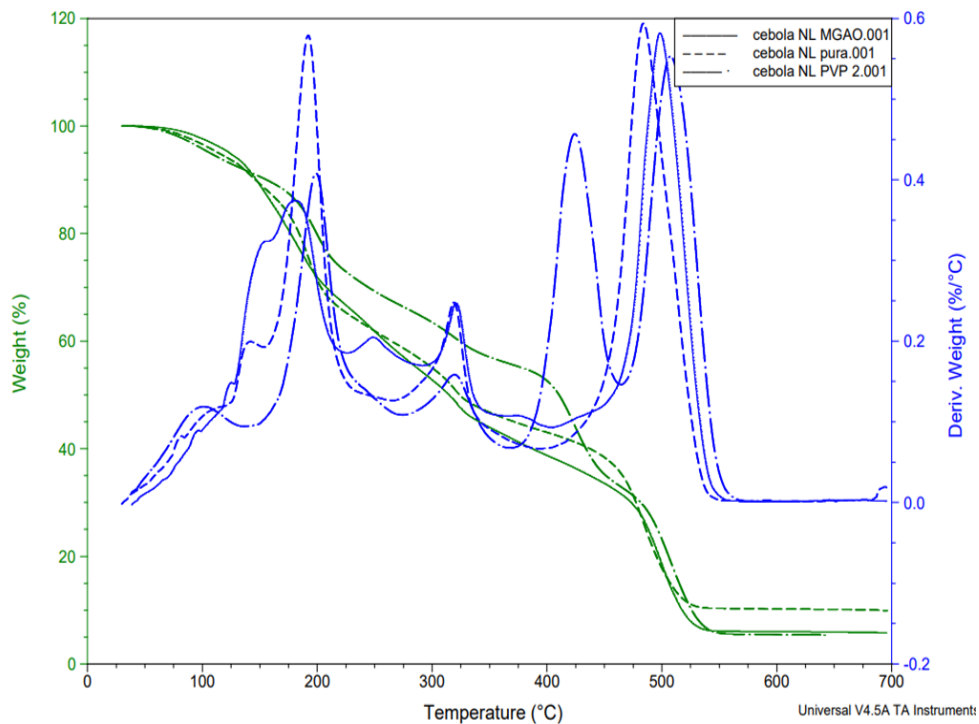
Na foto de captura do ângulo de contato é possível observar que com a adição do PVP as gotículas ficaram com formato mais esférico, indicando a hidrofobia do material. Além disso, os filmes de PVP tem a superfície mais lisa, com menos rugosidades (observado no ensaio de MEV), que pode favorecer também a hidrofobicidade (GARTNER; LI; ALMENAR, 2015; LIU; YAO; JIANG, 2010).

5.7 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TG) avalia a perda de massa em função do aquecimento. O objetivo do emprego deste tipo de análise foi entender melhor sobre a termoestabilidade e a interação dos polímeros com a matriz. A Figura 21 mostra as curvas TG obtidas. A linha pontilhada é a primeira derivada da curva TG (dTG), que foi conjuntamente plotada na mesma Figura para melhor observar e analisar cada perda de massa do processo.

Figura 21 - Curvas TG/ dTG dos filmes, ilustrando a perda de massa e intervalo entre eventos.





Fonte: próprio autor.

A primeira perda de massa, até 120°C está relacionada com a umidade da amostra. O filme NL sua segunda perda de massa se refere à aos açúcares proveniente da polpa da cebola, porém, quando incorporado o polímero MGAO, este possui sua degradação nesta faixa de temperatura também. A terceira

perda de massa é referente a celulose e hemicelulose, comum em matrizes vegetais. A quarta perda de massa está relacionada aos carbonos fixos de cada polímero, nota-se que os filmes puros não têm esta transição. E por fim, a quinta perda de massa está relacionada a matrizes carbônicas de maior densidade e tamanho de cadeia, como lignina pectina (CASTRO; MORALES-QUINTANA, 2019).

Nas curvas TG é possível observar como a escolha do processo (lavado e não-lavado) muda consideravelmente a estabilidade térmica dos compostos devido a sua composição. Pela presença dos açúcares na matriz, os filmes NL tem sua decomposição em 170°C. Estas informações se tornam relevante nas escolhas de processos e finalidades que o filme pode ser destinado, pois temperaturas elevadas podem favorecer a degradação do material e comprometer tanto propriedades físico-químicas quanto seu sabor. Além disso, o filme LAV puro possui sua perda de massa concentrada na segunda decomposição, ressaltando a ideia de que essa matriz apresenta somente os conteúdos de celulose, hemicelulose e pectina em sua composição (ZHOU *et al.*, 2013).

Os polímeros também atuam diretamente na estrutura do filme, mudando sua estabilidade. O MGAO, como é um material derivado do ácido oleico, tem sua decomposição próxima à 170°C - que corresponde a decomposição deste polímero. Este polímero deve ser tratado com cautela, pois este ácido graxo pode sofrer rancificação (NIU *et al.*, 2017).

O PVP, por sua vez, além de não apresentar esta degradação por apresentar termoestabilidade inata, ele conferiu um aumento da termoestabilidade do filme LAV e NL. No filme LAV a temperatura de decomposição do terceiro evento foi deslocada para temperaturas mais elevadas, ao passo que o filme NL apresentou uma redução da massa perdida no segundo e terceiro evento. Isso pode ter ocorrido devido ao PVP ter um momento de dipolo positivo (catiônico), podendo formar uma estrutura polimérica por interações eletroestáticas com as cadeias de pectina, que tem caráter aniônico. Esta nova estrutura confere estabilidade ao material (SILVA *et al.*, 2005; ZHU *et al.*, 2010).

Tabela 5 - dados demonstrados de forma quantitativa obtidos da curva TG.

Amostras	primeiro evento	segundo evento		terceiro evento		quarto evento		quinto evento	
	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	T_{onset} (°C)	Δm_3 (%)	T_{onset} (°C)	Δm_4 (%)	T_{onset} (°C)	Δm_5 (%)	T_{onset} (°C)
LAV pura	4,7	-	-	51,8	268,8	-	-	39,9	464,3
LAV PVP	8,2	-	-	13,4	312,2	37,9	392,7	18,9	470,1
LAV MGAO	4,7	36,5	174,6	16,1	308,2	12,5	371,9	18,6	463,8
LAV MGAO + PVP	5,8	21,1	184,2	14,1	313,3	26,1	397,0	17,1	472,0
NL pura	4,2	29,4	170,7	12,1	302,5	-	-	32,5	456,0
NL PVP	8,0	24,0	172,4	9,7	297,1	22,4	398,4	27,6	478,1
NL MGAO	4,5	28,3	129,7	7,6	235,3	8,9	307,4	31,5	473,6

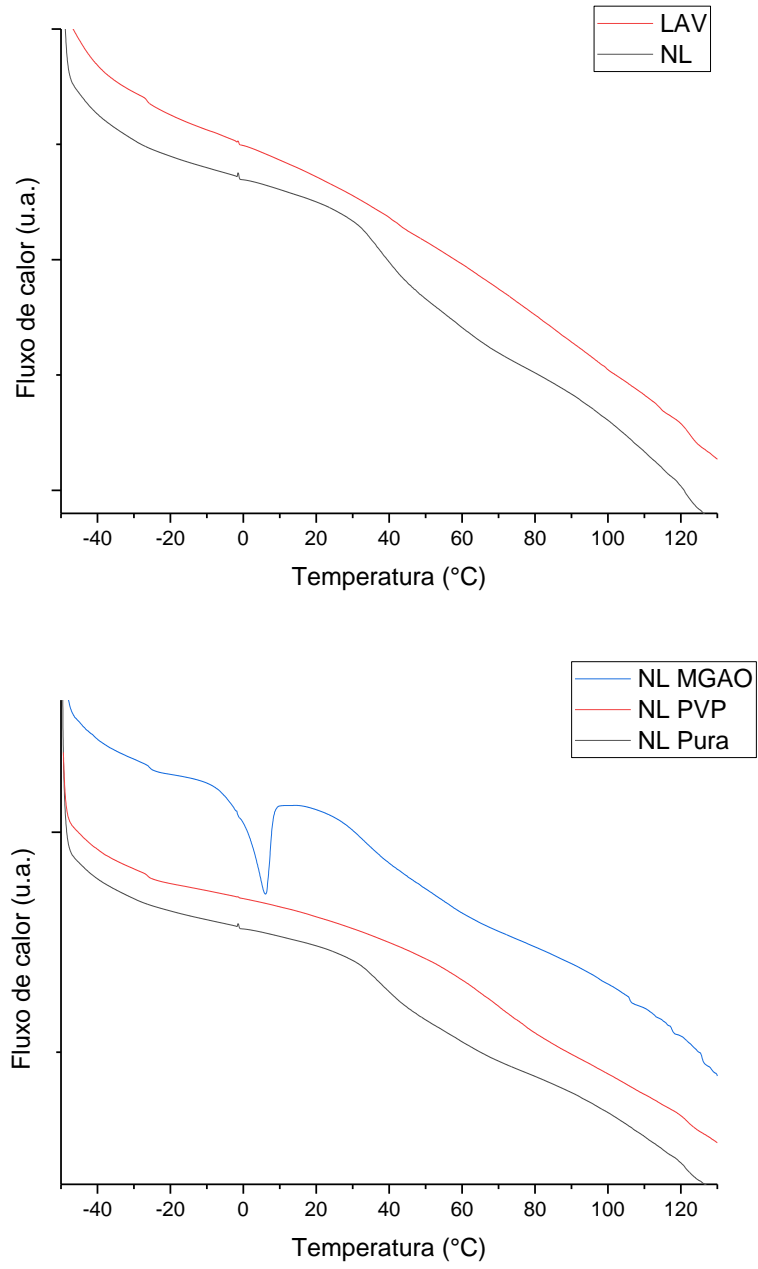
Fonte: próprio autor.

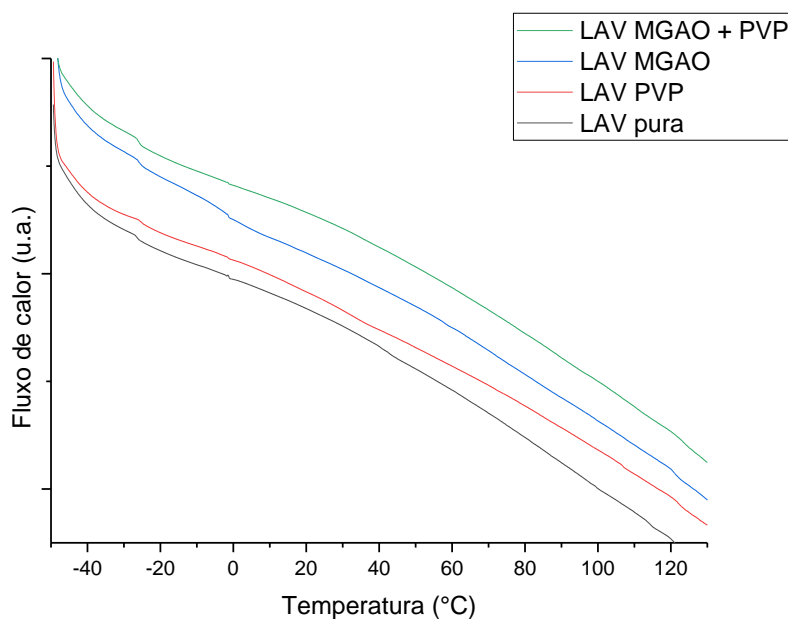
5.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O DSC foi realizado com a finalidade de caracterizar as transições vítreas, transição de fase e fusões do material. A metodologia consistiu num aquecimento até 130°C com isoterma de 3 minutos para a remoção completa da água. A água, neste caso, pode atrapalhar a visualização dos eventos, pois a evaporação dela acontece entre 25-100°C, e como a transição vítrea é uma transição muito sutil, o sinal da evaporação acaba por encobrir esta transição (PING *et al.*, 2001).

A caracterização por DSC tem a finalidade de entender o papel plastificante de cada polímero e estipular as possíveis interações deles com a matriz vegetal. A transição vítrea se caracteriza pela mudança do material no estado vítreo, um estado molecular mais rígido, para o estado borrachoso, um estado molecular mais relaxado, sem que ocorra uma mudança estrutural no material. É importante na caracterização de polímeros amorfos e semicristalinos e tem implicações importantes em relação a aplicação prática, como a avaliação da rigidez do material em determinada temperatura (NEMILOV, 2018). A Figura 22 demonstra as curvas obtidas e a Tabela 6 a quantificação destes resultados.

Figura 22 - Curvas DSC dos filmes (segunda isoterma).





Fonte: próprio autor.

Tabela 6 - quantificação dos dados de DSC.

Amostra	1° transição		2° transição		3° transição	
	Tg onset	Tg midpoint	Tg onset	Tg midpoint	Tg onset	Tg midpoint
LAV pura	-26,95	-26,35	-1,28	-1,26	42,02	42,66
LAV PVP	-26,00	-25,66	-1,54	-1,43	28,18	33,69
LAV MGAO	-26,39	-26,04	-1,52	-1,34	-	-
LAV MGAO + PVP	-26,64	-25,69	-1,44	-1,39	31,59	35,24
NL pura	-	-	-1,16	-1,23	30,7	37,42
NL PVP	-26,94	-25,99	-	-	57,32	70,02
NL MGAO	-26,49	-25,65	-	-	27,45	33,06

Fonte: próprio autor.

Pode-se observar que o tratamento térmico tem um efeito significativo nas transições vítreas do material. O filme NL não apresentou a primeira Tg ao passo que a terceira Tg ocorreu em temperaturas menores, possivelmente devido ao fato dos açúcares presente na cebola atuarem como um plastificante, intercalando-se nas cadeias lignocelulósica do filme e aumentando o espaço entre elas, este fenômeno também é conhecido como “aumento do volume livre” (NIRO *et al.*, 2021).

O efeito plastificante também é observado com a adição do MGAO. No filme NL MGAO e no LAV MGAO+PVP houve uma redução da Tg e no filme LAV MGAO a terceira Tg não é observada, isso possivelmente devido ao fato da transição ter reduzido e poder estar acontecendo juntamente com a segunda Tg. Pressupõe-se que tal ocorrência se deva pelo fato de o ácido oleico apresentar uma torção na cadeia, e isso gerar um impedimento estérico que provoca aumento e espaçamento do volume livre. Mesmo com o PVP que é um complexante, esse efeito estérico se demonstrou dominante (KUMAR, 2019). No filme NL MGAO é possível observar um evento endotérmico -8°C, que pode ser devido a insaturação do ácido graxo (ALONSO *et al.*, 2022).

Por fim, o PVP demonstrou um aumento da Tg, indicando seu efeito complexante, formando ligações supramoleculares entre polímero e matriz, e aumentando a rigidez molecular. Apesar da Tg do filme LAV PVP ter tido um ligeiro decréscimo, o material é visivelmente mais rígido. Isso se deve ao fato de o Tg caracterizar um polímero somente em função da absorção ou perda de calor, ou seja, trata-se uma técnica “cega” para outras propriedades, como, por exemplo, a mecânica. O resultado obtido demonstra que o material apresenta sim uma alteração do estado vítreo para borrachoso, porém, ainda é necessário avaliar os módulos de perda e armazenamento pela técnica de DMA e dureza em texturometro para um aprofundamento no entendimento desta estrutura rígida (MAYO-PEDROSA; ALVAREZ-LORENZO; CONCHEIRO, 2004).

5.9 Análise de Açúcares totais

A cebola é um vegetal rico em açúcares, 4,2g a cada 100g. A análise foi realizada com o intuito de verificar se o tratamento removeu completamente os açúcares e se não, qual a quantia de açúcar final após o processo de preparo da polpa NL. Também foi avaliada na casca com extração de etanol e água, pois segundo literatura, o solvente se demonstra importante para as características antioxidantes no extrato de casca. A Tabela 7 ilustra os dados obtidos.

Tabela 7 - Conteúdo total de açúcar em cada matriz

Amostra	g açúcares/ 100g de material
Filme LAV ^a	0,15 ± 0,09
Filme NL ^b	2,9 ± 0,78
Casca Etanol ^b	3,3 ± 0,06
Casca Et/água ^c	19,9 ± 1,3

Fonte: próprio autor.

O processo de lavagem foi eficaz na remoção de açúcares da cebola, levando a valores próximos a zero. O filme NL ainda manteve os açúcares proveniente da matriz. Com relação a casca, pode-se observar que o solvente etanol/água (7:3) foi muito mais eficaz na extração de açúcares que o etanol puro, isso possivelmente seja devido à redução na constante dielétrica, pela adição da água (KUMAR, 2019; UPADHYAY, 2016).

5.10 Teor de carboidratos/polissacarídeos solúveis e insolúveis.

O teor de carboidratos ajuda a identificar os principais componentes estruturais da matriz, e que irão auxiliar na formação do arcabouço do filme e de certa forma, influenciar diretamente em suas propriedades físico-químicas. O teste foi realizado com cebola crua para se entender como o tratamento hidrotérmico pode afetar a relação entre material solúvel e insolúvel. Além disso, também se explora como a lavagem afeta a porcentagem de carboidratos (KAMERLING; GERWIG, 2007; TESTER; KARKALAS, 2003).

Os Carboidratos e ácidos solúveis identificados foram glicose, galactose, arabinose, ramnose, frutose, ácido galacturônico, ácido acético e ácido fórmico. O ácido d-galacturônico é um ácido de açúcar, uma forma oxidada de d-galactose, sendo o principal componente da pectina (aproximadamente 70%), na qual existe como o polímero ácido poligalacturônico (MOHNEN, 2008). De acordo com a Tabela 8, o método hidrotérmico produziu um aumento nos polissacarídeos pécticos de alto peso molecular, solúveis em água, e uma diminuição concomitante nos polímeros pécticos na parede celular como um todo (NG, SMITH; WALDRON, 1998).

A pectina é um heteropolissacarídeo, um ácido estrutural contido na lamela primária, na lamela média e nas paredes celulares das plantas

terrestres, onde ajuda a unir as células. A pectina tem seu industrial uso como agente gelificante comestível, especialmente em compotas e geleias, medicamentos; como estabilizador alimentar em sucos de frutas e bebidas lácteas e como fonte de fibra dietética (GU; CATCHMARK, 2014; MOHNEN, 2008).

Tabela 8 - conteúdo de carboidratos solúveis e insolúveis nos filmes

Amostra	teor de açúcar (%)	
	carboidratos solúveis	carboidratos insolúveis
cebola crua	-	11,3
NL	14,3	43,9
LAV	-	18,6

Adaptado de: Dias, 2019.

Assim como observado na análise de açúcares totais, o processo de lavagem foi capaz de remover por completo os carboidratos solúveis e parte de dos insolúveis. Isso também corrobora de porque os filmes LAV, na mesma concentração de massa seca de 5% do NL, produzem filmes mais finos (aproximadamente metade da espessura).

Com relação aos carboidratos insolúveis e solúveis, isto também foi observado na análise de TG, com perdas de massa em 200°C para o filme NL que pode ser relacionada aos carboidratos solúveis. O mesmo pode ser dito com relação às análises de FTIR com os estiramentos relacionados à pectina e nas análises de DSC com o filme NL tendo transições vítreas facilitadas pela presença do carboidrato solúvel (ATHIRA, 2017; O'DONOGHUE *et al.*, 2004).

O tratamento hidrotérmico demonstra ser efetivo para “liberar” esses carboidratos que estão presos na matriz vegetal. Como há um emaranhamento das fibras solúveis e insolúveis, com o aquecimento o rompimento de ligações de hidrogênio pode ser favorecido e facilitou a soltura das fibras (MOHEBBY; ILBEIGHI; KAZEMI-NAJAFI, 2008).

5.11 Permeabilidade ao vapor de água.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) é um parâmetro importante para materiais que atuam como barreira, pois a água é um fator importante ao alimento. Alimentos ricos em água tendem a desidratar em ambientes secos, ao passo que alimentos de baixo teor de umidade tendem a absorver umidade. Independente se o alimento tem sua atividade de água (A_w) alta ou baixa, é importante ele manter a A_w constante, evitando alterações de textura. A Figura 23 ilustra as câmeras utilizadas para a realização do teste

Figura 23: ilustração das células utilizadas para a análise de PVA.



Fonte: próprio autor

O emprego do filme proposto com o intuito de agregar proteção a pizza e hambúrgueres estabelece ser ideal que o filme tenha uma PVA baixa, considerando o fato de que estes alimentos têm alta atividade de água e estão expostos frequentemente a ambientes secos, como geladeiras e freezers. No caso das pizzas a umidade do molho não pode chegar à massa e no caso dos hambúrgueres, a carne que está no congelador não pode desidratar, perdendo sua suculência, além disso, durante o preparo dos hambúrgueres, o ideal é que ele mantenha parte de sua água para manter sua suculência (DEBEAUFORT; VOILLEY, 2009; HAN, 2014; UMARAW; VERMA, 2017).

Tabela 9 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes NI e LAV associado e não associados aos polímeros MGAO e PVP.

Material	PVA (g-mm/kPa-h-m ²)
NL Pura ^a	1,08 ± 0,11
LAV Pura ^b	0,72 ± 0,08
NL PVP ^b	0,67 ± 0,06
LAV PVP ^b	0,58 ± 0,12
NLMGAO ^c	1,46 ± 0,13
LAV MGAO ^{ac}	1,28 ± 0,15
LAV MGAO+PVP ^a	1,06 ± 0,10

Fonte: próprio autor.

Todos os filmes apresentaram baixa permeabilidade ao vapor de água quando em comparação a outros filmes de matrizes vegetais encontrados na literatura. Isso pode ser devido as cadeias de celulose, lignina e pectina, presentes na polpa da cebola, e o modo como essas fibras se organizam para produzirem uma boa barreira. Como demonstrado pela análise realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figuras 17a, 17b e 17c), o filme apresentou uma estrutura coesa (BERTUZZI *et al.*, 2007; SHOGREN, 1997).

O fato de o filme LAV apresentar menor PVA do que o NL, pode ser devido ao fato de que o NL apresentar açúcares e flavonoides, e desta forma, levando a uma maior hidrofília a sua estrutura. Este fato permite uma maior afinidade de matriz pela água, permitindo assim, sua passagem. Outro fator a ser considerado e observado pela microscopia, diz respeito ao fato a superfície do filme NL ser mais irregular e com alta porosidade, que também favorece a passagem de água. (AL-HASSAN; NORZIAH, 2012; LI *et al.*, 2019)

O polímero MGAO aumentou a permeabilidade do material, e apesar deste material apresentar uma porção de sua cadeia com elevado número de 18 carbonos, que poderia conferir alta hidrofobicidade, foi demonstrado haver presença de poros e descontinuidade na matriz, o que favoreceu a passagem de água. Além disso, a característica tensoativa do material também prevalece,

podendo desta forma, reduzir a tensão superficial da água e aumentar a hidrofília e a permeabilidade da matriz (SHOGREN, 1997).

O PVP, por sua vez, reduziu consideravelmente a PVA, isso pode ser devido às interações intermoleculares na matriz que aumenta rigidez molecular, por formação de interações eletroestáticas, o que reduz o número de hidroxilas livres que são passíveis de fazer interações com água. Assim sendo, o material é menos capaz de interagir com moléculas de água, o que leva a uma redução na permeabilidade ao vapor (AL-HASSAN; NORZIAH, 2012; SOMASHEKARAPPA *et al.*, 2013).

5.12 Análise de atividade antioxidante

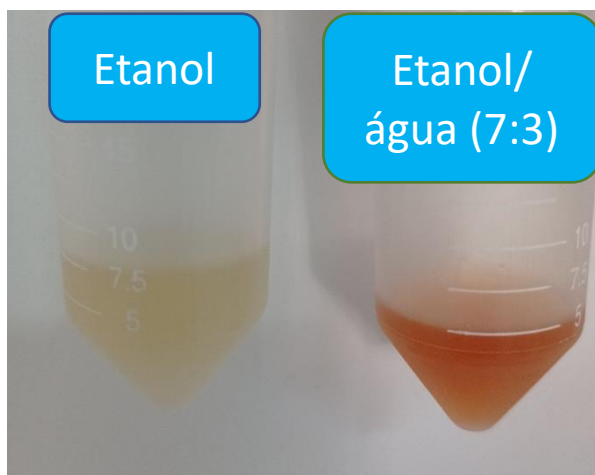
A análise de atividade antioxidante teve por finalidade de observar o quão efetivo o filme é capaz de combater os radicais livres. Como é um filme derivado de cebola, uma matriz vegetal extremamente rica em antioxidantes, espera-se que esta característica seja transposta ao filme (SAGAR *et al.*, 2022).

Em relação a suas aplicações, é interessante o filme apresentar em sua estrutura compostos bioativos antioxidantes considerando o fato de que sua presença pode tanto favorecer a estabilidade do alimento evitando a oxidação de lipídeos e proteínas, retardando ou combatendo o crescimento microbiano, e ao longo do tempo, possibilitando inclusive, uma melhora no sensorial e aumento do prazo de validade do alimento. Além disso, a presença destes bioativos também pode criar um apelo nutricional, por desempenhar ação probiótica e antioxidante ao consumidor (CORZO-MARTÍNEZ; CORZO; VILLAMIEL, 2007; SLIMESTAD; FOSSEN; VÅGEN, 2007a).

Para a realização das análises empregou-se 02 (duas) metodologias de extração: com solvente em etanol 100% e outro composto pela mistura etanol/ água (7:3). A literatura revela alguns estudos de atividade antioxidante da cebola ou sua casca e os resultados mais satisfatórios são apresentados em presença de extrato metanólico, que apresenta maior capacidade de extração de ativos. Porém, o metanol não é um solvente verde e apresenta alta toxicidade ao meio ambiente e ao corpo humano, logo é interessante uma via alternativa e desta forma, optou-se por explorar a mistura etanol/ água, que apresenta constante dielétrica similar ao do metanol (LAGOS; SOBRAL, 2018).

O que chama atenção na utilização destes diferentes solventes refere-se à diferença de cor apresentada pelos extratos obtidos. Como demonstrado na Figura 24, o extrato obtido com a mistura solvente etanol/água (7:3) apresentou-se mais escura e tal fato é um indicativo de que uma gama maior de compostos fora extraída.

Figura 24 - extrato aquoso e hidroalcolico obtidos com a casca da cebola.



Fonte: próprio autor.

Para a avaliação da atividade antioxidante empregou-se 03 (três) metodologias para ter um melhor parâmetro da atividade antioxidante. O mecanismo de formação e neutralização do radical livre muda de teste para teste, e tal fato, torna este tipo de análise complexa e sujeita a apresentar variações, cuja interpretação pode apresentar melhor resolução quando se preconiza utilizar mais de um parâmetro para sua interpretação.

A Tabela 10 demonstra os resultados obtidos com as análises da atividade antioxidantes obtidos a partir do emprego das diferentes metodologias.

Tabela 10 - atividade antioxidante obtidas pelo emprego das metodologias CFT, DPPH e FRAP, aplicadas aos filmes LAV e NL e dos extratos obtidos com os sistemas solventes empregados.

Amostra	Ensaio		
	CFT (g AG/100g)	DDPH (EC50)	FRAP μ Mol (AG)/100 g
LAV	0,001 \pm 0,005	0,002 \pm 0,004	0,002 \pm 0,007
NL	0,35 \pm 0,003	1271 \pm 74	8199 \pm 1140
Casca etanol	0,53 \pm 0,03	839 \pm 55	9837 \pm 2433
Casca et/água	1,30 \pm 0,07	1206 \pm 81	19758 \pm 2802

Fonte: próprio autor.

Os resultados obtidos pelo emprego das 3 metodologias propostas mostram que o filme LAV não apresentou atividade antioxidante, não se diferenciando estatisticamente do branco. Isso é esperado ao considerar-se que o processo de lavagem exaustiva retirou os flavonoides da matriz (NEMETH; PISKULA, 2007; SHEN *et al.*, 2022).

O filme NL, por sua vez, apresentou uma excelente atividade antioxidante por si só. A cebola é conhecida por suas propriedades antioxidantes e isso foi transposto ao filme. Isso abre um leque de potenciais aplicações para o filme, pois são muito promissoras a presença de propriedades bioativas no design e aplicação de embalagens inteligentes (AZEREDO; CORREA, 2021; FALGUERA *et al.*, 2011).

Apesar dos bons resultados, deve ser salientado o fato de que os testes de análise da atividade antioxidante foram realizados com o filme triturado após congelamento rápido com nitrogênio líquido. O resultado do teste depende da extração do ativo antioxidante preso na matriz vegetal. Como uma parcela dos ativos ainda podem se encontrar “presos” a matriz, existe a possibilidade de esta atividade apresentar potencial para ser ainda maior (GULCIN, 2020; MUNTEANU; APETREI, 2021).

De qualquer forma, os extratos apresentaram boa atividade. A cebola é um bulbo especializado que, durante o seu desenvolvimento, externaliza grande quantidade de bioativos para sua casca, de forma de proteger o vegetal. É tão notória esta característica que é um dos poucos vegetais que não precisa do uso de defensor agrícola, simplesmente pelo fato de que ela por si só faz sua proteção contra pragas. O extrato alcoólico apresentou boa atividade, porém, esta atividade é ainda mais notória no extrato hidroalcoólico. Isso pode

ser atribuído ao fato de a cebola possuir alguns glicosídeos, como a rutina. Estas moléculas, por serem mais polares, podem ser mais bem extraídas em meio hidroalcoólico. A porção aglicosídea da molécula também pode sofrer alterações no comprimento de onda de absorção empregado devido a presença do glicosídeo, o que explicaria a diferença de suas colorações (ROLDÁN-MARÍN *et al.*, 2009; SAGAR *et al.*, 2022).

Farag e colaboradores (FARAG *et al.*, 2017) analisaram a composição fitoquímica da cebola e alho por meio de microextração em fase sólida, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas no intuito de avaliar o impacto da secagem na composição fitoquímica do vegetal. Os resultados demonstram que o teor de flavonoides foi significativamente reduzido após a secagem, permanecendo em maiores quantias no processo de liofilização quando comparado as amostras secas ao ar e micro-ondas. Isto tem relevância no presente estudo pois os filmes foram obtidos pelo método casting (realizando uma fina camada para secagem). Este estudo oferece suporte para demonstrar variáveis que podem interferir nos resultados do processo extrativo e que apesar disso, bons resultados foram obtidos e confirmados pelos ensaios de atividade antioxidante realizados.

5.13 Avaliação da oxidação de lipídeos em hambúrgueres

O teste de oxidação de lipídeos em hambúrgueres foi realizado com o intuito de investigar a capacidade do filme em evitar a rancificação da gordura presente nas carnes. A Tabela 11 demonstra o resultado obtido em dias.

Tabela 11 - Ensaio de oxidação de lipídeos.

Amostra	Tempo (dias)		
	0	3	7
controle	0,85 ±0,08	1,21 ±0,09	1,92 ±0,12
NL	0,82 ±0,10	1,13 ±0,04	1,75 ±0,07
LAV			
PVP	0,83 ±0,08	1,18 ±0,05	1,81 ±0,08

Fonte: próprio autor

Os resultados demonstram que não houve diferença estatisticamente significativa entre os filmes e o controle. O teor de ferro não-heme, presente na

mioglobina do sangue, tem capacidade de catalisar a oxidação lipídica, levando a produtos de oxidação secundária como malondialdeído, que são formados durante a reação de oxidação lipídica. A aplicação do filme comestível de cebola não teve efeito sobre o processo de peroxidação lipídica. Adicionar antioxidantes a produtos à base de carne nem sempre apresentam o efeito desejado. Extratos de chá verde e extratos de própolis, conhecidos por suas atividades antioxidantes, não foram capazes de inibir o processo de oxidação lipídica quando adicionados à carne moída e, em alguns casos, dependendo da concentração utilizada, apresentaram efeitos pró-oxidantes (SOHAIB et al., 2017; UMARAW; VERMA, 2017).

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O trabalho mostrou serem possíveis obter filmes baseados em 02 (dois) diferentes tratamentos denominados LAV e NL, e que adicionados de 02 (polímeros), o MGAO e o PVP, empregados de forma independente e associados, resultou de forma evidente, como o processo de obtenção e a presença dos polímeros afetam as propriedades físico-químicas dos filmes obtidos. O filme NL retém os açúcares e flavonoides, demonstrados pelos ensaios de atividade antioxidante, açúcares totais e FTIR. Tal situação impõe ao filme uma coloração amarelada característica. Além disso, observa-se sua transição vítrea acontecer em temperaturas mais baixas que o filme LAV, possivelmente pelo efeito plastificante dos açúcares presentes. Destaca-se, ainda, uma maior permeação ao vapor de água, pelo fato destes mesmos açúcares da matriz, aumentar a hidrofilia do filme. O filme LAV se mostrou um filme transparente, a TG, FTIR, açúcares totais e compostos fenólicos mostraram que sua composição apresenta basicamente a celulose, hemicelulose, lignina e pectina provenientes da cebola.

Especificamente, em relação aos polímeros incorporados, o PVP se mostrou promissor, pois o filme apresentou aumento de sua rigidez; houve redução na perda de água por evaporação (PVA) e temperatura de transição vítrea; aumento do ângulo de contato e termoestabilidade, além do fato que a superfície do filme, demonstrada pelo MEV, ficou mais homogênea. Pelo ensaio de FTIR foi possível observar que há ocorrência de uma interação

eletrostática entre o PVP e agentes aniônicos da matriz, como a pectina e lignina. Esta ligação reduz o número de hidroxilas livres, o que leva a um aumento da hidrofobicidade do material.

O MGAO mostrou que sua incorporação gera descontinuidades na matriz do filme. O MEV mostrou a presença de poros, o DSC mostrou redução da temperatura de transição vítrea, o ensaio de TG demonstrou menor termoestabilidade e na avaliação da perda de água por evaporação (PVA) ficou demonstrado maior permeação ao vapor. Este último resultado, pode ser explicado pelo fato de as cadeias de ácidos graxos apresentarem uma torção, o que leva a um impedimento estérico, levando o afastamento das cadeias e gerando lacunas.

Com os presentes resultados, ficou demonstrado que o filme se apresenta altamente promissor para a área de alimentos. Além do fator mercadológico por ser um filme derivado inteiramente de uma matriz vegetal, sem necessidade de aditivos, e utilizando o vegetal de forma íntegra, os resultados de perda de água por evaporação (PVA) e a atividade antioxidante mostra que o filme apresenta potencial como uma barreira ativa. O filme NL preserva o cheiro e gosto de cebola adocicada, ao passo que o LAV não. Dentre os filmes produzidos, merecem destaque os filmes LAV puro ou com o polímero PVP e o filme NL puro.

Como etapas futuras possíveis, para o aperfeiçoamento dos filmes para uso alimentício, e adequada continuidade a esta linha de pesquisa, sugere-se realizar testes que tragam informações sobre sua estabilidade em hambúrgueres e pizza. Também espera-se realizar o teste de análise mecânica, pois é importante analisar a resistência do material frente a trações. Além disso, com os conhecimentos já adquiridos sobre sistema de liberação controlada, este material tem forte potencial como um carreador de probióticos, prebióticos e fármacos. Estes filmes apresentam uma gama de possibilidades pela sua versatilidade, baixo custo e apelo tecnológico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 108–117, 2012.
- ALONSO, J. D. *et al.* Meglumine-based supramolecular amphiphiles: The effect of chain length. **Journal of Molecular Liquids**, v. 351, p. 118684, 2022.
- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 14 dez. 2010.
- ANDREUCCETTI, C. *et al.* Effect of surfactants on the functional properties of gelatin-based edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 103, n. 2, p. 129–136, 2011.
- AONO, M.; ARIGA, K. The Way to Nanoarchitectonics and the Way of Nanoarchitectonics. **Advanced Materials**, v. 28, n. 6, p. 989–992, 1 fev. 2016.
- ARIGA, K. *et al.* Nanoarchitectonics for Dynamic Functional Materials from Atomic-/Molecular-Level Manipulation to Macroscopic Action. **Advanced Materials**, v. 28, n. 6, p. 1251–1286, 1 fev. 2016.
- ARSHAD, M. S. *et al.* Status and trends of nutraceuticals from onion and onion by-products: A critical review. **Cogent Food & Agriculture**, v. 3, n. 1, p. 1280254, 2017.
- ATHIRA, U. Evaluation of carbohydrate and phenol content of citrus fruits species. **International Journal of Applied Research in Natural Products**, v. 3, n. 9, p. 160–164, 2017.
- AZEREDO, H. M. C. Betalains: properties, sources, applications, and stability—a review. **International journal of food science & technology**, v. 44, n. 12, p. 2365–2376, 2009.
- AZEREDO, H. M. C.; CORREA, D. S. Smart choices: Mechanisms of intelligent food packaging. **Current Research in Food Science**, v. 4, p. 932–936, 2021.
- AZEREDO, H. M. C.; OTONI, C. G.; MATTOSO, L. H. C. Edible films and coatings—not just packaging materials. **Current Research in Food Science**, 2022.
- BARRETO, M. R. *et al.* Genotoxicological safety assessment of puree-only edible films from onion bulb (*Allium cepa* L.) for use in food packaging-related applications. **Journal of food science**, v. 85, n. 1, p. 201–208, 2020.
- BENTZ, A. B. A Review of Quercetin: Chemistry, Antioxidant Properties, and Bioavailability. **Journal of Young Investigators**, 1 abr. 2017.
- BERTON-CARABIN, C. C.; SCHROËN, K. Pickering emulsions for food applications: background, trends, and challenges. **Annual review of food science and technology**, v. 6, p. 263–297, 2015.
- BERTUZZI, M. A. *et al.* Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of food engineering**, v. 80, n. 3, p. 972–978, 2007.
- BRODIN, M. *et al.* Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics—A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 646–664, 2017.
- BROEK, L. A. M. VAN DEN *et al.* Chitosan films and blends for packaging material.

Carbohydrate polymers, v. 116, p. 237–242, 2015.

BYSTRICKÁ, J. *et al.* Bioactive components of onion (*Allium cepa* L.)—A Review. **Acta Alimentaria**, v. 42, n. 1, p. 11–22, 2013.

CANTRELL, M. S. *et al.* Determination of organosulfides from onion oil. **Foods**, v. 9, n. 7, p. 884, 2020.

CAPELLO, C. *et al.* Preparation and characterization of colorimetric indicator films based on chitosan/polyvinyl alcohol and anthocyanins from agri-food wastes. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 1616–1629, 2021.

CARDOSO DE SÁ, A. *et al.* New Method for Carbohydrates Determination in Sugarcane Bagasse by HPAEC-RPAD Using Glassy Carbon Electrode Modified with Carbon Nanotubes and Nickel Nanoparticles. **Electroanalysis**, v. 30, n. 1, p. 128–136, 2018.

CARPITA, N. C.; GIBEAUT, D. M. Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. **The Plant Journal**, v. 3, n. 1, p. 1–30, 1993.

CASSIMIRO, D. L. *et al.* Structural aspects, thermal behavior, and stability of a self-assembled supramolecular polymer derived from flunixin–meglumine supramolecular adducts. **Thermochimica Acta**, v. 529, p. 59–67, 10 fev. 2012.

_____. On the influence of fatty acid chain unsaturation on supramolecular gelation of aminocarbohydrate-based supra-amphiphiles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 3, p. 1599–1609, 14 dez. 2018.

CASTRO, R. I.; MORALES-QUINTANA, L. Study of the cell wall components produced during different ripening stages through thermogravimetric analysis. **Cellulose**, v. 26, p. 3009–3020, 2019.

CHADHA, R.; BHANDARI, S. Drug–excipient compatibility screening—Role of thermoanalytical and spectroscopic techniques. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 87, p. 82–97, jan. 2014.

CHHIKARA, S.; KUMAR, D. Edible coating and edible film as food packaging material: a review. **Journal of Packaging Technology and Research**, p. 1–10, 2021.

CLARK, L.; LIGHTFOOT, P. All in a spin. **Nature Chemistry**, v. 8, p. 402, 22 abr. 2016.

CORZO-MARTÍNEZ, M.; CORZO, N.; VILLAMIEL, M. Biological properties of onions and garlic. **Trends in food science & technology**, v. 18, n. 12, p. 609–625, 2007.

DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipid-based edible films and coatings. **Edible films and coatings for food applications**, p. 135–168, 2009.

DRAGICH, A. M.; KROCHTA, J. M. Whey protein solution coating for fat-uptake reduction in deep-fried chicken breast strips. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 1, p. S43–S47, 2010.

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

FAOSTAT. Disponível em: <<https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>>. Acesso em: 6 maio. 2023.

- FARAG, M. A. *et al.* Phytochemical profiles and antimicrobial activities of *Allium cepa* red cv. and *A. sativum* subjected to different drying methods: a comparative MS-based metabolomics. **Molecules**, v. 22, n. 5, p. 761, 2017.
- FERREIRA, L. M. B. *et al.* Structural and Thermal Behavior of Meglumine-Based Supra-Amphiphiles in Bulk and Assembled in Water. **Langmuir**, v. 32, n. 45, p. 11878–11887, 15 nov. 2016.
- FERREIRA, M. D.; SPRICIGO, P. C. Colorimetria-princípios e aplicações na agricultura. 2017.
- FOLINO, A. *et al.* Biodegradation of wasted bioplastics in natural and industrial environments: A review. **Sustainability**, v. 12, n. 15, p. 6030, 2020.
- GARTNER, H.; LI, Y.; ALMENAR, E. Improved wettability and adhesion of polylactic acid/chitosan coating for bio-based multilayer film development. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 488–493, 2015.
- GARZA, S. *et al.* Non-enzymatic browning in peach puree during heating. **Food research international**, v. 32, n. 5, p. 335–343, 1999.
- GREGOROVA, A. *et al.* Hydrothermal effect and mechanical stress properties of carboxymethylcellulose based hydrogel food packaging. **Carbohydrate polymers**, v. 117, p. 559–568, 2015.
- GU, J.; CATCHMARK, J. M. Roles of xyloglucan and pectin on the mechanical properties of bacterial cellulose composite films. **Cellulose**, v. 21, p. 275–289, 2014.
- GÜLCIN, I. Antioxidant activity of food constituents: an overview. **Archives of toxicology**, v. 86, p. 345–391, 2012.
- GULCIN, İ. Antioxidants and antioxidant methods: An updated overview. **Archives of toxicology**, v. 94, n. 3, p. 651–715, 2020.
- HAINO, T. Designer supramolecular polymers with specific molecular recognitions. **Polymer Journal**, v. 51, n. 3, p. 303–318, 2019.
- HAMBLETON, A. *et al.* Influence of alginate emulsion-based films structure on its barrier properties and on the protection of microencapsulated aroma compound. **Food hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2116–2124, 2009.
- HAN, J. H. Edible films and coatings: a review. **Innovations in food packaging**, p. 213–255, 2014.
- HASSAN, B. *et al.* Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 1095–1107, 1 abr. 2018.
- HE, B. *et al.* Topography and physical properties of carboxymethyl cellulose films assembled with calcium and gelatin at different temperature and humidity. **Food Chemistry**, v. 382, p. 132391, 2022.
- HIRSCHLER, R. Whiteness, yellowness, and browning in food colorimetry: A critical review. **Color in food**, p. 118–129, 2012.
- IERNA, A. *et al.* Effect of different anti-browning agents on quality of minimally processed early potatoes packaged on a compostable film. **LWT-Food Science and Technology**, v. 85, p. 434–439, 2017.
- IRISSIN-MANGATA, J. *et al.* New plasticizers for wheat gluten films. **European**

polymer journal, v. 37, n. 8, p. 1533–1541, 2001.

JAN, K. *et al.* Methods for the Improvement of Barrier and Mechanical Properties of Edible Packaging. *Em: Edible Food Packaging: Applications, Innovations and Sustainability*. [s.l.] Springer, 2022. p. 353–368.

KAMERLING, J. P.; GERWIG, G. J. Strategies for the structural analysis of carbohydrates. 2007.

KAMPER, S. L.; FENNEMA, O. Use of an edible film to maintain water vapor gradients in foods. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 2, p. 382–384, 1985.

KAWABATA, K. *et al.* Flavonols enhanced production of anti-inflammatory substance (s) by Bifidobacterium adolescentis: Prebiotic actions of galangin, quercetin, and fisetin. **Biofactors**, v. 39, n. 4, p. 422–429, 2013.

KELEBEK, H. *et al.* HPLC determination of organic acids, sugars, phenolic compositions and antioxidant capacity of orange juice and orange wine made from a Turkish cv. Kozan. **Microchemical Journal**, v. 91, n. 2, p. 187–192, 2009.

KELEBEK, H.; SELLI, S. Determination of volatile, phenolic, organic acid and sugar components in a Turkish cv. Dortyol (Citrus sinensis L. Osbeck) orange juice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, n. 10, p. 1855–1862, 2011.

KHAN, S. *et al.* Medicinal Importance of Allium Species: A current review. v. 2, p. 2455–4685, 2017.

KHOKHAR, K. M. Environmental and genotypic effects on bulb development in onion—a review. **The Journal of Horticultural Science and Biotechnology**, v. 92, n. 5, p. 448–454, 2017.

KRÄHMER, A. *et al.* Application of ATR-FTIR spectroscopy for profiling of non-structural carbohydrates in onion (Allium cepa L.) bulbs. **Food Chemistry**, v. 360, p. 129978, 2021.

KUMAR, N. Polysaccharide-based component and their relevance in edible film/coating: A review. **Nutrition & Food Science**, v. 49, n. 5, p. 793–823, 2019.

LAGOS, M. J. B.; SOBRAL, P. J. DO A. Application of active films with natural extract for beef hamburger preservation. **Ciência Rural**, v. 49, 2018.

LEE, J. Effect of application methods of organic fertilizer on growth, soil chemical properties and microbial densities in organic bulb onion production. **Scientia Horticulturae**, v. 124, n. 3, p. 299–305, 2010.

LI, W. *et al.* Facile preparation of reactive hydrophobic cellulose nanofibril film for reducing water vapor permeability (WVP) in packaging applications. **Cellulose**, v. 26, p. 3271–3284, 2019.

LIU, K.; YAO, X.; JIANG, L. Recent developments in bio-inspired special wettability. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 3240–3255, 2010.

LIU, R. H. Dietary bioactive compounds and their health implications. **Journal of food science**, v. 78, n. s1, p. A18–A25, 2013.

LLANA-RUIZ-CABELLO, M. *et al.* Acute toxicological studies of the main organosulfur compound derived from Allium sp. intended to be used in active food packaging. **Food and Chemical Toxicology**, v. 82, p. 1–11, 2015.

- LOEB, G. I.; SCHRADER, M. E. **Modern approaches to wettability: theory and applications**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.
- LOPEZ-DE-DICASTILLO, C. *et al.* Improving the antioxidant protection of packaged food by incorporating natural flavonoids into ethylene– vinyl alcohol copolymer (EVOH) films. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 20, p. 10958–10964, 2010.
- LU, X. *et al.* Determination of total phenolic content and antioxidant capacity of onion (*Allium cepa*) and shallot (*Allium oschaninii*) using infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 129, n. 2, p. 637–644, 2011.
- LU, Y. *et al.* Understanding the relationship between wettability and dissolution of solid dispersion. **International journal of pharmaceutics**, v. 465, n. 1–2, p. 25–31, 2014.
- MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on mechanical, thermal, and barrier properties of carboxymethyl cellulose film highly filled with nanocellulose. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 089270571877286, 23 maio 2018.
- MATTIA, E.; OTTO, S. Supramolecular systems chemistry. **Nature Nanotechnology**, v. 10, p. 111, 5 fev. 2015.
- MAYO-PEDROSA, M.; ALVAREZ-LORENZO, C.; CONCHEIRO, A. Thermorheological and glass transition properties of PNIPA/PVP and PNIPA/Carbopol blends. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 77, n. 2, p. 681–693, 2004.
- MELLADO-GARCÍA, P. *et al.* In vitro toxicological assessment of an organosulfur compound from *Allium* extract: Cytotoxicity, mutagenicity and genotoxicity studies. **Food and chemical toxicology**, v. 99, p. 231–240, 2017.
- MOHEBBY, B.; ILBEIGHI, F.; KAZEMI-NAJAFI, S. Influence of hydrothermal modification of fibers on some physical and mechanical properties of medium density fiberboard (MDF). **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 66, n. 3, p. 213–218, 2008.
- MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Current opinion in plant biology**, v. 11, n. 3, p. 266–277, 2008.
- MOMANI, B. Assessment of the impacts of bioplastics: energy usage, fossil fuel usage, pollution, health effects, effects on the food supply, and economic effects compared to petroleum based plastics. **An Interactive Qualifying Project Report. Worcester Polytechnic Institute**, 2009.
- MUNTEANU, I. G.; APETREI, C. Analytical methods used in determining antioxidant activity: A review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 7, p. 3380, 2021.
- NEL, A. E. *et al.* Understanding biophysicochemical interactions at the nano–bio interface. **Nature materials**, v. 8, n. 7, p. 543, 2009.
- NEMETH, K.; PISKULA, M. K. Food content, processing, absorption and metabolism of onion flavonoids. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 47, n. 4, p. 397–409, 2007.
- NEMILOV, S. V. **Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state**. [s.l.] CRC Press, 2018.

- NG, A.; SMITH, A. C.; WALDRON, K. W. Effect of tissue type and variety on cell wall chemistry of onion (*Allium cepa* L.). **Food chemistry**, v. 63, n. 1, p. 17–24, 1998.
- NIRO, C. M. *et al.* Advantages and challenges of Pickering emulsions applied to bio-based films: a mini-review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 101, n. 9, p. 3535–3540, 2021.
- NIU, S. *et al.* Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR. **Energy conversion and management**, v. 149, p. 495–504, 2017.
- NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURI, F. M.; OLIVEIRA, R. A. DE. Incorporation of spray dried and freeze dried blackberry particles in edible films: Morphology, stability to pH, sterilization and biodegradation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, p. 100313, 2019.
- O'DONOGHUE, E. M. *et al.* Evaluation of carbohydrates in Pukekohe Longkeeper and Grano cultivars of *Allium cepa*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 17, p. 5383–5390, 2004.
- OTONI, C. G. *et al.* Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables-A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 5, p. 1151–1169, 1 set. 2017.
- PANCHE, A. N.; DIWAN, A. D.; CHANDRA, S. R. Flavonoids: an overview. **Journal of nutritional science**, v. 5, p. e47, 2016.
- PANKAJ, B. P. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food and bioprocess technology**, n. 5- P, p. 1–25, 2012.
- PATOVA, O. A.; GOLOVCHENKO, V. V.; OVODOV, Y. S. Pectic polysaccharides: Structure and properties. **Russian Chemical Bulletin**, v. 63, p. 1901–1924, 2014.
- PICHETH, G. F. *et al.* Bacterial cellulose in biomedical applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 97–106, 1 nov. 2017.
- PING, Z. H. *et al.* States of water in different hydrophilic polymers—DSC and FTIR studies. **Polymer**, v. 42, n. 20, p. 8461–8467, 2001.
- RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v27n5/a17v27n5.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2019.
- ROLDÁN-MARÍN, E. *et al.* Effects of an onion by-product on bioactivity and safety markers in healthy rats. **British journal of nutrition**, v. 102, n. 11, p. 1574–1582, 2009.
- SAGAR, N. A. *et al.* Onion (*Allium cepa* L.) bioactives: Chemistry, pharmacotherapeutic functions, and industrial applications. **Food Frontiers**, v. 3, n. 3, p. 380–412, 2022.
- SANTOS, B. M. M. DOS; PIZATO, S.; CORTEZ-VEGA, W. R. Natural edible films and coatings applied in food: a bibliographic review. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, p. e578997613–e578997613, 2020.
- SANTOS DIAS, D. DOS *et al.* Large scale manufacturing of puree-only edible films from onion bulb (*Allium cepa* L.): Probing production and structure–processing–

- property correlations. **Industrial crops and products**, v. 145, p. 111847, 2020.
- SANTOS, L. B. DOS. Bioplásticos produzidos a partir de subprodutos de processamento de laranja. 2022.
- SHEN, N. *et al.* Plant flavonoids: Classification, distribution, biosynthesis, and antioxidant activity. **Food Chemistry**, p. 132531, 2022.
- SHI, T. *et al.* Quercetin improves gut dysbiosis in antibiotic-treated mice. **Food & function**, v. 11, n. 9, p. 8003–8013, 2020.
- SHOGREN, R. Water vapor permeability of biodegradable polymers. **Journal of environmental polymer degradation**, v. 5, p. 91–95, 1997.
- SILVA, M. F. *et al.* Thermal and FTIR study of polyvinylpyrrolidone/lignin blends. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 79, n. 2, p. 367–370, 2005.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. *Em: Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. [s.l: s.n.]. p. 490.
- SIRIPATRAWAN, U.; VITCHAYAKITTI, W. Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 695–702, 2016.
- SLIMESTAD, R.; FOSSEN, T.; VÅGEN, I. M. Onions: a source of unique dietary flavonoids. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 25, p. 10067–10080, 2007a.
- _____. Onions: a source of unique dietary flavonoids. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 25, p. 10067–10080, 2007b.
- SOARES, K. S. *et al.* Effect of edible onion (*Allium cepa* L.) film on quality, sensory properties and shelf life of beef burger patties. **Molecules**, v. 26, n. 23, p. 7202, 2021.
- SOHAIB, M. *et al.* Antioxidant proteins and peptides to enhance the oxidative stability of meat and meat products: A comprehensive review. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 11, p. 2581–2593, 2017.
- SOMASHEKARAPPA, H. *et al.* Preparation and characterization of HPMC/PVP blend films plasticized with sorbitol. **Indian Journal of Materials Science**, v. 2013, 2013.
- SOROUDI, A.; JAKUBOWICZ, I. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 2839–2858, 2013.
- STINCO, C. M. *et al.* Industrial orange juice debittering: Impact on bioactive compounds and nutritional value. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 1, p. 155–161, 2013.
- SUN, T. *et al.* Bioinspired surfaces with special wettability. **Accounts of chemical research**, v. 38, n. 8, p. 644–652, 2005.
- TAMMELIN, T. *et al.* Correlation between cellulose thin film supramolecular structures and interactions with water. **Soft Matter**, v. 11, n. 21, p. 4273–4282, 20 maio 2015.
- TESTER, R. F.; KARKALAS, J. Carbohydrates| classification and properties. 2003.

THAKUR, S. *et al.* Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. **Current opinion in Green and Sustainable chemistry**, v. 13, p. 68–75, 2018.

UMARAW, P.; VERMA, A. K. Comprehensive review on application of edible film on meat and meat products: An eco-friendly approach. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 57, n. 6, p. 1270–1279, 2017.

UPADHYAY, D. R. K. Nutraceutical, pharmaceutical and therapeutic uses of *Allium cepa*: A review. **International Journal of Green Pharmacy (IJGP)**, v. 10, n. 1, 21 mar. 2016.

WEBBER, M. J. *et al.* Supramolecular biomaterials. **Nature materials**, v. 15 Webber, n. 1, p. 13, 2016.

XU, G. *et al.* Juice components and antioxidant capacity of citrus varieties cultivated in China. **Food chemistry**, v. 106, n. 2, p. 545–551, 2008.

XU, H.; CHAI, Y.; ZHANG, G. Synergistic effect of oleic acid and glycerol on zein film plasticization. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 40, p. 10075–10081, 2012.

ZHOU, H. *et al.* The pyrolysis simulation of five biomass species by hemi-cellulose, cellulose and lignin based on thermogravimetric curves. **Thermochemica Acta**, v. 566, p. 36–43, 2013.

ZHU, X. *et al.* Studies of UV crosslinked poly (N-vinylpyrrolidone) hydrogels by FTIR, Raman and solid-state NMR spectroscopies. **Polymer**, v. 51, n. 14, p. 3054–3063, 2010.