UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

VANESSA DE SOUZA SANTOS

AVALIAÇÕES E CARACTERIZAÇÕES DE BIOFILME COMESTÍVEL DE CARBOXIMETILCELULOSE CONTENDO *Curcuma longa* E NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA

Ilha Solteira
2018

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

VANESSA DE SOUZA SANTOS

AVALIAÇÕES E CARACTERIZAÇÕES DE BIOFILME COMESTÍVEL DE CMC CONTENDO *Curcuma longa* E NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA

Exame de conclusão apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Márcia R. M. Aouada

Co-orientador: Fauze Ahmad Aouada

Ilha Solteira
2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S237a

Santos, Vanessa de Souza.
Avaliações e caracterizações de biofilme comestível de carboximetilcelulose contendo curcuma longa e nanopartículas de quitosana / Vanessa de Souza Santos. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
77 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Polímeros, 2019

Orientador: Marcia Regina de Moura Aouada
Coorientador: Fauze Ahmad Aouada
Inclui bibliografia

1. Filmes finos. 2. Embalagens comestíveis. 3. Biofilme comestível.

Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliações e caracterizações de biofilme comestível de CMC contendo Curcuma longa e nanopartículas de quitosana

AUTORA: VANESSA DE SOUZA SANTOS
ORIENTADORA: MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA
COORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora.

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

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

Profa. Dra. JULIANA HELOISA PINE AMERICO PINHEIRO
Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais / Universidade Brasil

Ilha Solteira, 07 de dezembro de 2018

DEDICO

Este trabalho a minha mãe, Maria Inêz de Souza Santos, que sempre me apoiou e lutou por mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a essa força maior que nos rege e que comumente chamamos de Deus.

Aos meus familiares e amigos que se fizeram presente e me fizeram persistir em especial a minha eterna Gordinha (Priscila Dayane Sanches).

A oportunidade que tive dentro do programa Ciência dos Materiais.

Aos professores e colaboradores do Departamento de Física e Química (DFQ).

A minha orientadora Marcia Aouada, uma pessoa que valeu a pena conhecer, obrigada por sua dedicação e instrução.

Meu co-orientador Fauze Aouada por me instruir e dividir seus conhecimentos.

Ao João Borges da Silveira por acreditar em meu potencial, me apresentar ao programa e ser esse companheiro especial que não mede esforços para me apoiar.

A Viviane Pires e a Ana Paula Pissurno pela instrução e carinho.

A EMBRAPA, pelo apoio no decorrer da pesquisa, a Jú e o Caio parceiros que atuam junto a EMBRAPA, obrigada pelo auxilio e atenção a mim concedidos.

Aos diferenciados Vanessa Solfa (minha chara maravilhosa), Carlos e Renan foi muito bom poder contar com vocês.

Ao grupo GCNH, obrigada pela parceria de cada um no desenvolvimento deste trabalho.

Que nunca falte perseverança, humildade e amor a todos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“A nossa maior glória não reside no fato de nunca cairmos, mas sim em levantarmo-nos sempre depois de cada queda”.
Oliver Goldsmith

RESUMO

O presente trabalho é uma investigação das propriedades de embalagens ativas beneficiadas com a substância *Curcuma longa* derivada do açafrão. Essa substância apresenta propriedade antioxidativa, que tem despertado interesse da indústria de fármacos, e que vem sendo bastante utilizada na indústria de alimentos como corante natural e tempero. O propósito do trabalho é a síntese e caracterização da solução base para a produção dos filmes ativos contendo composição inédita de *Curcuma longa,* carboximetilcelulose (CMC) e nanopartículas de quitosana (NSQ). A produção de filmes e revestimentos poliméricos para a indústria alimentícia é alvo de constantes pesquisas, devido a necessidade de diminuir o volume de embalagens plásticas descartadas e otimizar as propriedades e validade dos alimentos. Dentre a imensa variedade de polímeros a carboximetilcelulose é muito favorável a produção de filmes pelo seu caráter atóxico, biodegradabilidade e baixo custo. A quitosana assim como o CMC é uma substância com ampla aplicação nos campos da farmacologia, tecnologia de biomateriais, biomedicina, agricultura e indústrias cosmética e alimentícia. Os filmes foram produzidos com carboximetilcelulose, nanopartículas de quitosana e *Curcuma longa* de acordo com o método “casting”. As nanopartículas foram obtidas pelo método de gelificação ionotrópica. Foram realizadas análises: térmicas, mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, espectroscopia do infra- vermelho, ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura. As nanopartículas foram caracterizadas pelo potencial zeta e apresentaram forma esférica com um diâmetro de cerca de 110 nm e valor de potencial zeta de aproximadamente +30 mV. Os biofilmes apresentaram boa manuseabilidade, cor alaranjada e espessura média de 0,45 mm. Os resultados das análises demonstraram que os biofilmes de *Curcuma longa* com matriz de carboximetilcelulose apresentaram estrutura reforçada com nanopartículas de quitosana e menores valores de permeabilidade ao vapor de água.

Palavras-chave: biofilme comestível, polímero, antioxidante.

ABSTRACT

The present work is an investigation of the properties of active packaging benefited with the substance Curcuma longa derived from saffron. This substance has antioxidative properties, which has aroused interest in the drug industry and is widely used in the food industry as a natural dye and seasoning. The purpose of the work is the synthesis and characterization of the base solution for the production of active films containing novel composition of Curcuma longa, carboxymethylcellulose (CMC) and chitosan nanoparticles (NSQ). The production of films and polymer coatings for the food industry is the subject of constant research, due to the need to reduce the volume of discarded plastic packaging and to optimize the properties and validity of the food. Among the immense variety of polymers the carboxymethylcellulose is very favorable the production of films by its nontoxic character, biodegradability and low cost. Chitosan as well as CMC is a substance with broad application in the fields of pharmacology, biomaterial technology, biomedicine, agriculture and cosmetic and food industries. The films were produced with carboxymethylcellulose, chitosan nanoparticles and Curcuma longa according to the casting method. The nanoparticles were obtained by ionotropic gelation. Thermal, mechanical, water vapor permeability, infrared spectroscopy, contact angle and scanning electron microscopy were performed. The nanoparticles were characterized by zeta potential and presented spherical shape with a diameter of about 110 nm and a zeta potential value of approximately +30 mV. The biofilms showed good handling, orange color and average thickness of 0.45 mm. The results of the analyzes showed that the biofilms of Curcuma longa with matrix of carboxymethylcellulose presented a reinforced structure with chitosan nanoparticles and lower values of water vapor permeability.

Keywords: edible biofilm, polymer, antioxidant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de apresentação dos polímeros. 21
Figura 2- Estrutura da carboximetilcelulose. 25
Figura 3 – Estrutura química da carboximetilcelulose sódica.....26
Figura 4 **–** ESTRUTURA DA CELULOSE 26
Figura 5 - Representação esquemática das estruturas polimórficas de quitina; as setas representam as cadeias poliméricas no sentido do terminal não-redutor para o redutor.....29
Figura 6 - Estrutura química da quitina (a) e da quitosana (b). 30
Figura 7 – Representação esquemática da unidade repetitiva de quitosana, em que "n" é o grau médio de polimerização. 31
Figura 8 - Estrutura química da celulose e da quitina indicando a hidroxila (OH) e o grupo amida (R-NHCOCH$_3$) 31
Figura 9 **–** (a) Imagem da planta espécime *Curcuma longa* com inflorescência; (b) Rizomas frescos; (c) Turmérico: rizomas secos e moídos. 32
Figura 10 – Ângulo de contato (θ) entre uma gota e uma superfície.....39
Figura 11 - Gráfico representativo da curva tensão-deformação para um aço.....40
Figura 12 – Esquema da metodologia adotada para produção da solução filmogênica, constituinte do filme completo (CMC+NSQ+C). 43
Figura 13. Esquema ilustrando a técnica casting. 44
Figura 14 - Imagem da amostra utilizada no ensaio mecânico (a) e do micrometro digital utilizado para as medidas de espessura (b).....44
Figura 15– Placa de teflon e amostras utilizada na análise de WVP. 45
Figura 16 - Esquema ilustrando a metodologia da técnica de WVP.....46
Figura 17 – Esquema do funcionamento do equipamento, molde e corpo de prova.48
Figura 18 - Curva de TG dos filmes de CMC puro, CMC+C, CMC+NSQ e CMC+NSQ+C.....53
Figura 19 - Curva de DTG de CMC puro, CMC+C, CMC+NSQ e CMC+NSQ+C 54
Figura 20 – Curva DSC dos filmes de CMC puro, CMC+C, CMC+NSQ e CMC+NSQ+C.....55
Figura 21 – Valores médios de elongação e desvio padrão dos filmes.....57
Figura 22 – Comportamento mecânico dos filmes completos.....58
Figura 23 – Valores médios de tensão e desvio padrão 59
Figura 24 - Espectro de FTIR da carboximetilcelulose pó. 60
Figura 25 - Espectro de FTIR da quitosana pó.....62
Figura 26 - Espectro de FTIR da *Curcuma longa*. 63
Figura 27 - Espectro de FTIR da Cúrcuma pó, filme de carboximetilcelulose + Nanopartículas de quitosana (CMC+NSQ) e do filme completo (CMC+NSQ+C) 64
Figura 28 - Valores médios de WVP e desvio padrão para os filmes de CMC puro, CMC + NSQ, CMC + C e CMC + NSQ + C. 66
Figura 29 - Modelo físico-químico hipotético proposto pelos autores para as análises de WVP. 68
Figura 30 – Micrografias da superfície do filme CMC + *Curcuma longa.* 69

Figura 31 – Micrografias da superfície do filme CMC + nanopartículas de quitosana. 70
Figura 32 - Micrografias da superfície do filme CMC+NSQ+C.....71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ocorrência natural de quitina 28
Tabela 2– Atividades biológicas relevantes associada à cúrcuma.....33
Tabela 3 – Espessura média das amostras de filmes de CMC puro, CMC+C, CMC+NSQ e CMC+NSQ+C.....50
Tabela 4 – Etapas de degradação dos filmes 51
Tabela 5 - Atribuição às bandas do CMC.....61
Tabela 6 - Atribuição às bandas da quitosana. 62
Tabela 7**-** Atribuição às bandas da *Curcuma longa*.....63
Tabela 8 – Ângulo de Contato e Desvio Padrão dos filmes com água deionizada. ..65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
C	*Curcuma longa*
CA	Capacidade antioxidante
CMC	Carboximetilcelulose
CMC+C	Filme de Carboximetilcelulose + *Curcuma longa*
CMC+NSQ	Filme de Carboximetilcelulose + Nanopartículas de Quitosana
CMC+NSQ+C	Filme de Carboximetilcelulose + Nanopartículas de Quitosana + *Curcuma longa*
DP	Grau de Polimerização
DS	Grau de Substituição
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Análise termogravimétrica derivada
FT-IR	Espectroscopia do Infravermelho com transformada de Fourier
IPT	Projeções do instituto de pesquisas tecnológicas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NSQ	Nanopartículas de quitosana
NPS	Nanopartículas
PA	Xantana
PHA	Polihidroxialcanoato
PLA	Polilactato
QS	Quitosana
TGA	Termogravimetria
TPP	Tripolifosfato de sódio
WVP	Inglês (Water Vapor Permeability) Permeabilidade ao Vapor de Água

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
2 REVISÃO DE LITERATURA 20
2.1 BIOPOLÍMEROS 20
2.2 EMBALAGEM ATIVA e BIOFILMES COMESTÍVEIS 22
2.3 CARBOXIMETILCELULOSE 25
2.4 QUITINA E QUITOSANA 27
2.5 CÚRCUMA 32
2.6 NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA 33
2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS 35
2.7.1 Potencial Zeta 35
2.7.2 Permeabilidade ao vapor de água (WVP) 36
2.7.3 Análise térmica 36
2.7.4 Termogravimetria (TGA) 37
2.7.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 38
2.7.6 Ângulo de contato (molhabilidade) 39
2.7.7 Propriedades Mecânicas 39
3 OBJETIVO 40
3.1 OBJETIVO GERAL 41
3.2 OBJETIVOs ESPECÍFICOS 41
4 MATERIAL E METODOS 41
4.1 Preparo das nanopartículas de quitosana 42
4.2. Tamanho médio e potencial zeta das nanopartículas 42
4.3 Preparo da solução filmogênica 42
4.4 Preparo dos filmes 44
4.5 Determinação da espessura dos filmes 44
4.6 Permeabilidade ao vapor de água (WVP) 45
4.7 Análise Termogravimétrica (TGA) 47
4.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 47
4.9 Ângulo de contato (molhabilidade) 47
4.10 Propriedades Mecânicas 48
4.11 Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR) 49
4.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 49

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....50
5.1 Tamanho médio e potencial zeta das nanopartículas.....50
5.2 Espessura dos Filmes.....50
5.3 Análise Térmica.....51
5.4 Análise mecânica.....56
5.5 Espectroscopia de Infravermelho.....60
5.6 Ângulo de Contato.....65
5.7 WVP.....66
5.8 MEV.....69
6 CONCLUSÃO.....72
7 REFERÊNCIAS.....73

1 INTRODUÇÃO

Quando se pensa em embalagens, automaticamente remete-se a plásticos. Isso só acontece porque o termo “plástico” acabou sendo popularmente empregado como sinônimo de parte dos materiais chamados polímeros sintéticos, que apresentam uma propriedade chamada plasticidade, ou seja, podem ter sua forma modificada por aplicação de calor e/ou pressão – as sacolas plásticas são um exemplo clássico desse tipo de material. Polímeros são diversos materiais de origem natural ou sintética, caracterizados por uma longa cadeia (macromolécula), constituída por unidades moleculares menores (monômeros) que se repetem diversas vezes (FECHINE, 2013; SILVEIRA, 2016).

Um futuro com embalagens plásticas comestíveis, que podem fazer parte de sopas e sucos sem causar mal à saúde, não é vislumbramento desprendido da realidade. Novas possibilidades de armazenagem de alimentos que evitam o descarte pós-consumo das embalagens e ainda ajudam a nutrir os consumidores estão se concretizando de forma experimental em laboratórios de universidades e centros de pesquisa (SILVEIRA, 2016).

O conceito de filmes e revestimentos comestíveis para alimentos remonta a 1950, sua crescente aplicação é atribuída à redução da perda de umidade, reações químicas adversas, deterioração e contaminação microbiana. Além de serem utilizados para a liberação controlada de aditivos alimentares e fármacos. Estes filmes são excelentes barreiras ao oxigênio e dióxido de carbono devido à sua estrutura de rede ligada ao hidrogênio (KAFRANI, SHEKARCHIZADEH, BEHABADI, 2016).

Pesquisas com compostos naturais e sintéticos na elaboração de filmes e revestimentos comestíveis ativos são avaliadas quanto ao potencial antimicrobiano, quando incorporados em filmes, entre eles, íons metálicos, ácidos orgânicos, bacteriocinas (peptídeos antimicrobianos sintetizados nos ribossomos) e fungicidas, assim como os benzoatos e sorbatos. Alguns polímeros apresentam atividade antimicrobiana inerente, a exemplo das quitosanas e das poliamidas.

A quitosana é um biopolímero, obtido por desacetilação da quitina, presente na crosta protetora de alguns crustáceos, insetos, fungos, cogumelos e minhocas. Tanto a quitosana quanto a quitina são biocompátiveis e possuem avidades

antimicrobianas, bem como habilidade em absolver metais (OLIVEIRA. OLIVEIRA, 2004). Por ser um material de origem renovável, biodegradável e biocompatível torna-se economicamente atrativo à indústria farmacêutica apresentando uma vasta gama de aplicações: medicamentos, cosméticos, biomateriais, géis, filmes e membranas poliméricas (FECHINE, 2013).

A industrialização juntamente com o aumento na produção e comercialização de produtos tem sido repensada por consumidores, empresários e pesquisadores que enxergam nos polímeros naturais uma fonte de produtos com características biodegradáveis, não tóxicos, recicláveis e de fonte renovável. Nesse contexto materiais poliméricos a base de carboximetilcelulose e quitosana tem recebido uma atenção especial, devido a algumas de suas extraordinárias propriedades físico-químicas e físico-mecânicas que são essenciais na aplicação de filmes e revestimentos alimentícios.

A busca por novos materiais com características biodegradáveis e de fontes renováveis para a aplicação em filmes e revestimentos comestíveis movimenta pesquisas em diversas áreas. A ciência dos materiais tem englobado esse universo de produtos biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis à tecnologia de fabricação de filmes comestíveis e revestimentos alimentícios com o propósito de beneficiar as propriedades dos alimentos, por exemplo: aumentando sua validade e agregando substâncias que lhe confiram propriedades nutritivas, antifúngicas, bactericidas capazes de corroborar com a imunidade do organismo que ingerir alimentos beneficiados com está tecnologia.

A obtenção de um material que apresente a combinação de uma ou mais propriedades, visando aplicações tecnológicas requer a mistura de dois ou mais polímeros. Tal combinação é vantajosa, uma vez que possibilita reunir em uma única composição a combinação de duas ou mais propriedades físico-mecânicas desejadas para sua aplicação, a um custo de produção relativamente baixo. No entanto, existem algumas limitações e a mais importante reside no fato de que misturas poliméricas são, a maioria imiscíveis, acarretando em uma extensa faixa de separação de fase e, consequentemente, em baixas propriedades físico-mecânicas. Essa limitação pode ser contornada através do uso de agentes compatibilizantes que podem ser polímeros funcionalizados ou substâncias de baixo peso molecular capazes de promover uma maior interação entre os polímeros, reduzindo a

separação de fases e melhorando as propriedades finais da mistura (ROHR, et al., 2007).

Os polímeros naturais apresentam diversas aplicações e têm sido de vital importância para os avanços da ciência. São várias vantagens como: fácil obtenção, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Os polissacarídeos, como uma classe de macromoléculas naturais, têm sua propensão extremamente bioativa, e são geralmente derivados de plantas/vegetais ou de crustáceos. A celulose (polissacarídeo) é um exemplo de biopolímero vegetal, enquanto que a quitina e a quitosana são exemplos de biopolímeros de origem animal. Em termos de disponibilidade, a da quitina é próxima à da celulose; são disponíveis numa extensão de mais de 10 giga toneladas anualmente (AZEVEDO, 2007).

A pesquisa e o desenvolvimento de materiais bio-nanocompósitos para aplicações alimentares, como embalagens e outras superfícies de contato com alimentos é crescente mundialmente. A aplicação de nanocompósitos promete ampliar o uso de filmes comestíveis e biodegradáveis. Pesquisas revelam que com cargas de nanopartículas relativamente baixas, os compósitos de polímero são reforçados, devido às nanoestruturas que promovem forte interação superficial e preenchem os espaços vazios entre as cadeias resultando em melhorias nas propriedades mecânicas. (MOURA, 2009). Biopolímeros podem oferecer natureza renovável, biodegradabilidade, biocompatibilidade e visco-elástica (PADILHA, et al., 2015).

A colaboração dos aditivos sintéticos foi fundamental na melhoria das características sensoriais dos alimentos, e na sua preservação, contribuindo para a expansão da indústria de alimentos. No entanto, há a necessidade da substituição parcial ou total desses sintéticos por substâncias naturais, com intuito, de melhorias na qualidade do alimento a ser consumido (Cecilio Filho, 2000). Impulsionando pesquisas com compostos naturais e sintéticos na elaboração de filmes e revestimentos comestíveis ativos. (OLIVEIRA. OLIVEIRA, 2004).

Nesse sentido, o presente trabalho tem a proposta de apresentar um filme comestível com características naturais contendo a *Curcuma longa* um eficiente antioxidante.

Dentre várias espécies estudadas em nível mundial, tem-se a cúrcuma com grande potencial de emprego em vários segmentos da economia. A *Curcuma longa*

L. (Zingiberaceae) é uma erva do sul da Ásia, bem reconhecida por remédios terapêuticos contra amplo espectro de doenças (GAVINDARAJ, KANDASUBRAMANIAN, KODAN, 2014). No Brasil é comumente conhecida como açafrão e amplamente cultivada nas regiões tropicais e subtropicais do mundo. O pó amarelo-laranja extraído do rizoma da planta é amplamente utilizado como condimento e possui substâncias antioxidantes, antimicrobianas e corantes que lhe conferem emprego nas áreas de cosméticos, têxtil, medicinal e alimentícia (LI et al., 2011). O amarelo brilhante do interior do rizoma é devido à curcumina, um composto difenólico, que exerce ação anti-inflamatória. Por tal propriedade, a curcumina tem sido extensivamente estudada. No entanto, seus efeitos benéficos, potencial de prevenção de diversas doenças e tratamentos são limitados por sua estrutura instável (MANIGLIA, et al., 2015).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIOPOLÍMEROS

Polímeros são todo e qualquer material oriundo de moléculas extensas formadas por monômeros que se repetem ao longo da cadeia. Por exemplo: o DNA, que contém o código genético que define as características dos seres vivos, as proteínas e o amido nos alimentos (POLÍMEROS, 2019).

Os polímeros biodegradáveis são aqueles os quais a degradação é resultado da ação de microorganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo se degradados em semanas ou meses em condições favoráveis para biodegradação. Afora os obtidos de fontes renováveis existem os polímeros biodegradáveis obtidos de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo. Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são as policaprolactonas – PCL, as poliesteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos. A Figura 1 ilustra um fluxograma classificando os polímeros em não biodegradáveis e biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção (BRITO, et al., 2011).

Geralmente a matéria prima renovável para produção de polímeros é oriunda de subprodutos da indústria, visando o aproveitamento de resíduos ricos em carboidratos. A matéria-prima principal para a manufatura de biopolímeros é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa; biopolímeros podem ser biodegradáveis e biocompatíveis, características que lhes conferem vasta gama de aplicações. (BORSCHIVER, ALMEIDA, ROITMAN, 2008).

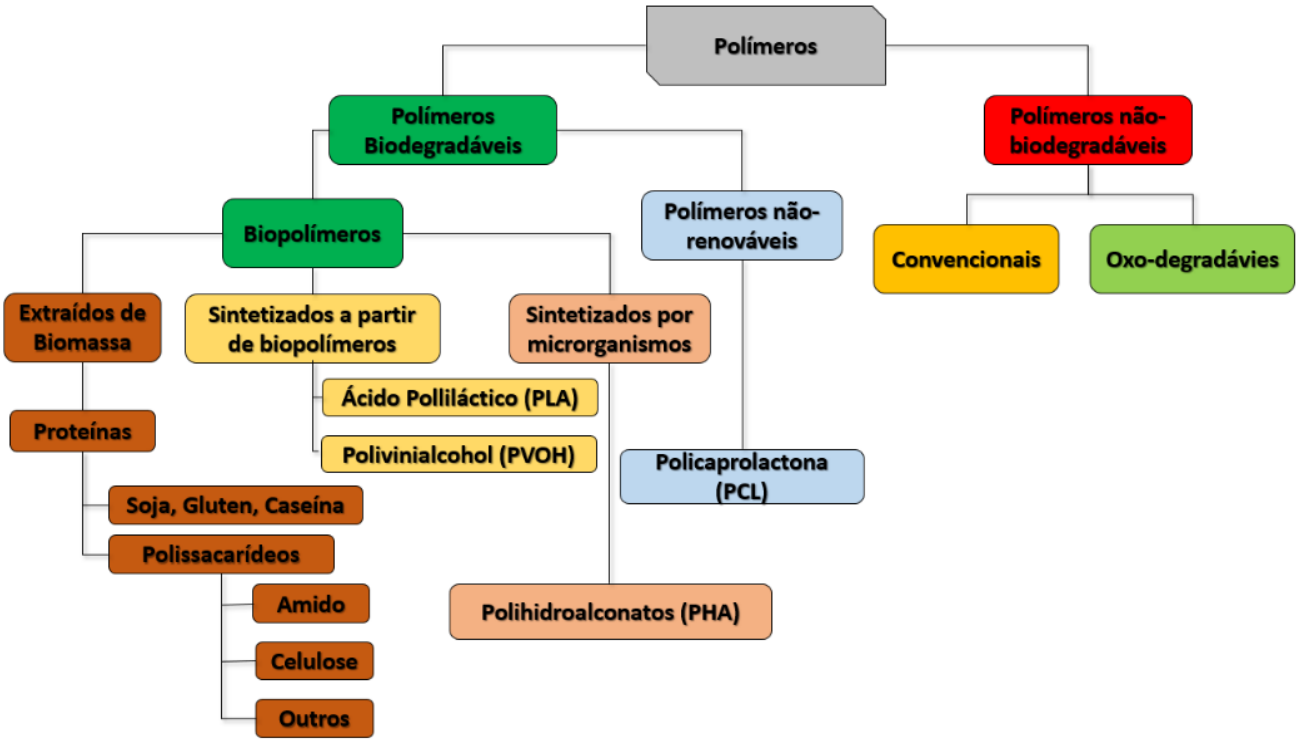
Presente em praticamente todos os setores da economia, biopolímeros movimentam um mercado que se desenvolve de maneira acelerada, principalmente pelo fato de bioplástico ser uma alternativa para melhorar os processos de logística para coleta, transporte e tratamento de resíduos plásticos. Atualmente o Plástico Verde está presente em mais de 150 marcas na Europa, nos Estados Unidos, na Ásia, na África e na América do Sul. A resina possui alta versatilidade, sendo

utilizada para fabricar embalagens de alimentos a produtos de higiene pessoal, passando por bens mais duráveis como cadeiras e vasos (BRASKEM, 2018)

Através da tecnologia de biopolímeros, a indústria já produz sacolas, sacos para acondicionar alimentos e/ou lixo — cuja textura assemelha-se às luvas cirúrgicas — e até produtos com mais rigidez, como pratos, copos e talheres. A maioria dos polímeros sintéticos é produzida a partir de recursos não renováveis (fonte petroquímica), uma preocupação que tornou atrativa a utilização de polímeros obtidos de fontes renováveis. O material biopolimérico também pode ser reforçado com fibras naturais, sendo uma alternativa viável para compósitos reforçados com fibra de vidro (BRASKEN, 2018).

A figura 1 ilustra um fluxograma classificando alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção (BRITO, et al., 2011).

Figura 1 - Fluxograma de apresentação dos polímeros.



Adaptado de BRITO et al., 2011

2.2 EMBALAGEM ATIVA E BIOFILMES COMESTÍVEIS

O maior obstáculo da indústria alimentar é a limitada vida útil dos produtos alimentares, consequência de reações de oxidação como degradação, escurecimento enzimático e ranço. Métodos convencionais de conservação: refrigeração, conservantes e aditivos sintéticos são alternativas eficientes, no entanto, não satisfazem o consumidor seletivo e exigente (OLIVEIRA, OLIVEIRA, 2004).

Uma abordagem para reduzir a deterioração dos alimentos é a utilização de películas e revestimentos comestíveis (biofilmes). A produção de películas comestíveis com propósitos antifúngicos, bactericidas e com poucos efeitos colaterais é mediada pela necessidade de embalagens inteligentes capazes de proteger e interagir com o alimento o beneficiando e promovendo maior durabilidade. A embalagem ativa é um conceito inovador na embalagem de alimentos e ajuda a atender às mudanças contínuas nas tendências do mercado e as demandas dos consumidores em relação à qualidade dos alimentos (SARTORI, MENEGALLI, 2016).

Dentre as diversas embalagens ativas, podem-se destacar os filmes antimicrobianos, as embalagens com atmosferas modificadas, absorvedores de oxigênio e de etileno, absorvedores e geradores de CO_2, reguladores de umidade, liberadores de aditivos, liberadores e/ou absorvedores de sabores e odores, e indicadores de temperatura (VERMEIREN, et. al, 1999).

Assim como as embalagens convencionais de alimentos que visam a durabilidade e a manutenção do valor nutricional do alimento, as embalagens ativas também são projetadas com uma gama de tecnologias que permitem uma interação entre o alimento e a embalagem, seja diretamente ou pelo espaço livre, que tem por finalidade assegurar a qualidade e a segurança durante a validade do produto para controlar os organismos que afetam o alimento (VERMEIREN, et. al, 1999; MALHOTRA et al., 2015).

Apesar do seu imenso potencial, a embalagem com potencial antimicrobiano não é utilizada em larga escala. Os agentes antimicrobianos atualmente utilizados (por exemplo, íons oxidantes, tais como íons de cobre ou de prata) proporcionam uma eficácia limitada apenas contra microrganismos e, sobretudo, ao contato direto

(BRANDELLI, 2015). Além disso, esses materiais antimicrobianos não satisfazem a recente demanda dos consumidores por produtos alimentícios naturais e seguros (MALHOTRA et al., 2015).

Agentes antioxidantes a partir de fontes naturais, tais como extratos de plantas e óleos essenciais têm sido amplamente estudados individualmente ou em combinação, para substituir antioxidantes sintéticos (MALHOTRA et al., 2015).

Os filmes e revestimentos comestíveis podem originar-se a partir de biopolímeros como polissacáridos, proteínas e lipídios ou a partir de misturas destes biopolímeros, para dar origem a matrizes contínuas. Constituem-se por finas camadas de material que são adequadas para consumo e que atuam como barreira contra diferentes agentes (vapor de água, oxigênio e umidade). Eles ajudam a melhorar a qualidade e prolongar a vida útil dos alimentos frescos e processados. A adição de compostos ativos, tais como antioxidantes, vitaminas, corantes, sabores e agentes antimicrobianos a películas e revestimentos podem melhorar as suas propriedades funcionais e torná-las potencialmente efetivas na conservação de alimentos (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2011; SARTORI, MENEGALLI, 2016).

A composição destes filmes e coberturas é uma escolha em função das propriedades desejadas e do biopolímero selecionado. Proteínas (glúten do trigo, zeína do milho, proteína da soja, colágeno, gelatina, albumina, proteínas do soro do leite, caseína, caseinatos e proteínas miofibrilares de peixes ou carnes) e polissacarídeos (derivados hidrossolúveis de celulose, amido, pectina, alginatos, carragenina, dextrinas, quitina, quitosana) resultam em filmes com boas propriedades mecânicas e sensoriais e são barreiras efetivas a compostos de aroma e gases de baixa massa molar como oxigênio e dióxido de carbono. Biofilmes produzidos a partir de polissacarídeos e proteínas possuem excelente barreira ao oxigênio devido ao “empacotamento” das moléculas, formando uma rede estrutural ordenada através de ligações de hidrogênio. No entanto, comparados aos filmes sintéticos, a maior limitação no uso como embalagem de alimentos é a sua solubilidade em água e a alta permeabilidade ao vapor de água, devido a sua hidrofilicidade (BELITZ; GROSCH, 1992).

Biofilmes derivados de lipídios são principalmente usados para reduzir a transferência de vapor de água, sendo que os mais eficientes são os derivados de ceras, que por sua vez possuem características sensoriais indesejáveis (YANG;

PAULSON, 2000).

A quitosana é aceita como um material promissor para coberturas de alimentos ou revestimentos protetores em frutas e legumes. Assis e Alves (2003) propuseram um procedimento para a produção de filmes de quitosana aplicados no revestimento de maçãs (sobre superfícies cortadas ou sobre frutos com alta taxa de maturação pós-colheita).

O recobrimento de frutas e hortaliças consiste em envolvê-los numa película que gera modificação das pressões parciais dos gases no interior do produto. Essa modificação ocorre devido ao balanço entre o consumo de O_2 e a liberação de CO_2 no processo respiratório dos frutos e a permeabilidade do filme a estes gases. A velocidade deste processo respiratório, por sua vez, pode ser reduzida pelo uso de baixas temperaturas em níveis adequados ao tipo de produto, promovendo o retardo da perda de textura e de outros fatores que envolvem a qualidade (SANTOS, 2011).

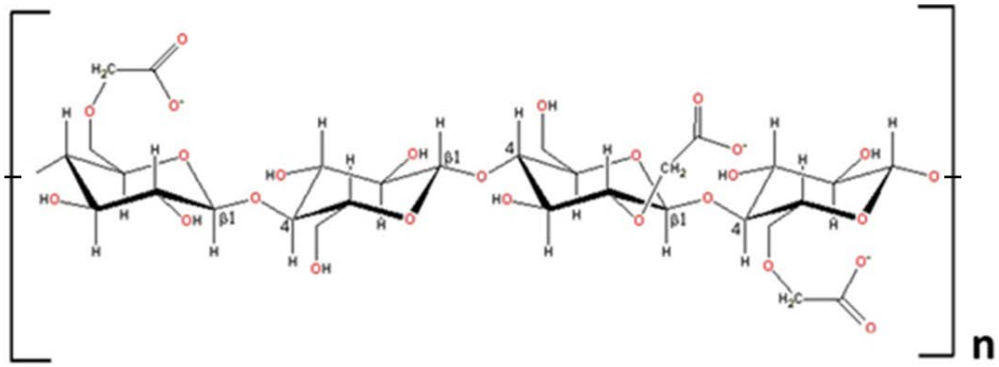
O conceito de embalagem ativa e biofilmes comestíveis provoca confusão porque ambas as tecnologias para proteção de alimentos são semelhantes em sua composição e função, mas a diferença primordial entre elas é que a embalagem ativa comunica o consumidor a respeito da qualidade do produto, indicando: a maturidade de frutas e hortaliças, nível de deterioração em carnes, taxas de umidade em produtos secos, temperatura, pH e etc. Essa comunicação se faz por intermédio de etiquetas que monitoram mudanças no interior da embalagem e comunicam o consumidor geralmente através de cores (DANTAS, 2015; SANTOS, 2011).

Dentre os diversos tipos de embalagens ativas, as que exercem efeito antioxidante são consideradas as mais importantes para a indústria. A oxidação é uma das reações de degradação mais importantes que ocorrem nos alimentos, limitando a conservação dos mesmos. Ao se realizar a incorporação de antioxidantes naturais a filmes biodegradáveis, ocorrem simultaneamente alterações das propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade ao vapor de água (DANTAS, 2015).

2.3 CARBOXIMETILCELULOSE

A carboximetilcelulose (CMC), (Figura 2) é uma substância (Éter carboximetílico de celulose) que não apresenta perigo a saúde, por ser um produto biodegradável, com características físicas e químicas que o beneficiam na indústria de alimentos e farmacêutica. Um material único em muitos aspectos: forma filmes transparentes, é altamente higroscópico e tem potencial para apresentar excelentes propriedades quando combinada com cargas adequadas. Além disso, possui custo relativamente baixo, é renovável, solúvel em água, não-tóxica e possibilita modificações em sua estrutura química (WILSON P. F. NETO, et al., 2012). Geralmente utilizada como sal de sódio (NaCMC), é um dos derivados de celulose (Figura 4) hidrossolúvel obtido industrialmente a partir da reação em suspensão (slurry process) de celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético (CARASCHI, CAMPANA FILHO, 1999).

Figura 2- Estrutura da carboximetilcelulose.

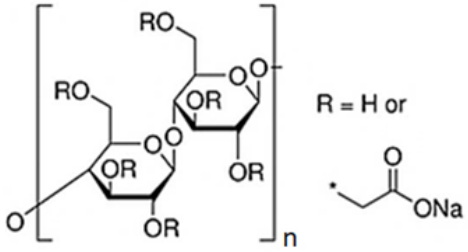


Fonte: Adaptado de KAISTNER, 1996.

A carboximetilcelulose sódica (Figura 3) é amplamente utilizada como espessante alimentar. Quimicamente ela é classificada como um polímero aniônico derivado de um éter carboximetílico de celulose. A celulose (Figura 4) é o principal polissacarídeo constituinte dos vegetais. Na indústria a CMC é modificada quimicamente, transformando-se num produto similar à celulose, mas muito solúvel em água. Tem aspeto de pó de cor branco, ligeiramente amarelado, capaz de formar soluções viscosas e géis dependendo da concentração, apresenta potencial

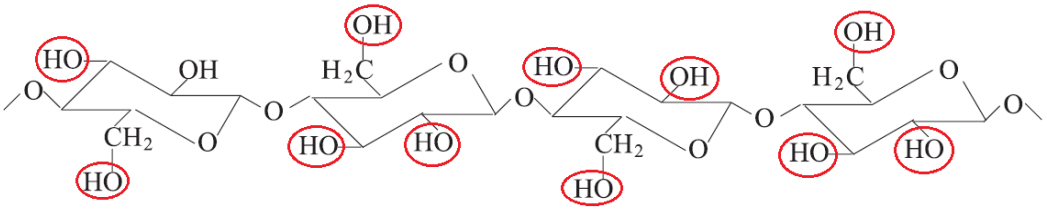
higroscópico relativamente baixo o que a favorece na aplicação em biofilmes comestíveis.

Figura 3 – Estrutura química da carboximetilcelulose sódica



Fonte: SIGMA, 2019

Figura 4 – ESTRUTURA DA CELULOSE



Fonte: Adaptado de FRANCHETTI, MARCONATO 2006.

As propriedades físico-químicas da CMC dependem do grau de substituição, grau de polimerização, da uniformidade da substituição dos grupos hidroxila pelos grupos carboximetil ao longo da cadeia polimérica e da pureza do produto. O grau de polimerização (DP) é definido como o número médio de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica, portanto, quanto maior o DP, maior a massa molar média e, consequentemente, a viscosidade do polímero (CARASCHI, CAMPANA FILHO, 1999)..

O grau de substituição (DS) é definido como o número médio de grupos hidroxila substituídos por unidade monomérica e é a propriedade de maior influência nas soluções de CMC quanto à solubilidade, estabilidade ao cisalhamento e comportamento reológico. Seu valor pode atingir um máximo de 3,0, mas na prática, são atingidos valores entre 1,2 e 1,4. Em água “doce”, a solubilidade da CMC é

alcançada a partir de DS=0,45. Com grande frequência, as CMC's comerciais apresentam DS entre 0,7 e 0,8 (CARASCHI, CAMPANA FILHO, 1999).

A reação de transformação da celulose em CMC envolve a introdução do grupo carboximetil no anel de glicopiranose, através da substituição das hidroxilas ligadas aos carbonos 2, 3 e 6 (CARASCHI, CAMPANA FILHO, 1999). A presença de substituintes com grupos $–CH_2-COO^-$ na cadeia de celulose produz um afastamento das cadeias poliméricas e permite uma maior penetração de água, conferindo à CMC solubilidade em água a frio (ROHR et al., 2007; KAISTNER, 1996). A concentração, o grau total de substituição, massa molar e a estrutura molecular do polímero, além da temperatura, teor de sais, pH, presença de surfactantes tem um efeito considerável sobre as propriedades reológicas de soluções de CMC. A sua estrutura permite a substituição de três grupos hidroxilas em cada molécula de glicose (KAISTNER, 1996).

2.4 QUITINA E QUITOSANA

A quitina foi extraída de cogumelos, pela primeira vez em 1811, pelo professor francês Henri Braconnot o qual a nomeou como fungina. Em 1823, Odier isolou uma substância insolúvel contida na carapaça dos insetos e passou a chamá-la de quitina, sendo este nome derivado da palavra grega *Chiton*, que significa carapaça ou caixa protetora. O pesquisador afirmou que se tratava da mesma substância encontrada nas plantas, a celulose, no entanto, somente em 1843, Payen detectou que a quitina continha nitrogênio em sua estrutura e a diferenciou da celulose (ALMEIDA, 2009). A tabela 1 apresenta ocorrências naturais da quitina.

A quitina faz parte das substâncias orgânicas mais abundantes na biosfera sendo superada apenas pela celulose, foi isolada por Braconnot em 1881, trinta anos antes do isolamento da celulose, mas a falta de conhecimento básico sobre suas propriedades, incluindo a reatividade química, limitou severamente suas aplicações industriais até o início dos anos 1970. Em termos de taxa de reposição, a quitina chega a ser duas vezes maior que a da celulose. Ambas possuem características estruturais semelhantes e atuam como invólucros protetores e materiais de suporte e defesa nos organismos em que ocorrem (CAMPANA-FILHO, et al., 2007).

A quitina encontra-se na matriz da estrutura esquelética de invertebrados, como artrópodes, anelídeos, moluscos e celenterados, em algas diatomáceas, e também está presente nas paredes celulares de alguns fungos, como ascomicetos, zigomicetes, basidiomicetes e deuteromicetos (CAMPANA-FILHO, et al., 2007).

A quitosana apresenta a habilidade de gelatinizar em contato com poliânions específicos. Aproveitando essa propriedade as nanopartículas de quitosana foram sintetizadas utilizando o método de gelatinização ionotrópica descrito primeiramente por Calvo et al. (1997), através da adição de uma solução aquosa de tripolifosfato de sódio (TPP) em uma solução de quitosana em meio ácido.

A formação de nanopartículas de quitosana-TPP de alto rendimento com tamanho nanométrico e densidade de carga predeterminada, pode ser manipulada e controlada variando-se as condições de processo como a concentração de quitosana, razão em massa de quitosana e TPP e valores de pH (MOURA, 2008).

Tabela 1 - Ocorrência natural de quitina

Ocorrência natural de quitina					
Crustáceos	**Aracnídeos**	**Insetos**	**Fungos**	**Microrganismos**	**Animais Marinhos**
Lagosta	Escorpião	Formiga	Ascomicetos	Algas Verdes	Moluscos
Camarão	Aranha	Barata	Mycelia	Algas Marrons	Celenterados
Carangueijo		Besouro	Penicillium	Levedura	
Siri			Blastomicetos		
Krill					

Fonte: Adaptado de RINAUDO, 2006.

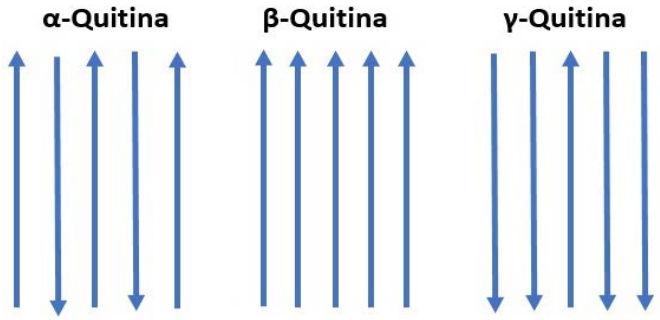
Dependendo da função no organismo a quitina pode apresentar estruturas polimórficas denominadas α-, β- e γ-quitina, a α-quitina é encontrada em estruturas rígidas e resistentes, como a cutícula de artrópodes, e nesses casos ocorre fortemente associada a proteínas, materiais inorgânicos ou ambos.

As formas β- e γ-quitina ocorrem em estruturas flexíveis embora também resistentes. A γ-quitina integra uma espessa cutícula que recobre certas áreas do estômago. A α-quitina é a forma mais abundante e mais estável, visto que a conversão das duas últimas formas na primeira é irreversível. As polimorfas de

quitina correspondem a diferentes arranjos no estado sólido, decorrentes de disposições distintas das cadeias do polímero nas lamelas ou folhas que constituem os domínios cristalinos, como na figura 5 (CAMPANA-FILHO, 2007; KUMIRSKA, 2010).

A α-quitina corresponde a um empacotamento denso resultante da disposição antiparalela das cadeias poliméricas em diferentes lamelas ou folhas, o que favorece a existência de numerosas ligações hidrogênio inter- e intra-cadeias da mesma lamela e de lamelas vizinhas. No caso de β-quitina as cadeias pertencentes a diferentes lamelas dispõem-se paralelamente, o que dificulta o estabelecimento de ligações hidrogênio intermoleculares envolvendo cadeias de lamelas adjacentes e resulta em material menos densamente empacotado. Em γ-quitina parece ocorrer uma combinação dos dois arranjos anteriormente descritos, pois as cadeias de duas lamelas em disposição paralela são intercaladas por lamela em que as cadeias se dispõem antiparalelamente. Essa estrutura é a menos estudada e conhecida e sugere-se que possa ser uma distorção das duas estruturas anteriores (CAMPANA-FILHO, 2007; KUMIRSKA, 2010).

Figura 5 - Representação esquemática das estruturas polimórficas de quitina; as setas representam as cadeias poliméricas no sentido do terminal não-redutor para o redutor



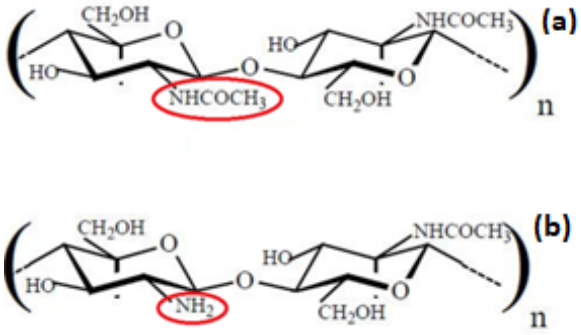
Fonte: CAMPANA-FILHO, 2007.

A fibra natural poli (N-acetil-β-D-glicosamina) comumente conhecida como quitina representada na figura 6-a, precursora da quitosana (figura 6-b), apresenta estrutura semelhante a fibra vegetal celulose. A diferença estrutural entre as duas

fibras se deve ao grupo hidroxila localizado na posição 2, que na quitina está substituído por grupos acetilamino (CAMPANA-FILHO et al., 2007.

A quitosana (figura 6-b) é um polissacarídeo linear, catiônico derivado da quitina que possui grupamentos amino disponíveis para reações químicas, aos quais são atribuídas as propriedades de maior interesse. Tais grupamentos podem adquirir uma carga positiva em presença de soluções ácidas. Daí sua capacidade de solubilizar-se em ácidos orgânicos, o que constitui uma das principais características que diferencia a quitosana em relação à quitina (MOURA, 2006).

Figura 6 - Estrutura química da quitina (a) e da quitosana (b).

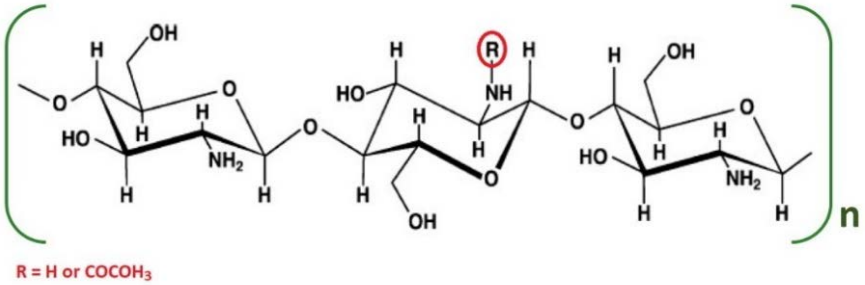


Fonte: Adaptado de CAMPANA-FILHO, 2007.

Na figura percebemos que a diferença estrutural entre as duas fibras Celulose e quitina se deve aos grupos hidroxila localizados circulados na quitina que foram substituídos por grupos acetamino. É a mais abundante fibra de ocorrência natural depois da celulose.

A quitosana (QS) assim como o CMC é uma substância com ampla aplicação nos campos da farmacologia, tecnologia de biomateriais, biomedicina, agricultura e indústrias cosmética e alimentícia, um polímero constituído por unidades repetidas (Figura 6) de glicosamina, derivados da quitina, que pode ser obtido pela desacetilação parcial. Um polissacarídeo linear que vem movimentando diversas pesquisas na área de embalagens comestíveis e filmes para revestimentos, por ser um polímero atóxico, biodegradavel, biocompatível e proveniente de fontes naturais renováveis suas propriedades têm sido exploradas em aplicações industriais e tecnológicas há quase setenta anos. Sua estrutura é constituída por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranose e 2-amino-2deoxi-D-glicopiranose unidas por ligações glicosídicas β-1,4 (AZEVEDO, 2007).

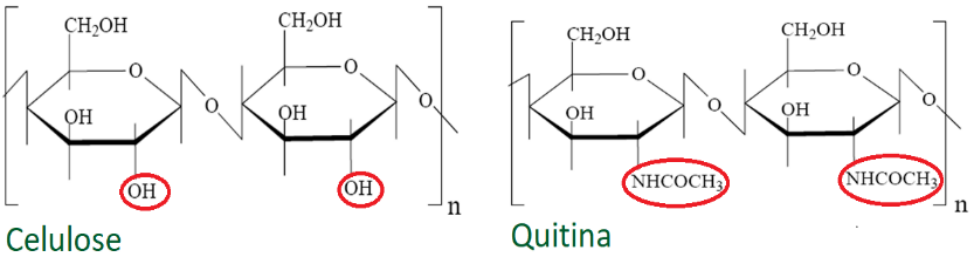
Figura 7 – Representação esquemática da unidade repetitiva de quitosana, em que “n” é o grau médio de polimerização.



Fonte: Adaptado de (SILVA, 2014)

A estrutura química da celulose e da quitina estão representada abaixo (Figura 8), percebe-se no esquema estrutural de ambas a semelhança, o que as difere são apenas a hidroxila (OH) presente na celulose que é ausente na quitina onde, na mesma posição, está o grupo $NHCOCH_3$.

Figura 8 - Estrutura química da celulose e da quitina indicando a hidroxila (OH) e o grupo amida (R-$NHCOCH_3$)



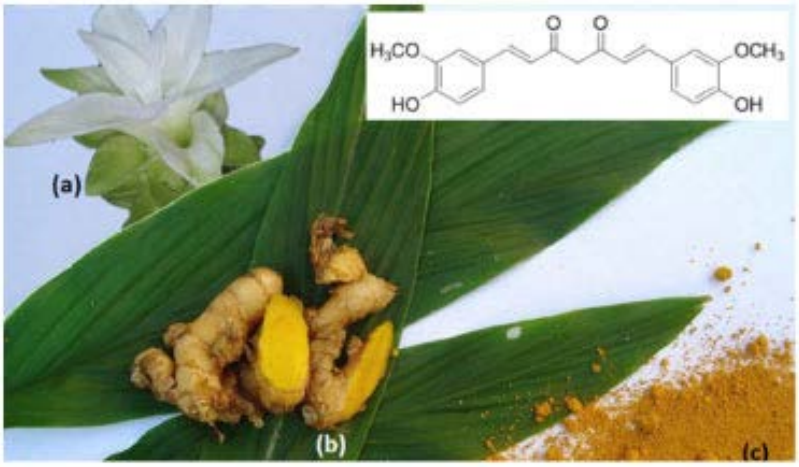
Fonte: Adaptado de (SANTOS, 2004)

Ampla gama de polímeros foi utilizada na fabricação de filmes finos, dentre eles encontram-se a carboximetilcelulose, a quitosana que também são muito utilizados na produção de têxteis (MELIN, 2013).

2.5 CÚRCUMA

Dentre os fitoquímicos destaca-se a *Curcuma longa* (Figura 9). Uma planta monocotiledônea em forma de arbusto perene, membro da família Zingiberaceae, subordem Zingiberoidae, nativo do sul e sudoeste asiático e extensivamente cultivado na Índia, e também na China, Taiwan, Japão, Burma, Indonésia, e no continente africano (SASIKUMAR, 2005; SUETH-SANTIAGO et al. 2015).

Figura 9 – (a) Imagem da planta espécime *Curcuma longa* com inflorescência; (b) Rizomas frescos; (c) Turmérico: rizomas secos e moídos.



Fonte: SUETH-SANTIAGO et al. 2015.

O pó seco extraído do rizoma da *Curcuma longa* é um corante natural utilizado nas indústrias alimentícias e têxteis proveniente de uma erva indígena bem reconhecida no sul da Ásia (açafrão) por ser matéria prima de remédios terapêuticos e servir como substituta natural de corantes sintéticos na indústria de alimentos, a cúrcuma é capaz de agregar propriedade funcional ao produto que a contém em sua composição. (GAVINDARAJ, KANDASUBRAMANIAN, KODAN, 2014).

Comercialmente disponível como um pó extraído do rizoma da planta (açafrão) *Curcuma longa*, apresenta conteúdo de curcuminóides com tipicamente 77% de curcumina, 17% de demetoxicurcumina e 6% de bis-demetoxicurcumina. Apresentando uma composição atômica $C_{21}H_{20}O_6$ com massa mollar de 368,39g/mol e ponto de fusão de 183°C. A curcumina é insolúvel em soluções aquosas, mas solúvel em solventes orgânicos tais como dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, metanol e etanol, sendo que o máximo de absorção (λmax) da curcumina ocorre em metanol

por volta de 430 nm. Para utilizar as atividades farmacêuticas da curcumina e superar a sua fraca disponibilidade no local de ação no corpo, outras formas de sua utilização têm sido desenvolvidas tais como; a utilização de micelas, complexos fosfolipídios, ciclodextrina, lipossomas, nanopartículas, macromoléculas e hidrogéis.

A curcumina é um fármaco bastante pesquisado por apresentar propriedades bem satisfatórias, sendo antioxidante, anti-inflamatório, antibacteriana, antiparasitários, antimalárica e anticancerígenas (SILVA, 2016).

Segundo Sueth-Santiago, nenhum estudo realizado em animais ou homens relatou toxicidade com relação ao uso da curcumina, até 12 g ao dia (SUETH-SANTIAGO et al. 2015).

Na tabela 2 tem-se de acordo com a literatura o relato de atividades biológicas relevantes referentes à curcumina.

Tabela 2– Atividades biológicas relevantes associada à cúrcuma.

Atividade	**Referência**
Anticoagulante	Sueth-Santiago, 2015
Antifúgica	Sueth-Santiago, 2015
Antiinflamatória	Hewlings, 2017
Antimalárica	Gomes, 2014
Antioxidante	Marchi, 2016
Antiviral	Mem. Inst. Oswaldo Cruz, 2001
Cicatrizante	Shehzad, 2012

Fonte: adaptado de (SUETH-SANTIAGO et al. 2015).

2.6 NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA

A Nanotecnologia e a Nanociência têm proporcionado o surgimento de novos materiais que são desenvolvidos e modificados em suas estruturas, gerando novas tecnologias para serem incorporados à sociedade atual. As nanopartículas possuem tamanho na ordem de nanômetros, podendo ou não exibir propriedades relacionadas com o tamanho que diferem significativamente daqueles observados em partículas finas ou materiais volumosos (Ferreira, 2009).

As nanopartículas constituídas por polímeros biodegradáveis têm atraído maior atenção dos pesquisadores, devido às suas potencialidades terapêuticas, maior estabilidade nos fluídos biológicos e durante o armazenamento. A quitosana possui diversas propriedades vantajosas como a biocompatibilidade, biodegradabilidade, atividade hemostática, aceleração de cura e propriedades anti-infecção, estes efeitos são melhorados quando a quitosana encontra-se na forma de nanopartículas. Devido a suas propriedades bioadesivas, pode ocorrer aumento do tempo de permanêcencia dos sistemas de quitosana nos sítios específicos de absorção, liberando-o controladamente e melhorando sua biodisponibilidade. Essas características fazem da quitosana um promissor biomaterial, que pode ser utilizado para a preparação de diversos sistemas de liberação de fármacos, entre eles as nanopartículas (OBYA et al., 2000; SCHAFFAZICK et al., 2002; THANOU et al., 2001).

Algumas técnicas utilizadas para produzir nanopartículas são a base de solventes, e incluem processos de emulsificação e solvente de evaporação, di-emulsificação, métodos de fusão e precipitação. Estes métodos geralmente requerem a adição de agentes tensoativos para evitar a coalescência das partículas durante sua formação.

Na literatura encontra-se uma enorme variedade de métodos para síntese de nanopartículas de quitosana, no entanto, a gelificação iônica é a técnica mais utilizada. A vantagem está no fato de que as nanopartículas são obtidas espontaneamente sob condições de controle amenas que não envolvem altas temperaturas, utilização de solventes orgânicos ou técnicas de sonicação. Este método é baseado no princípio simples de que em condições ácidas os grupos -NH_2^+ da quitosana são protonados (-NH_3) podendo interagir com ânions, como o tripolifosfato, formando nanopartículas (CALVO et al., 1997; LEE et al., 2001)

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

2.7.1 Potencial Zeta

O potencial zeta é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre partículas, sendo um dos parâmetros que afetam a estabilidade. Sua medição oferece uma visão detalhada sobre as causas da dispersão, agregação ou floculação, podendo ser aplicada para melhorar a formulação de dispersões, emulsões e suspensões (MALVERN, 2014).

Uma das características importantes é o potencial zeta no campo das emulsões; é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre partículas, sendo um dos parâmetros fundamentais que, afetam a estabilidade. Sua medição oferece uma visão detalhada sobre as causas da dispersão, agregação ou floculação, podendo ser aplicada para melhorar a formulação de dispersões, emulsões e suspensões. Ele é um indicativo de estabilidade coloidal, propicia estudos a respeito de diversas propriedades macroscópicas das emulsões, exemplo, a viscosidade. A viscosidade é a resistência ao escoamento, quanto maior o Potencial Zeta, mais afastados estarão as esferas.

2.7.2 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

Definida pelo “Annual Book of Standards” (ASTM E96-80), como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área de um material delgado, de espessura conhecida, induzida por uma diferença de pressão entre duas superfícies específicas, sob condições de temperatura e umidade relativa. A permeabilidade ao vapor de água (WVP) de um filme indica o quão permeável o filme é a moléculas de água.

2.7.3 Análise térmica

O calor retirado ou fornecido provoca mudanças em todos os materiais, essas mudanças são uteis na caracterização de materiais. Industrialmente esses valores são importantes para entender e estudar os limites de temperatura aos quais podem ser submetidos os materiais sem que comprometa as suas propriedades. O conhecimento das propriedades térmicas leva a melhora de processos de moldagem, transporte, conservação e promove melhora nas aplicações de determinados compostos e materiais. A análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura ou tempo, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e pode ser aplicada nos diversos campos da indústria, analisando as propriedades físicas e químicas de matérias primas e suas formulações. Através dessas análises diversos estudos podem ser realizados tanto com as matérias primas como com o produto final; como os citados abaixo:

- Desidratação;
- Adsorção, dessorção;
- Cinética de reação;
- Determinação da pureza;
- Transição Cristalina;
- Transição vítrea;

- Reações em estado sólido;
- Problemas na formulação de produtos;
- Tempo de prateleira – SHELF LIFE;

Para uma técnica ser considerada termoanalítica três critérios devem ser satisfeitos: 1) Uma propriedade física deve ser medida; 2) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; 3) a medida deve ser expressa de acordo com o programa controlador de temperatura (MATOS, MACHADO, 2004; SILVA, 2007). As caracterizações térmicas podem ser combinadas, acopladas com outras técnicas para otimização dos resultados.

Todos os instrumentos de análise térmica têm características em comum. De maneira geral, o que os diferencia é o tipo de transdutor empregado na sua construção, que tem função de converter as propriedades físicas avaliadas em sinais elétricos (CANEVAROLO, 2004)

As técnicas termoanalíticas fornecem informações sobre o mecanismo de decomposição e estabilidade térmica, sendo a DSC mais apropriada para investigação da transição vítrea. Entretanto ela é fortemente dependente do teor de H_2O enquanto a termogravimetria fornece informações a temperaturas mais elevadas (SANTOS, et. al 2003).

2.7.4 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. (CANEVAROLO, 2004).

O tipo de termogravimetria mais usada, a dinâmica, onde a amostra é aquecida em um ambiente no qual a variação de temperatura está programada ou pré-determinada, preferencialmente em velocidade (razão) linear.

As curvas TG são de natureza empírica, pois vão depender principalmente dos seguintes parâmetros: amostra e tipo de equipamento usado o que acarreta em dificuldade para correlações significativas entre diferentes laboratórios. Em polímeros, a termogravimetria é muito utilizada para caracterizar o perfil de degradação, já que em elevadas temperaturas a composição química pode ser alterada, provocando mudanças nas propriedades físicas do material. Assim, sob variação de temperatura, a curva de degradação demonstra o perfil da resistência (estabilidade térmica) do material (MOTHÉ, 2002).

Para uma melhor avaliação e visualização das curvas de TG, foram desenvolvidos softwares capazes de registrarem, automaticamente, a derivada das curvas de TG, curvas essas que auxiliam a visualizar e esclarecer os passos das curvas TG. A derivada é aplicada para obtenção de uma avaliação e visualização das etapas de perdas de massa e demais eventos presentes na curva TG, além de permitir a determinação rápida da temperatura ($T_{max.}$) onde a velocidade de perda ou ganho de massa é máxima, a temperatura inicial (T_i ou T_{onset}) e final (T_f ou T_{endset}) nas variações de massa da amostra (MOTHÉ, 2002; AZEVEDO, 2007).

2.7.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

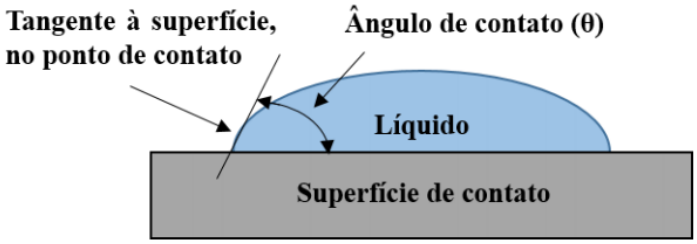
Técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a programação controlada de temperatura. Utilizada em conjunto com a TGA, objetiva obter informações através do monitoramento de fluxo de calor em função da temperatura, independente da ocorrência ou não de variação de massa (o termo diferencial vêm do uso de dois sensores, sendo um a referência; o sinal obtido depende da diferença de fase nas quais a variação é muito pequena exemplo: mudanças estruturais, reações e transições sólido-sólido, cristalização, polimerização e reações catalíticas. A DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas, tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza,

estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação e outras (MOTHÉ, 2002; AZEVEDO, 2009).

2.7.6 Ângulo de contato (molhabilidade)

Este ângulo é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na figura 10. Logo, a molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre este sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor. Assim, o ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade (LUZ, 2008).

Figura 10 – Ângulo de contato (θ) entre uma gota e uma superfície.



Fonte: Cunha Filho, 2015

2.7.7 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais são fundamentais em muitas tecnologias emergentes e tradicionais, é importante que avaliações mecânicas sejam realizadas no material para a obtenção de valores:
σ – tensão aplicada, isto é, a força aplicada por unidade de área;

E0 – coeficiente de proporcionalidade, chamado módulo de elasticidade ou modulo de Young;

ε – deformação relativa, isto é, a deformação observada a dividir pela dimensão inicial.

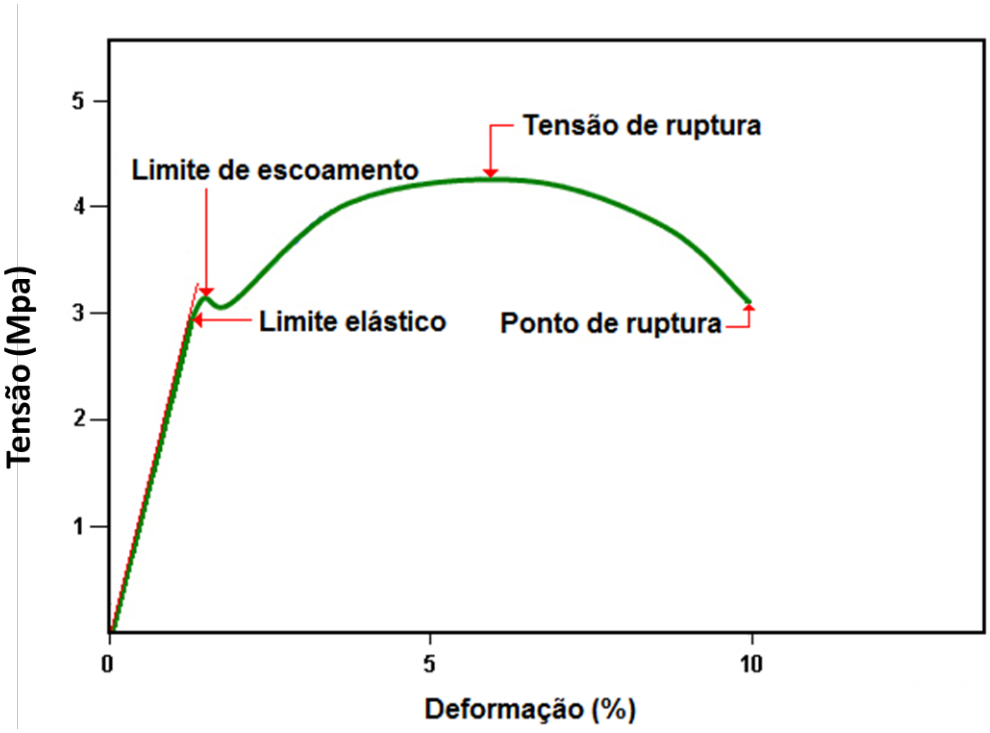
Através destes valores é possível direcionar o material para a sua melhor aplicabilidade de acordo com o desempenho. Exemplo: sacola plástica, por meio da análise mecânica tem condições de indicar qual o peso ela suporta transportar.

Lei de Hooke: traduz uma relação de proporcionalidade entre tensões e deformações:

$$\sigma = E_0 . \varepsilon \qquad (1)$$

O comportamento de muitos materiais segue esta lei, em amplos limites de aplicabilidade, como é o caso dos metais, madeira, betão, plástica e cerâmica. Existe de fato proporcionalidade entre tensões e deformações até um ponto (neste caso, a cerca de 1,5% de alongamento, denominado limite elástico, como mostrado na figura 11 (CAETANO, 2019).

Figura 11 - Gráfico representativo da curva tensão-deformação para um aço.



Fonte: Adaptado de CAETANO, 2019.

3 OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

Neste trabalho objetivou-se sintetizar filmes ativos de carboximetilcelulose, com adição do pó de *Curcuma longa* e reforçado com nanopartículas de quitosana.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver e sintetizar os filmes: testar as quantidades e concentrações de carboximetilcelulose, *Curcuma longa L.* e nanopartículas de quitosana.
- Sintetizar nanopartículas de quitosana através do método de gelatinização ionotrópica;
- Caracterizar os filmes quanto às propriedades mecânicas (tensão máxima, elongação e módulo elástico), propriedades térmicas (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), permeabilidade ao vapor de água (WVP), e ângulo de contato.

4 MATERIAL E METODOS

4.1 Preparo das nanopartículas de quitosana

Para o preparo da solução de nanopartículas de quitosana é necessário primeiramente à solubilização da quitosana em ácido acético. A quitosana utilizada foi do fabricante Polymar, lote: 20051015. (MW= 71,3 kDa, grau de desacetilação 94%).

Para efetiva solubilização o processo deve ser lento através de lenta adição da quitosana em solução de ácido acético da Sigma–Aldrich Chemical Co, a fim de se obter uma concentração de 3% (m/v) que foi mantida sob agitação em alta rotação e constante por aproximadamente 6 horas. Posteriormente a essa solução foi adicionada uma solução de tripolifosfato de sódio da Adrich Chemical Company (USA), mediante agitação contínua a uma taxa de adição controlada de 1mL/min para formação das nanopartículas de quitosana.

4.2. Tamanho médio e potencial zeta das nanopartículas

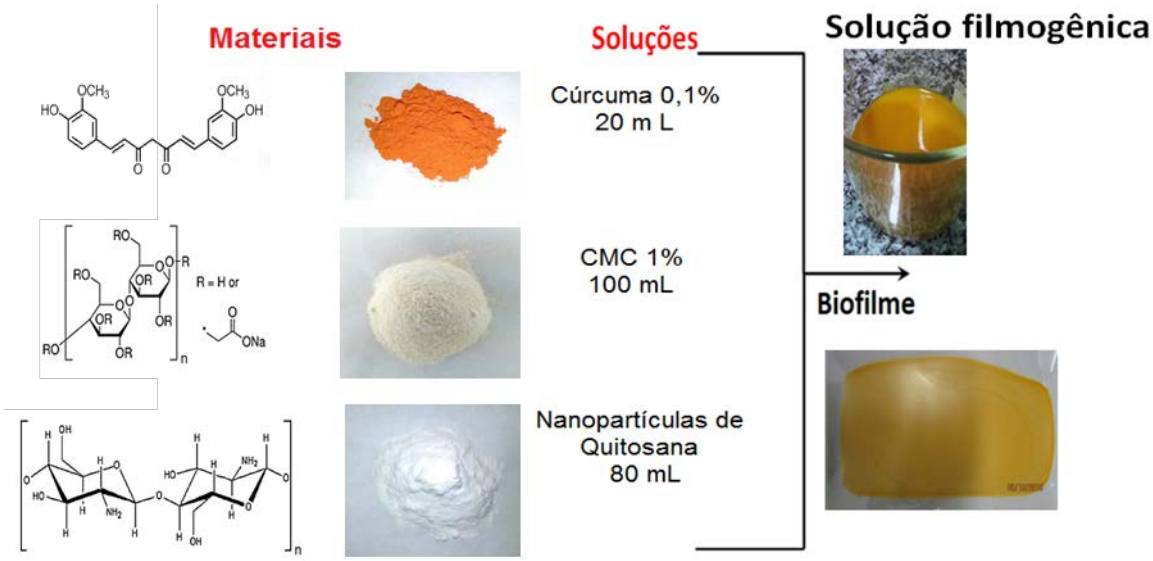
A carga superficial e o tamanho médio das nanopartículas foram determinados no aparelho Zetasizer Nano Series (Malvern Instruments Ltd. Malvern, Worcestershire, UK), utilizando o princípio da difração do raio laser. As medidas para cada amostra foram realizadas em triplicata, a 25 ºC.

4.3 Preparo da solução filmogênica

A solução filmogênica foi preparada em etapas, primeiramente foram feitas soluções: de carboximetilcelulose 2% (m/v), carboximetilcelulose da Synth, lote: 123552 fabricante: Denver; solução de *Curcuma longa* 1% (m/v) em etanol e nanopartículas de quitosana como descrita no item 4.1. A cúrcuma utilizada para fazer o biofilme fino foi: Extrato seco de *Curcuma longa L.*; fabricante: Pharma nostra, China, lote: CJH20160306 e o etanol do fabricante Synth, lote: 175010.

A solução filmogênica (figura 12) foi preparada com a adição de 80 mL de nanopartículas de quitosana (Item 4.1) na taxa de 1mL/min em 100 mL de solução polimérica de carboximetilcelulose sob agitação mecânica constante (800 a 1000 RPM). Após o termino da adição à solução foi mantida sob agitação por 1 hora. Em seguida adicionou-se a solução de *Curcuma longa* a 1% (m/v) sob agitação constante, que foi mantida por 30 minutos. Transcorridos os 30 minutos a solução foi mantida em descanso por 10 minutos.

Figura 12 – Esquema da metodologia adotada para produção da solução filmogênica, constituinte do filme completo (CMC+NSQ+C).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Para as análises foram produzidos 4 tipos de filmes, com as respectivas composições: 100 mL de solução aquosa de carboximetilcelulose 1% - (CMC); 100 mL de solução aquosa de carboximetilcelulose 1% + 20 mL de solução etanólica de cúrcuma 0,1%, - (CMC+C); 100 mL de solução aquosa de carboximetilcelulose 2% + 80 mL de nanopartículas de quitosana (descrita no item 4.2.1) - (CMC+NSQ) e 100 mL de Carboximetilcelulose 2% + 80 mL de nanopartículas de quitosana (descrita no item 4.2.1) + 20 mL de solução etanólica de cúrcuma 0,1% - (CMC+NSQ+C). Essas quantidades foram definidas com base em testes preliminares.

4.4 Preparo dos filmes

Os filmes foram produzidos pelo processo *casting*, (figura 13) uma técnica que consiste no preparo da solução e deposição sob superfície plana, onde ocorre a secagem por evaporação do solvente. A solução foi depositada em suporte de poliéster mantido em superfície plana para a secagem durante 48 horas em temperatura ambiente.

Figura 13. Esquema ilustrando a técnica casting.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

A técnica de casting baseia-se no espalhamento da solução precursora da amostra sobre um substrato (geralmente, uma placa de vidro) (Figura 13). Após a evaporação total do solvente utilizado, o filme é formado sobre a superfície do substrato. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento (*KALOUSTIAN*, 1997).

4.5 Determinação da espessura dos filmes

Por intermédio de micrômetro digital (Mitutoyo Manufacturing, Japan) (figura 14) foram realizadas as medidas da espessura dos filmes, utilizando 5 diferentes pontos na extensão do filme. Os valores obtidos mediarão as análises para calcular as propriedades mecânicas e os valores de permeabilidade de vapor de água.

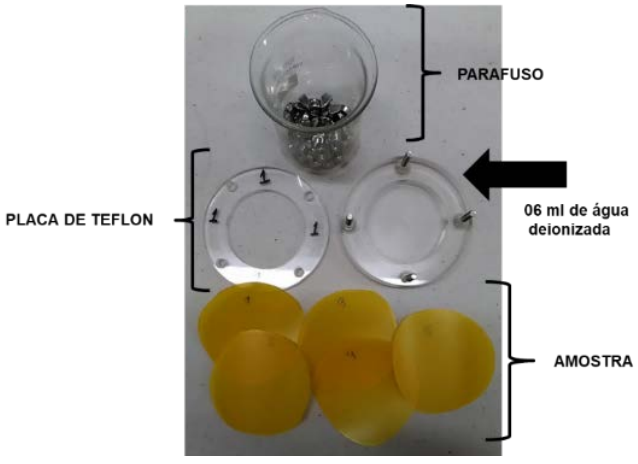
Figura 14 - Imagem da amostra utilizada no ensaio mecânico (a) e do micrometro digital utilizado para as medidas de espessura (b)

Fonte: Desenvolvido pela autora.

4.6 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

A determinação da permeabilidade ao vapor de água foi realizada pelo método modificado ASTM E96-80, utilizado para determinar a umidade relativa (RH) do filme, descrito na literatura por MCHUGH et al. (1993). Para realização da análise, 06 ml de água deionizada foram adicionados à base da placa, os filmes foram recortados em formato de círculo e postos sobre a base da placa contendo 06ml de água (figura 15), em seguida fixou-se com parafuso a parte superior da placa, e todo o sistema foi acondicionado em estufa.

Figura 15– Placa de teflon e amostras utilizada na análise de WVP.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

As placas foram acondicionadas em estufa, como mostra a figura 16 na temperatura ambiente (~ 25ºC) e aproximadamente 50% de umidade por 26 horas, durante esse período as placas foram pesadas periodicamente.

Figura 16 - Esquema ilustrando a metodologia da técnica de WVP.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Através dos valores de *WVTR* (Velocidade de transmissão de vapor de água), foi determinado o valor de WVP para os filmes, utilizado as Equações de 1 a 3.

$$Velocidade\ de\ transmissão\ de\ vapor\ de\ água\ (WVTR) = \frac{perda\ de\ massa\ do\ filme}{área\ \ do\ filme} \quad (1)$$

$$\mathrm{WVTR} = \frac{\mathrm{mw.P.D.ln[(P-p2)/\ (P-p1)]}}{\mathrm{R.T.z}} \quad (2)$$

$$WVP = \frac{WVTR}{(p2-p3)}\,y \quad (3)$$

Onde: mw é a massa molar da água (18 g/ mol), D é a difusividade do vapor de água pelo ar a 298 K (0,102 m^2/ s), P é a pressão total (1 atm), p1 é a pressão de vapor a 298 K, R é a constante do gases (82,1 x 10^{-6} m^3 atm/ g mol K), z é a altura média que o gás inerte atinge, *p2* (Pressão parcial de vapor da parte inferior do filme), *p3* (Pressão parcial de vapor da parte superior do filme) e *y* (Espessura média dos filmes).

4.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas no aparelho TGA Q-500 da Embrapa instrumentação São Carlos. Aproximadamente 5-6 mg da amostra foram colocadas na panela de alumínio. Os experimentos utilizaram programação de rampa de aquecimento de 20 até 600ºC, com razão de aquecimento de 10ºC/min para cada amostra. A vazão de ar sintético foi mantida em 60 mL/min. Todas as análises foram feitas em triplicata.

4.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento de DSC da marca TA Instrumentos Q100 da Embrapa instrumentação São Carlos. Foram pesadas aproximadamente, 4 mg de amostra em panelas de alumínio, essas panelas foram seladas e alocadas no equipamento. A programação utilizada para todas as análises foi rampa de aquecimento de −30 até 350 ºC; razão de 10 ºC/min sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min.

4.9 Ângulo de contato (molhabilidade)

O ângulo de contato foi mensurado em um equipamento CAM 101 medidor de ângulo de contato óptico (KSV Instruments) com uma câmera digital CCD KSV-5000 da Embrapa instrumentação São Carlos. Para cada medida, padronizou-se 5 µL de água destilada depositada na superfície do filme e 60 imagens foram registradas automaticamente no tempo experimental de 60 segundos. Os ângulos de contato foram determinados através de 5 repetições como descrito na ASTM D5725-99, sendo calculado pela média do ângulo compilado.

4.10 Propriedades Mecânicas

Os filmes foram cortados seguindo a norma ASTM (1997), sendo condicionados à temperatura de 25 ºC por 12 horas antes das medições em dessecador.

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas com relação à tensão máxima de ruptura (T) e deformação na ruptura (x máx.). A velocidade de tracionamento utilizada foi constante e igual a 10 mm/min. Os testes foram realizados em temperatura ambiente, em um equipamento da marca Instron, modelo 3369 da Unesp de Ilha solteira. Na figura 15 temos o esquema de funcionamento do equipamento, molde e corpo de prova.

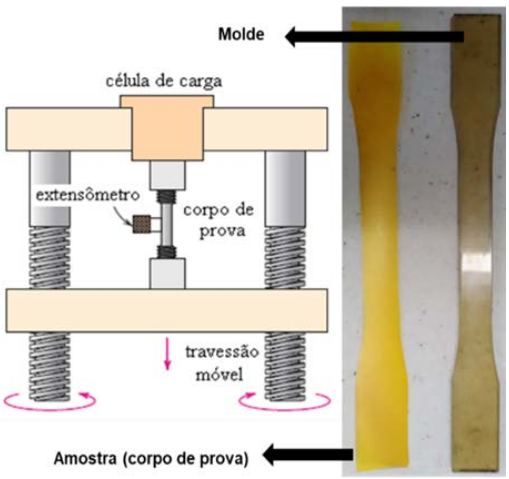
A deformação (ε) dos filmes foi determinada pela Equação 4, onde L e L0 são os comprimentos de elongação do filme durante o experimento e o comprimento inicial do filme, respectivamente.

$$\varepsilon = ln\left(L/L_0\right) \qquad (4)$$

Através da medição da força necessária para se romper o filme, foi determinada a tensão (σ). A qual foi calculada pela Equação 5, onde F é o valor da força de ruptura exercida e S é a área seccional do filme.

$$\sigma = F/S \qquad (5)$$

Figura 17 – Esquema do funcionamento do equipamento, molde e corpo de prova



Fonte: Adaptado de WIKIPEDIA, 2019.

4.11 Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR)

Foram realizadas análises de FT-IR dos materiais em pó: Carboximetilcelulose, quitosana e *Curcuma longa* e do filme ativo contendo todos os materiais (CMC+NSQ+C) e do filme contendo carboximetilcelulose e nanopartículas de quitosana (CMC+NSQ).

Aproximadamente 1,5 mg das amostras em pó de quitosana, carboximetilcelulose e *Curcuma Longa* foram secas em dessecador por 12 horas. Após este período, 0,1 mg de brometo de potássio (KBr) foram adicionados a cada uma, a mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata e prensada em alta pressão para a obtenção das pastilhas. As pastilhas foram analisadas no espectrofotômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation da Unesp de Ilha solteira, com faixa de comprimento de onda entre 4000 a 400 cm^{-1}.

Para o filme ativo de CMC+NSQ e CMC+NSQ+C utilizou-se o mesmo procedimento em dessecador por 12 horas em seguida ele foi picotado e macerado mecanicamente em almofariz de ágata junto a 0,1 mg de KBr. Após a homogeneização da mistura, pastilhas foram preparadas e analisadas no espectrofotômetro.

4.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises da morfologia dos filmes foram obtidas através de um equipamento microscópico eletrônico de varredura computadorizado da marca ZEISS modelo EVO LS15, da Unesp de Ilha solteira, com voltagem de 12 kV. Os filmes foram metalizados por um *Sputter Coater* (metalizador) da marca Quorum, modelo Q150 T.

Para essa análise, as amostras foram colocadas em um dessecador de vidro com sílica em gel durante 24 horas, para eliminação da umidade presente no filme. Somente após esse período os filmes foram cortados e metalizados para posterior análise no MEV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tamanho médio e potencial zeta das nanopartículas

As nanopartículas foram caracterizadas pelo potencial zeta e apresentaram forma esférica com um diâmetro de cerca de 110 nm e valor de potencial zeta de aproximadamente +30 mV.

5.2 Espessura dos Filmes

Na tabela 3 temos os valores da espessura média e desvio padrão para as amostras de filmes, esses valores foram utilizados nas análises de Permeabilidade ao vapor de água e Análise Mecânica.

Tabela 3 – Espessura média das amostras de filmes de CMC puro, CMC+C, CMC+NSQ e CMC+NSQ+C.

Filmes	Espessura Média (mm)	Desvio Padrão (mm)
CMC	**0,33**	**0,0033**
CMC+C	**0,48**	**0,0028**
CMC+NSQ	**0,43**	**0,0028**
CMC+NSQ+C	**0,45**	**0,0044**

Fonte: Desenvolvido pela autora

Através da tabela 03 percebemos que o filme mais espesso é o CMC+C o que exemplifica a interação da *Curcuma longa* com a matriz polimérica de carboximetilcelulose que não é baseada em uma solubilização da *Curcuma longa* mas sim em sua dispersão na matriz de CMC. O filme com todos os constituintes (CMC+NSQ+C) apresentou uma espessura intermediária entre os demais, o que está relacionado com o processo de agregar as nanopartículas de quitosana na solução filmogênica que decorre de maior tempo de agitação mecânica proporcionando maior dispersão da *Curcuma longa* e aumento do volume da solução filmogênica.

5.3 Análise Térmica

Nas análises termogravimétricas dos filmes (Tabela 4) o primeiro estágio é o de perda de massa corresponde ao início da perda de moléculas de água, os valores são próximos para os filmes de CMC, CMC+C e CMC+NSQ+C com uma discrepância grande quando comparado com CMC+NSQ, este teve o início da volatização em ~83°C o que comprova que com acréscimo das nanopartículas de quitosana o filme apresentou maior resistência a temperatura, visto que a CMC apresenta caráter altamente hidrofílico, este evento inicial mostra a relação filme e água, indicando que o filme capaz de reter mais água (úmido) é o CMC+NSQ.

As perdas de massa apresentaram valores entre 40 e 52 % na etapa inicial de degradação, na faixa de temperatura em ~336 há 383ºC as análises de TG mostram um pequeno evento para o filme de CMC que não aparece nos demais o qual na literatura está descrito como a decomposição térmica da CMC envolvendo o processo de descarboxilação que ocorre entre 250 e 400ºC segundo Kaloustian, et al. (1997).

Tabela 4 – Etapas de degradação dos filmes

Amostra	**Etapas de Degradação**								
	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda (%)
CMC	247	296	43	336	383	8	497	530	19
CMC+C	242	306	41				615	645	26
CMC+NSQ	247	316	52				615	634	8
CMC+NSQ+C	250	314	40				630	641	6

Valores da perda de massa no primeiro, segundo e terceiro estágio da degradação, Ti - Temperatura inicial, Tf - Temperatura final dos estágios de perda.

Fonte: Próprio autor

Como observado na tabela 4 as nanopartículas de quitosana e *Cúrcuma longa* estão interagindo com a matriz de CMC, na amostra de biofilme comestível com composição de CMC e nanopartículas de quitosana (CMC+NSQ) a volatização da água foi a maior, ~83°C, (fig. 17) porém com a agregação da Cúrcuma o valor de volatização diminuiu, o que demonstra que as ligações de hidrogênio que ocorrem

entre a CMC e as nanopartículas de quitosana estão de alguma maneira sendo influenciadas pela *Cúrcuma longa.*

Na cadeia da cúrcuma há duas duplas ligações com oxigênio que promovem uma repulsão eletrônica, devido a mesma eletronegatividade. Já no caso dos biofilmes onde há a incorporação de CMC e quitosana ocorre uma atração por conta da hidrofilicidade do CMC.

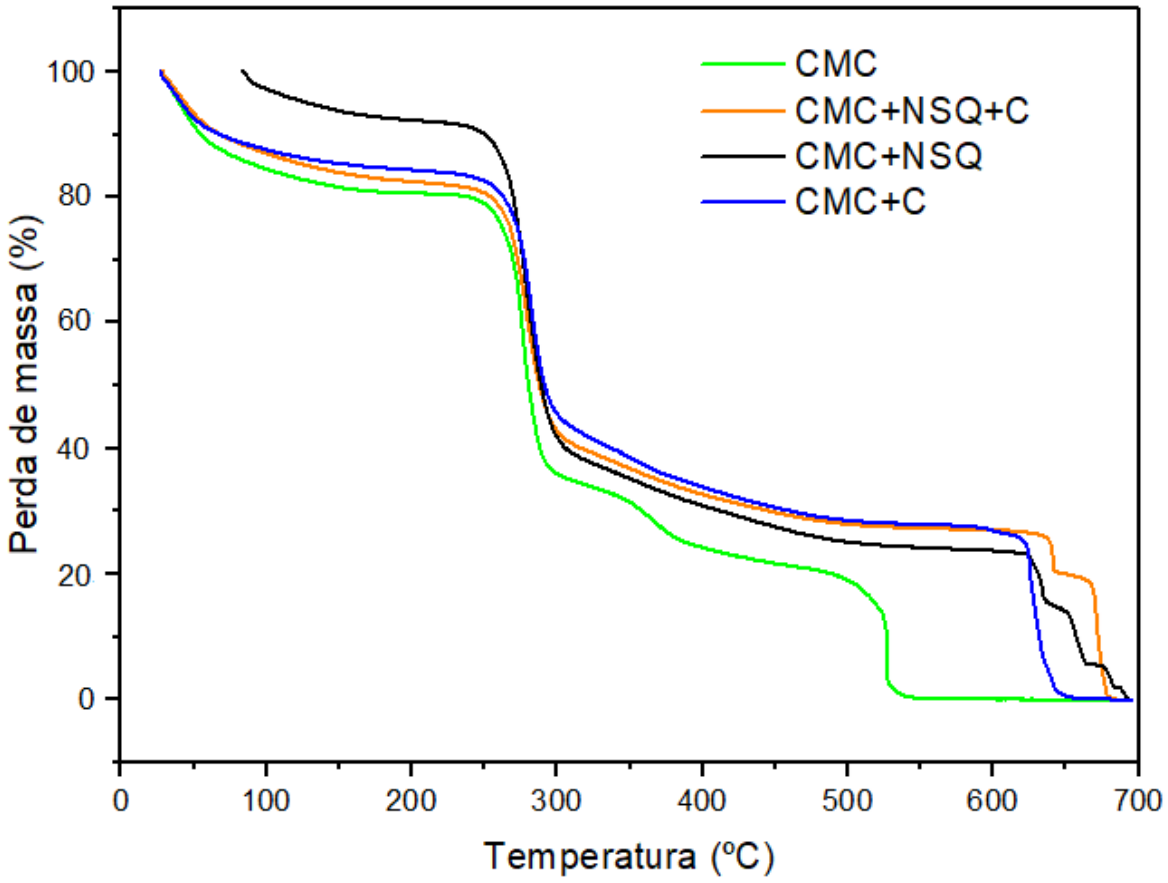
A água é um composto polar, (o pólo positivo de uma molécula atrai o pólo negativo de outra), o que resulta em uma atração eletrostática, propiciando maior quantidade de interações intermoleculares entre a cadeia da CMC com a quitosana.

As nanopartículas de quitosana agregam maior estabilidade a matriz filmogênica, proporcionando uma resistência ao aquecimento, característica extremamente relevante na indústria de filmes comestíveis.

A figura 18 ilustra a análise termogravimétrica (TG) dos filmes, observamos que o comportamento de ambas as amostras até aproximadamente 300°C se assemelha destacando o da amostra CMC+NSQ onde houve uma perda de massa maior em comparação aos demais, mas também teve a temperatura de degradação aumentada, comprovando que o acréscimo das nanopartículas de quitosana a matriz polimérica promove maior estabilidade témica. Nas curvas TG dos filmes CMC+NSQ+C, CMC+NSQ e CMC+C, nota-se que as amostras apresentam um perfil semelhante até 600ºC. Acima de 650ºC as perdas de massa segundo a literatura referem-se a produtos inorgânicos (Figura 18).

Para a síntese de nanopartículas de quitosana foi utilizado o tripolifosfato de sódio (STPP); um composto inorgânico amplamente utilizado na indústria para a formulação de uma grande variedade de produtos de limpeza doméstica, mas também na alimentação humana, alimentação animal, processos de limpeza industrial e fabricação de cerâmica. Ele atua nos alimentos, como retentor de umidade, sendo utilizado em várias aplicações, tais como conservantes de frutos do mar, carnes, aves e alimentos para animais.

Figura 18 - Curva de TG dos filmes de CMC puro, CMC+C, CMC+NSQ e CMC+NSQ+C.



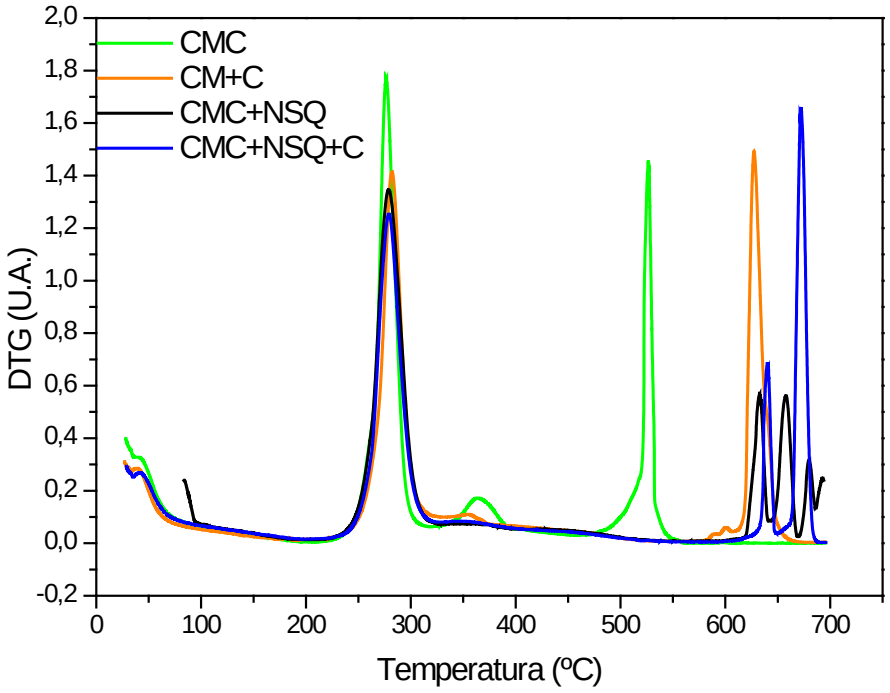
Fonte: Próprio autor

Como observado na figura 18 e tabela 4, o evento térmico em torno de ~615°C, teve um decréscimo na perda de massa nas amostras de CMC+NSQ e CMC+NSQ+C decorrente das ligações de hidrogênio entre a matriz de CMC e as nanopartículas de quitosana.

Na figura 19 é apresentado os termogramas das curvas da análise termogravimétrica derivada (DTG) dos filmes, que correspondem a derivada primeira da curva TG. É nítido um pico exotérmico em ~ 276ºC na amostra de filme CMC puro que sofre pequenos deslocamentos nos demais gráficos, característico da carboximetilcelulose (*Kaloustian et al. 1997)*, substância mais abundante na composição dos filmes deste trabalho. O máximo da descarboxilação para o filme de CMC aparece em aproximadamente 365ºC. Com o acréscimo dos demais

compostos esse processo sofre variações, devido a interação das moléculas de cúrcuma e NSQ com a matriz polimérica. O filme de CMC+C apresenta um pico em ~354ºC, que evidencia o estágio inicial de decomposição da cúrcuma.

Figura 19 - Curva de DTG de CMC puro, CMC+C, CMC+NSQ e CMC+NSQ+C

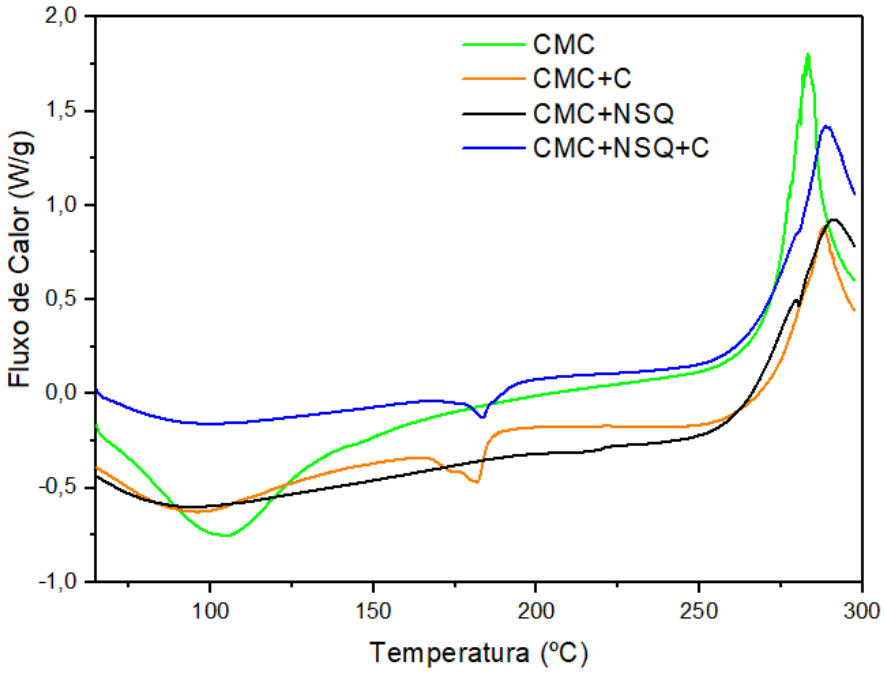


Fonte: Próprio autor

A figura 20 ilustra os resultados obtidos pelas análises da curva de DSC, em torno de 100ºC tem-se picos endotérmicos com pequenos deslocamentos para ambas as amostras de filmes referente a evaporação de substâncias voláteis. Somente nos filmes com *Curcuma longa* (CMC+C e CMC+NSQ+C) aparece dois picos endotérmicos em ~180°C que pode estar relacionado com a natureza cristalina da Curcumina. Segundo SILVA (2014), o termograma da curcumina (componente polifenólico da Curcuma longa L), apresenta um pico agudo endotérmico a 172,74°C que indica a natureza cristalina do fármaco puro. Os picos exotérmicos presentes em todas as amostras na faixa de 280°C e 290°C referem-se à degradação dos materiais. Em todos os filmes estes picos exotérmicos têm início em aproximadamente 250°C, correspondente à degradação do CMC, relacionada com

as modificações das cadeias poliméricas devido às reações de despolimerização e decomposição térmica NASCIMENTO (2013).

Figura 20 – Curva DSC dos filmes de CMC puro, CMC+C, CMC+NSQ e CMC+NSQ+C.



Fonte: Próprio autor

Na figura 20 observa-se que em ~100 ºC temos a evaporação de substâncias voláteis, exemplo: água ligada a pontes de hidrogênio com grupos hidroxilas da quitosana. Os filmes CMC+C e CMC+NSQ+C apresentam picos na faixa de 150 °C e 200 °C, característico do comportamento térmico da *Curcuma longa.*

5.4 Análise mecânica

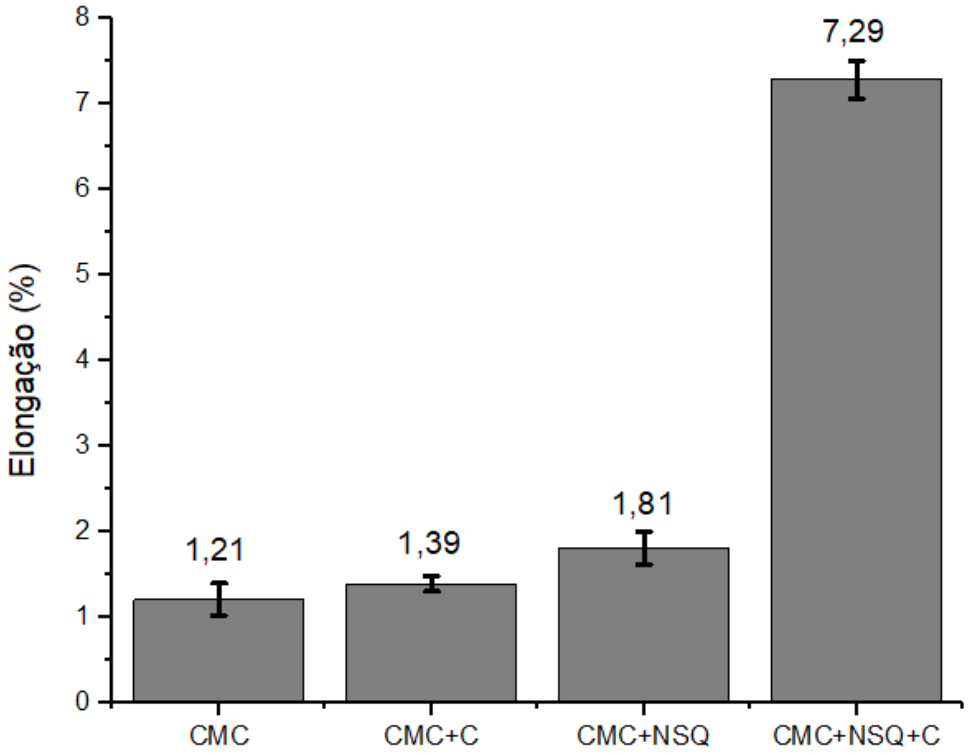
A figura 21 ilustra os valores médios de elongação para os filmes CMC, CMC+C, CMC+NSQ, CMC+NSQ+C. O menor valor é o do filme de CMC puro. Esse polímero é largamente utilizado para produção de filmes comestíveis, mas não apresenta bons valores de elongação, sendo geralmente conciliado com plastificantes. Neste trabalho foi agregado nanopartículas de quitosana com o intuito de beneficiar as propriedades do biofilme, e o resultado foi favorável para a análise mecânica. Na figura 21 observamos um aumento considerável no valor de elongação, o acréscimo da cúrcuma e das nanopartículas de quitosana está influenciando a elongação do biofilme. Essa melhora é mediada pela agregação das nanopartículas de quitosana a solução filmogênica que preenchem os espaços vazios na cadeia polimérica da carboximetilcelulose. Além disso, o acréscimo de nanopartículas de quitosana a solução filmogênica aumenta seu volume e necessita de maior agitação o que proporciona maior dispersão da substância *Curcuma longa,* e como observamos nas imagens de MEV parte da cúrcuma fica suspensa na superfície do filme, formando uma fase de menor interação com a água e provavelmente mais quebradiça, quanto mais fina for essa suspenção menor a ruptura do filme. Um dos principais fatores prejudiciais às propriedades mecânicas são surgimentos de trincas e porosidade indesejada. O material obtido apresenta pequenas trincas devido as fases sobrepostas que se forma na obtenção do biofilme fino. O surgimento dessas fases é por conta da dispersão da cúrcuma, a cúrcuma no processo de *casting* dos filmes forma uma fina camada porosa e quebradiça sobre o filme e devido à secagem do filme ser em uma superfície lisa a parte inferior do filme é lisa e com maior volume da matriz polimérica constituída de CMC. A figura 22 ilustra o comportamento do biofilme completo (CMC+NSQ+C), observa-se valores em porcentagem discrepantes para o mesmo tipo de filme, isso ocorre também porque o material na hora do corte da amostra para análise mecânica sofre pequenas trincas que na análise acaba favorecendo a ruptura.

A diferença dos coeficientes de expansão térmica entre a matriz e as fases cristalinas prejudica as propriedades mecânicas dos materiais. Se houver variação de temperatura e as partículas se contraírem mais que a matriz, as trincas surgem

diminuindo a elasticidade do material, resulta em pequenas trincas ao redor das partículas.

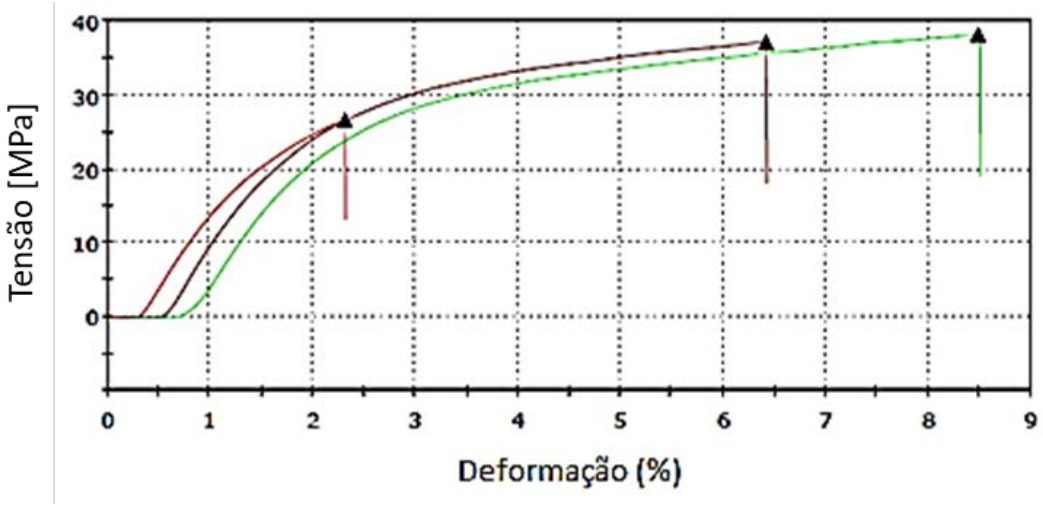
Um biofilme com bons valores de elongação e tenacidade apresenta boa manuseabilidade, característica implícita na indústria.

Figura 21 – Valores médios de elongação e desvio padrão dos filmes



Fonte: Desenvolvido pela autora

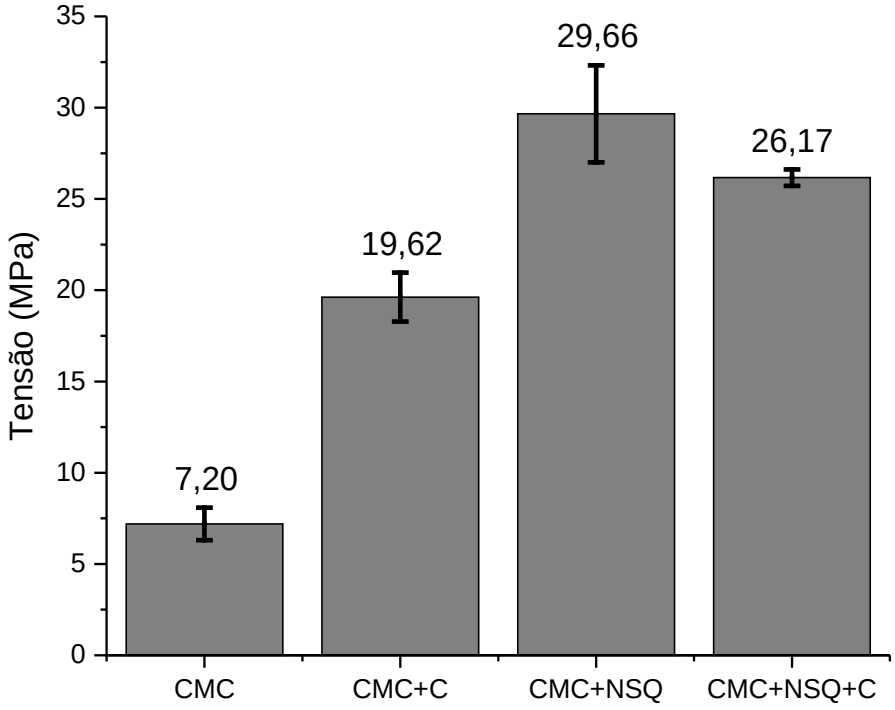
Figura 22 – Comportamento mecânico dos filmes completos



Fonte: Próprio autor

Na figura 23 os valores de tensão média são maiores quando comparados ao filme de CMC puro, isso comprova o aumento de grupos polares com o acréscimo das nanopartículas de quitosana na matriz de CMC, resultando em um número maior de ligações de hidrogênio. O decréscimo no valor de tensão média entre CMC+NSQ e CMC+NSQ+C, está relacionado com a insolubilidade da cúrcuma que proporciona na estrutura do filme uma menor interação como a matriz polimérica. A obtenção de um biofilme que apresente propriedades especificas para determinado nicho da indústria, visando aplicações tecnológicas, requer a mistura de dois ou mais materiais. O que pode ser vantajoso se o custo dos materiais e da produção for relativamente baixo. No entanto, existem algumas limitações e a mais importante reside no fato de que misturas poliméricas, e adição de produtos diversos, na sua grande maioria acarretam em uma extensa faixa de separação de fase e, consequentemente, em baixas propriedades físico-mecânicas (ROHR, et al., 2007).

Figura 23 – Valores médios de tensão e desvio padrão

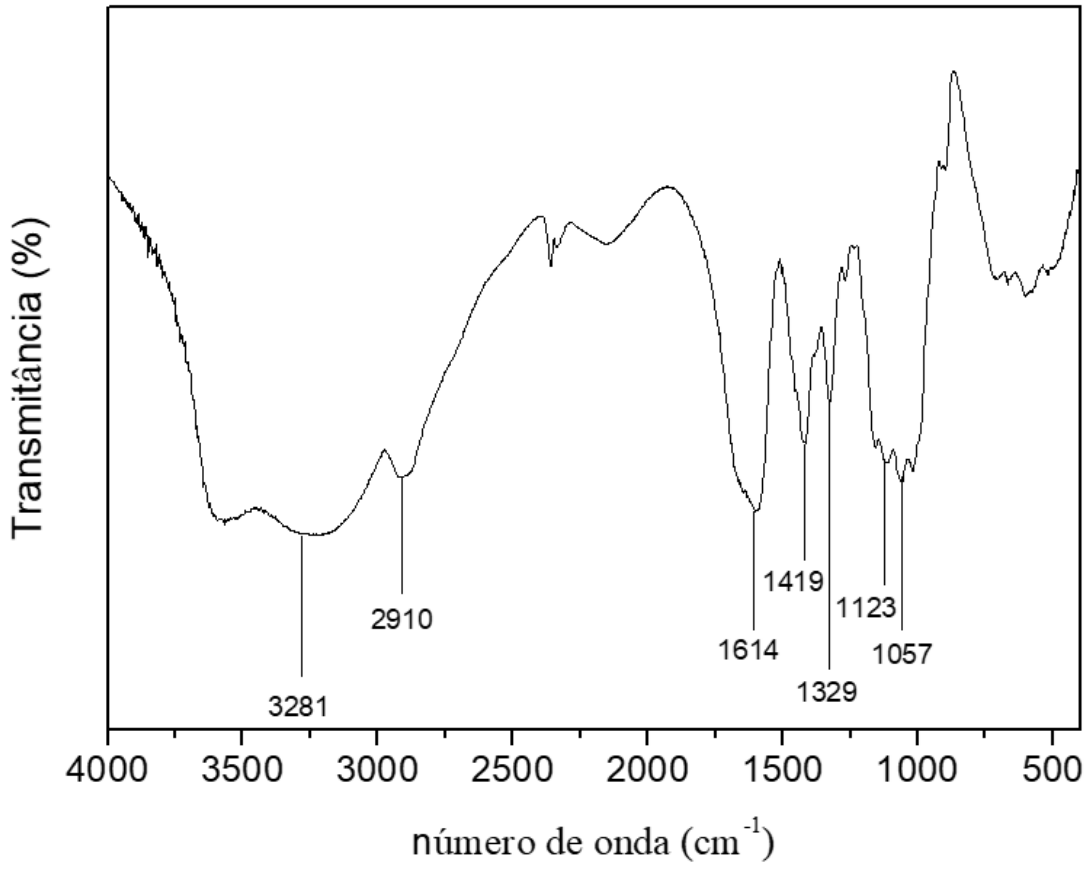


Fonte: Próprio autor

5.5 Espectroscopia de Infravermelho

Pelo FTIR foi possível identificar os principais grupos presentes nos reagentes do filme, carboximetilcelulose (CMC), quitosana, e *Cúrcuma longa*, separadamente. Na figura 24 é possível visualizar o espectro da CMC, assim como, na tabela 5, as atribuições das bandas (XIONG et al., 2017; DOS SANTOS, 2013).

Figura 24 - Espectro de FTIR da carboximetilcelulose pó.



Fonte: Próprio autor

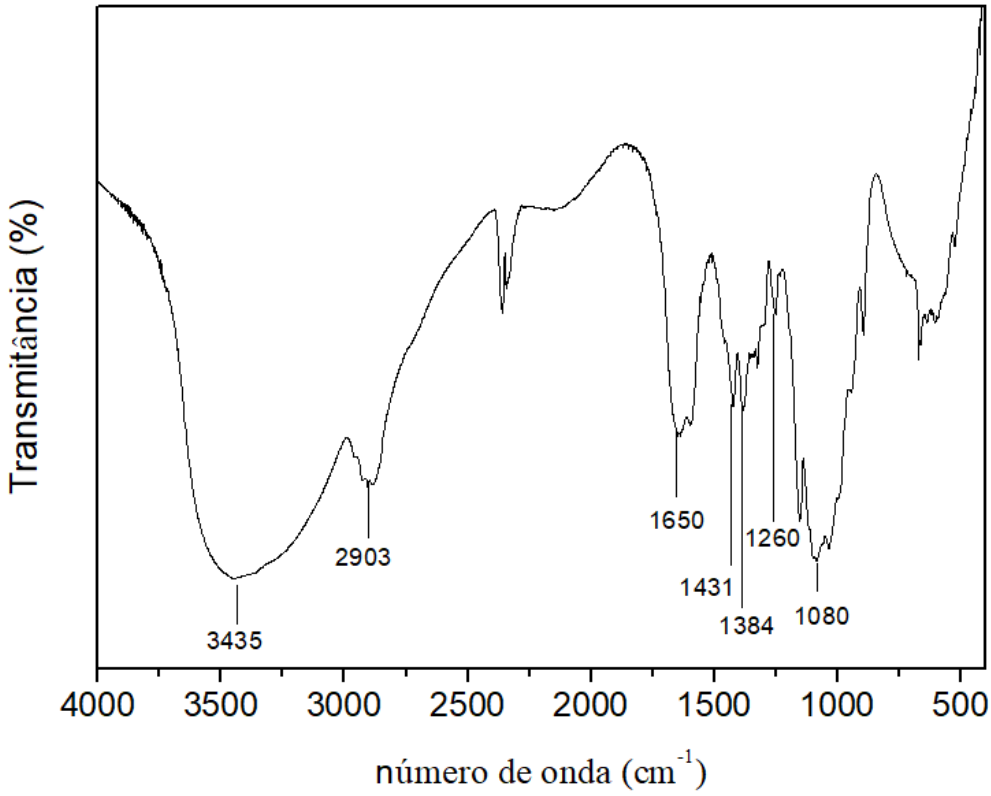
Tabela 5 - Atribuição às bandas do CMC.

Carboximetilcelulose	
Atribuição (cm^{-1})	**Grupo**
3281	Estiramento axial O-H
2910	Estiramento axial C-H
1614	Estiramento assimétrico -COO, Flexão CH_2, Estiramento C-O-C
1419	Flexão -COO, Estiramento C-O-O
1329	Estiramento C-O
1123	Estiramento C-O-C
1057	Flexão -COC

Fonte: Próprio autor

No espectro obtido a partir da quitosana em pó (figura 25), nota-se na região entre 1000 e 1500 cm^{-1} picos característicos das aminas, correspondentes às vibrações de dobramento das aminas primaria, secundária e terciaria segundo Bispo (2009). E as causadas por alongamento C=O característico de grupos amido, entre 1650-1550 cm^{-1}. A banda correspondente ao estiramento O-H e N-H aparece em 3250 a 3600 cm^{-1} característico de álcoois, aminas e amidas presentes na estrutura da quitosana segundo MACEA (2015), como pode ser observado na tabela 6.

Figura 25 - Espectro de FTIR da quitosana pó.



Fonte: Próprio autor

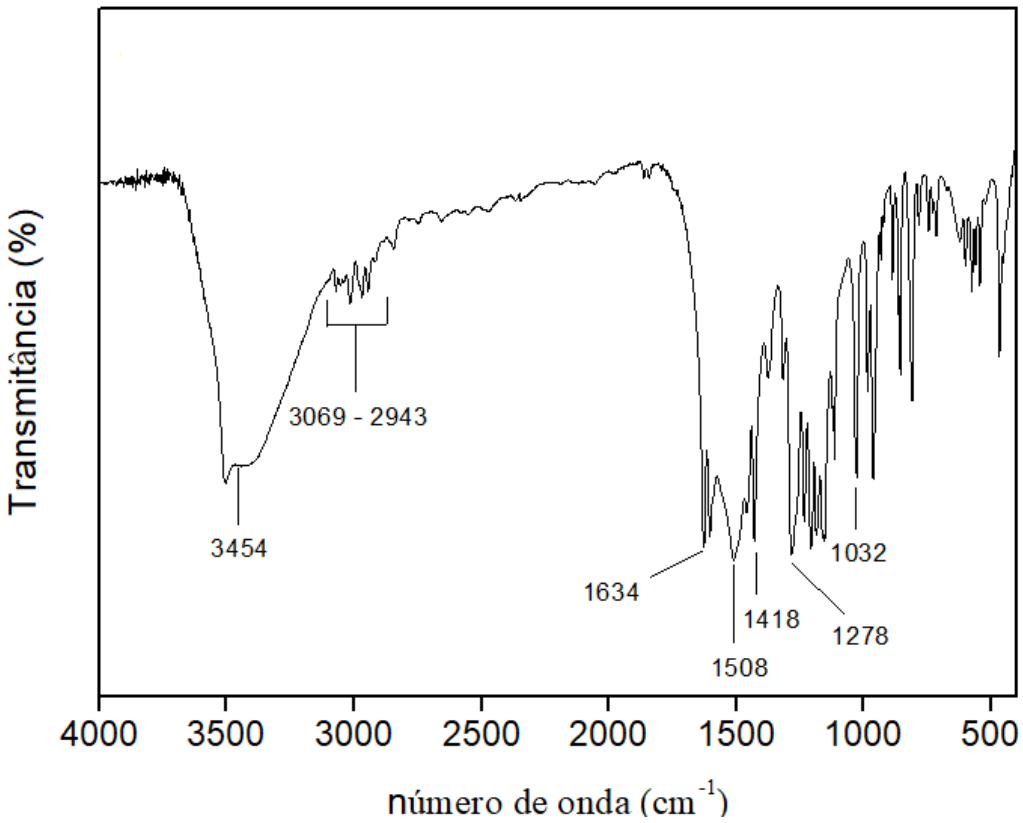
Tabela 6 - Atribuição às bandas da quitosana.

Quitosana	
Atribuição (cm^{-1})	**Grupo**
3435	Estiramento axial O-H, Estiramento N-H
2910	Estiramento axial C-H
1650	Estiramento axial C=O (amida I)
1431	Estiramento axial -CN
1384	Flexão simétrica CH_3
1260	Estiramento axial C-O (amida III)
1080	Vibração C-O-C

Fonte: Próprio autor

No espectro da *Cúrcuma longa* (figura 26) temos picos das bandas que foram descritos na tabela 7 segundo YADAV et al. (2009) e ROHAETI et al. (2015).

Figura 26 - Espectro de FTIR da *Curcuma longa*.



Fonte: Próprio autor

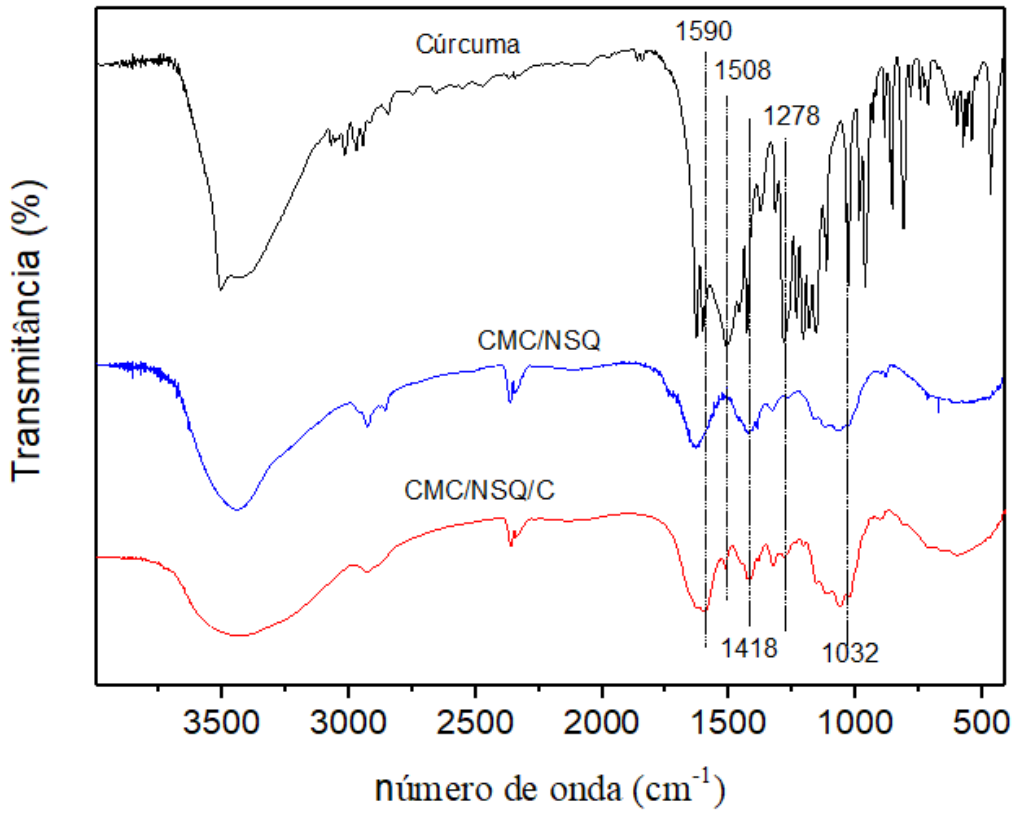
Tabela 7**-** Atribuição às bandas da *Curcuma longa*.

Curcuma longa	
Atribuição (cm^{-1})	**Grupo**
3454	Estiramento axial O-H
3069 – 2943	Estiramento simétrico e assimétrico -CH_2 e -CH_3
1634	Vibração C=O
1590	Estiramento do esqueleto aromático
1508	Vibração C=O e C=C
1418	Flexão no plano C-H
1278	Estiramento Ar-O
1032	Estiramento C-OH

Fonte: Próprio autor

A análise de FTIR também foi realizada com intuito de identificar possíveis interações entre a cúrcuma longa, CMC e nanopartículas de quitosana nas amostras de filmes (figura 27).

Figura 27 - Espectro de FTIR da Cúrcuma pó, filme de carboximetilcelulose + Nanopartículas de quitosana (CMC+NSQ) e do filme completo (CMC+NSQ+C)



Fonte: Próprio autor

De acordo com os espectros apresentados é possível notar que a estrutura da matriz principal do CMC/NSQ foi mantida nos filmes de CMC+NSQ+C, o que era esperado, já que os filmes são constituídos na sua maioria desses dois materiais. Além disso, picos atribuídos à cúrcuma em 1590 (estiramento do esqueleto aromático), 1508 (vibração C=O e C=C), 1418 (flexão no plano C-H), 1278 (estiramento Ar-O) e 1032 (estiramento C-OH) foram observados nos filmes de CMC/NSQ/C, configurando assim a incorporação da cúrcuma ao filme.

5.6 Ângulo de Contato

A tabela 08 ilustra os valores do ângulo de contato dos filmes. Dependendo da polaridade do líquido usado na medida do ângulo de contato e dos polímeros que formam os filmes é determinado o grau de hidrofilicidade ou hidrofobicidade do material. No caso da água deionizada, um líquido com alta constante dielétrica, percebe-se que o filme de CMC é mais hidrofílico. O filme de CMC puro interagiu facilmente com a água e formou um ângulo de contato de 42,02º quando transcorridos 30s, enquanto no filme de CMC+NSQ e CMC+NSQ+C não apresentou boa interação com o líquido, formando, assim, um ângulo de contato de 83,94 e 90,37º respectivamente. O aumento do ângulo de contato nos filmes de CMC+NSQ e CMC+NSQ+C reforça a ideia de que realmente as nanopartículas de quitosana junto a cúrcuma estão corroborando com o preenchimento dos espaços vazios da cadeia polimérica de CMC, diminuindo a polaridade do filme e o tornando-o menos permeável a moléculas de água. Esse fenômeno ocorre porque a cúrcuma apresenta em sua estrutura química partes hidrofóbicas e hidrofílicas, constituindo uma longa cadeia carbônica com oxigênios nas extremidades que lhe confere característica lipofílica. Porém a cúrcuma está dispersa na matriz de CMC deixando exposto sua parte hidrofóbica que corrobora com a hidrofobicidade do filme. A cúrcuma é uma substância lipofílica (apresenta afinidade por compostos lipídicos), e mesmo em pequena quantidade na composição dos filmes corrobora com a repulsão do biofilme para com a água.

Tabela 8 – Ângulo de Contato e Desvio Padrão dos filmes com água deionizada.

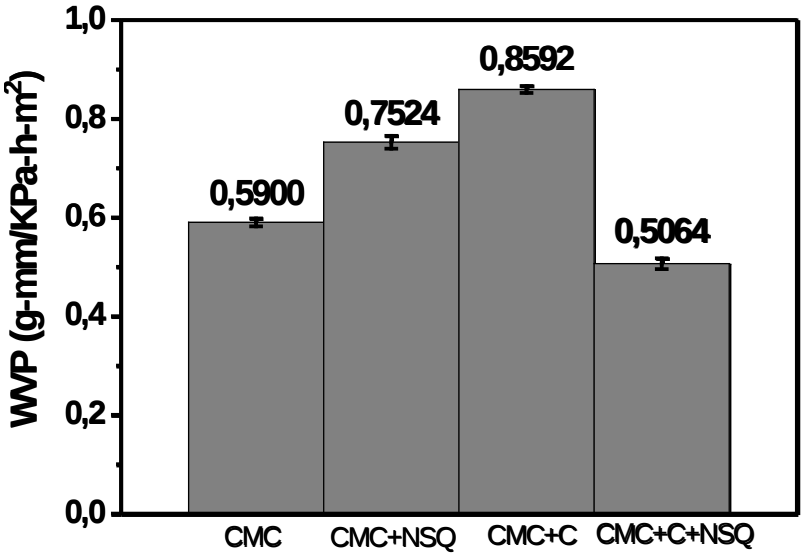
Amostra	Ângulo 30s	Desvio
CMC	42,02˚	1,53
CMC+NSQ	83,94˚	6,64
CMC+NSQ+C	90,37˚	6,09

Fonte: Próprio autor

5.7 WVP

Os resultados de WVP tem como objetivo investigar a propriedade de barreira dos filmes a vapores de água. Assim, foram realizadas análises dos diferentes filmes e os valores de WVP estão apresentados na figura 26 a seguir.

Figura 28 **-** Valores médios de WVP e desvio padrão para os filmes de CMC puro, CMC + NSQ, CMC + C e CMC + NSQ + C.



Fonte: Próprio autor

Ao analisar a figura 28, observa-se que o filme de CMC puro apresentou valor de permeabilidade menor que os filmes de CMC + NSQ e CMC + Cúrcuma, acredita-se que neste filme os grupamentos hidrofílicos da cadeia polimérica da CMC possam estar interagindo entre si, causando uma aproximação das cadeias e impedindo a passagem dos vapores de água. Além disso, devido alta densidade de grupamentos dessa natureza, esses podem estar livres (sem interações) e então interagir com o vapor de água, não permitindo que o mesmo permeie para o meio externo (figura 29-a).

Para o filme de CMC + NSQ os valores de permeabilidade estão acima dos valores do filme de CMC puro. Acredita-se que as nanopartículas de quitosana por ser hidrofílica, possivelmente estão interagindo com os grupos hidrofílicos da cadeia de CMC, diminuindo o conteúdo de grupamentos livres (ponto de interação com o

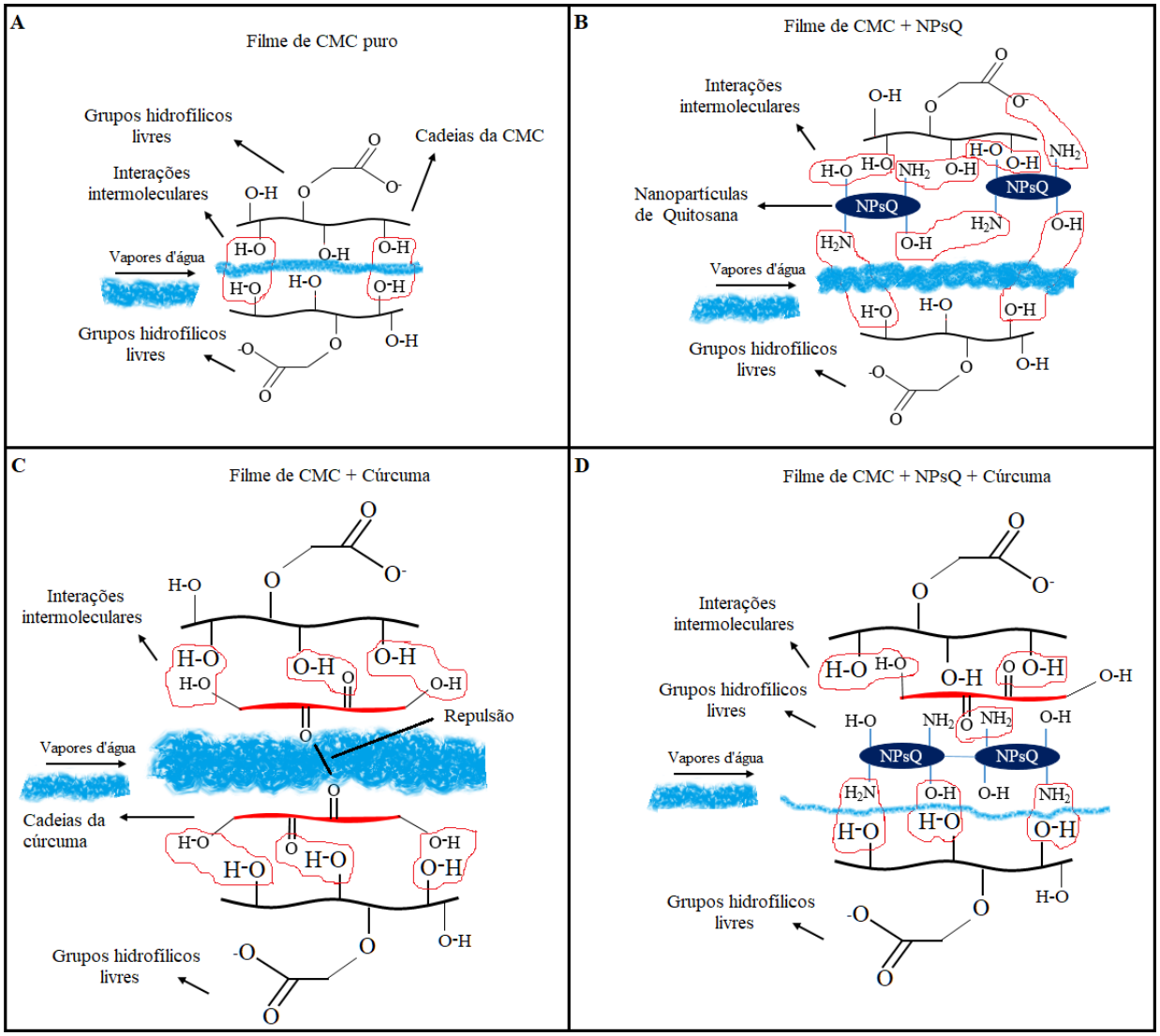
vapor) e facilitando desta maneira a passagem de água pela matriz polimérica (figura 29-b). Segundo a literatura polímeros hidrofílicos, especialmente os altamente polares como a quitosana, podem, em função da umidade relativa em sua matriz, mudar significativamente sua permeabilidade a gases.

O filme de CMC + Cúrcuma, mesmo não sendo um composto com hidrofilicidade abundante, está apresenta regiões hidrofílicas que possivelmente estão interagindo com os grupos da matriz polimérica, diminuindo possíveis pontos de interações matriz-vapor d'agua, contribuindo para a permeabilidade. O caráter apolar considerável da cúrcuma também é um motivo fundamental que facilita a permeabilidade do vapor para o meio externo. Além disso, pode haver um fenômeno de repulsão entre as carbonilas da cadeia de cúrcuma ou também com os grupamentos carboxílicos da CMC, deixando o material com espaços livres, o que favorece a passagem do vapor permeante (figura 29-c).

Finalmente, ao analisar o filme completo o qual contém: CMC + NSQ + Cúrcuma, observa-se o menor valor de permeabilidade em relação as outras composições apresentadas. Neste caso as NSQ e cúrcuma possivelmente estão se empacotando entre as cadeias de CMC preenchendo espaços vazios e dificultando a passagem de água, além do mais, essas substâncias provavelmente estão com grupamentos polares livres que certamente servirão como pontos de interação com os vapores permeantes resultando na baixa permeabilidade (figura 29-d).

Resultados apresentados DESPOND et al. (2001), indicam que para uma espessura constante e uma porosidade específica, a permeação torna-se sensível à concentração de água adsorvida pela película.

Figura 29 - Modelo físico-químico hipotético proposto pelos autores para as análises de WVP.



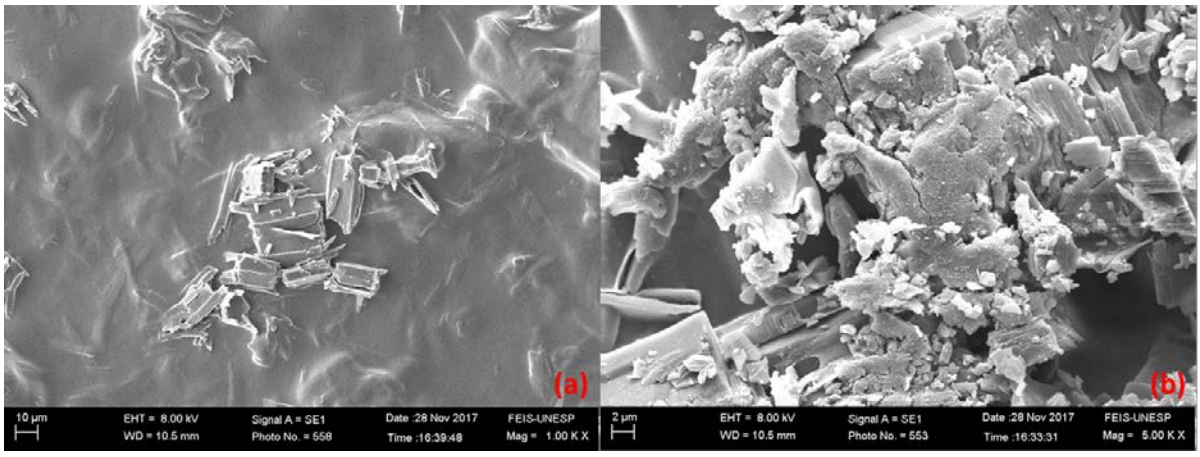
Fonte: Próprio autor

Considerando a possível aplicação desses biofilmes como revestimento de alimentos, os valores de WVP apresentado pela formulação contendo CMC + NSQ + Cúrcuma é extremamente relevante, pois como a permeabilidade de vapor de água é baixa. A cúrcuma incorporada nessa formulação possui propriedades antioxidante o que contribui para o aumento da imunidade dos consumidores.

5.8 MEV

Nas micrografias das amostras de filme contendo carboximetilcelulose mais *Curcuma longa* percebemos estruturas parecidas com cristais sobre a matriz polimérica de CMC (Figura 30). Essas estruturas que se assemelham a cristais visualmente são formadas pela *Curcuma longa*, o que não aparece nas micrografias de biofilme CMC mais nanopartículas de quitosana (Figura 31), comprovando que as estruturas em forma de cristais só podem estar presentes na *Curcuma longa*. A cúrcuma apresenta em sua estrutura molecular química 2 moléculas de fenol. Fenóis são caracterizados por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático, normalmente são sólidos, cristalinos e pouco solúveis em água, características que embasam os resultados obtidos nas análises de WVP. Em ambas as imagens 31-a e 30-b observamos que a cúrcuma está bem dispersa na superfície dos filmes e que não se encontra completamente solubilizada na matriz polimérica.

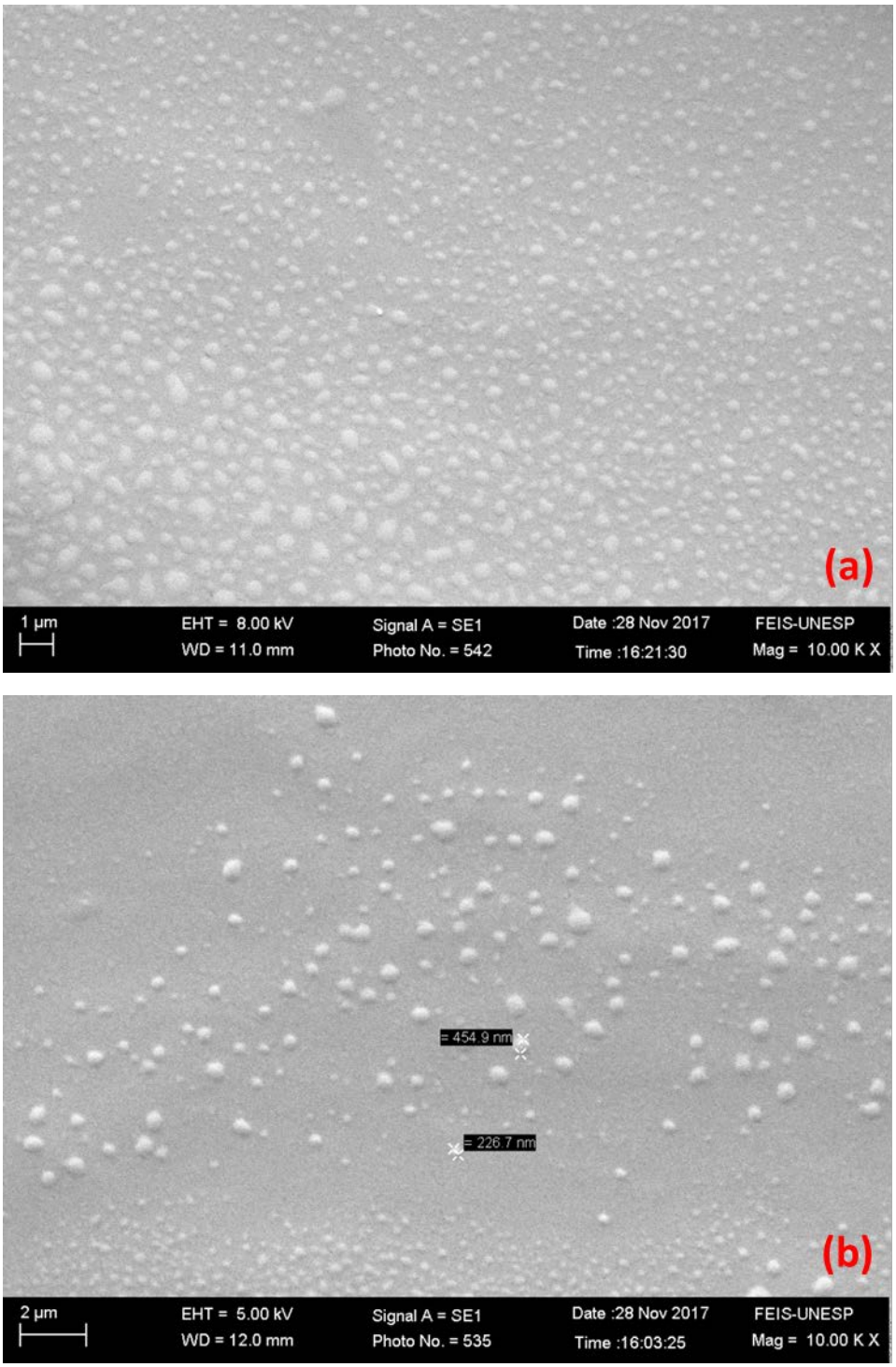
Figura 30 – Micrografias da superfície do filme CMC + *Curcuma longa.*



Fonte: Próprio autor

Nas micrografias de filmes contendo CMC e nanopartículas de quitosana (figura 31) Observamos a matriz uniforme de carboximetilcelulose com pequenas esferas dispersas, estas esferas são as nanopartículas de quitosana, nas imagens 31-a e 31-b percebe-se uma boa dispersão através da uniformidade presente na imagem.

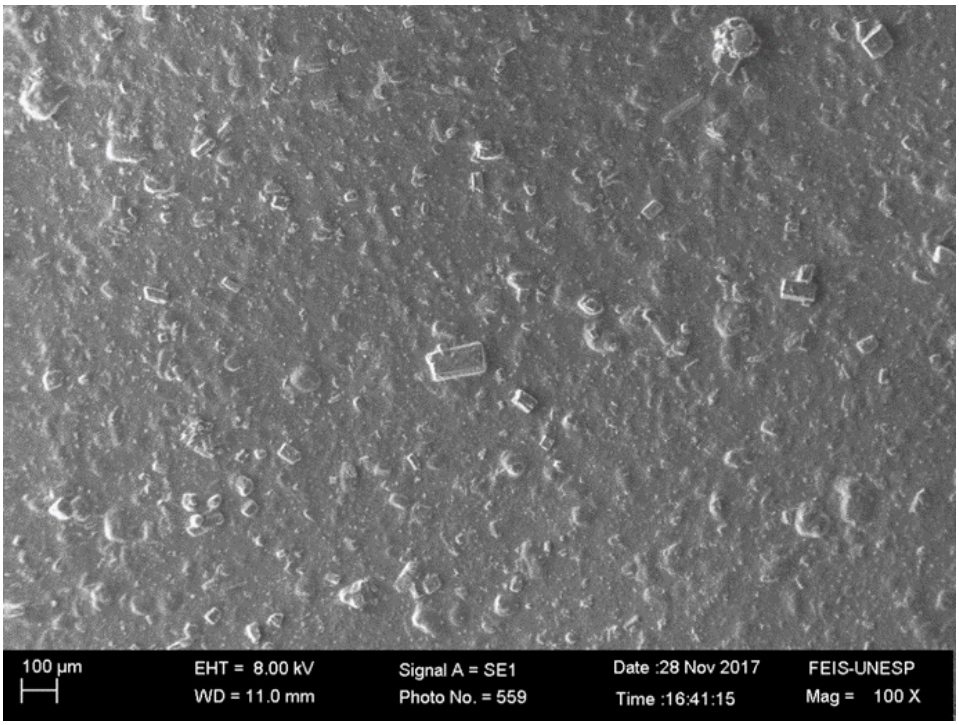
Figura 31 – Micrografias da superfície do filme CMC + nanopartículas de quitosana.



Fonte: Próprio autor

Nas micrografias do filme completo (figura 32), observamos ambas as estruturas que caracterizam a presença das nanopartículas de quitosana e *Curcuma longa*, percebe-se uma boa uniformidade, confirmando que as nanopartículas e a cúrcuma estão bem dispersas na matriz de CMC.

Figura 32 - Micrografias da superfície do filme CMC+NSQ+C



Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÃO

O filme de *Curcuma longa* com carboximetilcelulose e nanopartículas de quitosana apresentou resultados satisfatórios, com boa homogeneidade, continuidade, manuseabilidade e espessura média de 0,45 mm. As características naturais dos materiais utilizados para a produção dos filmes não foram alteradas.

Os ensaios mecânicos apontam um significativo aumento na elongação, confirmando que as NSQ estão favorecendo a elasticidade do filme e que a dispersão da cúrcuma no material interfere na elasticidade. As análises de WVP indicam interação entre os materiais constituintes do biofilme, o decréscimo do valor de WVP com a agregação dos materiais é favorável para afirmar que a matriz de CMC têm seus espaços na cadeia polimérica preenchidos pelas NSQ e que a Cúrcuma também está contribuindo com esse evento.

Tanto as nanopartículas de quitosana quanto a cúrcuma agregam ao biofilme características relevantes para o emprego de filmes comestíveis, as NSQ estão propiciando manuseabilidade e elasticidade e a cúrcuma favorecendo a passagem dos vapores de água. Nas micrografias observamos que as nanopartículas estão bem dispersas na matriz do filme.

A *cúrcuma longa* apresentou-se bem dispersa na matriz polimérica proporcionando ao filme uma cor alaranjada uniforme.

As análises de ângulo de contato e WVP mostraram uma diminuição na permeabilidade a água, característica relevante na produção de biofilmes comestíveis que necessitem dessa característica mais hidrofóbica.

7 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T. L. Desenvolvimento de membrana composta de PVAI e quitosana compatível com o sistema dermo-epidérmico. Dissertação (Mestrado em Ciências em Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo - SP, 2009.

AOUADA, M. R. M. Aplicação de Nanopartículas emFilmes Utilizados em Embalagens para Alimentos. Tese, Universidade FFederal de São Carlos, 2009.

ASSIS, O. B. G. e ALVES, H. C. Metodologia mínima para a produção de filmes comestíveis de quitosana e avaliação preliminar de seu uso como revestimento protetor em maçãs cortadas. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, v. 4, n. 30, p. 33-38, 2003.

ASTM - Standard test method for water vapor transmission of materials (1980). E96-80. In: Annual Book of American Standard Testing Methods. Philadelphia, USA, PA: ASTM.

ASTM- Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting (1997). D882-97. In Annual book of American Standard Testing Methods. Philadelphia, USA, PA: ASTM.

AZEVEDO, V. V. C., et. al. Quitina e Quitosana aplicações como biomateriais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. 2.3, p. 27-34, 2007.

BELITZ, H.D.; Grosch, W.. Química de los Alimentos, 2ª ed., Zaragoza, Espanha, Editorial Acríbia S.A. 1992.

BISPO, V. M.; Mansur, A. A. P.; Mansur, H. S. Caracterização por espectroscopia de infravermelho de filmes de quitosana com diferentes quantidades de agente reticulante. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR, 2009.

BORSCHIVER, S., ALMEIDA, L. F. M., ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, nº 3, p. 256-261, 2008.

BRANDELLI, A. Nanobiotechnology strategies for delivery of antimicrobials in agriculture and food. In M. Rai, C. Ribeiro, L. Mattoso, & N. Duran (Eds.),

Nanotechnologies in food and agriculture (pp. 119e139). Springer International Publishing.T

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

BRASKEM. Braskem se torna fornecedora de Plástico Verde para o Grupo Lego. Disponível em <https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/braskem-se-torna-fornecedora-de-plastico-verde-para-o-grupo-lego>. Acesso em 15 out. 2018.

BRITO, G. F., et. al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6.2, 127-139, 2011.

CAETANO, M. J. L. Propriedades Mecânicas. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/>. Acesso em 05 fev. 2018.

CAMPANA-FILHO, S. P., et al. Extração, estruturas e propriedades de α- e β-quitina. Química Nova, v. 30, n. 3, 2007.

CARASCHI, J. C., CAMAPANA-FILHO, S. P. Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1999.

COMERT, E. D., GOKMEN, V. Evolution of food antioxiodants as a core topic of food Science for a century. Food Research International, v. 105, p. 76-93, 2018.

DANTAS, E. A., Et al. Caracterização e avaliação das propriedades antioxidantes de filmes biodegradáveis incorporados com polpas de frutas tropicais. Ciência Rural, vol. 45. N. 1, 2015.

DESPOND, S.; ESPUCHE, E.; DOMARD, A. Water Sorption and Permeation in Chitosan Films: Relation between Gas Permeability and Relative Humidity. Journal of Polymer Science.: Part B: Polymer Physics, New York, v. 39, p. 3114-3127, 2001.

DOS SANTOS, F. N. Preparação e estudo de filmes automontados de quitosana e carboximetilcelulose sobre substrato de poli(ácido lático), Universidade Federal de São Carlos, Dissertação de Mestrado, 2013.

FECHINE, G. J. M. Polímeros biodegradáveis: tipos mecanismos, normass e mercado mundial. São Paulo: Mackenzie, 2013. 118p.

GAVINDARAJ, P.; KANDASUBRAMANIAN, B.; KODAM, M.K. Molecular interations and antimicrobial activity of curcumim (Curcuma longa) loaded polyacrylonitrile films. Materials Chemistry and Physics, v. 147, p. 934-941, 2014.

GOMES, P. R. et al. Síntese e avaliação da atividade antimalárica de compostos derivados da curcumina. Quim. Nova, v. 37, n. 3, p. 492-496, 2014.

HEWLINGS, S. J.; KALMAN, D. S. Curcumin: A review of its' effects on human health. Foods. v. 6(10), p. 92, 2017.

KALOUSTIAN, J., Pauli, A.M., Pastor, J. Analyse thermique de la cellulose et de quelques derives etherifies e esterifies. Journal of Thermal Analysis, Vol. 48 (1997) 791-804

KAFRANI, E. T.; SHEKARCHIZADEH, H.; BEHABADI, M.M.; Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. Carbohidrate Polymers, v. 137, p. 360-374, 2016.

KAISTNER, U.; HOFFMANN, H.; DONGES, R.; HILBIG, J.; Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose, Colloids Surfaces A: Physicochem, v. 123-124, p. 307-328, 1996.

KUMIRSKA, J. et al. Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. Marine Drugs, V. 8, n. 5, p. 1567-1636, 2010.

Luz A. P., Ribeiro S. Pandofelli, V. C. Artigo revisão da molhabilidade na investigação de corrosão de materiais refratários. Cerâmicas. 54, 147-183, 2008.

MACEA, R. B.; et. al. Síntesis y propiedades de filmes basados en quitosano/lactosuero. Polímeros vol. 25 n.1 São Carlos Jan./Feb. 2015

MALHOTRA, B., KESHWANI, A., & KHARKWAL, H. Antimicrobial food packaging: Potential and pitfalls. Frontiers in Microbiology, v. 6, article: 611, 2015.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise térmica – termogravimetria. In: CANEVAROLO JUNIOR., S.V., (Ed.). Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, p.209-228, 2004.

MARCHI, J. P. et al. Curcuma longa L., o açafrão da terra, e seus benefícios medicinais. Arq. Ciência Saúde UNIPAR, v. 20, n. 3, p. 189-194, 2016.

MELIN, G. R. Desenvolvimento de membranas a base de quitosana e de carboximetilcelulose para aplicação na área biomédica. 2013. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade São Paulo, São Paulo, 2013.

MEM. INST. OSWALDO CRUZ. Biological Activities of *Curcuma longa* L. V. 96(5), p. 723-728, 2001

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

MOTHÉ, C. G. Análise Térmica de Materiais. São Paulo: Editora, 2002.

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

MOURA, C., et al. Quitina e Quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. Vetor, V. 16(1/2), p. 37-45, 2006.

MOURA, M.R.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Preparation of chitosan nanoparticles using methacrylicacid. J. of Colloid and Interface Science, v. 312, p. 477- 483, 2008.

NASCIMENTO, Renalle Cristina Alves de Medeiros; MAGALHAES, Juliano; PEREIRA, Eugênio and AMORIM, Luciana Viana.Degradação térmica de fluidos de perfuração argilosos aditivados com polímeros e lubrificante. *Matéria (Rio J.)* [online]. v.18, n.2, p.1329-1339, 2013.

OLIVEIRA, L. M.; OLIVEIRA, P. A. P. L. V. Review: Main Antimicrobial Agents Used in Plastic Packaging. Braz. J. Food Technol, v.7, n.2, p.161-165, 2004.

POLÍMEROS. O que são polímeros. Disponível em: <http://www.cienciaviva.pt/projectos/pulsar/infopolimeros.asp>. Acesso em: 07 de fev. 2019.

WILSON, P. F. Neto. et al. Preparation and characterization of nanocomposites of the carboxymethyl cellulose reinforced with cellulose nanocrystals. Macromolecular Symposia, v. 319, p. 93-98, 2012.

WIKIPEDIA. Ensaio de tração disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ensaio_de_tra%C3%A7%C3%A3o>. Acesso em: 05 Fev. 2019.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science. v. 31, n° 7, p. 603-632, 2006.

ROHAET, E. et al. Fourier transform infrared spectroscopy combined with chemometrics for discrimination of Curcuma longa, Curcuma xanthorrhiza and Zingiber cassumunar. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. v. 137, p. 1244–1249, 2015.

ROHR, T.G.; Estudo Reológico da mistura carboximetilcelulose/amido e sua utilização como veículo de inoculação bacteriano. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 124 p. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2007.

SANTOS, J. E. Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de shiff biopoliméricas e seus complexos de cobre. 2004. 124f. Tese (Doutorado em Ciências – Área Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade federal de São Carlos, São Carlos.

SANTOS, J. E. dos et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros* [online], vol.13, n.4, pp.242-249, 2003.

SANTOS, J. E. et al. Uso de biofilmes comestíveis na conservação pós colheita de tomates e pimentões. Revista Verde, v.6, n.5, p. 146, 2011.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; PASTOR, C.; VARGAS, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHÁFER, M. Effect of Hydroxypropylmethylcellulose and Chitosan Coatings with and Without Bergamot Essential Oil on Quality and Safety of Cold-Stored Grapes. Postharvest Biology and Technology, Amsterdam, v. 60, n. 1, p. 57-63, 2011.

SANTANA, M. C. C. B.; MACHADO, B. A. S.; SILVA, T. N.; NUNES, I. L.; DRUZIAN, J. I. Incorporação de Urucum como aditivo em embalagens biodegradáveis a base de quitosana. Ciência Rural, v. 43, n. 3, p. 544-550, 2013.

SARTORI, T., MENEGALLI, F. C. Development And Characterization Of Unripe Banana Starch Films Incorporated With Solid Lipid Microparticles Containing Ascorbic Acid. Elsevier Sci Ltd, v. 55, p. 210-219 APR-2016.

SASIKUMAR, B. Genetic resources of Curcuma: diversity, characterization and utilization. Plant Genetic Resources, v. 3, n. 2, p. 230-251, 2005.

SCHAFFAZICK, S. R., et al. Caracterização e estabilidade físicoquímica de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos.Química Nova, v.26(5), p.726-737, 2003.

SHEHZAD, A.; REHMAN, G.; LEE, Y. S. Curcumin in inflammatory diseases. Bio factors. V. 39, p. 69-77, 2013.

SIGMA: Fornecedor de carboximetilcelulose. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/c9481?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 05 Fev. 2019.

SILVA, M. C.; et. al. Análise das propriedades térmicas e mecânica, de estruturas tridimensionais de quitosana com a inclusão do fármaco curcumina. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p.7469-7479, 2014.

SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 43, n. 3, jul./set., 2007

SILVA, M. C. et al. Avaliação do método de obtenção de scaffolds quitosana/curcumina sobre a estrutura, morfologia e propriedades térmicas. MAteria. V. 21, n.03, p. 560-568, 2016.

SILVEIRA, E. Embalagens Verdes. Pesquisa Fapesp. Ed. 242, p. 72-75, 2016.

SUETH-SANTIAGO, V., et al. Curcumina, o pó dourado do açafrão-da-terra: introspecções sobre quimica e atividades biológicas. Quimica Nova, v. 38, n. 4, p. 538-552, 2015.

THANOU, M., et al. Oral drug absorption enhancement by chitosan and its derivates separation.Advanced Drug Delivery Reviews, v.52, p.117-126, 2001.

VERMEIREN, L, J. et al. Development in the active packaging of foods. Trends in Food Science e Technology, v. 10, p. 77-86, 1999.

XIONG, J., LI, Q., SHI, Z., YE, J. Interactions between wheat starch and cellulose derivatives in short-term retrogradation: Rheology and FTIR study, Food Research International, v. 100, p. 858–863, 2017.

YANG, L. PAULSON, A T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. Food Reserch International, Amesterdan, v.33, n.7, p.571-578, 2000.

YADAV, V. R. et al. Effect of Cyclodextrin Complexation of Curcumin on its Solubility and Antiangiogenic and Anti-inflammatory Activity in Rat Colitis Model. AAPS PharmSciTech, V. 10, N. 3, 2009.