



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS
BIODEGRADÁVEIS DE CARRAGENA E AMIDO
REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE
CELULOSE PARA EMBALAGENS DE
ALIMENTOS**

João Marcelo de Lima Alves

Uberlândia – MG

2025

João Marcelo de Lima Alves

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE
CARRAGENA E AMIDO REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE
PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte
dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.**

Orientador: Prof. Dr, Daniel Pasquini

Uberlândia, fevereiro de 2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A474
2025

Alves, João Marcelo de Lima, 1999-
Desenvolvimento de Nanocompósitos Biodegradáveis de
Carragena e Amido Reforçados com Nanocristais de
Celulose para Embalagens de Alimentos [recurso
eletrônico] / João Marcelo de Lima Alves. - 2025.

Orientador: Daniel Pasquini.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.136>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Pasquini, Daniel, 1974-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Química. III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 407, PPGQUI				
Data:	Vinte e seis de fevereiro de dois mil e vinte e cinco	Hora de início:	8h	Hora de encerramento:	11h
Matrícula do Discente:	12312QMI005				
Nome do Discente:	João Marcelo de Lima Alves				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de Nanocompósitos Biodegradáveis de Carragena e Amido Reforçados com Nanocristais de Celulose para Embalagens de Alimentos				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de macromoléculas e Coloides				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Chamada CNPq/MCTI/BRICS-STI N 04/2022 - Processo 440057/2022-1 - Nanocompósito verde sustentável para aplicações inteligentes de embalagens comestíveis				
ODS	ODS 12 - Consumo e produção responsáveis: assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis.				

Reuniu-se, por webconferência, pelo [link:meet.google.com/azi-dnje-rmo](https://meet.google.com/azi-dnje-rmo), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: **Rosana Maria Nascimento de Assunção**, da Universidade Federal de Uberlândia - UFU; **Fernando dos Santos**, da Adfert; e **Daniel Pasquini**, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. **Daniel Pasquini**, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/02/2025, às 11:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/02/2025, às 11:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando dos Santos, Usuário Externo**, em 27/02/2025, às 08:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6097987** e o código CRC **3BCB0967**.

”O primeiro passo da prudência é o reconhecimento das nossas limitações”

(Josemaria Escrivá)

“Cada escolha, uma renúncia, isso é a vida”

(Alexandre Magno Abrão - “Chorão”)

Dedico esta dissertação aos meus pais MARCELO e CORINA, minha irmã MARIA e a minha futura esposa GIOVANNA por todo amor, apoio e dedicação.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pelas faculdades que me foram concedidas para superar todos os desafios ao longo desta jornada.
- Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini, por sua paciência, apoio, respeito, dedicação e orientação essencial para a realização deste trabalho.
- Aos meus pais e à minha irmã, pelo amor incondicional, apoio e dedicação, que foram fundamentais em cada etapa da minha trajetória.
- À minha futura esposa, Giovanna, por sua ajuda, carinho e compreensão, sempre ao meu lado nos momentos mais desafiadores.
- À empresa Adfert e ao Dr. Fernando Santos, pela oportunidade e pelo suporte oferecido para a concretização desta conquista.
- À Profa. Dr. Mariia Dimitrenko, pelo auxílio essencial na preparação dos nanocompósitos, bem como pela realização dos ensaios de ângulo de contato, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água e óleo.
- Aos Professores Dr. Fernando Santos e Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, pela participação na banca examinadora.
- Aos demais docentes do IQUFU, que contribuíram significativamente para minha formação ao longo da pós-graduação.
- Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQUFU), pelo uso da infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.
- À CAPES, à FAPEMIG, ao CNPq e à FINEP pelo apoio financeiro indispensável à realização desta pesquisa.
- E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a concretização deste trabalho, meu sincero agradecimento.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica	3
2.1 Embalagens ativas	3
2.1.1 Embalagens ativas	3
2.1.2 Embalagens inteligentes	5
2.1.3 Embalagens comestíveis	6
2.2 Amido	7
2.2.1 Composição e Estrutura do Amido	8
2.2.2 Amido Termoplástico	10
2.2.3 Amido de Araruta	11
2.3 Carragena	12
2.4 Nanocelulose	13
2.4.1 Celulose	14
2.4.2 Nanocristais de celulose	16
2.5 Nanocompósitos	18
3. Objetivos	19
4. Materiais e Métodos	20
4.1 Materiais	20
4.1.1 Preparo dos nanocristais de celulose	20
4.1.2 Obtenção do extrato de hibisco	21
4.2 Preparo dos filmes nanocompósitos	21
4.3 Caracterização dos filmes nanocompósitos	23
4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier	23

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	23
4.3.3 Medidas de Espessura	23
4.3.4 Ângulo de contato	23
4.3.5 Permeabilidade ao vapor de água	24
4.3.6 Permeabilidade ao óleo	24
4.3.7 Absorção de umidade (MA) e Solubilidade (SW)	25
4.3.8 Análise Dinâmico Mecânica	26
4.3.9 Análise de calorimetria diferencial exploratória	26
4.3.10 Análise Termogravimétrica	26
4.3.11 Transmitância de Luz e densidade óptica	27
4.3.12 Ensaio de biodegradação	27
4.4 Análise Fatorial	28
5. Resultados e Discussão	29
5.1 Análise FTIR	30
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	33
5.3 Propriedades físico-químicas	36
5.3.1 Ângulo de contato	38
5.3.2 Absorção de umidade (MA) e Solubilidade em água (Sw)	41
5.3.3 Permeabilidade ao vapor de água (WVP) e permeabilidade ao óleo (OP)	42
5.4 Propriedades mecânicas e térmicas	45
5.5 Propriedades óticas	51
5.6 Ensaios de biodegradabilidade dos filmes	54
6. Conclusões	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema da degradação dos filmes comestíveis à base de polímeros naturais	4
Figura 2	Referencial colorimétrico do extrato aquoso de flores de hibisco como indicador de pH, obtido a partir de soluções aquosas na faixa de pH de 1,0 a 14,0.	6
Figura 3	Principais técnicas utilizadas para revestimento de alimentos. A) Imersão; B) Espalhamento; C) Pulverização; D) Envoltório	5
Figura 4	Representação esquemática da estrutura da amilose e amilopectina.	8
Figura 5	Estrutura química da a) amilose; b) amilopectina	9
Figura 6	Morfologia granular de diversos tipos de amido	10
Figura 7	Folhas e rizomas de araruta	11
Figura 8	Estrutura química dos tipos diferente tipos de carragena	13
Figura 9	Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose	14
Figura 10	Estrutura hierárquica da constituição de uma microfibrila.	15
Figura 11	Imagens de AFM nanocristais de celulose extraídas de sabugo de milho.	16
Figura 12	Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida.	17
Figura 13	Fotografias dos filmes obtidos com as diferentes combinações	29
Figura 14	Espectros de infravermelho dos compostos majoritários nanocristais de celulose e extrato da flor de hibisco	30
Figura 15	Espectros de infravermelho dos compostos majoritários carragena e amido	31
Figura 16	Espectro de infravermelho do filme com nanocristais de celulose	32
Figura 17	Secção transversal dos filmes foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes compósitos.	34

Figura 18	Gráfico de superfície, de contorno e de Pareto para ângulo de contato com água dos filmes compósitos.	39
Figura 19	Gráfico de superfície, de contorno e de Pareto para absorção de umidade e solubilidade em água dos filmes compósitos.	41
Figura 20	Gráfico de superfície, de contorno e de Pareto para permeabilidade ao Vapor d'água e ao óleo dos filmes compósitos.	43
Figura 21	Gráfico de superfície, de contorno e de Pareto para permeabilidade ao Vapor d'água e ao óleo dos filmes compósitos.	47
Figura 22	Curvas de DSC da primeira varredura de aquecimento dos filmes compósitos.	48
Figura 23	Curvas de DSC da segunda varredura de aquecimento dos filmes compósitos	49
Figura 24	Curvas de TG para os componentes do filme puro e para os filmes compósitos.	50
Figura 25	Resultados de densidade óptica obtidos nos filmes compósitos	52
Figura 26	Resultados de densidade óptica obtidos nos filmes compósitos	53
Figura 27	Curvas de decomposição dos filmes em condições de compostagem.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Variação do grau de cristalinidade (X_c) da microfibrilas de diferentes fontes de celulose nativa.	14
Tabela 2	Níveis utilizados para estudo da produção de filmes nanocompósitos.	21
Tabela 3	Matriz de planejamento experimental usada para produção dos filmes nanocompósitos.	22
Tabela 4	Valores obtidos para a espessura, permeabilidade ao vapor de água (WVP), permeabilidade ao óleo (OP), solubilidade em água (S_w), absorção de umidade (MA) e ângulo de contato com a água para os filmes preparados com nanocristais de celulose.	37
Tabela 5	Resultados obtidos para o módulo de armazenamento, medido por DMA, transição vítrea do amido termoplástico e a temperatura de fusão do ácido mirístico.	45
Tabela 6	Ilustrações das amostras utilizadas nos ensaios de biodegradação e do sistema de compostagem.	54

LISTA DE ABRIVATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ASTM	American Society for Testing and Materials
FDA	Food and Drug Administration dos EUA
UV	Ultra-Violeta
Tg	Transição Vítrea
CNC	Nanocristais de celulose
AFM	Atomic Force Microscopy
CAS	Chemical Abstracts Service
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
MEV	Microscopia Eletônica de Varredura
WVP	Water Vapour Permeability
OP	Oil Permeability
MA	Moisture absorption
SW	Solubility in water
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Differential scanning calorimetry
TGA	Thermogravimetric analysis
ANOVA	Analysis of Variance

RESUMO

A segurança alimentar vem se tornando alvo de grandes esforços de pesquisa. Aumentar a vida útil dos alimentos trazem benefícios não somente para o aumento da produtividade econômica, mas também impede o consumo de alimentos contaminados por microrganismos. Além disso problemas relacionados ao uso de plástico na indústria de embalagens tornam assídua a busca por materiais biodegradáveis e renováveis. O presente trabalho teve por objetivo preparar e caracterizar filmes nanocompósitos comestíveis composto por carragena e amido proveniente de Araruta, reforçado com nanocristais de celulose (CNC). Além do CNC, também foram adicionados aditivos como glicerol como plastificante, gel de aloe vera para gerar propriedades antibacteriana, óleo de gergelim como antioxidante, ácido mirístico como surfactante e compatibilizantes e extrato de flor de hibisco como indicador de pH. Nos filmes produzidos, os níveis de aditivos foram mantidos fixos, mas as composições das misturas carragena/amido e o teor de CNC foram variados. Os filmes compósitos, produzidos a partir da dispersão dos componentes da mistura em água a temperatura de 80 °C, foram avaliados por FTIR, MEV, medidas de ângulo de contato com água, espessura, permeabilidade ao vapor de água e ao óleo, medidas de transmitância por UV-vis, absorção de umidade, solubilidade em água, TGA, DSC e ensaios de tração. Com base nas imagens obtidas no MEV, foi constatado boa dispersão dos nanocristais de celulose (CNC), e proporções equilibradas de amido e carragena resultaram em estruturas mais homogêneas. Os filmes demonstraram razoável transparência na região visível e baixa transmissão na região UV, sendo promissores para embalagens com propriedades de barreira à radiação UV. Filmes com menor teor de carragena apresentaram menor permeabilidade ao vapor de água e menor absorção de umidade, independentemente do teor de CNC e a permeabilidade ao óleo foi inexistente em todas as composições. Além disso, maiores teores de amido conferiram maior estabilidade térmica ao filme e o aumento do teor de CNC resultou em melhores propriedades mecânicas nos filmes compósitos. Os filmes no geral mostraram excelente biodegradabilidade, os ensaios de biodegradação revelaram que os filmes se degradam rapidamente, com perda de massa superior a 92% em 170 dias. Esses resultados sugerem que os filmes desenvolvidos são promissores para substituir embalagens plásticas convencionais, contribuindo para a redução do impacto ambiental.

Palavras-chave: carragena; amido; nanocristais de celulose; filmes comestíveis; material para embalagens

ABSTRACT

Food safety has become a significant focus of research efforts. Extending the shelf life of food not only benefits economic productivity but also prevents the consumption of food contaminated by microorganisms. Additionally, issues related to the use of plastic in the packaging industry have intensified the search for biodegradable and renewable materials. This study aimed to prepare and characterize edible nanocomposite films composed of carrageenan and arrowroot starch, reinforced with cellulose nanocrystals (CNC). Besides CNC, additives such as glycerol (as a plasticizer), aloe vera gel (to provide antibacterial properties), sesame oil (as an antioxidant), myristic acid (as a surfactant and compatibilizer), and hibiscus flower extract (as a pH indicator) were incorporated. In the produced films, the levels of additives were kept constant, while the compositions of the carrageenan/starch blends and the CNC content were varied. The composite films, prepared by dispersing the mixture's components in water at 80 °C, were evaluated using FTIR, SEM, water contact angle measurements, thickness, water vapor and oil permeability, UV-vis transmittance, moisture absorption, water solubility, TGA, DSC, and tensile tests. Based on SEM images, good dispersion of cellulose nanocrystals (CNC) was observed, and balanced proportions of starch and carrageenan resulted in more homogeneous structures. The films showed reasonable transparency in the visible region and low transmission in the UV region, making them promising for packaging with UV radiation barrier properties. Films with lower carrageenan content exhibited lower water vapor permeability and moisture absorption, regardless of CNC content, and oil permeability was nonexistent across all compositions. Moreover, higher starch content provided greater thermal stability to the films, and increased CNC content improved the mechanical properties of the composite films. Overall, the films demonstrated excellent biodegradability. The biodegradation tests revealed that the films degrade rapidly, with a mass loss exceeding 92% in 170 days. These results suggest that the developed films are promising for replacing conventional plastic packaging, contributing to the reduction of environmental impact.

Keywords: carrageenan; starch; nanocellulose; edible film; packaging material

1. INTRODUÇÃO

Os alimentos, desde a produção no campo até o consumo, são vulneráveis a danos externos, contaminação bacteriana e oxidação, o que pode levar à deterioração da sua qualidade (NCUBE et al., 2021). Aumentar a vida útil dos alimentos trazem benefícios não somente para o aumento da produtividade econômica, mas também impede o consumo de alimentos contaminados por microrganismos, que representa uma ameaça à saúde dos consumidores.

Plásticos petroquímicos são comumente usados para a proteção e preservação de alimentos. Em 2018, a produção global de plástico alcançou 320 milhões de toneladas, com 40% destinado a embalagens alimentícias e itens para a viagem (WARING; HARRIS; MITCHELL, 2018). Esses plásticos possuem baixa biodegradabilidade e não podem ser decompostos por processos físicos, químicos ou enzimáticos naturais. Seu acúmulo perturba ecossistemas naturais e impacta significativamente o meio ambiente devido sua alta durabilidade e dificuldade de degradação, que pode levar 400 anos. A busca por materiais ecologicamente corretos se torna assídua frente aos problemas ambientais relacionados ao uso de plástico. O uso de polímeros naturais, biodegradáveis e derivados de fontes renováveis é uma alternativa em substituição aos não biodegradáveis embora apresentem características semelhantes, possuem um tempo de biodegradação curto, boa biocompatibilidade e alta disponibilidade (GARCÍA-GUZMÁN et al., 2022). Consequentemente, o descarte de resíduos plásticos, frequentemente por enterramento ou incineração, contribui para a poluição do ar, água e solo, além de representar riscos à saúde humana e ao meio ambiente ecológico (CHENG et al., 2021).

O amido é um material biodegradável comumente utilizado na indústria alimentícia, derivado de diversas fontes de biomassa, como milho e batata doce, dentre outras, e oferece vantagens significativas, além do seu baixo custo, abundância, estabilidade química, resistência à degradação e excelentes propriedades de formação de filmes (LAUER; SMITH, 2020). Esse polissacarídeo é composto principalmente de dois polissacarídeos, a amilopectina e a amilose, que formam uma estrutura glicosídica. A amilose é um polímero linear com ligações glicosídicas 1,4, enquanto a amilopectina é altamente ramificada, com ligações α -1,4-glicosídicas e α -1,6-glicosídicas. (LIU et al., 2022) Neste estudo, foi utilizado o amido proveniente do rizoma araruta, tubérculo tropical da família *Maranta arundinacea* Linn, amplamente usada na indústria alimentícia

como fonte desse polissacarídeo (TARIQUE et al., 2021). No entanto, filmes de amido frequentemente apresentam alta permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas deficientes (BANGAR et al., 2021). Para solucionar esses problemas, outros biopolímeros são frequentemente adicionados à formulação do filme.

A carragena é um polissacarídeo derivado da alga marinha da classe da *Rhodophyceae*, sua cadeia polimérica é formada por unidades alternadas de D-galactose e 3,6-anidrogactose unidas por ligações α -1,3 e β -1,4 glicosídica. É um dos ficocolóides mais promissores para a substituição de plásticos sintéticos convencionais, devido sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, vantagens econômicas e excelente capacidade de formação de filmes. Contudo a sua utilização na produção de embalagens apresenta algumas limitações ligadas sua hidrofilicidade inerente além de serem quebradiços (SEDAYU; CRAN; BIGGER, 2019). Uma das formas de se obter as propriedades desejadas é promover a mistura de dois ou mais polímeros, e a adição de um reforço na formulação de um compósito. A celulose na forma de nanocristais, também pode melhorar as propriedades dos filmes, como hidrofobicidade, estabilidade térmica, características de barreira, resistência à tração e elasticidade, devido aos seus numerosos grupos hidroxila que interagem com o amido para formar uma estrutura de rede densa (MA et al., 2017).

A presença de elementos funcionais com diversas propriedades trabalhando de forma conjunta, podem desempenhar um papel importante na manutenção da segurança e qualidade dos alimentos. Aditivos como a glicerina se adicionado a composição do filme por possuir boa compatibilidade como plastificante, diminui as forças entre as moléculas de amido reduzindo a rigidez dos filmes (VIEIRA et al., 2011). O óleo de gergelim é rico em ácido graxos insaturados e antioxidantes naturais e possui baixa temperatura de decomposição (ORTEGA-TORO; LÓPEZ-CÓRDOBA; AVALOS-BELMONTES, 2021). A aloe vera, conhecida por suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes, é amplamente usada na medicina e na cosmética e pode melhorar significativamente a embalagem de alimentos ao aumentar a vida útil de itens perecíveis (MAAN et al., 2018).

Uma embalagem inteligente que mude de cor quando o alimento esteja contaminado ou inadequado para o consumo é de grande interesse. O extrato de flor de hibisco se adicionado ao material das embalagens pode fornecer a propriedade funcional de mudança de coloração caso ocorra variação de pH devido a presença de antocianinas (KHEZERLOU et al., 2023). Este trabalho apresenta, o desenvolvimento de um filme de embalagem de alimentos inteligente e ativo composto de amido, carragena,

nanocelulose, aloe vera e extrato de hibisco. A composição ideal foi estudada, e os filmes foram amplamente caracterizados em termos de sua estrutura, morfologia e propriedades físico-químicas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2.1 Embalagens

As embalagens plásticas desempenham um papel essencial na preservação e transporte de alimentos, sendo amplamente utilizadas devido ao seu baixo custo, leveza e boas propriedades de barreira. Essas características permitem que os alimentos sejam protegidos contra agentes externos, como umidade, luz, oxigênio e micro-organismos, aumentando sua vida útil e reduzindo desperdícios. Além disso, o design e a funcionalidade das embalagens tornam o consumo de alimentos mais prático, fator que tem atraído um número crescente de consumidores. (NCUBE et al., 2021)

O crescimento exponencial do uso de plásticos ao longo das últimas décadas trouxe consigo desafios ambientais significativos e diante desse cenário, torna-se urgente o desenvolvimento de soluções mais sustentáveis para embalagens plásticas. A crescente preocupação com a sustentabilidade e a segurança alimentar impulsionou o desenvolvimento de novas tecnologias em embalagens. Dentre essas inovações, destacam-se as embalagens ativas e embalagens inteligentes, que desempenham papéis distintos, porém complementares, na preservação e monitoramento de alimentos. (MENZEL et al., 2020; RODRIGUES ARRUDA et al., 2022)

2.1.1 Embalagens ativas

Os materiais mais utilizados para embalagens de alimentos são, em sua maioria, plásticos derivados de petróleo, que não são biodegradáveis (SIRACUSA, 2019). Esses materiais, ao serem descartados, frequentemente acabam em aterros sanitários ou nos oceanos, gerando impactos ambientais negativos. Em contrapartida, filmes biodegradáveis à base de polímeros naturais têm se mostrado uma alternativa mais sustentável, pois podem ser degradados por microrganismos, resultando na produção de CO₂, H₂O e outros metabólitos reutilizáveis pelas plantas. Além disso, mesmo quando incinerados, não liberam substâncias tóxicas (Figura 1) (WANG et al., 2022). Segundo a norma D-5488-94d da ASTM (American Society for Testing and Materials), um material

é considerado biodegradável quando pode se decompor em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos e biomassa.

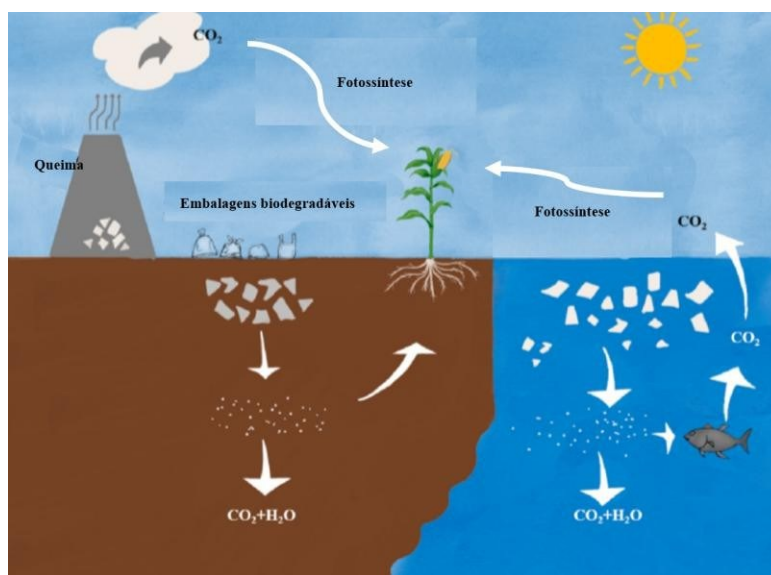


Figura 1: Esquema da degradação dos filmes comestíveis à base de polímeros naturais. (WANG et al., 2022)

As embalagens ativas interagem diretamente com o alimento embalado, auxiliando na conservação e prolongamento da sua vida útil. Elas podem atuar de três formas principais: Atividade antimicrobiana – inibindo o crescimento e a proliferação de microrganismos, reduzindo contaminações por bactérias; Atividade antioxidante – retardando a deterioração dos ingredientes alimentícios e atrasando a oxidação das substâncias; Regulação da atmosfera – controlando a umidade e a absorção de gases, reduzindo a deterioração precoce do alimento (RODRIGUES ARRUDA et al., 2022)

Óleos essenciais ricos em polifenóis são amplamente utilizados na formulação de embalagens ativas devido às suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas. Entre eles, o óleo de gergelim surge como um aditivo promissor para embalagens biodegradáveis. Pertencente ao gênero *Sesamum*, da família *Pedaliaceae*, o gergelim é considerado uma das culturas mais antigas do mundo. Embora sua principal aplicação seja a produção de óleo, diversos produtos podem ser obtidos a partir de suas sementes. O óleo de gergelim contém compostos antioxidantes naturais, como sesamina, sesamolina e tocoferóis (vitamina E), que possuem potencial para retardar a oxidação lipídica dos alimentos embalados. (ANTONIASSI et al., 2013).

Assim como a Aloe vera é amplamente reconhecida por suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas, o que a torna um material promissor para aplicações industriais. Trata-se de uma planta perene, suculenta e arbustiva, com folhas verdes dispostas em formato de roseta ao longo do caule. Suas folhas são triangulares, carnosas e serrilhadas, possuindo uma epiderme espessa dividida em três camadas: gel, látex e casca. O gel, camada interna da folha, é uma substância translúcida composta por 99% de água, além de polissacarídeos, aminoácidos, lipídios, esteróis e vitaminas. Graças à sua composição única, a Aloe vera tem demonstrado grande potencial na formulação de revestimentos comestíveis biologicamente seguros, além de possuir excelentes propriedades formadoras de filmes (MAAN et al., 2018)

As embalagens desempenham um papel essencial na manutenção da qualidade, integridade e segurança dos alimentos, prevenindo contaminações e criando uma interface direta entre o produto e o consumidor. Além de fornecer informações essenciais, elas são responsáveis pela primeira impressão do produto. Os revestimentos comestíveis, especialmente desenvolvidos para embalagens de alimentos, oferecem diversas vantagens, como versatilidade de aplicação, melhoria na aparência de produtos embalados (frutas, vegetais, carnes etc.) e redução do impacto ambiental.

2.1.2. Embalagens inteligentes

As embalagens ativas incorporam substâncias funcionais, como ácidos orgânicos, enzimas, bactericidas e extratos naturais de plantas (RODRIGUES ARRUDA et al., 2022), que podem ser liberadas no alimento ou em seu entorno, prolongando sua vida útil e preservando sua qualidade, segurança e propriedades sensoriais (MENZEL et al., 2020). Já as embalagens inteligentes são projetadas para monitorar e comunicar informações sobre o estado do produto e do ambiente em que ele se encontra, por meio de indicadores de maturação e frescor, além de biossensores que detectam microrganismos e toxinas. As embalagens de alimentos podem transmitir informações sobre a frescura, qualidade ou segurança dos alimentos por meio de sensores e indicadores. A mudança de cor é um método visível e rápido para avaliar a qualidade dos alimentos, e pigmentos naturais de fontes botânicas são excelentes candidatos como indicadores de qualidade (KHEZERLOU et al., 2023).

O hibisco *Hibiscus sabdariffa* L, também conhecido como vinagreira, azedinha, azeda-da-guiné, chá-da-jamaica ou rosélia, é considerada uma Planta Alimentícia Não

Convencional (PANC), possivelmente originária do Sudão, e levada para o restante da África e Ásia. É uma planta herbácea cujos cálices carnosos são usados na indústria alimentícia para produzir infusões, bebidas fermentadas, molhos, sucos, geleias, compotas e produtos assados (YANG et al., 2019). O extrato obtido dos cálices de hibisco é considerado seguro como aditivo alimentar pela FDA (Food and Drug Administration dos EUA) (AYDIN; ZORLU, 2022). Esse extrato é rico em moléculas bioativas, como antocianinas, ácidos orgânicos, alcaloides, ácidos fenólicos e alto teor de taninos. Como as antocianinas possuem propriedades antimicrobianas e antioxidantes, quando o extrato de hibisco é incorporado à composição da embalagem, pode melhorar a vida útil dos alimentos, atuando como conservante natural. Além disso, as antocianinas são pigmentos cuja cor muda dependendo do pH do ambiente, ilustrados na Figura X (KHEZERLOU et al., 2023). Portanto, a incorporação do extrato de hibisco na solução do filme de embalagem pode fornecer a capacidade de indicar a qualidade dos alimentos, uma característica fundamental de embalagens inteligentes.

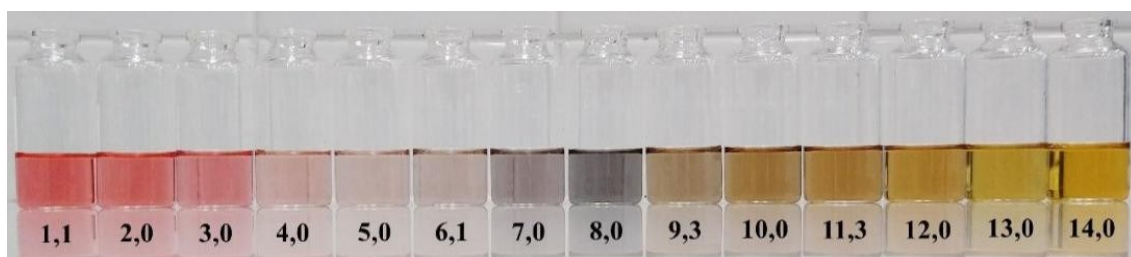


Figura 2 : Referencial colorimétrico do extrato aquoso de flores de hibisco como indicador de pH, obtido a partir de soluções aquosas na faixa de pH de 1,0 a 14,0.

2.1.1 Embalagens comestíveis

Filmes ou revestimentos comestíveis são materiais com menos de 0,3 mm de espessura utilizados para alimentos frescos e minimamente processados. Eles são obtidos a partir da dispersão de biopolímeros e aditivos em um meio aquoso (AYDIN; ZORLU, 2022) e devem apresentar características similares às embalagens convencionais, como atividade antimicrobiana e antioxidante, barreira contra gases e umidade, proteção contraluz UV, estabilidade térmica, biodegradabilidade e resistência mecânica. Essas propriedades tornam os filmes comestíveis uma solução eficiente e sustentável. No entanto, a seleção adequada do material de embalagem é essencial para garantir a segurança e a qualidade dos alimentos, influenciando suas características físico-químicas,

funcionais e organolépticas (DÍAZ-MONTES; CASTRO-MUÑOZ, 2021). Entre os biopolímeros estudados para essa aplicação, destacam-se o amido e a carragena.

Os filmes comestíveis podem ser aplicados diretamente sobre o alimento ou formados a partir da imersão do produto na solução, seguido de secagem, criando uma matriz rígida que se torna parte da estrutura do alimento. As principais técnicas de aplicação, ilustradas na Figura 2, incluem: (A) Imersão, onde o alimento é mergulhado na solução formadora de filme e posteriormente seco; (B) Espalhamento, no qual a solução é distribuída sobre a superfície do alimento com uma espátula ou pincel; (C) Pulverização, em que a solução é aspergida uniformemente ao redor do alimento; e (D) Envoltório, onde o filme já formado é cortado e envolvido ao redor do produto (DÍAZ-MONTES; CASTRO-MUÑOZ, 2021).

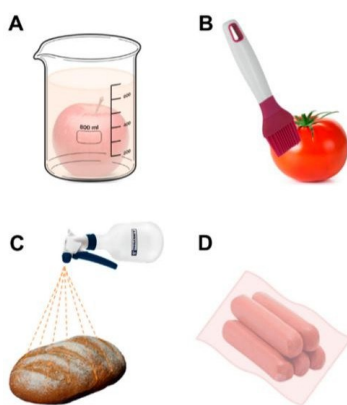


Figura 3: Principais técnicas utilizadas para revestimento de alimentos. A) Imersão; B) Espalhamento; C) Pulverização; D) Envoltório.(DÍAZ-MONTES; CASTRO-MUÑOZ, 2021)

2.2 Amido

O amido é a principal forma de armazenamento de carboidratos em tubérculos e no endosperma das sementes, sendo amplamente encontrado em milho, batata, mandioca e cereais. Considerado o biopolímero universal para bioembalagens, tem sido utilizado há décadas nesse segmento (VEIGA-SANTOS et al., 2005). Sua versatilidade tem permitido diversas aplicações ao longo dos anos, incluindo o desenvolvimento de filmes para embalagens, géis em formulações farmacêuticas (XIAO et al., 2020) e espumas biodegradáveis, que atuam como alternativa sustentável ao poliestireno expandido “isopor” em embalagens (MENG et al., 2019) porém, algumas que impedem seu uso em

embalagens e a baixa resistência a tração dos filmes de amido e a alta higroscopicidade. (CORRADINI, 2004; FONSECA et al., 2015)

2.2.1 Composição e Estrutura do Amido

O amido é um polissacarídeo composto por dois polímeros: amilose e amilopectina ambos possuem a mesma unidade monomérica D-glicose unidas por ligações glicosídicas, mas se diferem a forma como estão conectadas. A amilose consiste em longas cadeias lineares, formando uma estrutura helicoidal sem ramificações. Já a amilopectina possui estrutura ramificada (ETTELAIE et al., 2016). Na figura 3 estão ilustradas de forma simplificada, as estruturas químicas da amilose e da amilopectina.

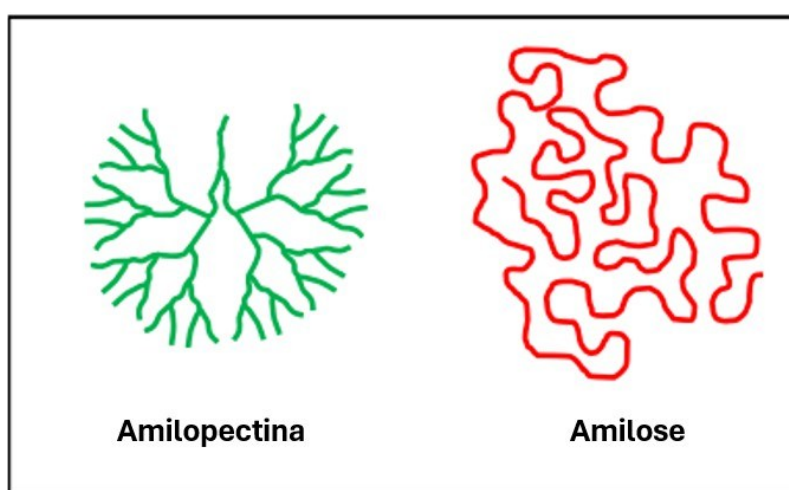


Figura 4: Representação esquemática da estrutura da amilose e amilopectina.(ETTELAIE et al., 2016)

A amilose é uma cadeia linear de unidades de D-glicose ligadas por ligações α -1,4. O comprimento dessa cadeia varia entre diferentes espécies vegetais, situando-se entre 10^2 e 10^4 unidades de glicose. A amilopectina, por sua vez, contém cadeias curtas de unidades de D-glicose ligadas por ligações α -1,4, que são ramificadas por meio de ligações α -1,6, e o tamanho desta molécula varia entre 8×10^3 a 13×10^3 (BANGAR et al.,

2021; TESTER; KARKALAS; QI, 2004). A representação da estrutura química da amilose e da amilopectina pode ser verificada através da figura 4.

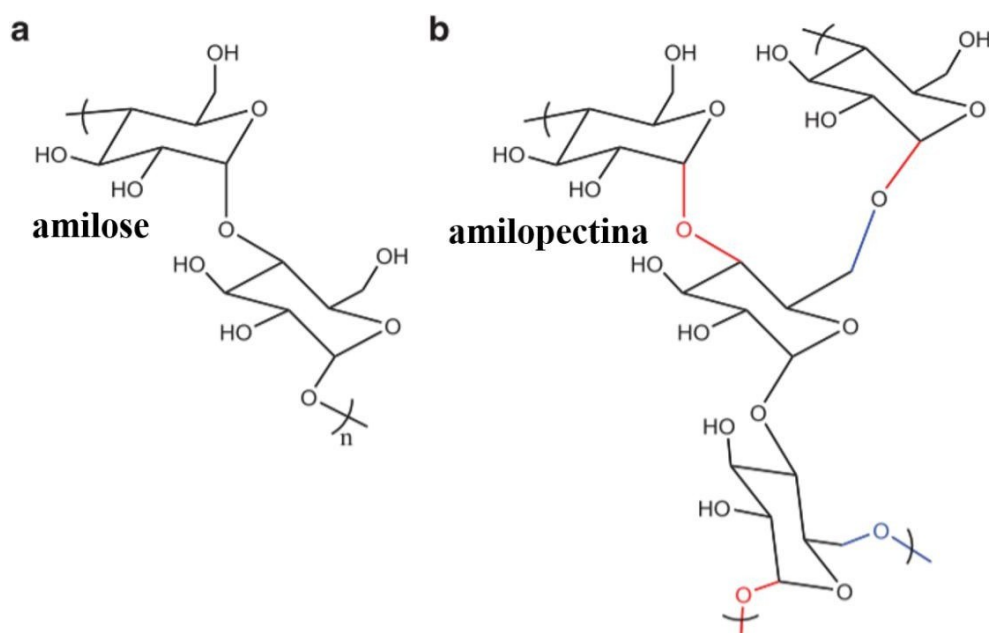


Figura 5: Estrutura química da a) amilose; b) amilopectina(Adaptado de BANGAR et al., 2021)

O amido, em seu estado natural, apresenta estrutura granular semicristalina. Esta cristalinidade é atribuída a amilopectina que resulta em uma estrutura mais compacta e densa em relação a amilose que apesar da linearidade, a estrutura helicoidal dificulta a associação com outras cadeias (ETTELAIE et al., 2016). Em geral, os grânulos de amido variam de 2 a 100 μm de diâmetro (EL HALAL et al., 2019). A morfologia destes grãos pode variar de acordo com origem vegetal do grânulo. A figura 5 ilustra as diferenças entre vários tipos de amido. Os grânulos de amido são insolúveis em água fria, mas, quando aquecidos acima de uma determinada temperatura em presença de excesso de água, absorvem água e se expandem, causando a liberação parcial da amilose (CORRADINI, 2004; LIU et al., 2020)

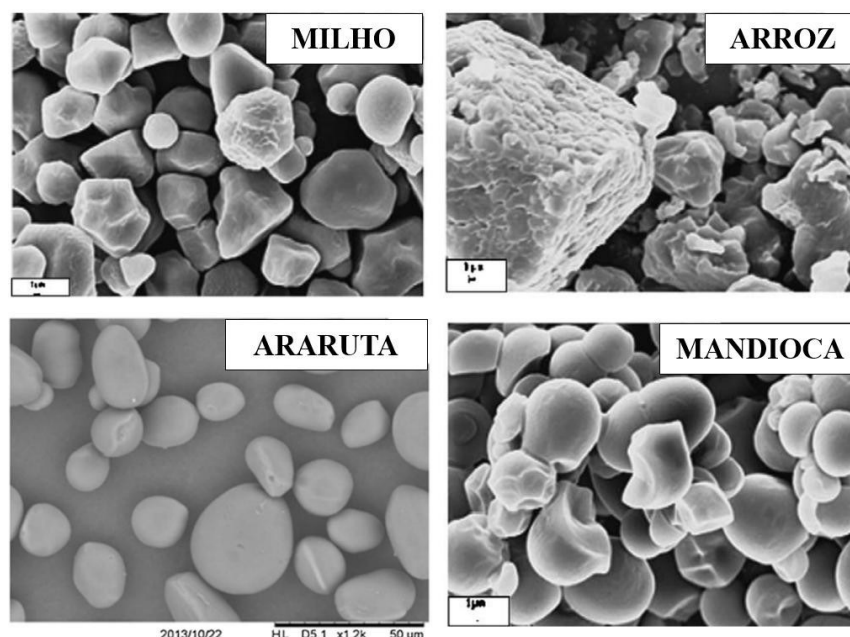


Figura 6 – Morfologia granular de diversos tipos de amido (Adaptado de GUINESI et al., 2006; NOGUEIRA; FAKHOURI; DE OLIVEIRA, 2018)

2.2.2. Amido Termoplástico

A singularidade do amido entre os carboidratos não é questionável; ele é o principal polissacarídeo na alimentação humana e o único biopolímero que passa pelo fenômeno de gelatinização. Além disso, o amido pode ser processado como um material termoplástico por meio do uso de plastificantes, como ureia, glicerol, sorbitol e água (KHAN et al., 2017). Na sua forma granular, o amido não constitui um termoplástico. Para produzi-lo, é necessário promover a desorganização dos grânulos de amido durante a gelatinização, aquecendo até a sua temperatura de gelatinização. A temperatura de gelificação também depende da origem vegetal do amido podendo variar entre 60°C e 75°C. Durante esse processo ocorre a dissolução das moléculas de amilose e o “derretimento” dos cristalinos de amilopectina, há um aumento da viscosidade e as regiões cristalinas desaparecem formando um gel (WANG et al., 2015). A presença de um plastificante se faz necessária, pois evita a decomposição dos grânulos antes da desestruturação ao passo que a plastificação reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão dos grânulos. (KHAN et al., 2017). Os plastificantes, em sua maioria, são líquidos com elevado ponto de ebulição e baixa volatilidade. A incorporação desses aditivos diminui as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas,

aumentando sua mobilidade. A água e o glicerol são considerados os plastificantes mais eficazes para o amido (GRYLEWICZ; SPYCHAJ; ZDANOWICZ, 2019).

2.2.3 Amido de Araruta

A busca por novas fontes naturais de amido tem sido incentivada, pois com o crescimento populacional, pode haver escassez dos materiais vegetais fontes de amidos como milho batata e trigo (NOGUEIRA; FAKHOURI; DE OLIVEIRA, 2018). Os rizomas de araruta *Maranta arundinacea* Linn se destacam, pois são uma fonte de amido não convencional, são consideradas uma matéria-prima de alta prioridade e ainda pouco estudada (SANDOVAL GORDILLO et al., 2014) e desempenha um papel fundamental no desenvolvimento de produtos biodegradáveis, como biocompósitos (TARIQUE et al., 2021). A planta (*Maranta arundinacea* Linn) possui raízes longas e fibrosas com rizomas tuberosos (ARSENE et al., 2013), pertence à família Marantaceae e é uma erva perene de grande porte encontrada em florestas tropicais. A planta é naturalizada na Flórida, mas é cultivada principalmente nas Índias Ocidentais (Jamaica e São Vicente), Austrália, Sudeste Asiático, além do Sul e Leste da África. (CHARLES et al., 2016) . Possui flores brancas, grandes folhas verdes e rizomas cilíndricos de coloração branca. A Figura 6 apresenta a planta assim com o rizoma fresco.



Figura 7: Folhas e rizomas de araruta (*Maranta arundinacea* Linn) (TARIQUE et al., 2021)

O rizoma de araruta possui alto teor de amido. O amido extraído é conhecido por ser de fácil digestão (VILLAS-BOAS; FRANCO, 2016) e possui excelente capacidade de gelatinização (CHARLES et al., 2016). Além disso, apresenta um alto teor de amilose (35,20%), o que a torna adequada para a produção de filmes (NOGUEIRA; FAKHOURI; DE OLIVEIRA, 2018)

2.3. Carragena

Outra excelente fonte de biopolímeros são as algas marinhas. Elas representam um dos recursos naturais mais acessíveis e econômicos para a obtenção de biopolímeros como alginato, ágar e a carragena. (CHUDASAMA et al., 2021; LOMARTIRE; MARQUES; GONÇALVES, 2022) A carragena, um polissacarídeo extraído de algas vermelhas da classe *Rhodophyceae*, está presente principalmente nas paredes celulares de gêneros como *Chondrus*, *Eucheuma*, *Gigartina* e *Iridea* (JOUANNEAU et al., 2010; NANAKI et al., 2010). Devido à sua excelente capacidade de formação de filmes, tem sido amplamente estudada para o desenvolvimento de embalagens de base biológica (CHUDASAMA et al., 2021) Trata-se de um polímero de grau alimentício amplamente empregado nas indústrias de alimentos, farmacêutica e biomédica, onde atua como agente espessante, gelificante e estabilizante de emulsões em matrizes poliméricas (HAMBLETON et al., 2012; ZIA et al., 2017). Possui elevado peso molecular, é insolúvel em solventes orgânicos, mas solúvel em água, o que favorece sua aplicação em sistemas de liberação controlada. Além disso, a carragena pode ser um excelente transportador de ingredientes ativos, como óleos essenciais e nanopartículas, tornando-se um material promissor para a fabricação de filmes funcionais, (KOKKUVAYIL RAMADAS; RHIM; ROY, 2024).

Estruturalmente, a carragena pertence ao grupo dos polissacarídeos lineares sulfatados, compostos principalmente por galactose (3,4-anhidrogallactose e D-galactose) e sulfatos de éster, que formam sua estrutura principal (YEGAPPAN et al., 2018). Existem três principais tipos de carragena (λ) lambda, (κ)kappa e (ι)iota diferenciados pelo número e posição dos grupos sulfato na unidade repetitiva (SEDAYU; CRAN; BIGGER, 2019). Entretanto, na natureza, as algas marinhas não produzem carragena “pura”, mas sim misturas de diferentes tipos, incluindo variantes híbridas (μ)mu, (ν)nu e (θ)theta.

Na figura 7 está representada os tipos de estruturas. A presença desses grupos sulfatados confere à carragena grande potencial para a fabricação de membranas de troca de prótons (ZIA et al., 2017).

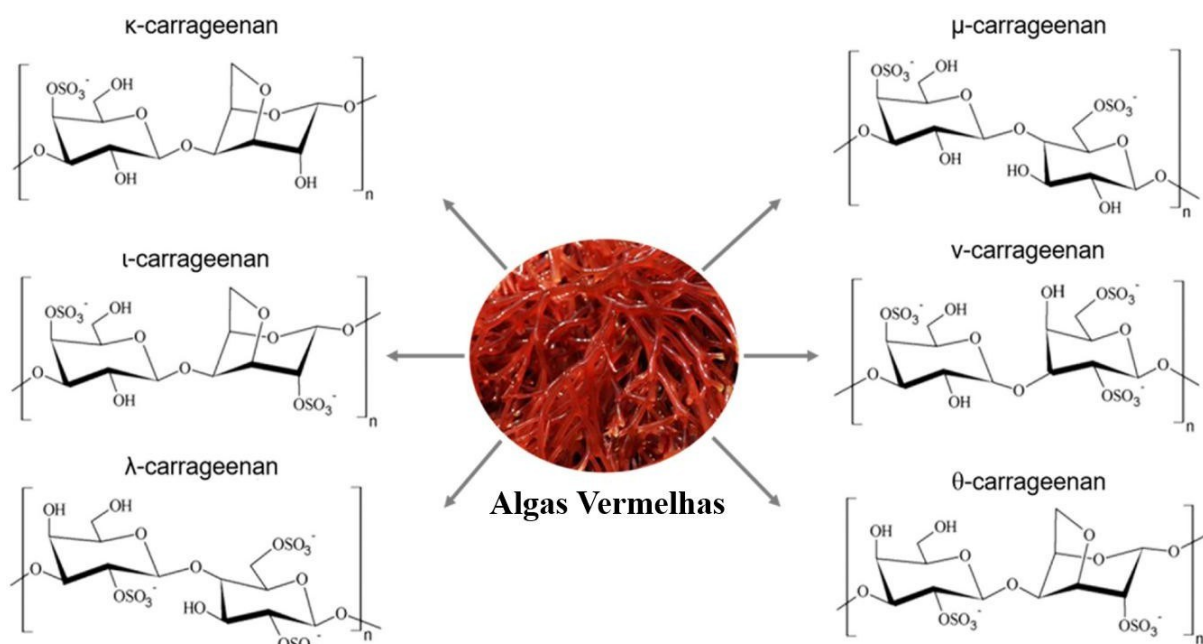


Figura 8: Estrutura química dos tipos diferentes de carragena (YEGAPPAN et al., 2018)

Diversos estudos têm demonstrado o potencial da carragena na produção de filmes de embalagem biodegradáveis, com resultados promissores. No entanto, sua aplicação isolada apresenta limitações, como baixa resistência mecânica, alta hidrofobicidade e ausência de propriedades funcionais desejáveis (LOMARTIRE; MARQUES; GONÇALVES, 2022). Para superar essas limitações, uma das estratégias mais eficazes é a combinação da carragena com outros polímeros, melhorando significativamente suas propriedades estruturais e funcionais (MAKHIJANI; KUMAR; SHARMA, 2015).

2.4 Nanoceluloses

As nanoceluloses, derivadas do biopolímero celulose, são uma classe de nanomateriais funcionais e sustentáveis com propriedades promissoras, podendo ser obtidas em duas formas, como nanocristais de celulose (CNC) ou nanofibras de celulose (CNF). Sendo a celulose o biopolímero mais abundante na Terra, a extração das nanoceluloses ocorre principalmente a partir da polpa de madeira e da celulose, embora resíduos agrícolas, como bagaço e palha de cana de açúcar, dentre outros, também tenham sido utilizados para sua obtenção. Graças à sua ampla disponibilidade, a celulose é considerada uma fonte praticamente inesgotável de matéria-prima, capaz de suprir a crescente demanda por produtos ambientalmente amigáveis e biocompatíveis.

2.4.1 Celulose

A celulose é um polímero linear extenso composto por unidades repetitivas de celobiose, um dímero de glicose no qual cada molécula de glicose está ligada por uma ligação β -1,4-glicosídica, figura 8 (KAUSHIK; MOORES, 2016). A presença dessa ligação β promove uma rotação de 180° no plano das unidades alternadas de glicose, conferindo à estrutura molecular propriedades distintas. Entre essas características estão a hidrofilicidade, quiralidade, degradabilidade e uma ampla variabilidade química, tornando a celulose um biopolímero versátil e de grande interesse científico e industrial (KLEMM et al., 2005)

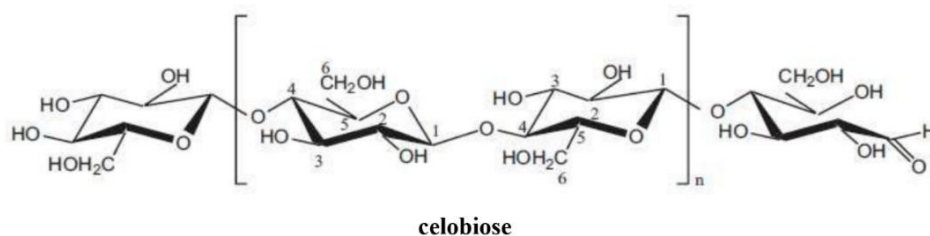


Figura 9: Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose

Na natureza, as cadeias de celulose se organizam em microfibrilas, que posteriormente se agrupam em macrofibras e fibras, formando uma estrutura hierárquica guiada por ligações de hidrogênio, figura 9. Essa organização resulta em uma estrutura altamente cristalina, cuja análise tem sido alvo de intensa pesquisa e debate (KLEMM et al., 2005).

Cada unidade de glicose na celulose contém três grupos hidroxila livres, tornando-a propensa à formação de ligações de hidrogênio tanto intramoleculares quanto intermoleculares, as quais desempenham um papel fundamental em suas propriedades químicas e físicas. As ligações intramoleculares conferem rigidez à estrutura, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação da organização supramolecular. Assim, a celulose é um polímero altamente hidrofílico, porém insolúvel em água, além de apresentar uma estrutura semicristalina (D'ALMEIDA, 1988; KLEMM et al., 2005). As regiões cristalinas da celulose são formadas pela interação entre os processos de biopolimerização e cristalização, os quais são controlados por mecanismos enzimáticos. Por outro lado, as regiões amorfas surgem devido a falhas na estrutura resultantes de

alterações durante o processo de cristalização.(ALVES SILVÉRIO, 2013; DE MESQUITA, 2012).

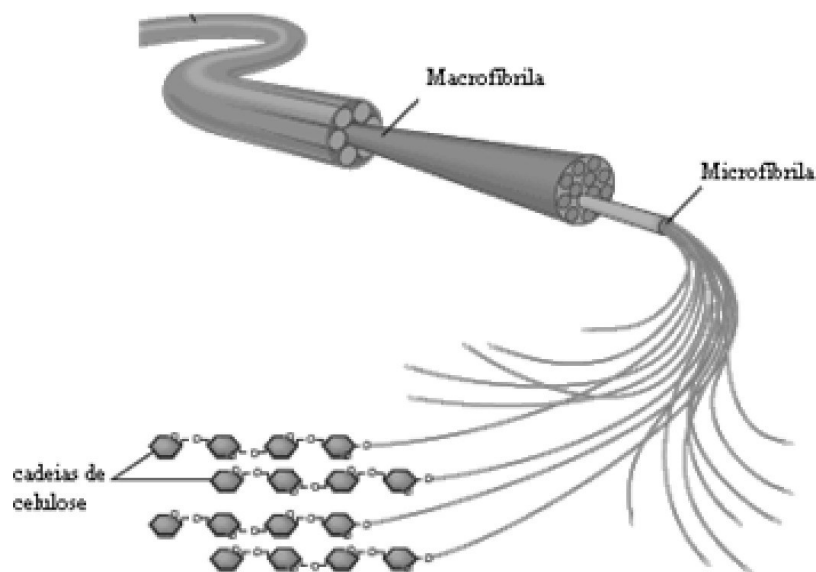


Figura 10: Estrutura hierárquica da constituição de uma macrofibrila. (DE MESQUITA, 2012)

A cristalinidade das celuloses nativas pode variar conforme a fonte precursora. A Tabela 1 apresenta os diferentes graus de cristalinidade das celuloses obtidas a partir de distintas fontes.(ALVES SILVÉRIO, 2013; D'ALMEIDA, 1988; DE MESQUITA, 2012)

Tabela 1. Variação do grau de cristalinidade (Xc) da microfibrilas de diferentes fontes de celulose nativa. (DE MESQUITA, 2012)

Fonte de celulose	Xc(%)
Celulose de algas	>80
Celulose bacteriana	65-79
Algodão	56-65
Polpa de celulose	43-56

2.4.2 Nanocristais de celulose (CNC)

Provém de fontes naturais renováveis muito abundantes, portanto de baixo custo. Os nanocristais de celulose são partículas de celulose em formato de agulha, com pelo menos uma dimensão igual ou inferior a 100 nm, e possuem uma natureza altamente cristalina (KALLEL et al., 2016). A figura 10 mostra uma imagem de AFM de nanocristais de celulose extraídas de sabugo de milho.(ALVES SILVÉRIO, 2013)

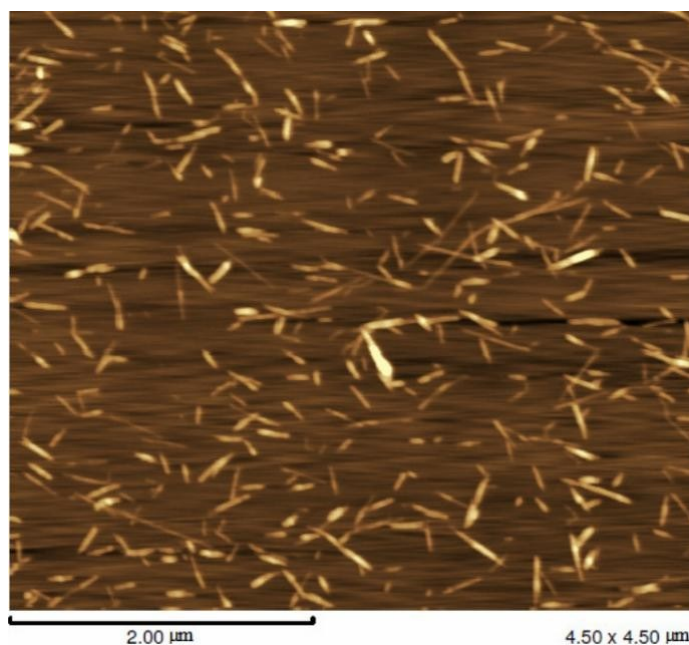


Figura 11: Imagens de AFM nanocristais de celulose extraídas de sabugo de milho(ALVES SILVÉRIO, 2013).

Na literatura, diferentes termos são utilizados para denominar essas nanopartículas, como whiskers, nanocristais de celulose e celulose nanocristalina. Reconhecidos por seu excelente desempenho como agentes de reforço em matrizes poliméricas, os CNC's se destacam por sua elevada área superficial, alto módulo de elasticidade e alta razão de aspecto, permitindo um reforço eficiente mesmo em baixas concentrações de carga. Além disso, os nanocristais de celulose apresentam diversas vantagens notáveis, incluindo baixa densidade ($\sim 1,566 \text{ g/cm}^3$) e uma superfície não abrasiva, o que minimiza o desgaste dos equipamentos durante o processamento. Sua natureza atóxica, biocompatível e biodegradável os torna uma alternativa sustentável e segura para diversas aplicações (DUFRESNE, 2003; ŠTURCOVÁ; DAVIES; EICHHORN, 2005). Outra característica importante dos CNC's é sua escala nanométrica, que possibilita a produção de filmes compósitos altamente transparentes devido à sua

excelente transmitância de luz. Além disso, sua estrutura química permite modificações superficiais versáteis, ampliando ainda mais seu potencial de aplicação em diferentes áreas.

A hidrólise das fibras de celulose resulta na quebra seletiva das ligações glicosídicas mais acessíveis dentro da estrutura do polímero, promovendo a liberação de regiões cristalinas presentes nas microfibrilas (KAUSHIK; MOORES, 2016). Esse processo baseia-se na cinética de hidrólise, que ocorre preferencialmente nas regiões amorfas da celulose, conforme ilustrado na figura 11.

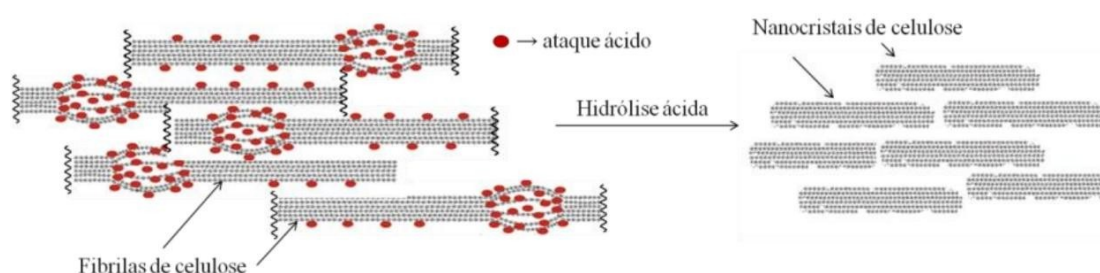


Figura 12: Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise ácida. (DE MESQUITA, 2012)

Atualmente, os nanocristais de celulose (CNCs) podem ser obtidos por diferentes métodos, incluindo hidrólise enzimática (FILSON; DAWSON-ANDOH; SCHWEGLER-BERRY, 2009) e hidrólise assistida por ultrassom (FILSON; DAWSON-ANDOH, 2009). No entanto, a hidrólise ácida é a técnica mais amplamente utilizada, devido à sua eficiência na remoção seletiva das regiões amorfas da celulose, resultando em nanocristais altamente cristalinos e uniformes. Na extração por hidrólise ácida, diversos fatores operacionais influenciam diretamente a morfologia e as propriedades finais dos NCs, como temperatura, tempo de reação, tipo e concentração do ácido, além da proporção ácido/celulose (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; PENG et al., 2011; SILVA; D'ALMEIDA, 2009; TEIXEIRA et al., 2009).

O interesse crescente pelo uso de nanocristais de celulose tem impulsionado pesquisas voltadas para sua aplicação como agente de reforço em matrizes poliméricas naturais e sintéticas. Sabe-se que a morfologia dos nanocristais influencia diretamente seu desempenho mecânico, sendo essa característica dependente da fonte de celulose utilizada. Portanto, a seleção cuidadosa da matéria-prima para a extração dos CNCs é fundamental para otimizar suas propriedades estruturais e funcionais (FLAUZINO NETO

et al., 2013). Apesar de suas vantagens como material de reforço, os CNCs apresentam algumas limitações, como elevada hidrofilicidade e baixa estabilidade térmica (~200 °C), o que restringe sua aplicação em matrizes termoplásticas que exigem altas temperaturas de processamento (MOREIRA, 2010)

2.5 Nanocompósitos

Os compósitos são materiais formados pela dispersão física de uma fase dispersa dentro de uma matriz contínua que os envolve e mantém os componentes unidos. A fase dispersa pode apresentar dimensões que variam da escala nanométrica à macrométrica, e a interface entre os componentes deve ser bem definida, pode ser formada por fibras, partículas de formatos variados ou placas/folhas. As propriedades finais desses materiais podem resultar apenas da soma das características individuais de cada fase, ou ainda apresentar um efeito sinérgico, conferindo ao material atributos diferenciados em relação aos seus componentes isolados. Os compósitos são amplamente utilizados em diversas áreas, como indústria aeroespacial, automotiva, construção civil e embalagens biodegradáveis.

Nanocompósitos são definidos como compósitos constituídos por reforços ou cargas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Diferentemente dos compósitos convencionais, os nanocompósitos poliméricos apresentam melhorias significativas em propriedades térmicas, ópticas e de barreira, mesmo com um baixo teor de nanopartículas na matriz (ALVES SILVÉRIO, 2013; BONDESON; OKSMAN, 2007; FUKUZUMI et al., 2009; HUBBE et al., 2008; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Os nanocristais de celulose (CNC) destacam-se como uma excelente carga de reforço para nanocompósitos devido às suas características renováveis, biodegradáveis, biocompatíveis e de baixo custo, além de possuírem uma natureza não abrasiva e elevada área superficial (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; BONDESON; MATHEW; OKSMAN, 2006; DUFRESNE, 2006; ŠTURCOVÁ; DAVIES; EICHHORN, 2005). Esse potencial é evidenciado pelo crescente número de publicações científicas sobre CNC nos últimos anos, demonstrando o aumento do interesse na aplicação desse material no desenvolvimento de nanocompósitos.

Para a obtenção de nanocompósitos a partir de nanocristais, é essencial garantir suspensões aquosas bem dispersas. A dispersão homogênea dos CNC na matriz polimérica tem sido amplamente reconhecida como um fator determinante para alcançar

propriedades desejadas (DUFRESNE et al., 2002; KVIEN; TANEM; OKSMAN, 2005). Para isso, a matriz polimérica deve estar na forma de uma suspensão aquosa de polímeros ou ser solúvel em água, contendo baixos teores de CNC, geralmente entre 0,5% e 10% (DUFRESNE, 2003). Esse controle permite uma boa dispersão e assegura uma interface estável entre a matriz polimérica e as nanocargas, favorecendo a obtenção de nanocompósitos com desempenho aprimorado.

3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver filmes nanocompósitos comestíveis à base de carragena e amido, reforçados com nanocristais de celulose, e com os aditivos glicerol como plastificante, gel de aloe vera para gerar propriedades antibacteriana, óleo de gergelim como antioxidante, ácido mirístico como surfactante e compatibilizante, e extrato de flor de hibisco como indicador de pH, visando sua aplicação em embalagens sustentáveis para alimentos. Esses filmes buscam aliar propriedades mecânicas e funcionais aprimoradas, contribuindo para alternativas biodegradáveis e seguras no setor de embalagens comestíveis.

Os objetivos específicos são:

- Produção de nanocompósitos compostos por misturas de carragena, amido e nanocristais de celulose em diferentes proporções seguindo um planejamento fatorial do tipo composto central e fixando as quantidades dos demais aditivos;
- Caracterização dos filmes obtidos quanto às propriedades químicas, físicas, térmicas e mecânicas.
- Análise da biodegradabilidade dos filmes nanocompósitos otimizados
- Avaliação dos efeitos das variáveis estudadas frente às propriedades resultantes dos filmes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais utilizados para o preparo dos filmes nanocompósitos foram: a carragena (ADICEL – Indústria e Comércio LTDA) e amido de araruta (Vila Natural Comercio de Alimentos LTDA) que foram usados em diferentes proporções como matriz do filme; os nanocristais de celulose obtidos de fibras de celulose Kraft branqueadas de eucalipto que foram usados como agentes de reforço para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes. Gel de aloe vera (Industria Farmacêutica Cathedral LTDA) foi aplicado como aditivo para fornecer propriedades antibacterianas aos filmes. Óleo de gergelim (Pazze Industria de Alimentos), ácido mirístico (> 99% CAS 544-63-8, Sigma Aldrich) e glicerol (CAS 56-81-5, Dinâmica) foram utilizados como antioxidante, surfactante e plastificante respectivamente para os filmes. As flores de hibisco foram adquiridas no comércio local de Uberlândia e foram utilizadas para extração do extrato utilizado nas formulações. Todos os materiais utilizados neste trabalho são comestíveis, uma escolha intencional para desenvolver embalagens comestíveis. O uso de materiais orgânicos e não tóxicos é crucial, considerando a aplicação final desejada dos filmes nanocompósitos.

4.1.1 Preparo dos nanocristais de celulose;

Para a extração de nanocristais de celulose foi utilizado a polpa celulósica de madeira *Eucaplyptus urograndis* branqueada obtida pelo processo Kraft que foi gentilmente cedida pela empresa Suzano Papel e Celulose (Limeira, São Paulo, Brasil). A extração dos nanocristais de celulose foi realizada por hidrólise ácida das fibras de celulose branqueada. A reação de hidrólise foi realizada sob condições experimentais de temperatura controlada a 45°C, utilizando um banho Ultratermostático SL 152/10 Solab durante 55 minutos sob agitação constante. Para cada grama de polpa foi utilizada 20 mL de ácido sulfúrico com concentração 9,17 mol.L⁻¹ (ou 60%). Imediatamente após a hidrólise, a suspensão foi diluída dez vezes através da adição de água fria ($\pm 5^\circ \text{C}$) para interromper a reação de hidrólise. A suspensão é deixada em repouso por alguns minutos para que os cristais formados decantem e o sobrenadante com excesso de ácido seja retirado. O precipitado foi então dialisado com água por 7 dias até pH neutro para remoção do excesso de ácido sulfúrico, sais e açúcares solúveis. Logo após, a suspensão resultante foi tratada com um dispersor do tipo Ultrasom com potência a 60% e sonicada

durante 15 min (pulso utilizado: 7 segundos. On e 2 segundos. Off). A suspensão coloidal resultante foi armazenada sob refrigeração a 4 °C até a utilização nas formulações dos filmes.

4.1.2 Obtenção do extrato de hibisco

A extração do extrato da flor de hibisco foi realizada da seguinte forma: 50 g de flores secas trituradas foram colocadas em 500 mL de água e mantidas em banho maria a 50° C por 1 hora. A solução foi então filtrada em papel de filtro para separar os resíduos sólidos e transferida para um balão volumétrico de 500 mL. Para determinar o teor de extrato sólido, uma massa precisamente medida da solução foi seca a 50° C, e o teor de sólidos foi calculado com base na diferença de massa (~3-4% em peso).

4.2 Preparo dos filmes nanocompósitos

A matriz polimérica foi composta por uma mistura de amido de araruta e carragena em diferentes proporções, totalizando 2 g, seguindo as proporções definidas na Tabela 2. À esta mistura foram adicionadas 0,6 g de glicerina, 50 g de água e a mistura resultante foi submetida a agitação constante a uma velocidade de aproximadamente 500 rpm com aquecimento temperatura de 80° C até obter a gelatinização do amido e resultar em uma solução homogênea. Em seguida foram adicionados 0,1 g de ácido mirístico, 0,08 g de óleo de gergelim, 0,1 de gel de aloe vera e 1 g de extrato de flor de hibisco na dispersão. Os nanocristais de celulose foram adicionados por último seguindo as proporções apresentadas na Tabela 2, sendo os teores de nanocristais calculados considerando a massa da mistura de carragena e amido de 2g. As formulações seguem as composições da matriz do planejamento experimental apresentados na Tabela 3. As misturas resultantes foram homogeneizadas e transferidas para placa de petri, que foram em seguida transferidas para estufa sem convecção a 50°C por 24 horas para a evaporação da água e obtenção dos filmes.

Tabela 2. Níveis utilizados para estudo da produção de filmes nanocompósitos.

Fatores	Níveis				
	-√2	-1	0	1	√2
% Carragena	26,5	33,3	50	66,6	73,5
% Nanocristais (na mistura de carragena/amido)	2,77	4,00	7,00	10,00	11,23

Tabela 3. Matriz de planejamento experimental usada para produção dos filmes nanocompósitos.

Experimento	% Carragena	% Nanocristais
0 (2x)	0	0
1	-1	-1
2	+1	+1
3	-1	+1
4	+1	-1
5	0	$+\sqrt{2}$
6	0	$-\sqrt{2}$
7	$+\sqrt{2}$	0
8	$-\sqrt{2}$	0

Este planejamento foi utilizado para analisar os efeitos das variáveis estudadas sobre as propriedades dos filmes, permitindo identificar as melhores combinações para aplicações em embalagens comestíveis. Em relação à proporção de carragena/amido, a faixa escolhida foi definida de modo a abranger um amplo espectro de formulações, desde aquelas com alto teor de amido até filmes predominantemente compostos por carragena. Quanto ao teor de nanocristais de celulose (CNC), os valores selecionados contemplaram concentrações abaixo e acima do limiar de percolação – um conceito que define a concentração na qual um reforço nanométrico começa a formar uma rede estrutural contínua dentro da matriz polimérica. Estudos indicam que concentrações de CNC entre 4% e 10% representam a faixa ideal para proporcionar um reforço mecânico eficaz, sem comprometer outras propriedades dos filmes.

A utilização do glicerol como plastificante foi essencial para aumentar a flexibilidade e a homogeneidade dos filmes, reduzindo sua fragilidade e rigidez. Foi adicionado aproximadamente 15% de glicerina à formulação dos filmes, seguindo recomendações de (TARIQUE; SAPUAN; KHALINA, 2021) que observaram que essa concentração confere boa resistência mecânica, baixa solubilidade e melhor barreira contra umidade. Em relação ao teor de extrato de hibisco, verificou-se que concentrações elevadas tornavam os filmes menos transparentes e mais rígidos. Os resultados indicaram

que a quantidade ideal é de 1g, pois garante um equilíbrio entre propriedades ópticas, flexibilidade e resistência mecânica, tornando os filmes mais adequados para aplicações em embalagens comestíveis.

4.3 Caracterização dos filmes nanocompósitos

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a investigação da pureza e estrutura dos componentes e filmes obtidos, as análises de FTIR foram realizadas usando um espectrômetro SHIMADZU IRAffinity-1S com acessório de reflectância total atenuada (Quest Single Reflection ATR) à temperatura ambiente. A resolução foi de 2 cm^{-1} , e intervalo de número de onda de $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. Foram realizadas 16 varreduras.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

Para investigar a morfologia da secção transversal dos filmes foi utilizando um microscópio eletrônico de varredura MEV TESCAN – VEGA 3 LMU A secção transversal do filme foi obtida submergindo os filmes em nitrogênio líquido e depois submetidas à fratura. Posteriormente as amostras foram metalizadas com ouro para a realização das análises.

4.3.3. Medidas de espessura

A espessura do filme foi determinada utilizando um micrômetro eletrônico externo da marca Schut Geometricla Metrology Company. Foi medido em pelo menos onze locais de amostragem.

4.3.4. Ângulo de contato;

Para avaliar o carácter hidrofílico-hidrofóbico das superfícies dos filmes nanocompósitos, o ângulo de contato com a água foi medido pelo método da “gota séssil” com o dispositivo Goniômetro LK-1 (NPK Open Science Ltd., Krasnogorsk, Russia). Os dados foram analisados com o programa “DropShape”, e os valores médios foram apresentados. As medições foram realizadas a cada 3-4 segundos após a deposição de uma gota de água de 2 microlitros, e mais de nove locais da superfície do filme foram medidos.

4.3.5. Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

Para medir a permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi utilizado do método ASTM E96-95 adaptado (AYDIN; ZORLU, 2022). Os filmes foram selados em um dessecador contendo sílica gel para atingir uma umidade relativa em torno de 0%. Este recipiente foi colocado em um dessecador com uma solução saturada de cloreto de sódio para manter a umidade relativa de 75%. A quantidade de vapor de água absorvida pelos filmes foi mensurada pelo acréscimo de massa e calculada pela equação 1.

$$WVP = \frac{\Delta m * l}{t * A * P * \Delta RH} \quad \text{Eq.1}$$

Δm = variação de massa (g)

l = espessura do filme (m)

t = tempo (s)

A = área do recipiente (m²)

P = pressão parcial do vapor de água a 25° C (3,169 kPa)

ΔRH = variação na umidade relativa (0,75)

4.3.6. Permeabilidade ao óleo (OP)

A permeabilidade ao óleo dos filmes foi determinada usando o método de Wang et al. (WANG et al., 2007). Um filme de 8x2 cm foi colocado em um papel de filtro seco até peso constante (w_i) com aplicação subsequente de 25 gotas de óleo na superfície do filme por 24 horas, sem ultrapassar as bordas do filme. Depois disso, o filme com o óleo foi removido e o papel de filtro foi pesado (w_f). A permeabilidade ao óleo dos filmes foi calculada usando a Equação 2.

$$OP = \frac{w_f - w_i}{m_{oil}} * 100 \quad \text{Eq. 2}$$

w_i = massa inicial do filme (g)

w_f = massa final do filme (g)

m_{oil} = massa das 25 gotas de óleo (g)

4.3.7. Absorção de umidade (MA) e Solubilidade (SW);

A absorção de umidade dos filmes foi determinada pelo método de Angles e Dufresne. Filmes 2x2 são secos a 60 °C até massa constante, em seguida os filmes são acondicionados em dessecador com uma solução saturada de cloreto de sódio para manter a umidade relativa em 75%, por 24 horas. Em seguida as amostras são pesadas para determinar a massa de água absorvida. A porcentagem de umidade absorvida (MA) é calculada pela equação 3

$$MA = \frac{w_f - w_i}{w_f} * 100\% \quad \text{Eq. 3}$$

w_f = massa final do filme(g)

w_i = massa inicial do filme (g)

A solubilidade em água dos filmes foi avaliada com base no método de Bierhalz et al. (BIERHALZ et al., 2012). Filmes 2cm x 2cm são secos a 60° C até atingir massa constante, em seguida os filmes secos são adicionados a um béquer contendo 15 mL de água destilada e deixadas a 25°C por 1 hora. Posteriormente, os filmes foram secos nas mesmas condições a 60° C por 24 horas e pesados. A solubilidade em água (Sw) foi calculada usando a seguinte equação 4.

$$Sw = \frac{w_i - w_f}{w_i} * 100 \quad \text{Eq. 4}$$

wf = massa final do filme (g)

wi = massa inicial do filme (g)

4.3.8. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As análises dinâmicas mecânicas foram realizadas com um aparelho TA Instruments - DMA Q800. Filmes com dimensões de 40x5x1 mm foram submetidas no modo de tração em condições isócronas à 1 Hz, na faixa de temperatura de 25 – 50 °C com taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹. Os filmes foram condicionados em atmosfera de umidade relativa de 56% em dessecador contendo solução saturada de nitrato de cálcio a 20°C.

4.3.9 Análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises de DSC dos filmes foram realizadas no equipamento TA Instruments Q-20 utilizando 6 mg de amostra em cadinhos de alumínio, com um intervalo de aquecimento de 25 – 160 °C na primeira varredura, seguida de uma segunda varredura com intervalo de aquecimento de -70 – 350 °C, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

4.3.10 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes nanocompósitos, bem como os seus componentes foram avaliados utilizando o equipamento SHIMADZU DTG-60H em atmosfera oxidante com vazão de ar sintético de 30 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10° C.min⁻¹ na faixa de temperatura de 25 a 600 °C. Também foram realizados ensaios com os filmes em atmosfera inerte (Ar) utilizando o equipamento NETZSCH TG-209F1 com vazão de 50 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento 10° C.min⁻¹ na faixa de temperatura de 25-600°C. Para os ensaios foram utilizados cerca de 3-7 mg de amostra e panelinhas de alumínio (para os ensaios em atmosfera oxidante) e alumina (para os ensaios em atmosfera inerte).

4.3.11 Transmitância de Luz e densidade óptica

A determinação da transmitância de luz, densidade óptica e transparência dos filmes foi realizada espectrofotometricamente utilizando um espectrofotômetro PE-5400UV (NGUYEN; DINH; VU, 2020). As propriedades de barreira à luz da amostra de filme (tamanho 10 x 45 mm) foram medidas utilizando uma cubeta de vidro com ar como controle, em comprimentos de onda variando de 350 a 750 nm. A transmitância de luz foi calculada utilizando a equação 5.

$$T = 10^{-D} * 100 \quad \text{Eq. 5}$$

D = densidade óptica

4.3.12. Ensaio de biodegradação

O teste de biodegradabilidade dos filmes desenvolvidos foi realizado para filmes correspondentes às coordenadas (0;0) do planejamento fatorial (Tabelas 2 e 3). O teste de biodegradabilidade dos filmes preparados foi conduzido em condições de compostagem em ambiente laboratorial, de acordo com a norma ISO 20200 (TABASI; AJJI, 2015). Os filmes com dimensões de aproximadamente 2cm x 2cm foram colocados em material poroso (panos Perflex) para garantir o contato com microrganismos e umidade, bem como facilitar a remoção após o teste. Em seguida, foram enterrados em solo preparado contendo uma mistura de 45% de resíduos úmidos sintéticos sólidos (10% de composto orgânico para jardinagem, 30% de ração para coelhos, 10% de amido de milho, 5% de açúcar, 4% de óleo de soja, 1% de ureia e 40% de serragem) e 55% de água em um recipiente de plástico. As amostras foram submetidas a um processo de degradação aeróbica a uma temperatura controlada de 28 °C. Periodicamente, as amostras eram retiradas, limpas, secas a 40 °C sob vácuo por 2 horas e novamente pesadas. O grau de degradação foi calculado normalizando-se a massa da amostra em diferentes dias de compostagem em relação à massa inicial, utilizando a equação 6.

$$WL = \frac{w_i - w_f}{w_i} * 100 \quad \text{Eq.6}$$

w_i = massa inicial do filme (g)

wf = massa final do filme (g)

4.4. Análise Fatorial

Os resultados obtidos neste conjunto de experimentos foram analisados com o pacote de software Statgraphics (Statistical Graphics System) versão 7.0. Os dados obtidos a partir do software incluíram a tabela de ANOVA, os efeitos estimados e os valores previstos para as variáveis estudadas. Os efeitos das variáveis e suas interações foram analisados em relação às respostas para espessura, ângulo de contato com água, WVP, OP, MA, Sw e módulo de armazenamento obtido no ensaio realizado por DMA. A análise de variância (ANOVA) dos resultados experimentais foi realizada para eliminar os efeitos não significativos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 12 apresenta imagens dos filmes com as diferentes combinações e suas respectivas coordenadas, seguindo as formulações estabelecidas na matriz do planejamento fatorial apresentada na Tabela 3. As imagens definidas como Lado A se referem a superfície dos filmes que secaram em contato com o ar, e as imagens definidas como Lado B se referem a superfície em contato com a placa de petri.

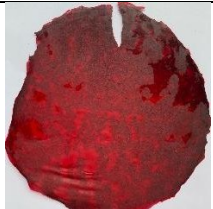
Filmes nanocompósitos					
Coordenadas	Lado A	Lado B	Coordenadas	Lado A	Lado B
(0;0)			$(0;\sqrt{2})$		
(-1;-1)			$(0;-\sqrt{2})$		
(1;1)			$(\sqrt{2};0)$		
(-1;1)			$(-\sqrt{2};0)$		
(1;-1)					

Figura 13. Fotografias dos filmes obtidos com as diferentes combinações

Os filmes produzidos apresentaram, em sua maioria, uniformidade, sem rachaduras ou bolhas visíveis a olho nu, e foram formados com sucesso, resultando em

um material promissor para aplicações na forma de filmes comestíveis, especialmente em embalagens alimentícias. O filme que apresentou maior irregularidade foi a composição (1,-1), cuja composição pode ter induzido a uma incompatibilidade entre seus constituintes. Observou-se uma certa aspereza na superfície dos filmes secos, provavelmente devido à presença do extrato de hibisco, conforme descrito por (AYDIN; ZORLU, 2022). Por outro lado, a superfície em contato com a placa de petri (Lado B), se mostrou bem lisa. Esse extrato conferiu aos filmes uma coloração avermelhada característica, uma propriedade importante para o produto. Além de sua atratividade visual, a tonalidade opaca e avermelhada dos filmes pode proteger os alimentos contra raios ultravioleta e luz visível, reduzindo o apodrecimento e prolongando a vida útil, como evidenciado por (GÓMEZ-ALDAPA et al., 2021).

5.1 Análise FTIR

A estrutura dos componentes majoritários foi estudada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). (Figura 13 e 14)

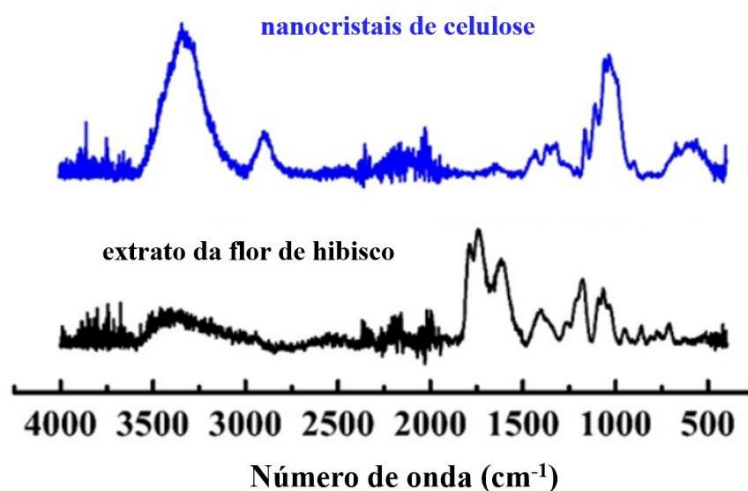


Figura 14: Espectros de infravermelho dos compostos majoritários nanocristais de celulose e extrato da flor de hibisco

O espectro dos nanocristais de celulose corresponde ao espectro FTIR já bem descrito na literatura. A banda larga em torno de 3340 cm^{-1} indica frequência de estiramento das ligações O-H dos grupos de hidroxilas livres e intermoleculares presentes na celulose. Em 2897 cm^{-1} correspondem as frequências de estiramento das ligações C-H, 1648 cm^{-1} às vibrações das ligações O-H da água absorvida, 1429 cm^{-1} vibrações das ligações C-H do grupo metileno da celulose. Os sinais em torno de 1317 cm^{-1} mostram a

vibração de flexão das ligações O-H do grupo álcool, e a frequência de estiramento das ligações C-O em C-O-C no anel piranosídico aparece em 1050 cm^{-1} (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). As absorções em torno de 896 cm^{-1} estão associadas às ligações β -glicosídicas (CHIRAYIL et al., 2014; MAK et al., 2013).

O espectro FTIR do extrato de flor de hibisco também corresponde ao espectro FTIR previamente descrito na literatura (MAK et al., 2013). A análise espectral revelou que os principais grupos funcionais do hibisco incluem polissacarídeos, suberina e lipídios (MAK et al., 2013). A banda larga em torno de 3400 cm^{-1} indica a frequência de estiramento das ligações O-H de ambos os grupos hidroxila livres e intermoleculares com ligações de hidrogênio presentes nos polissacarídeos. O pico em 1741 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=O no grupo éter dos lipídios, em 1620 cm^{-1} foi relacionado ao estiramento da ligação C=O no grupo amida e em 1175 cm^{-1} mostra vibrações assimétricas de estiramento da ligação C-O-C na suberina (MAK et al., 2013; OTHMAN et al., 2018). O sinal em 1066 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento da ligação C-O nos polissacarídeos (MAK et al., 2013).

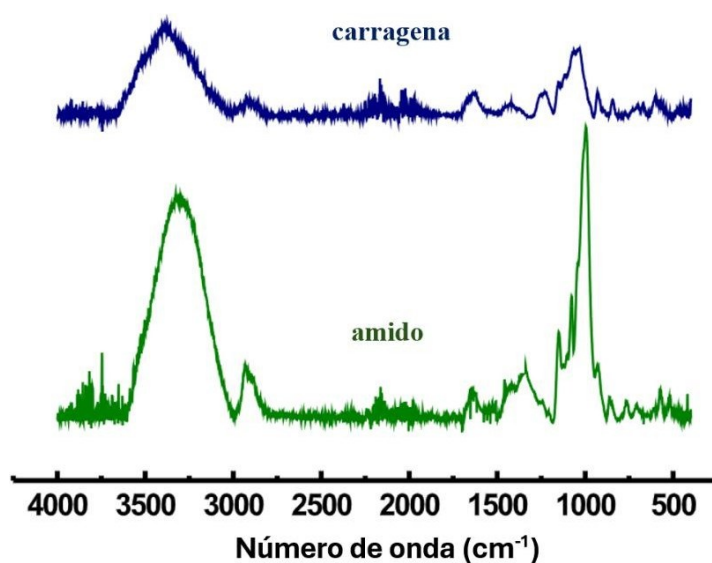


Figura 15: Espectros de infravermelho dos compostos majoritários carragena e amido

Os espectros de infravermelho da carragena e do amido (Figura 14) confirmaram sua correspondência com aqueles descritos na literatura. Para ambas as amostras, um pico largo na faixa de $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento O-H do grupo hidroxila dos polissacarídeos e absorção de água (MARTINS et al., 2012). Picos na faixa de $2950\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos às estiramento C-H e estão relacionados à lipofilicidade do

material (ZHAO et al., 2018). As absorções na faixa de 700–1300 cm^{-1} , pertencentes à região característica dos carboidratos, são específicas e permitem a identificação individual de cada polissacarídeo (MARTINS et al., 2012). Os seguintes picos característicos do amido foram observados: 1637 cm^{-1} (C-O, associado ao grupo OH ou água fortemente ligada), 1421 cm^{-1} (deformação simétrica de CH_2), 1340 cm^{-1} (grupos carboxílicos), 1151 cm^{-1} (estiramento de C-C e C-O), 1076 cm^{-1} (grupos funcionais C-O), 996 cm^{-1} (estiramento de C-O) e 927, 862 e 768 cm^{-1} (vibrações do anel C-O-C de carboidrato) (DAMIAN et al., 2020). Os picos característicos da carragena foram obtidos: 1226 cm^{-1} (grupos éter sulfato), 930 cm^{-1} (grupo 3,6-anhidrogalactose), 845 cm^{-1} (galactose-4-sulfato), 730 cm^{-1} (3,6-anhidro-D-galactose) (MARTINS et al., 2012; THAKUR et al., 2016).

A estrutura do filme correspondente às coordenadas (0;0) no planejamento fatorial (Tabela 2 e 3) foi composto por uma matriz de carragena/amido em proporção de 50/50% em peso, com a adição de 7% em peso de nanocristais de celulose e os demais aditivos também foi investigado por FTIR (Figura 15). Utilizamos esta coordenada por representar o ponto médio da curva do planejamento fatorial, onde as proporções dos polissacarídeos na matriz polimérica são equilibradas, permitindo a avaliação das propriedades estruturais do sistema.

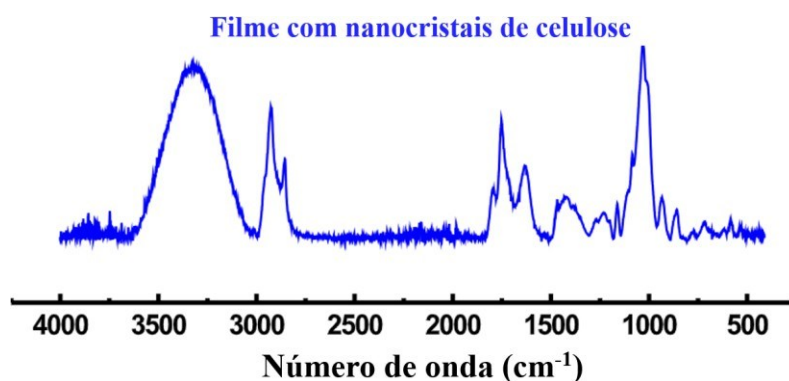


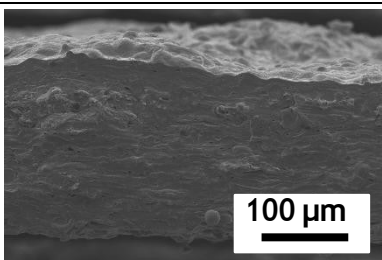
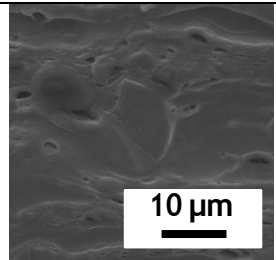
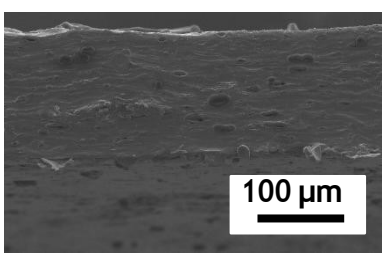
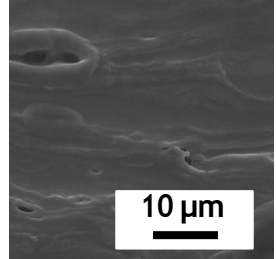
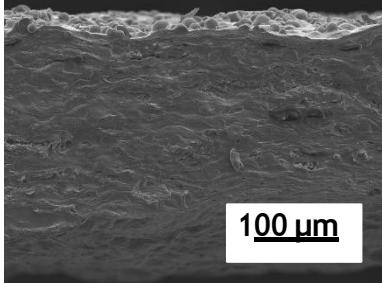
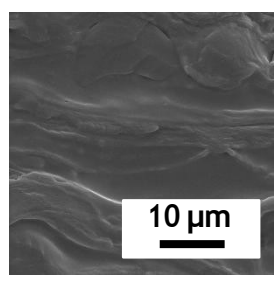
Figura 16: Espectro de infravermelho do filme com nanocristais de celulose

Observa-se no espectro do filme da figura 15 FTIR picos na faixa de 3600-3000 cm^{-1} correspondem à vibração do grupo hidroxila O-H dos polissacarídeos (carragena, amido e os CNC) e do extrato de flor de hibisco. Os sinais na faixa de 2950-2800 cm^{-1} estão relacionados às vibrações C-H; em 1151 cm^{-1} correspondem ao amido e CNC

(estiramento de C-C e C-O); em 846 cm^{-1} correspondem à carragena (galactose-4-sulfato); e em 924 cm^{-1} estão relacionados ao amido e CNC (vibrações do anel C-O-C de carboidrato). Além disso, um novo pico característico aparece nos espectros FTIR dos filmes que está ausente nos espectros FTIR dos polissacarídeos (carragena, amido e CNC). Este pico em torno de 1740 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=O do grupo éter nos lipídios do extrato de flor de hibisco e ácido mirístico (Figura 2) (MAK et al., 2013).

5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia da secção transversal dos filmes foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas dos filmes em diferentes ampliações são apresentadas na figura 16.

Coordenadas	Microimagens da secção transversal dos filmes	
(0;0)		
(-1;-1)		
(1;1)		

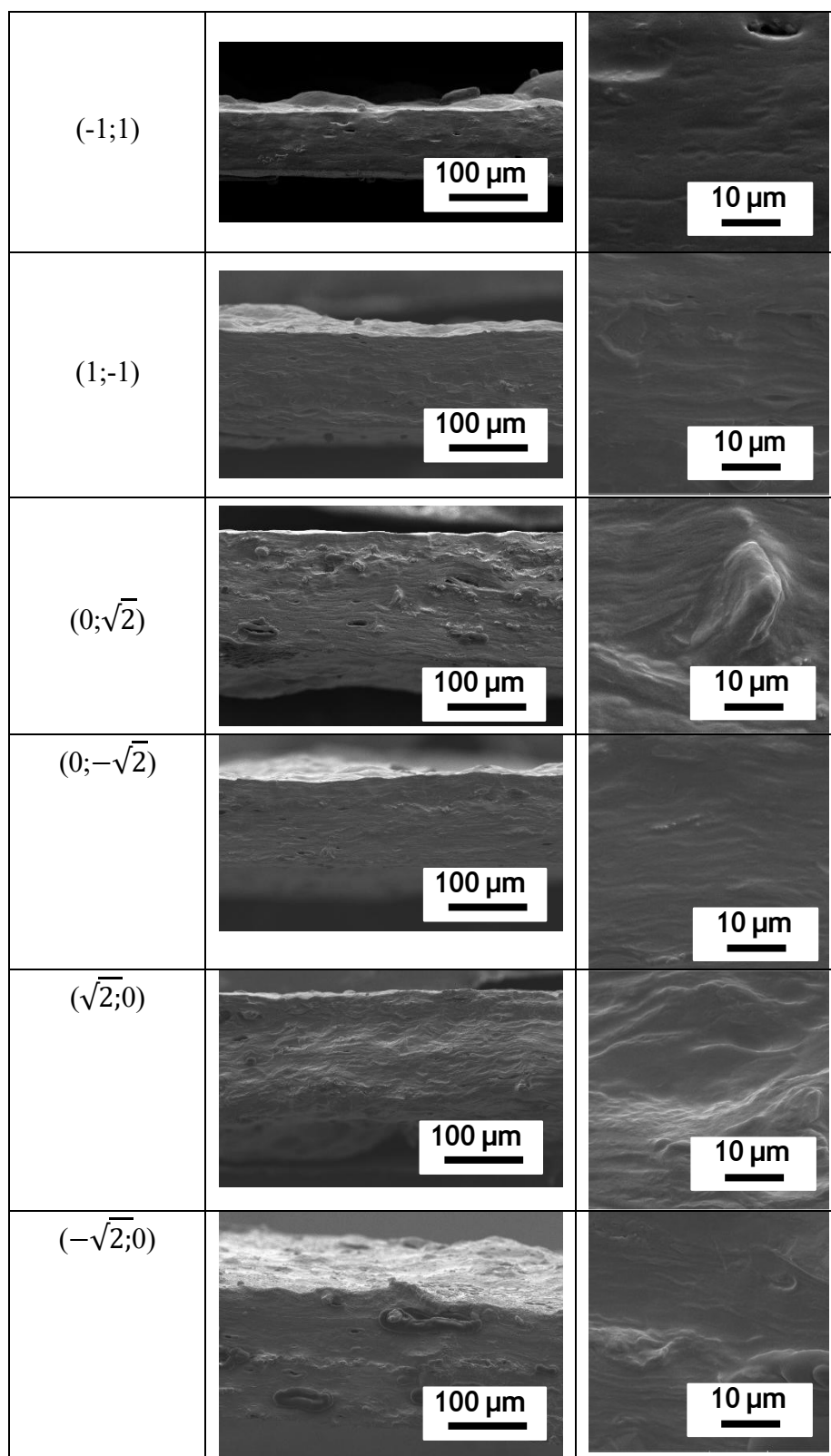


Figura 17. Secção transversal dos filmes foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes contendo nanocristais de celulose.

Com base nas imagens analisadas, foi possível observar, em sua maioria, uma elevada homogeneidade dos filmes, o que indica uma excelente dispersão dos nanocristais de celulose e uma compatibilidade satisfatória entre as misturas, resultando em filmes visualmente homogêneos, sem sinais de separação de fases. Na análise da estrutura transversal dos filmes, identificou-se, de forma geral, uma morfologia ondulada. Além disso, foram observadas diferentes características estruturais em algumas amostras, como buracos, rugosidades e formações semelhantes a “lábios” que podem impactar nas propriedades finais dos filmes preparados. Em contrapartida, outras composições apresentaram um aspecto mais uniforme.

Os filmes com coordenadas ($\sqrt{2};0$), (1;1) e (0;0), que possuem maiores teores de carragena, apresentaram rugosidades em sua estrutura. Entre eles, o filme de coordenada (1;1) destacou-se por apresentar a maior rugosidade na fratura transversal. Neste caso, podemos atribuir a uma incompatibilidade dos constituintes deste filme especificamente cujo comportamento foi evidenciado nas imagens dos filmes (Figura 12, onde foi visível a irregularidade deste filme. De forma semelhante, embora em menor proporção, os filmes de coordenadas (0;0) e ($\sqrt{2};0$) também exibiram essa característica morfológica semelhante ao filme de coordenadas (1;1). Por outro lado, os filmes com coordenadas ($-\sqrt{2};0$), (-1,1) e (0, $\sqrt{2}$), contendo menores teores de carragena, apresentaram estruturas que lembram “lábios” em diferentes tamanhos. Essas formações podem ser atribuídas à imiscibilidade dos polímeros da matriz e à presença de bolhas de ar aprisionadas durante o processo de preparação dos filmes. As coordenadas (1,-1), (0,- $\sqrt{2}$) e (-1,1) apresentaram um aspecto mais uniforme, com poucos buracos e reentrâncias, o que pode estar relacionado aos níveis moderados ou baixos de nanocristais de celulose presentes na composição. Esse comportamento sugere que a redução na concentração de nanocristais de celulose contribui para uma estrutura transversal mais uniforme, minimizando a formação de irregularidades no filme.

É possível observar uma tendência de que menores teores de carragena estão associados à formação de deformidades na estrutura, enquanto maiores teores de carragena estão correlacionados com uma maior rugosidade na fratura transversal. Por outro lado, uma proporção equilibrada entre carragena e amido parece minimizar tanto as deformidades quanto a rugosidade, resultando em uma estrutura mais homogênea. A quantidade de nanocristais de celulose também desempenha um papel significativo na morfologia dos filmes. Menores teores de nanocristais, especialmente abaixo de 7%, estão correlacionados com a produção de filmes mais uniformes e lisos.

5.3. Propriedades físico-químicas

Parâmetros físico-químicos, como espessura, permeabilidade ao vapor de água (WVP), permeabilidade ao óleo (OP), solubilidade em água (Sw), absorção de umidade (MA) e ângulo de contato com a água, foram investigados para avaliar o potencial de uso dos filmes como material de embalagem. Os dados obtidos para essas propriedades estão apresentados na Tabela 4. A influência do teor de carragena (X) e da concentração de nanocristais (Y), tanto em termos lineares (X ou Y) quanto quadráticos (X^2 ou Y^2), sobre as respostas experimentais (propriedades dos filmes) foi analisada por meio da análise estatística e apresentados na forma de tabelas de ANOVA, gráficos Pareto e gráficos de superfície e de contorno para as respostas estudadas.

Tabela 4. Valores obtidos para a espessura, permeabilidade ao vapor de água (WVP), permeabilidade ao óleo (OP), solubilidade em água (Sw), absorção de umidade (MA) e ângulo de contato com a água para os filmes preparados com nanocristais de celulose.

Amostra	Espessura (μm)	WVP *10⁻¹⁰ (g/(s.m.Pa))	OP (%)	Sw (%)	MA (%)	Ângulo de contato (°)
(0;0)	203 ± 17	2.11 ± 0.15	0 ± 1	59 ± 5	18 ± 1	40 ± 2
(-1,-1)	186 ± 13	1.26 ± 0.20	0 ± 1	49 ± 5	16 ± 1	58 ± 2
(+1,+1)	254 ± 45	1.71 ± 0.40	0 ± 1	60 ± 5	21 ± 1	38 ± 1
(-1,+1)	188 ± 5	1.15 ± 0.32	0 ± 1	54 ± 5	16 ± 1	58 ± 1
(+1,-1)	185 ± 12	1.93 ± 0.55	0 ± 1	65 ± 5	21 ± 1	39 ± 3
(0,+√2)	165 ± 26	1.95 ± 0.45	0 ± 1	61 ± 5	18 ± 1	25 ± 1
(0,-√2)	165 ± 35	2.49 ± 0.51	0 ± 1	63 ± 5	18 ± 1	20 ± 4
(+√2,0)	183 ± 21	2.02 ± 0.35	0 ± 1	66 ± 5	20 ± 1	51 ± 1
(-√2,0)	161 ± 11	1.56 ± 0.20	0 ± 1	56 ± 5	14 ± 1	55 ± 1

Com base nos resultados da análise estatística (ANOVA e gráfico de Pareto) para a espessura dos filmes, verificou-se que as variáveis (teores de carragena e CNC) não apresentaram efeito significativo na resposta da espessura (p-valor maior de 0,05). Portanto, as variações de espessura dos filmes forma devidas ao método de preparação e não à composição.

5.3.1 Ângulo de contato

Para avaliar o equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico das superfícies dos filmes, foram medidos os ângulos de contato com a água. Superfícies com ângulos de contato inferiores a 90° são classificadas como hidrofílicas, enquanto ângulos superiores a 90° indicam superfícies hidrofóbicas. Os dados obtidos foram submetidos a tratamentos estatísticos e estão apresentados na Figura 17.

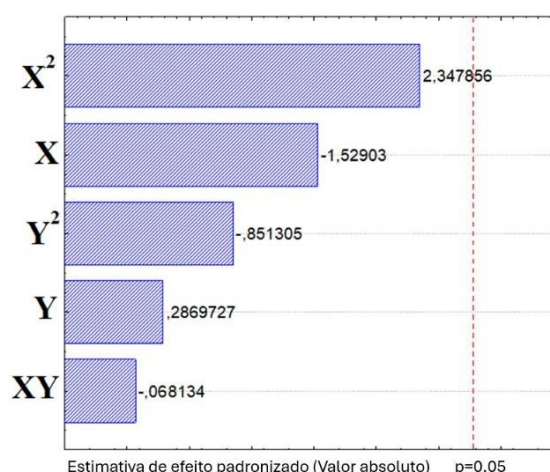
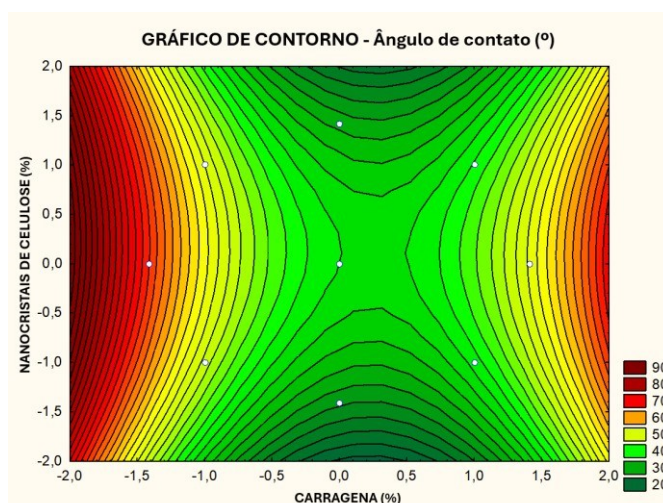
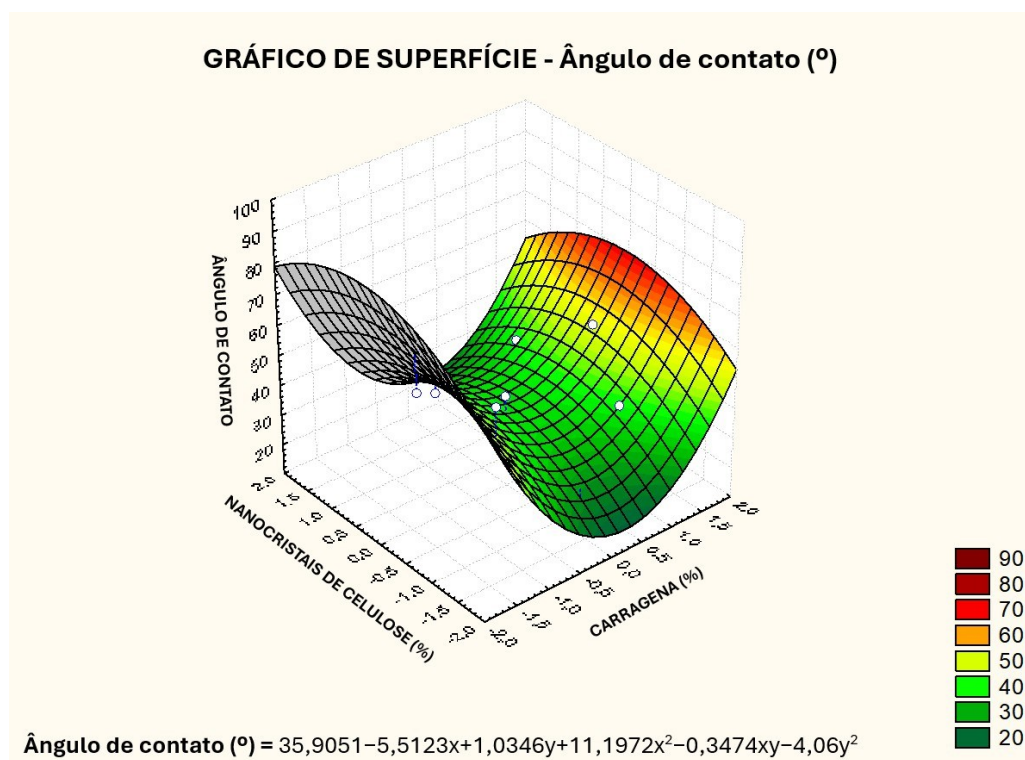


Figura 18: Gráfico de superfície, de contorno e de Pareto para ângulo de contato com água dos filmes compósitos.

A análise de variância (ANOVA) e o gráfico de Pareto mostraram que nenhuma variável teve efeito significativo, indicando que alterações na composição dos filmes dentro dos intervalos estudados não influenciam de forma expressiva os valores do ângulo de contato. Os menores ângulos de contato foram observados em concentrações médias de carragena (50% a 66,66%), correspondentes às coordenadas $(0, \sqrt{2})$, $(0, 0)$, $(0, -\sqrt{2})$, $(1, 1)$ e $(1, -1)$, independentemente do teor de nanocristais de celulose. Nessas regiões, os filmes apresentaram maior polaridade. Adicionalmente, todos os ângulos de contato medidos foram inferiores a 90° , indicando que a água molha todos os filmes. Isso reflete

a boa afinidade dos filmes com a água, atribuída à sua natureza química polar. Este resultado era esperado, pois os compostos utilizados na formação dos filmes, como os polímeros da matriz (carragena e amido) e o reforço (nanocristais de celulose), possuem características polares. Essa polaridade intrínseca dos componentes explica a ausência de significância estatística nas variáveis analisadas.

5.3.2 Absorção de umidade (MA) e Solubilidade em água (Sw)

Os parâmetros de absorção de umidade (MA) e solubilidade em água dos filmes foram avaliados estatisticamente, e os resultados estão apresentados na Figura 18.

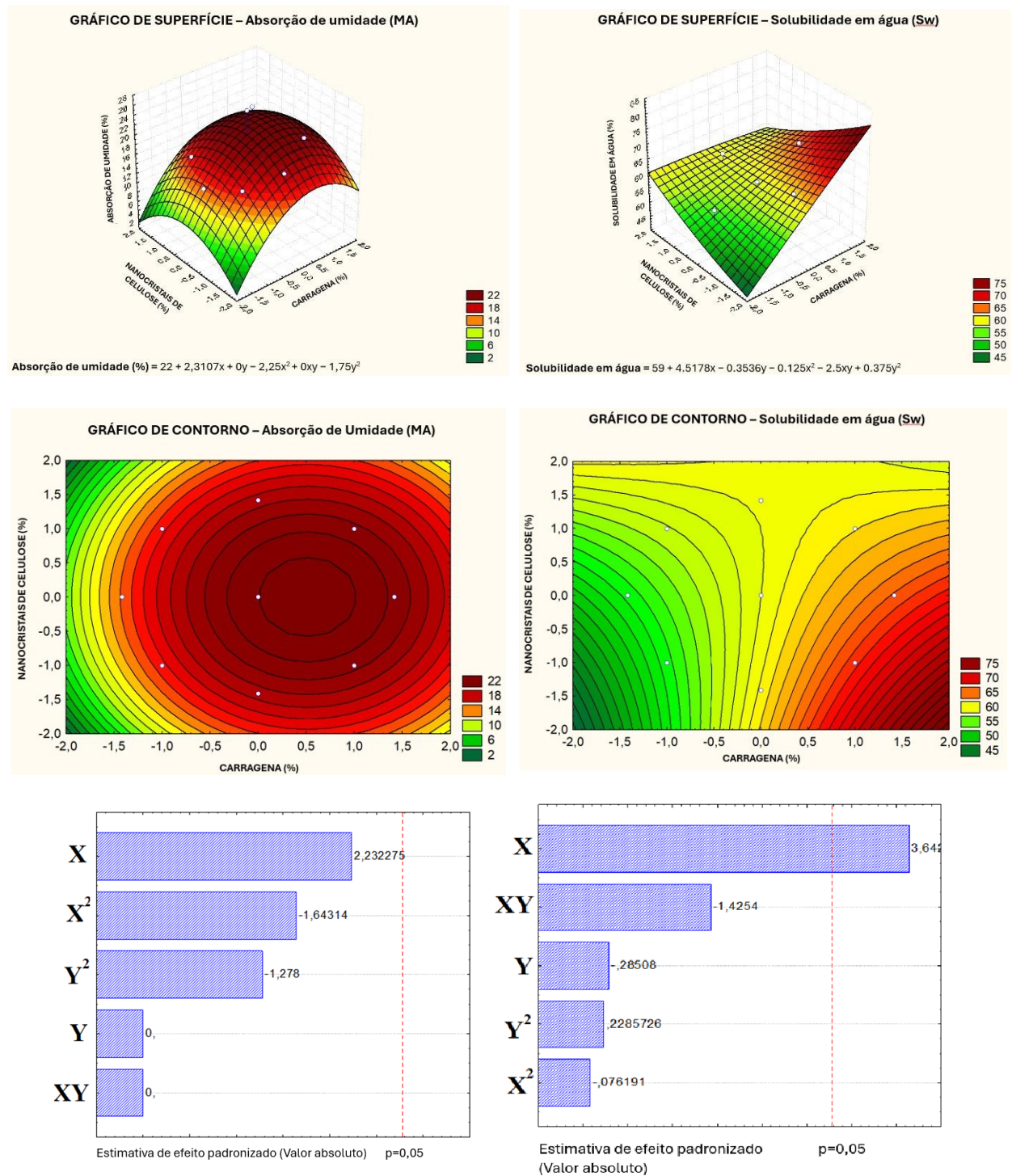


Figura 19: Gráfico de superfície, de contorno e de Pareto para absorção de umidade e solubilidade em água dos filmes compósitos.

Observou-se uma tendência de aumento na absorção de umidade com o incremento do teor de carragena, evidenciado pelas coordenadas (0;0), (1;-1), (1;1) e ($\sqrt{2}$;0). Em Islamiyah et al., estudando o impacto do amido modificado em filmes de carragena observou-se que maiores concentrações de carragena aumentaram o inchaço do filme pela absorção de umidade.(ISLAMIYAH; ALAMSJAH; PUJIASTUTI, 2022) No entanto, tanto a análise de variância (ANOVA) quanto o gráfico de Pareto indicaram que nenhuma das variáveis apresentou significância estatística para essa propriedade. Com relação à solubilidade dos filmes, os resultados dos gráficos de superfície de resposta indicaram que os filmes nas coordenadas ($-\sqrt{2}$;0), (-1;1) e (-1;-1), que possuem menores teores de carragena, exibiram os menores valores de solubilidade em água. As análises estatísticas confirmaram que a variável "teor de carragena" tem influência significativa e positiva sobre a solubilidade, independentemente do teor de nanocristais. Esse comportamento decorre da alta solubilidade da carragena em comparação ao amido, o que faz com que o aumento de seu teor eleve a solubilidade dos filmes.

Os valores do ângulo de contato, da absorção de umidade e da solubilidade em água estão inter-relacionados, refletindo a polaridade dos filmes. Filmes com menores ângulos de contato demonstram maior polaridade, o que resulta em maior afinidade com a água. Consequentemente, esses filmes são mais facilmente umedecidos, absorvem mais umidade e se dissolvem mais rapidamente. Os resultados obtidos corroboram essa afirmação, pois os filmes com menores ângulos de contato apresentaram, de fato, maior solubilidade em água e maior absorção de umidade.

Considerando a aplicação dos filmes como embalagens de alimentos que possam entrar em contato com água, é recomendável priorizar o desenvolvimento de materiais com menor capacidade de absorção de umidade, visando preservar a integridade e a funcionalidade da embalagem. Nesse contexto, os filmes correspondentes às coordenadas ($-\sqrt{2}$;0), (-1;1) e (-1;-1) apresentaram os melhores resultados, com menores ângulos de contato, menor absorção de umidade e menor solubilidade. Esses filmes seriam os mais indicados para esta finalidade.

5.3.3 Permeabilidade ao vapor de água (WVP) e permeabilidade ao óleo (OP)

A propriedade de barreira de um filme refere-se à sua capacidade de limitar ou impedir a passagem de substâncias como gases, vapor de água, óleo ou outros líquidos. Essa característica é essencial em aplicações como embalagens alimentícias, onde o

controle da permeação é crucial para preservar a qualidade, a segurança e a durabilidade do produto embalado. O método gravimétrico foi empregado para determinar a permeabilidade ao vapor de água dos filmes (WVP) e a permeabilidade ao óleo (OP), com os resultados do tratamento estatístico apresentados na Figura 19.

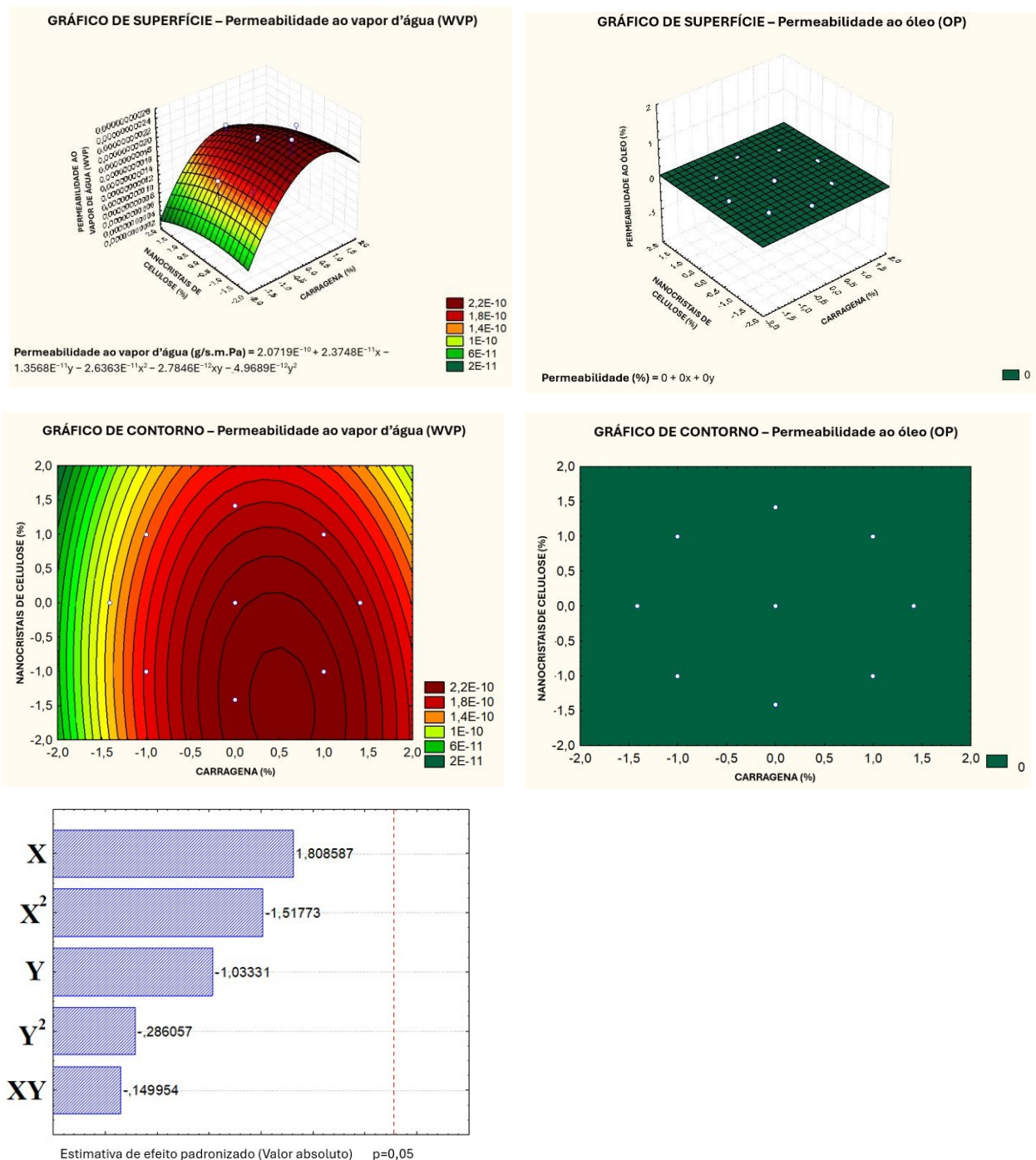


Figura 20: Gráfico de superfície, de contorno e de Pareto para permeabilidade ao Vapor d'água e ao óleo dos filmes compósitos.

Com base nos gráficos de superfície, foi observado que os maiores valores de WVP (permeabilidade ao vapor de água) correspondem às áreas com maior teor de carragena. Bharti et al. produziram um filme comestível à base de κ -carragena, empregando amido extraído da batata-doce como principal matriz polimérica e glicerol como plastificante. Para compreender o efeito do glicerol na estrutura dos filmes, os pesquisadores ajustaram sua concentração e examinaram as propriedades obtidas. Os resultados revelaram que os filmes formados exclusivamente por carragena apresentaram menores taxas de transmissão de vapor de água (WVTR) em comparação com aqueles contendo a combinação de carragena e amido. Esses resultados sugerem que a incorporação de amido pode aumentar a permeabilidade dos filmes, o que pode impactar sua viabilidade como material para embalagens comestíveis (BHARTI et al., 2021). No entanto, as análises estatísticas, incluindo ANOVA e gráficos de Pareto, indicaram que nenhuma variável influenciou significativamente os valores de WVP nos filmes. Isso sugere que variações na composição dos filmes dentro dos intervalos estudados não têm impacto estatisticamente relevante na permeabilidade ao vapor de água. Em relação à permeabilidade ao óleo, verificou-se que, independentemente da composição, os filmes impediram a permeabilidade de substâncias apolares. Esses resultados estão em conformidade com estudos anteriores, que demonstram que, independentemente da formulação, os filmes em geral possuem natureza polar, limitando a permeabilidade ao óleo.

Embora a variável “teor de nanocristais” não tenha mostrado significância estatística, foi observada uma leve tendência de redução nos valores de permeabilidade ao vapor de água com o aumento do teor de nanocristais. Esse comportamento pode ser atribuído ao tamanho nanométrico das partículas de nanocristais, que promovem uma melhor dispersão na matriz polimérica, dificultando o percurso das moléculas de água dentro dos filmes. Além disso, os cristais de nanocelulose são conhecidos por atuar como cargas de reforço, melhorando as propriedades de barreira dos compósitos contra ar, oxigênio e vapor de água.

Havia também uma hipótese de que estruturas semelhantes a buracos, observadas nas imagens de MEV, poderiam influenciar os resultados de permeabilidade ao vapor de água. No entanto, ao comparar as coordenadas (-1;1), que apresentaram os menores valores de permeabilidade, com a coordenada (0; $-\sqrt{2}$), que também apresentou baixos valores, observou-se que ambas possuem uma morfologia uniforme com poucos

“defeitos”. Esses resultados sugerem que essas estruturas não tiveram influência significativa sobre a propriedade de barreira ao vapor de água.

De modo geral, os filmes apresentaram uma permeabilidade ao vapor de água média de $1,79 \times 10^{-10}$ g/(s.m.Pa), um resultado semelhante ao reportado por (GÓMEZ-ALDAPA et al., 2021) em filmes biodegradáveis de milho com extrato de *Hibiscus sabdariffa* L.

5.4 Propriedades mecânicas e térmicas

Boas propriedades mecânicas são essenciais para a produção de embalagens de alta qualidade. Os resultados obtidos para o módulo de armazenamento a 35 °C, medido por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), a transição vítrea do amido termoplástico e a temperatura de fusão do ácido mirístico, obtidos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), estão apresentados na Tabela 5 e os tratamentos estatísticos para essa propriedade são mostrados na Figura 20

Tabela 5: Resultados obtidos para o módulo de armazenamento, transição vítrea do amido termoplástico e a temperatura de fusão do ácido mirístico.

Amostra	Módulo de Armazenamento (MPa)	Tg amido (°C)	Temperatura de fusão do ácido mirístico (°C)
(+1,+1)	16.69	-27	48.9
(-√2,0)	22.77	-27	48.1
(-1,-1)	30.45	-26	49.2
(0,+√2)	40.45	-16	49.9
(0,-√2)	48.54	-23	48.3
(+√2,0)	52.70	-27	48.4
(-1,+1)	58.11	-21	55.0
(+1,-1)	59.98	-21	48.6
(0;0)	74.92	-28	50.3

Os tratamentos estatísticos indicaram que, nos filmes nanocompósitos, a variável "teor de carragena" apresentou efeitos significativos, tanto na forma linear quanto quadrática (X e X^2), sobre os valores do módulo de armazenamento. A influência linear foi positiva (+2,8046), ou seja, o aumento do teor de carragena levou a uma elevação do

módulo de armazenamento. Por outro lado, a variável quadrática teve um impacto negativo (-2,9089), resultando em uma redução do módulo em níveis mais altos e mais baixos de carragena. Isso implica que o efeito quadrático supera o linear em magnitude, levando a uma queda nos valores do módulo em extremos de composição. Esse comportamento é evidenciado no gráfico de superfície de resposta, onde as regiões periféricas apresentam menores valores de módulo. Os maiores valores de módulo de armazenamento foram obtidos na formulação de coordenada central (0;0), que corresponde a teores intermediários de carragena, amido termoplástico e nanocristais de celulose. Já os filmes com coordenadas (1;-1) e (-1;1) apresentaram resultados próximos aos melhores valores observados e semelhantes entre si, embora essas composições sejam opostas. Na coordenada (1;-1), o filme possui 66,66% de carragena, 33,33% de amido termoplástico e 4% de nanocristais de celulose. Por outro lado, na coordenada (-1;1), a formulação consistia em 33,33% de carragena, 66,66% de amido termoplástico e 10% de nanocristais. Esses resultados sugerem uma tendência de aumento do módulo com o incremento do teor de carragena, embora, em teores menores, o efeito dos nanocristais seja pronunciado. Contudo, na coordenada ($\sqrt{2}$;0), uma queda no módulo foi observada que o equilíbrio entre carragena, amido e nanocristais é crucial para otimizar as propriedades mecânicas (Figura 20)

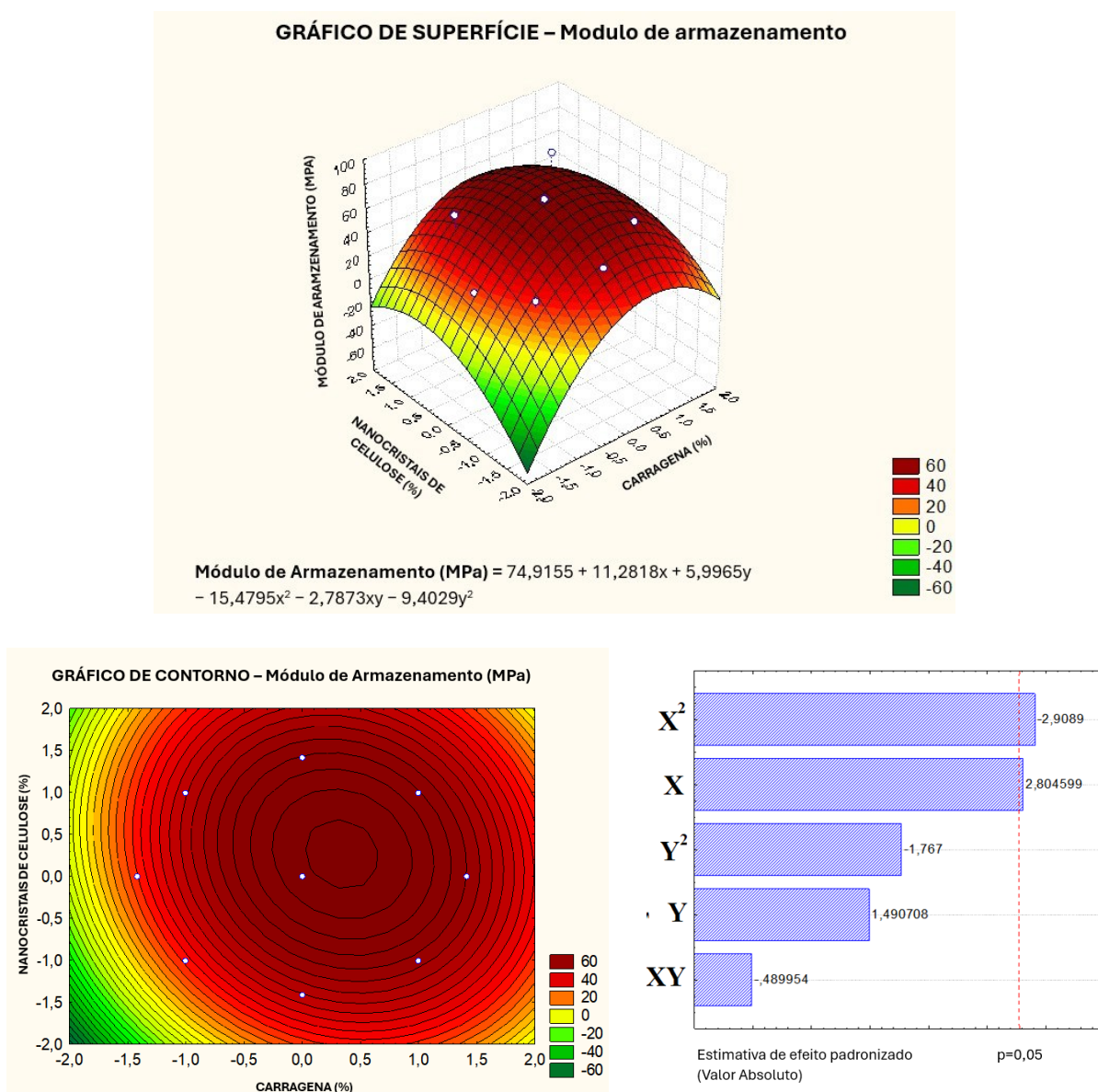


Figura 21: Gráfico de superfície, de contorno e de Pareto para permeabilidade ao Vapor d'água e ao óleo dos filmes compósito.

Além disso, os valores de módulo de armazenamento de filmes preparados com polímeros puros e todos os demais aditivos, porém sem adição de nanocristsais como reforço, também foram avaliados. Os resultados mostraram valores de 44,90 MPa para o filme à base de amido termoplástico e 40,46 MPa para o filme de carragena. A adição de nanocristsais de celulose na maioria das formulações elevou os valores do módulo de armazenamento, reforçando o papel dos CNC's como agente de reforço. Contudo, em algumas regiões, mesmo com altos teores de CNC, foram registrados valores baixos de módulo, especialmente em formulações com baixos teores de carragena. Essa redução

pode estar associada à imiscibilidade entre carragena e amido ou à formação de defeitos estruturais, como bolhas de ar, conforme evidenciado pelos dados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nas coordenadas $(-\sqrt{2},0)$, $(-1,-1)$ e $(0,\sqrt{2})$, os menores valores de módulo foram acompanhados por estruturas morfológicas semelhantes a “lábios”, indicando um impacto negativo na integridade mecânica. Essas formações podem ser atribuídas à imiscibilidade dos polímeros da matriz e à presença de bolhas de ar aprisionadas durante o processo de preparação dos filmes.

O menor valor de módulo foi registrado no filme com coordenada $(-1;1)$, contrariando as tendências gerais observadas. Análises visuais e de MEV revelaram uma morfologia não uniforme, em contraste com os outros filmes, mais homogêneos. Esses “defeitos” estruturais podem estar relacionados a falhas no processo de formulação e formação do filme, comprometendo suas propriedades mecânicas.

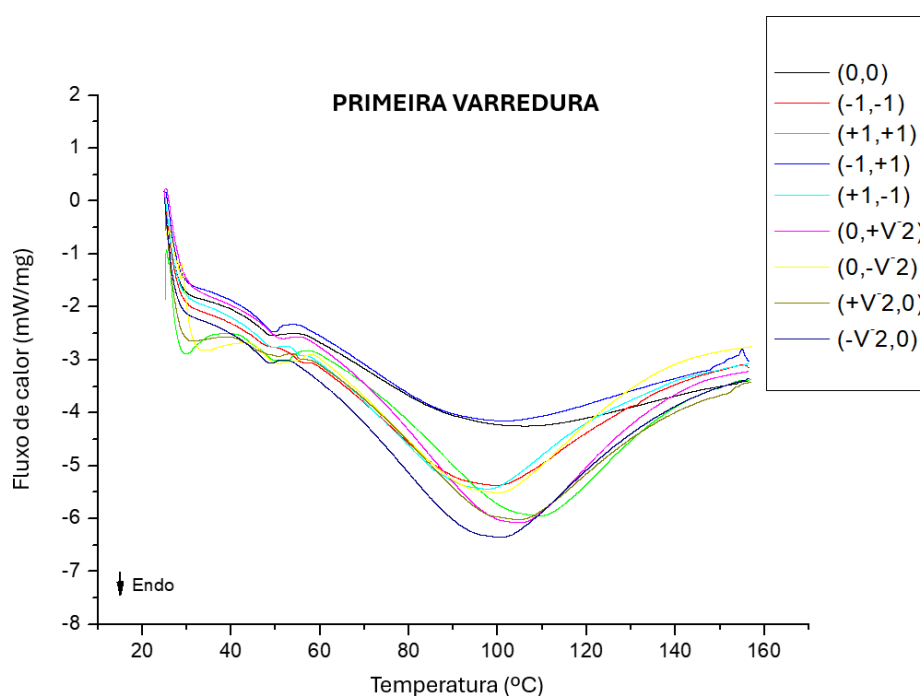


Figura 22: Curvas de DSC da primeira varredura de aquecimento dos filmes compósitos.

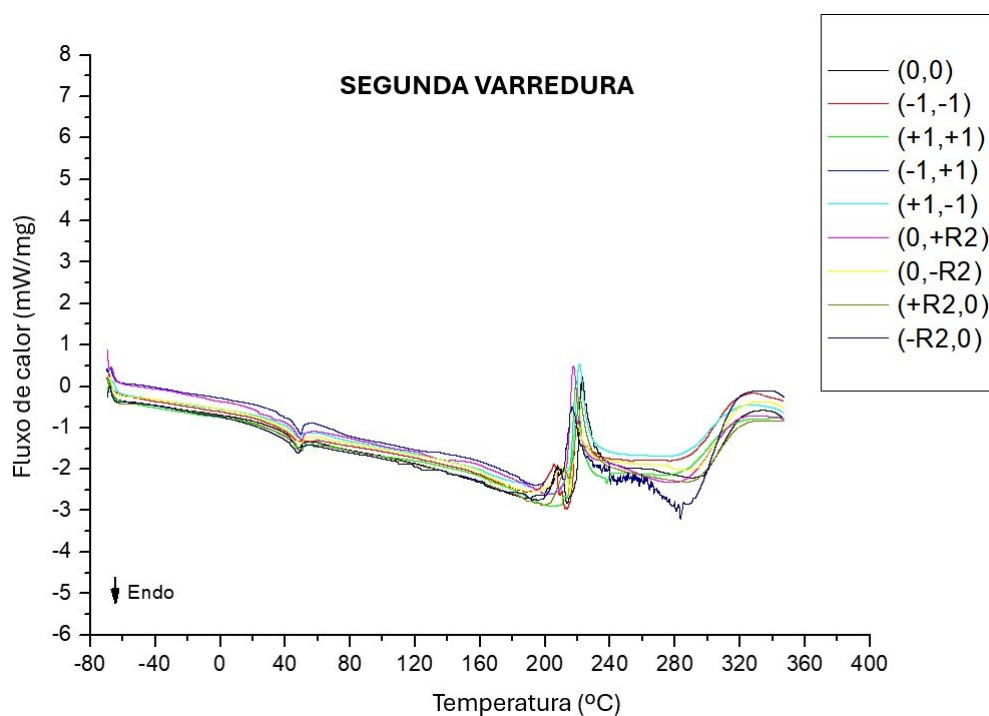


Figura 23: Curvas de DSC da segunda varredura de aquecimento dos filmes compósitos.

A partir dos gráficos de DSC da primeira varredura de aquecimento apresentados na Figura 21, é possível verificar que, para todos os filmes, foi observado um pequeno pico endotérmico entre 40 e 60 °C, seguido por um grande pico endotérmico entre 60 e 150 °C. Nas curvas da segunda varredura de aquecimento, o pico entre 60 e 150 °C não reaparece, sendo este atribuído à água presente nas amostras. No entanto, o pico entre 40 e 60 °C é observado novamente na segunda varredura de aquecimento e foi atribuído à fusão do ácido mirístico, cuja temperatura de fusão é de 54,4 °C. Os valores da temperatura de fusão desse pico para cada filme estão apresentados na Tabela 5, variando de 48,1 a 55,0 °C.

Nos termogramas da segunda varredura (Figura 22) de aquecimento, foi possível observar a presença de um evento térmico relacionado à transição vítrea do amido termoplástico, na região de -13 a -28 °C. Os valores obtidos para cada amostra estão apresentados na Tabela 5. Não foi possível identificar a Tg da carragena, que, quando plastificada com glicerol, pode estar em torno de 40 °C (ILI BALQIS et al., 2017). Contudo, essa região coincide com a fusão do ácido mirístico, e, portanto, a Tg pode estar sobreposta a esse evento de fusão. No entanto, com base nos valores de Tg do amido, as variações de temperatura foram muito pequenas, indicando que a miscibilidade entre o amido e a carragena na mistura formada provavelmente não está ocorrendo. Ainda assim,

os dados de MEV mostram que os dois polímeros possuem boa compatibilidade. Como conclusão, podemos sugerir que o amido e a carragena são compatíveis, mas não miscíveis.

Além disso, a partir das curvas de DSC da segunda varredura de aquecimento, pode-se observar o início de eventos exotérmicos a partir de 180 °C, relacionados à decomposição dos componentes presentes nas composições dos filmes. Essas decomposições foram avaliadas com mais detalhes por meio de TGA, conforme apresentado a seguir.

As propriedades termoquímicas dos filmes e de seus componentes puros foram determinadas por TGA, e os resultados estão apresentados na Figura 23.

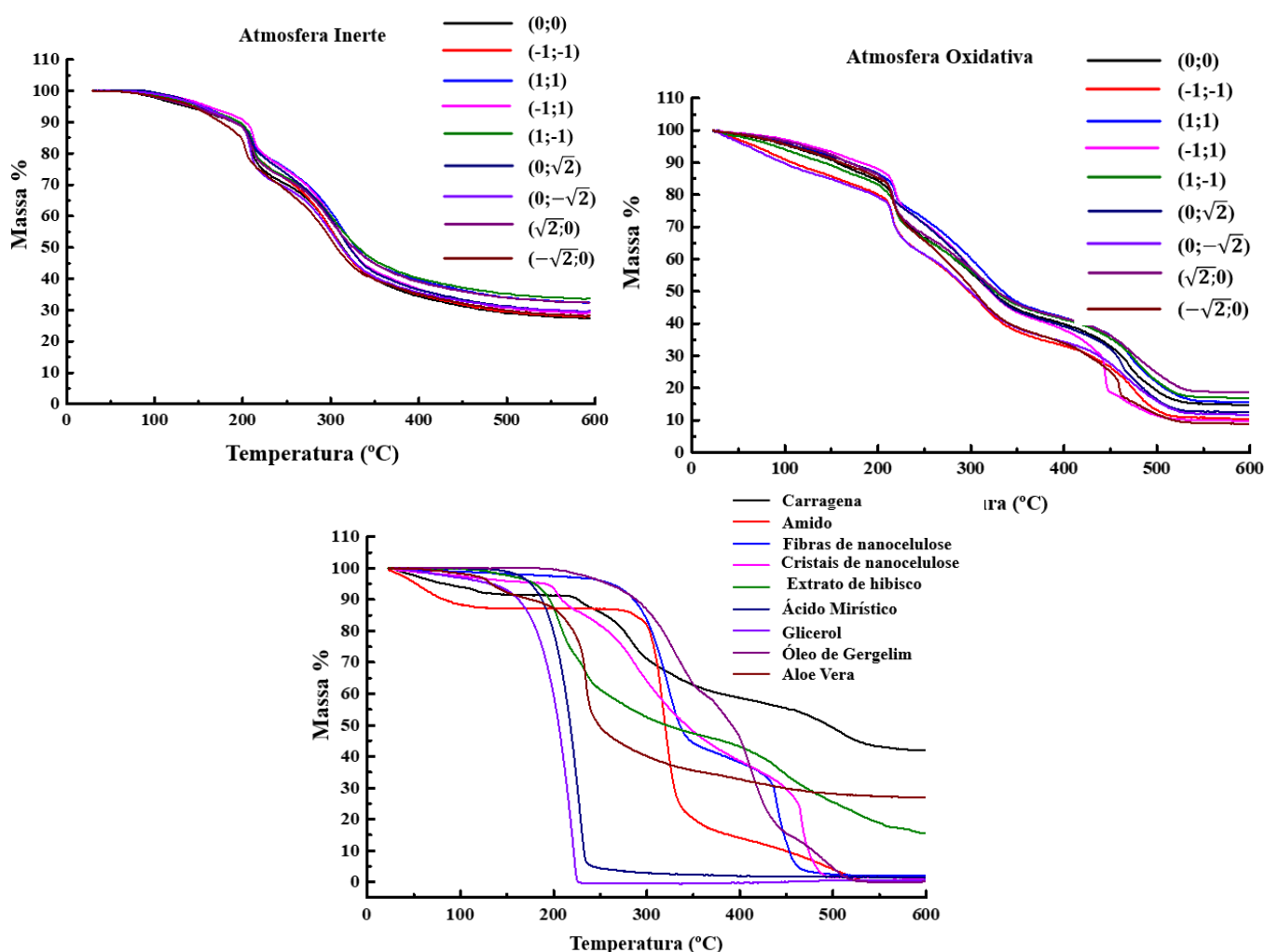


Figura 24: Curvas de TG para os componentes do filme puro e para os filmes compósitos

As curvas TG dos filmes apresentam perfis semelhantes, com estágios de degradação que correspondem aos seus principais componentes puros (amido, carragena e extrato de hibisco, que representa cerca de 1 g nas formulações, equivalente a 50% da

massa dos polímeros). Os componentes com teores significativos incluem o glicerol e os nanocristais de celulose (CNC). As pequenas variações nas temperaturas de degradação dos filmes em cada estágio estão relacionadas às variações nas composições, principalmente de amido e carragena, e, em menor grau, dos CNC.

A primeira perda de massa, observada até 150 °C, está associada à perda de água fisicamente adsorvida (~10% de perda de massa). A partir de 150 até 250 °C, a perda de massa está relacionada principalmente ao glicerol, ácido mirístico e parte do extrato de hibisco, com cerca de 20 a 30% de perda de massa neste estágio.

Os estágios subsequentes de degradação correspondem aos outros principais componentes, ou seja, carragena, amido e o restante do extrato de hibisco. Os resíduos na temperatura final (600 °C) variam entre 25 e 35% para os experimentos realizados em atmosfera inerte e entre 10 e 20% em atmosfera oxidativa. Essa diferença é atribuída à maior carbonização da matéria orgânica em atmosfera inerte.

Adicionalmente, os resíduos são provenientes principalmente da carragena, e, conseqüentemente, as amostras de filmes com maiores teores de carragena apresentam maiores resíduos e possuem suas curvas deslocadas para temperaturas de degradação mais altas em cada estágio. Isso indica que a presença de carragena resulta em filmes com maior estabilidade térmica.

5.5 Propriedades óticas

A densidade óptica, a transmitância da luz e a transparência dos filmes foram medidas em comprimentos de onda variando de 350 a 750 nm. A escolha desses comprimentos de onda (350-750 nm) foi feita para estudar os filmes na radiação visível e UV. Para a luz visível, o limite de onda curta é considerado na faixa de 380-400 nm, e o limite de onda longa é de 760-780 nm (na verdade, a radiação visível se estende até 810 nm). O espectro de radiação UV cobre comprimentos de onda que variam de 100 a 400 nm, com três regiões distintas: UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (100-280 nm). Quando a luz solar atravessa a atmosfera, todos os raios UV-C e 90% dos raios UV-B são absorvidos por dióxido de carbono, vapor d'água, ozônio e oxigênio. Portanto, a radiação UV que atinge a superfície da Terra consiste principalmente de raios UV-A e uma pequena quantidade de raios UV-B.

Os filmes compósitos estudados no geral apresentaram alta densidade óptica em 350 e 550 nm, bloqueando completamente a passagem de radiação nesses comprimentos

de onda e demonstrando barreira à radiação UV. Isso indica que os filmes, além da barreira à radiação UV, eles também podem atuar como barreiras contra radiação em comprimentos de onda associados às cores violeta, azul, ciano e verde, cujos comprimentos variam de 400 a 565 nm, o que pode conferir propriedades interessantes para aplicações desses filmes. Os valores de densidade óptica começam a diminuir a partir de 600 nm, e densidades ópticas baixas foram observadas em 650 e 750 nm. (Figura 24)

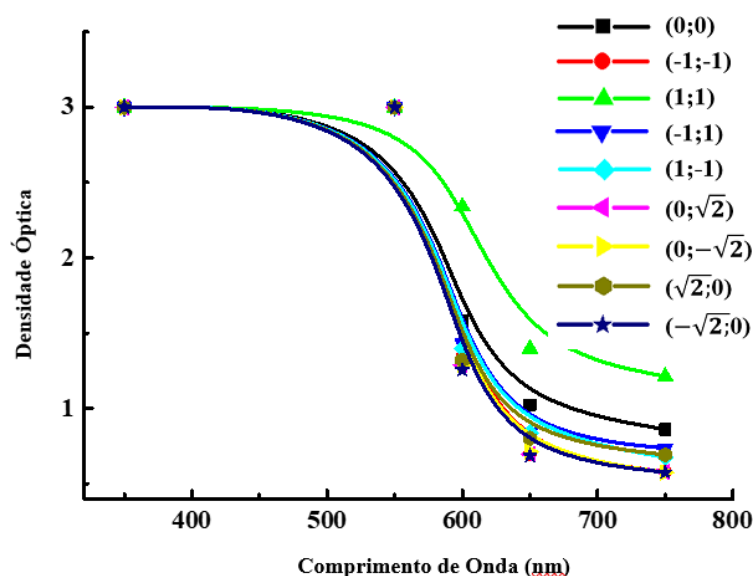


Figura 25: Resultados de densidade óptica obtidos nos filmes compósitos

Com base nos dados de densidade óptica obtidos, considerando que os filmes atuam como barreiras na região UV, surge uma nova possibilidade de aplicação desse material. Por exemplo, seu uso diretamente sobre frutas/vegetais nas plantações (pré-colheita), onde o filme pode funcionar como uma barreira de proteção contra radiação UV, evitando perdas significativas causadas por queimaduras solares e gerando economia substancial para os produtores. Os valores de transmissão de luz foram calculados com base na densidade óptica obtida dos filmes (Figura 25).

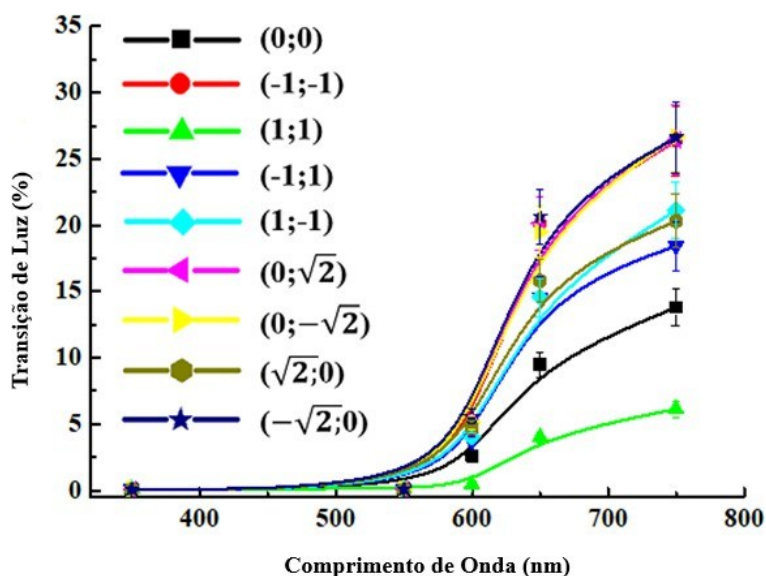


Figura 26: Resultados de transmitância de luz obtidos nos filmes compostos

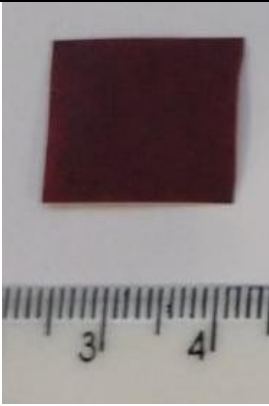
Os filmes apresentam baixa transmissão de luz na região UV (até 400 nm) (Figura 25). Assim, os filmes preparados como material de embalagem atuarão como barreiras para a radiação UV, podendo reduzir as reações de oxidação dos produtos alimentícios embalados ou cobertos com esses filmes. Com o aumento do comprimento de onda na faixa visível de 400-750 nm, a transmissão de luz dos filmes de coordenadas $(-\sqrt{2};0)$, $(0, \sqrt{2})$, $(0; -\sqrt{2})$ e $(-1,-1)$ aumentou atingindo até 30% e para as coordenadas $(\sqrt{2};0)$ e $(1;-1)$ atingiu 20% de transmissão, indicando possivelmente uma tendência no aumento da transmissão com a diminuição no teor de carragena. É possível também correlacionar os valores de transmissão com as espessuras dos filmes. Onde os filmes mais espessos $(1;1)$ e $(0;0)$ apresentaram maiores valores de opacidade e menor transmissão de luz. Em destaque o filme de coordenada $(1;1)$ que possivelmente apresentou problemas na sua estrutura como podemos observar anteriormente.

Considerando a aplicação desses filmes como embalagens para alimentos, é importante que eles não bloqueiem a passagem de luz na faixa visível, pois, nesse caso, o filme terá certa transparência, permitindo que o consumidor veja o produto dentro da embalagem. Os filmes desenvolvidos atendem a esse requisito, com base nos valores de transmissão de luz obtidos nos comprimentos de onda testados na faixa visível.

5.6 Ensaio de biodegradabilidade dos filmes

As fotos do processo de preparação das amostras e do solo utilizados nos experimentos de biodegradação, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Ilustração das amostras utilizadas nos ensaios de biodegradação e do sistema de compostagem

Imagem do filme utilizado nos ensaios	Amostra sendo acondicionada no tecido Perfex	Amostra envelopada no tecido Perfex
		
Amostra do solo preparado para os ensaios de biodegradação		
		
Amostra do solo com as amostras enterradas para os ensaios de biodegradação		



Durante o processo de biodegradação, que foi realizado por um período de 170 dias, foram sendo feitas as pesagens dos filmes para avaliação da perda de massa e também foram sendo avaliados os filmes visualmente. Na primeira semana de compostagem, os filmes apresentaram deformações leves, mudança de cor para um tom amarelo-acastanhado e aumento da opacidade, com a perda completa da coloração vermelha oriunda do extrato de hibisco. Essas alterações indicam absorção de água e formação de compostos de baixo peso molecular, resultado do processo inicial de decomposição hidrolítica que ocorre durante a biodegradação de polímeros(DEL CAMPO et al., 2021).

A decomposição hidrolítica acontece quando a água interage com polímeros que possuem grupos covalentes suscetíveis à hidrólise, como ésteres, éteres, amidas e ureias (LUCAS et al., 2008). Esse processo enfraquece estruturalmente o material, tornando-o quebradiço. À medida que o tempo avança, os filmes se deformam ainda mais, colapsam e mudam de cor para marrom escuro. Paralelamente, o meio de compostagem promove a formação de um solo rico em húmus, evidenciado pelo seu escurecimento devido à ação de microrganismos(ARRIETA et al., 2014). A decomposição dos filmes foi monitorada por meio da perda de massa em função do tempo de compostagem (Figura 26).

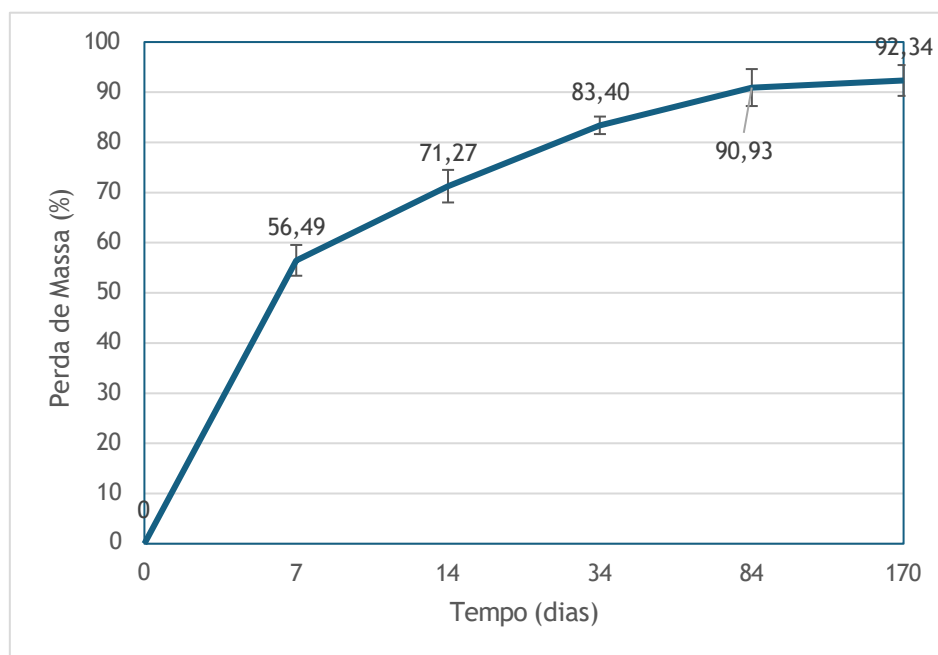


Figura 27: Curvas de porcentagem de perda de massa dos filmes obtidos nos testes de biodegradação em função do tempo de compostagem.

Os plásticos convencionais permanecem no ambiente por centenas de anos, contribuindo significativamente para a poluição ambiental. Em contrapartida, os filmes biodegradáveis são projetados para retornar rapidamente ao ciclo biológico, sendo assimilados pela natureza por meio de processos naturais de degradação. Os dados obtidos no presente estudo demonstraram que os filmes analisados apresentam uma rápida decomposição nos primeiros 7 dias, com uma perda de massa superior a 50%. Resultados semelhantes foram relatados por (ISLAMIYAH; ALAMSJAH; PUJIASTUTI, 2022) que investigaram o uso de amido modificado em embalagens biodegradáveis a base de carragena. Neste estudo, os filmes analisados apresentaram uma perda de massa próxima a 45% após 7 dias, com um tempo estimado para degradação completa entre 15 e 17 dias.

O aumento na perda de massa atinge 90,93% após 84 dias e segue de forma exponencial e atinge, aos 170 dias 92,34% de degradação. De acordo com a ISSO 20200, um material é considerado adequadamente desintegrado quando, ao final do período de compostagem, pelo menos 90% da massa inicial tenha sido fragmentada. Portanto, fica evidenciado que estes filmes possuem uma degradação rápida e são de fácil decomposição, contribuindo para a redução de contaminantes ao meio ambiente na hipótese de serem descartados na natureza.

6. CONCLUSÕES

A produção de embalagens tem evoluído, com uma ênfase crescente em materiais ecologicamente corretos. O uso de um filme nanocompósito composto por carragena e amido reforçados com nanocristais de celulose se apresentam como alternativa na substituição do plástico para embalagens. Com base nos resultados obtidos é possível concluir que nos filmes produzidos, independente da composição, houve boa dispersão dos nanocristais e o aumento no seu teor resulta em filmes com melhores propriedades mecânicas. No entanto, a formação de irregularidade estruturais em algumas formulações pode ter influenciado os resultados. De modo geral, os filmes apresentaram razoável transparência na região do visível, baixa transmissão na região UV e alta afinidade com a água. Em relação às propriedades de barreira, todas as formulações demonstraram impermeabilidade ao óleo, enquanto a permeabilidade ao vapor de água foi maior nas amostras com maior teor de carragena. A análise de solubilidade e absorção de umidade revelou que filmes com menor teor de carragena exibiram maior resistência à umidade, sendo mais indicados para aplicações em contato com alimentos de menor atividade de água. Além disso, os filmes demonstraram boa estabilidade térmica e excelente biodegradabilidade ao longo de 170 dias.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que os filmes nanocompósitos desenvolvidos apresentam características promissoras para embalagens biodegradáveis. No entanto, desafios como a alta hidrofiliabilidade dos filmes e a necessidade de um equilíbrio ideal entre os polímeros da matriz devem ser superados para viabilizar sua aplicação em larga escala. Estudos futuros podem explorar modificações químicas ou a incorporação de agentes hidrofóbicos para reduzir a absorção de umidade, além de avaliações econômicas para viabilizar sua implementação na indústria.

Filmes nanocompósitos à base de carragena, amido e nanocristais de celulose são alternativas promissoras para substituir embalagens plásticas convencionais.

Boa dispersão e maior teor dos nanocristais resultaram em melhoria significativa nas propriedades mecânicas, apesar de irregularidades estruturais pontuais.

Filmes apresentaram transparência adequada, baixa transmissão UV, impermeabilidade ao óleo, porém alta permeabilidade ao vapor de água, principalmente com maior concentração de carragena.

Apesar da boa estabilidade térmica e excelente biodegradabilidade, há necessidade de reduzir a alta hidrofiliabilidade dos filmes, recomendando-se estudos com modificações químicas, adição de agentes hidrofóbicos e análises econômicas para escala industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES SILVÉRIO, H. **Extração E Caracterização De Nanocristais De Celulose A Partir De Sabugo De Milho, E Sua Aplicação Como Agente De Reforço Em Nanocompósitos Poliméricos Utilizando Poli (Álcool Vinílico) Como Matriz.** [s.l.] Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17378>

ANTONIASSI, R. et al. **Influência das Condições de cultivo na composição da semente e do óleo de gergelim.** Viçosa: [s.n.].

<https://doi.org/10.1590/S0034-737X2013000300001>

ARRIETA, M. P. et al. Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA–PHB blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 307–318, 1 out. 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.034>

ARSÈNE, M. A. et al. Treatments of non-wood plant fibres used as reinforcement in composite materials. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 903–923, jul. 2013.

<https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000084>

AYDIN, G.; ZORLU, E. B. Characterisation and Antibacterial Properties of Novel Biodegradable Films Based on Alginate and Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) Extract. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, n. 6, p. 2991–3002, 1 jun. 2022.

<https://doi.org/10.1007/s12649-022-01710-3>

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. **Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field.** **Biomacromolecules**, mar. 2005.

<https://doi.org/10.1021/bm0493685>

BANGAR, S. P. et al. **Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review.** **Food Packaging and Shelf Life** Elsevier Ltd, , 1 dez. 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100743>

BHARTI, S. K. et al. Packaging potential of Ipomoea batatas and κ -carrageenan biobased composite edible film: Its rheological, physicochemical, barrier and optical characterization. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 2, 1 fev. 2021.
<https://doi.org/10.1111/jfpp.15153>

BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, n. 2, p. 171–180, abr. 2006.
<https://doi.org/10.1007/s10570-006-9061-4>

BONDESON, D.; OKSMAN, K. Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 12, p. 2486–2492, dez. 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.08.001>

CHARLES, A. L. et al. Functional properties of arrowroot starch in cassava and sweet potato composite starches. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 187–191, 1 fev. 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.01.024>

CHENG, H. et al. **Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry. Trends in Food Science and Technology** Elsevier Ltd, , 1 ago. 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.05.017>

CHIRAYIL, C. J. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Helicteres isora plant. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 27–34, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.04.020>

CHUDASAMA, N. A. et al. **Seaweed polysaccharide based products and materials: An assessment on their production from a sustainability point of view. Molecules** MDPI AG, , 1 maio 2021.
<https://doi.org/10.3390/molecules26092608>

CORRADINI, E. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas de Zeína e Amido de Milho. **Tese (Doutorado) - Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo**, 2004, p. 114, 2004.
<https://doi.org/10.11606/T.88.2004.tde-03092010-150253>

D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. **Departamento de Divulgação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo**, v. Volume 1, n. 2ª ed., 1988.

DAMIAN, K. B. B. T. et al. **Fabrication and characterization of biocomposite membranes from polycaprolactone and native arrowroot (*Maranta arundinacea* L.) extracted starch.** Materials Science Forum. **Anais...**Trans Tech Publications Ltd, 2020.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.998.163>

DE MESQUITA, J. P. Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados par aplicações tecnológicas e ambientais. **Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais**, 2012.
<http://hdl.handle.net/1843/SFSA-8TNVG6>

DEL CAMPO, A. et al. Accelerated disintegration of compostable Ecovio polymer by using ZnO particles as filler. **Polymer Degradation and Stability**, v. 185, 1 mar. 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109501>

DÍAZ-MONTES, E.; CASTRO-MUÑOZ, R. **Edible films and coatings as food-quality preservers: An overview.** **Foods** MDPI, 1 fev. 2021.
<https://doi.org/10.3390/foods10020249>

DUFRESNE, A. et al. **Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites.** [s.l: s.n.].
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1019659624567>

DUFRESNE, A. Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. **Composite Interfaces**, v. 10, n. 4–5, p. 369–387, 1 jan. 2003.
<https://doi.org/10.1163/156855403771953641>

DUFRESNE, A. Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 2, p. 322–330, 2006.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2006.906>

EL HALAL, S. L. M. et al. **Methods for Extracting Cereal Starches from Different Sources: A Review.** **Starch/Staerke**Wiley-VCH Verlag, , 1 nov. 2019.
<https://doi.org/10.1002/star.201900128>

ETTELAIE, R. et al. Steric stabilising properties of hydrophobically modified starch: Amylose vs. amylopectin. **Food Hydrocolloids**, v. 58, p. 364–377, 1 jul. 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.03.004>

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 7, p. 2259–2264, abr. 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.062>

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E.; SCHWEGLER-BERRY, D. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. **Green Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 1808–1814, 2009.

<https://doi.org/10.1039/b915746h>

FLAUZINO NETO, W. P. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 480–488, mar. 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>

FONSECA, L. M. et al. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. **LWT**, v. 60, n. 2, p. 714–720, 1 mar. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.10.052>

FUKUZUMI, H. et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 1, p. 162–165, 12 jan. 2009.

<https://doi.org/10.1021/bm801065u>

GARCÍA-GUZMÁN, L. et al. **Progress in Starch-Based Materials for Food Packaging Applications. Polysaccharides** Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 mar. 2022.

<https://doi.org/10.3390/polysaccharides3010007>

GÓMEZ-ALDAPA, C. A. et al. Development of Antimicrobial Biodegradable Films Based on Corn Starch with Aqueous Extract of Hibiscus sabdariffa L. **Starch/Stärke**, v. 73, n. 1–2, 1 jan. 2021.

<https://doi.org/10.1002/star.202000096>

GRYLEWICZ, A.; SPYCHAJ, T.; ZDANOWICZ, M. Thermoplastic starch/wood biocomposites processed with deep eutectic solvents. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 121, p. 517–524, 1 jun. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.001>

GUINESI, L. S. et al. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 2, p. 190–196, 15 ago. 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.06.002>

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 9 jun. 2010.

<https://doi.org/10.1021/cr900339w>

HAMBLETON, A. et al. **The Schroeder paradox or how the state of water affects the moisture transfer through edible films**. Food Chemistry. **Anais...** 15 jun. 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.009>

HUBBE, M. et al. **Cellulosic nanocomposites: A review Article in BioResources** . [s.l: s.n.].

Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/26526522>>.

ILI BALQIS, A. M. et al. Effects of plasticizers on the physicochemical properties of kappa-carrageenan films extracted from *Eucheuma cottonii*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 721–732, 1 out. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.105>

ISLAMIYAH, H. S.; ALAMSJAH, M. A.; PUJIASTUTI, D. Y. **Application of Modified Starch in the Carragenan-Based Biodegradable Packaging from *Eucheuma cottonii* on Biodegradability and Mechanical Properties**. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **Anais...**Institute of Physics, 2022.

<https://doi.org/10.1088/1755-1315/1036/1/012072>

JOUANNEAU, D. et al. New insights into the structure of hybrid κ -/ μ -carrageenan and its alkaline conversion. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 4, p. 452–461, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.11.012>

KALLEL, F. et al. Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 287–296, 1 set. 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.060>

KAUSHIK, M.; MOORES, A. **Review: Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis**. Green Chemistry Royal Society of Chemistry, , 2016.

<https://doi.org/10.1002/chin.201613242>

KHAN, B. et al. **Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review**. *Journal of Food Process Engineering* Blackwell Publishing Inc., , 1 jun. 2017.

<https://doi.org/10.1111/jfpe.12447>

KHEZERLOU, A. et al. Smart Packaging for Food Spoilage Assessment Based on Hibiscus sabdariffa L. Anthocyanin-Loaded Chitosan Films. *Journal of Composites Science*, v. 7, n. 10, 1 out. 2023.

<https://doi.org/10.3390/jcs7100404>

KLEMM, D. et al. **Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material**. *Angewandte Chemie - International Edition*, 30 maio 2005.

<https://doi.org/10.1002/chin.200536238>

KOKKUVAYIL RAMADAS, B.; RHIM, J. W.; ROY, S. **Recent Progress of Carrageenan-Based Composite Films in Active and Intelligent Food Packaging Applications**. *Polymers* Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 abr. 2024.

<https://doi.org/10.3390/polym16071001>

KVIEN, I.; TANEM, B. S.; OKSMAN, K. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules*, v. 6, n. 6, p. 3160–3165, nov. 2005.

<https://doi.org/10.1021/bm050479t>

LAUER, M. K.; SMITH, R. C. Recent advances in starch-based films toward food packaging applications: Physicochemical, mechanical, and functional properties. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 19, n. 6, p. 3031–3083, 1 nov. 2020.

<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12627>

LIU, D. et al. **Recent Advances and Applications in Starch for Intelligent Active Food Packaging: A Review**. *Foods* MDPI, , 1 set. 2022.

<https://doi.org/10.3390/foods11182879>

LIU, Y. et al. New insights into starch gelatinization by high pressure: Comparison with heat-gelatinization. *Food Chemistry*, v. 318, 15 jul. 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126493>

LOMARTIRE, S.; MARQUES, J. C.; GONÇALVES, A. M. M. **An Overview of the Alternative Use of Seaweeds to Produce Safe and Sustainable Bio-Packaging**. *Applied Sciences (Switzerland)* MDPI, , 1 mar. 2022.

<https://doi.org/10.3390/app12063123>

LUCAS, N. et al. **Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review.** *Chemosphere*, set. 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.064>

MA, X. et al. Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based nanocomposite films. *LWT*, v. 86, p. 318–326, 1 dez. 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.012>

MAAN, A. A. et al. **The therapeutic properties and applications of Aloe vera: A review.** 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.hermed.2018.01.002>

MAK, Y. W. et al. Antioxidant and antibacterial activities of hibiscus (*Hibiscus rosa-sinensis* L.) and Cassia (*Senna bicapsularis* L.) flower extracts. *Journal of King Saud University - Science*, v. 25, n. 4, p. 275–282, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2012.12.003>

MAKHIJANI, K.; KUMAR, R.; SHARMA, S. K. Biodegradability of blended polymers: A comparison of various properties. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 16, p. 1801–1825, 18 ago. 2015.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2014.970682>

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 3, p. 1291–1299, 30 ago. 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.030>

MARTINS, J. T. et al. Synergistic effects between κ -carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof. *Food Hydrocolloids*, v. 29, n. 2, p. 280–289, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.03.004>

MENG, L. et al. How water acting as both blowing agent and plasticizer affect on starch-based foam. *Industrial Crops and Products*, v. 134, p. 43–49, 1 ago. 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.056>

MENZEL, C. et al. Incorporation of natural antioxidants from rice straw into renewable starch films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 146, p. 976–986, 1 mar. 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.222>

MOREIRA, F. K. M. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose.** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2010.

<https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/817>

NANAKI, S. et al. Miscibility study of carrageenan blends and evaluation of their effectiveness as sustained release carriers. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1157–1167, 17 mar. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.067>

NCUBE, L. K. et al. An overview of plasticwaste generation and management in food packaging industries. **Recycling**, v. 6, n. 1, p. 1–25, 1 mar. 2021. <https://doi.org/10.3390/recycling6010012>

NGUYEN, H. N.; DINH, K. D.; VU, L. T. K. **Carboxymethyl Cellulose /Aloe Vera Gel Edible Films for Food Preservation.** Proceedings of 2020 5th International Conference on Green Technology and Sustainable Development, GTSD 2020. **Anais...**Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 27 nov. 2020. <https://doi.org/10.1109/GTSD50082.2020.9303129>

NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURI, F. M.; DE OLIVEIRA, R. A. Extraction and characterization of arrowroot (*Maranta arundinaceae* L.) starch and its application in edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 64–72, 15 abr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.024>

ORTEGA-TORO, R.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; AVALOS-BELMONTES, F. Epoxidised sesame oil as a biobased coupling agent and plasticiser in polylactic acid/thermoplastic yam starch blends. **Heliyon**, v. 7, n. 2, 1 fev. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06176>

OTHMAN, M. et al. **Bio-polymer chitosan and corn starch with extract of hibiscus rosa-sinensis (hibiscus) as PH indicator for visually-smart food packaging.** AIP Conference Proceedings. **Anais...**American Institute of Physics Inc., 13 jul. 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5047198>

PENG, B. L. et al. **Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective.** Canadian Journal of Chemical Engineering, out. 2011. <https://doi.org/10.1002/cjce.20554>

RODRIGUES ARRUDA, T. et al. **Natural bioactives in perspective: The future of active packaging based on essential oils and plant extracts themselves and those complexed by cyclodextrins.** *Food Research International* Elsevier Ltd, , 1 jun. 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111160>

SANDOVAL GORDILLO, C. A. et al. Physicochemical characterization of arrowroot starch (*maranta arundinacea* linn) and glycerol/arrowroot starch membranes. **International Journal of Food Engineering**, v. 10, n. 4, p. 727–735, 1 dez. 2014.
<https://doi.org/10.1515/ijfe-2014-0122>

SEDAYU, B. B.; CRAN, M. J.; BIGGER, S. W. **A Review of Property Enhancement Techniques for Carrageenan-based Films and Coatings.** *Carbohydrate Polymers* Elsevier Ltd, , 15 jul. 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.021>

SILVA, D. DE J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Cellulose Whiskers. **O Papel**, v. 70, p. 34–52, 2009.
Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/265849846_Cellulose_whiskers>

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications.** *Polymers*, dez. 2010.
<https://doi.org/10.3390/polym2040728>

SIRACUSA, V. **Microbial degradation of synthetic biopolymers waste.** *Polymers* MDPI AG, , 2019.
<https://doi.org/10.3390/polym11061066>

ŠTURCOVÁ, A.; DAVIES, G. R.; EICHHORN, S. J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1055–1061, mar. 2005.
<https://doi.org/10.1021/bm049291k>

TABASI, R. Y.; AJJI, A. Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 435–442, 1 out. 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.020>

TARIQUE, J. et al. **Recent developments in sustainable arrowroot (*Maranta arundinacea* Linn) starch biopolymers, fibres, biopolymer composites and their potential industrial applications: A review.** *Journal of Materials Research and Technology* Elsevier Editora Ltda, , 1 jul. 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.047>

TARIQUE, J.; SAPUAN, S. M.; KHALINA, A. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 1 dez. 2021.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-93094-y>

TEIXEIRA, E. DE M. et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, 15 out. 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.034>

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. **Starch - Composition, fine structure and architecture**. **Journal of Cereal Science** Academic Press, , 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>

THAKUR, R. et al. Characterization of rice starch- κ -carrageenan biodegradable edible film. Effect of stearic acid on the film properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 952–960, 1 dez. 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.053>

VEIGA-SANTOS, P. et al. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: Effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 2, p. 341–349, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.07.006>

VIEIRA, M. G. A. et al. **Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review**. **European Polymer Journal**, mar. 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>

VILLAS-BOAS, F.; FRANCO, C. M. L. Effect of bacterial β -amylase and fungal α -amylase on the digestibility and structural characteristics of potato and arrowroot starches. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 795–803, 1 jan. 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.08.024>

WANG, C. et al. Bioactive and functional biodegradable packaging films reinforced with nanoparticles. **Journal of Food Engineering**, v. 312, 1 jan. 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110752>

WANG, D. W. et al. Mechanical retention and waterproof properties of bacterial cellulose-reinforced thermoplastic starch biocomposites modified with sodium hexametaphosphate. **Materials**, v. 8, n. 6, p. 3168–3194, 2015.
<https://doi.org/10.3390/ma8063168>

WANG, L. Z. et al. Assessment of film-forming potential and properties of protein and polysaccharide-based biopolymer films. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, n. 9, p. 1128–1138, set. 2007.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01440.x>

WARING, R. H.; HARRIS, R. M.; MITCHELL, S. C. **Plastic contamination of the food chain: A threat to human health? Maturitas** Elsevier Ireland Ltd, , 1 set. 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.maturitas.2018.06.010>

XIAO, Y. et al. Effect of different Mesona chinensis polysaccharides on pasting, gelation, structural properties and in vitro digestibility of tapioca starch-Mesona chinensis polysaccharides gels. **Food Hydrocolloids**, v. 99, 1 fev. 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105327>

YANG, Z. et al. Improved Postharvest Quality of Cold Stored Blueberry by Edible Coating Based on Composite Gum Arabic/Roselle Extract. **Food and Bioprocess Technology**, v. 12, n. 9, p. 1537–1547, 15 set. 2019.
<https://doi.org/10.1007/s11947-019-02312-z>

YEGAPPAN, R. et al. **Carrageenan based hydrogels for drug delivery, tissue engineering and wound healing. Carbohydrate Polymers** Elsevier Ltd, , 15 out. 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.086>

ZHAO, A. Q. et al. Effects of the combination of freeze-thawing and enzymatic hydrolysis on the microstructure and physicochemical properties of porous corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 83, p. 465–472, 1 out. 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.041>

ZIA, K. M. et al. A review on synthesis, properties and applications of natural polymer based carrageenan blends and composites. **International Journal of Biological Macromolecules** Elsevier B.V., , 1 mar. 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.095>