

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

Biodegradability of films based on biopolymer and fennel essential oil

Biodegradabilidad de películas a base de biopolímero y aceite esencial de hinojo

Recebido: 28/06/2022 | Revisado: 19/07/2022 | Aceito: 26/07/2022 | Publicado: 03/08/2022

Bruna dos Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5421-4800>
Universidade Estadual de São Paulo, Brasil
E-mail: brunadosantos@hotmail.com

Fabiola Medeiros da Costa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0845-4096>
Universidade Estadual de São Paulo, Brasil
E-mail: medeiros.costa@unesp.br

Thais Fátima Rodrigues

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8696-4358>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: thais.fatimarodrigues@gmail.com

Vanusa Dalosto Jahno

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9314-0798>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: vanusca@feevale.br

Fauze Ahmad Aouada

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6870-6961>
Universidade Estadual de São Paulo, Brasil
E-mail: fauze.aouada@unesp.br

Marcia Regina de Moura

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2534-5553>
Universidade Estadual de São Paulo, Brasil
E-mail: marcia.aouada@unesp.br

Resumo

O processo de embalagem de alimentos é de imensa importância quando se trata de preservação de alimentos frescos ou processados. A maioria desses materiais são fabricados com plásticos sintéticos e sua eliminação representa um problema ambiental. Este estudo teve como objetivo preparar e caracterizar filmes compostos de biopolímeros, alginato de sódio (AS) e carboximetilcelulose (CMC), com adição de goma arábica e óleo essencial de erva-doce. A análise de ângulo de contato mostra que os filmes são hidrofílicos. A superfície dos filmes apresentou estrutura firme, densa e coesa, porém com algumas rugosidades. Nas micrografias das amostras de filme contendo óleo essencial de erva-doce nota-se estruturas parecidas com cristais sobre a matriz polimérica de CMC e AS. A umidade dos filmes foi, no geral, baixa (média de 14 %). Os menores percentuais de umidade apresentados foram para os filmes com de óleo essencial. Os filmes são biodegradáveis, esse processo ocorre, pois, as macromoléculas naturais, como proteínas, polissacarídeos, celulose e goma geralmente são degradáveis em sistemas biológicos pela hidrólise seguida de oxidação. Portanto, foi satisfatório a formação de embalagem comestível contendo polissacarídeos e emulsão de óleo essencial de erva-doce.

Palavras-chave: Embalagens; Compósito; Análise estrutural; Biodegradabilidade.

Abstract

The food packaging process is of immense importance when it comes to preserving fresh or processed foods. Most of these materials are made from synthetic plastics and their disposal represents an environmental problem. This study aimed to prepare and characterize films composed of biopolymers, sodium alginate (SA) and carboxymethylcellulose (CMC), with the addition of arabic gum and fennel essential oil. Contact angle analysis shows that the films are hydrophilic. The surface of the films presented a firm, dense and cohesive structure, but with some roughness. In the micrographs of the film samples containing fennel essential oil, crystal-like structures can be observed on the polymer matrix of CMC and AS. The humidity of the films was, in general, low (average of 14%). The lowest percentages of moisture presented were for films with essential oil. Films are biodegradable, this process occurs because natural macromolecules such as proteins, polysaccharides, cellulose and gum are generally degradable in biological systems by hydrolysis followed by

oxidation. Therefore, the formation of edible packaging containing polysaccharides and fennel essential oil emulsion was satisfactory.

Keywords: Packaging; Composite; Estructure analysis; Biodegradable.

Resumen

El proceso de envasado de alimentos es de suma importancia cuando se trata de conservar alimentos frescos o procesados. La mayoría de estos materiales están hechos de plásticos sintéticos y su eliminación representa un problema ambiental. Este estudio tuvo como objetivo preparar y caracterizar películas compuestas por biopolímeros, alginato de sodio (SA) y carboximetilcelulosa (CMC), con la adición de goma arábiga y aceite esencial de hinojo. El análisis del ángulo de contacto muestra que las películas son hidrófilas. La superficie de las películas presentó una estructura firme, densa y cohesiva, pero con cierta rugosidad. En las micrografías de las muestras de película que contienen aceite esencial de hinojo, se pueden observar estructuras similares a cristales en la matriz polimérica de CMC y AS. La humedad de las películas fue, en general, baja (promedio de 14%). Los menores porcentajes de humedad presentados fueron para películas con aceite esencial. Las películas son biodegradables, este proceso ocurre porque las macromoléculas naturales como las proteínas, los polisacáridos, la celulosa y las gomas son generalmente degradables en los sistemas biológicos por hidrólisis seguida de oxidación. Por lo tanto, la formación de envases comestibles que contenían polisacáridos y emulsión de aceite esencial de hinojo fue satisfactoria.

Palabras clave: Embalaje; Compuesto; Análisis estructural; Biodegradabilidad.

1. Introdução

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

Segundo projeção pelo WWF (2019), mais de 104 milhões de toneladas de plástico irão poluir os ecossistemas até 2030 se nenhuma mudança acontecer na nossa relação com o material, devido a mudança de hábitos alimentares dos consumidores no passado recente com o consumo de produtos alimentares mais naturais, frescos, saudáveis e prontos para o consumo (Dash, et al., 2019).

A completa ou substituição parcial destes materiais por polímeros biodegradáveis, a partir de fontes renováveis, neutros em carbono e com baixos riscos à saúde podem reduzir o impacto que esses materiais causam no meio ambiente (Mostafavi & Zaeim, 2020; Dash, et al., 2019; Ashori, 2008; Fakhouri et al., 2007). O maior desafio no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis é substituir as embalagens convencionais mantendo, com a mesma eficácia, a qualidade do produto, garantindo a vida de prateleira pelo controle das características mecânicas e de permeabilidade (Jeevahan et al., 2020; Melo et al., 2020). No entanto, não existe esse material ideal produzido até o momento, e cada material tem seus prós e contras, que não são absolutos, mas relativos, dependendo desses fatores (Priyadarshi & Rhim, 2020).

Os filmes produzidos a partir de polissacarídeos (gomas, amidos, celulose) têm uma forte ligação de hidrogênio que se liga a outros aditivos funcionais, como cores, sabores e micronutrientes (Mohamed et al., 2020; Xu et al., 2019). Apresentam caráter predominantemente hidrofílico e, como há fortes interações intermoleculares secundárias entre cadeias adjacentes, apresentam boas propriedades de barreira ao oxigênio, mas não à umidade (Pranoto et al., 2005). São boas barreiras contra gases, mas apresentam baixa resistência aos vapores de água e baixa resistência mecânica (Jeevahan et al., 2020; Tulamandi, 2016).

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

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

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

A carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo aniônico derivado da celulose, muito solúvel em água sobre diferentes temperaturas formando soluções ou géis (Merle et al., 1999). Sua produção consiste do tratamento da celulose com o ácido monocloroacético em presença de excesso de hidróxido de sódio.

O alginato é um dos materiais mais utilizados para encapsulação por apresentar moderada capacidade de gelificação, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Sua estrutura consiste em polissacarídeos não-ramificados carregados negativamente compostos de ácido D-manurônico com ligações β -(1,4) e ácido gulurônico com ligações α -(1,4) que se distribuem em blocos ao longo de suas cadeias (Bobbio & Bobbio, 2001; Kester & Fennema, 1986).

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

Os óleos essenciais são substâncias lipídicas naturais de origem vegetal, voláteis, classificados como GRAS (Generally Regarded As Safe), o que os torna atrativos ao consumidor por não apresentarem efeito tóxico e apresentarem atividades antioxidantes, antimicrobianas e outras (Pereira et al., 2006). Um dos óleos essenciais que ganha destaque antimicrobiano e por adicionar sabor a produtos farináceos é a erva doce (Pires & Moura, 2017).

Assim, o objetivo principal deste estudo foi desenvolver e caracterizar soluções filmogênicas satisfatórias para a preparação de filmes comestíveis elaboradas por polissacarídeos de origem vegetal contendo óleo essencial de erva-doce, visando adicionar propriedades nutritivas, estabilidade garantida, a partir de recursos renováveis de baixo custo. Com a finalidade de substituir as embalagens plásticas primárias convencionais contidas em alimentos farináceos, tipo massas prontas de bolo.

2. Metodologia

Materiais

Para o desenvolvimento dos filmes foram utilizados Goma Arábica (Dinâmica), Carboximetilcelulose (LabySynth), Alginato de Sódio (Cromoline) e óleo essencial de erva doce (Ferquima).

Soluções filmogênicas

Os biopolímeros foram diluídos, na solução já preparada, por 24 horas em agitador magnético até dissolução completa. As emulsões foram obtidas a partir da mistura da fase dispersa de óleo essencial e goma arábica agitadas com agitador mecânico UltraTurrax®T18 (IKA, Alemanha) a 14.000 rpm por 3 min. Os filmes foram preparados conforme Tabela 1, onde CMC (Carboximetilcelulose), AS (Alginato de Sódio), GA (Goma Arábica) e OE (Óleo Essencial de erva doce).

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

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

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

Fonte: Elaborada pelos autores.

Ângulo de contato

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

O ângulo de contato (θ) é formado entre a superfície sólida e a tangente traçada na superfície da gota. Essa medida indica o quão hidrofóbico ou hidrofílico é o material analisado variando conforme o tipo de interação entre a gota e a superfície sólida (Karbowiak, et al., 2006). Ou seja, se a gotícula de água colocada em uma superfície sólida se espalhar na superfície, o ângulo de contato é baixo, apresenta elevada molhabilidade, logo o material é mais hidrofílico; ou então, se a gota tende a conservar sua forma reduzindo ao mínimo seu contato com a superfície, o ângulo de contato é elevado, baixa molhabilidade, e o material é mais hidrofóbico (Huillca, 2015; Nunes et al., 2021).

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

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises morfológicas dos filmes, tanto superficiais, quanto as de fraturas criogênicas foram obtidas pela utilização do microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca *Carl Zeiss* (Alemanha) modelo EVO LS15 da UNESP Campus de Ilha Solteira. Sobre as amostras foram depositadas uma fina camada de ouro utilizando um *Sputter Coater* (metalizador) da marca *Quorum* e modelo Q150TE. O ouro foi utilizado, pois os filmes não são condutores de eletricidade, assim, os elétrons do ouro possam interagir com as amostras para visualizar as micrografias.

Em seguida, as amostras foram fixadas no *stub* e o equipamento foi operado com voltagem de 5,0 kV e 10,0 kV.

Teste de Biodegradabilidade

A técnica mais simples para avaliar a biodegradabilidade do material é enterrar o filme no solo, onde é exposto ao solo. Geralmente, os experimentos ocorrem dentro de recipientes, as quais são adicionadas amostras de solo, com umidade constante, simulando o processo natural de biodegradabilidade (Maran et al., 2014).

Adaptado a norma ABNT NBR 14283/2016, o solo utilizado foi o substrato de terra vegetal da *Big Flowers Ind e Comércio – Industria Brasileira*. Os corpos de prova, com dimensão superficial 3 cm², foram pesados em balança analítica e

colocados em recipientes contendo o solo, sendo mantido em local isolado de luz e a temperatura de 25 ± 5 °C, umidade relativa 55 ± 5 %, mantendo o solo sempre umedecido.

Foi elaborado dois sistemas de degradação de materiais. O primeiro com a amostra enterrada no solo dentro de um recipiente, na seguinte ordem: camada de solo (10 g), amostra e outra camada de solo (10 g). O segundo sistema com a amostra sobre o solo (10 g) num recipiente. Todos os sistemas foram umedecidos diariamente com 2 mL de água destilada.

Umidade dos filmes

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

3. Resultados e Discussão

Análise subjetiva dos filmes

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

A Tabela 2 mostra os três principais aspectos avaliados, manuseabilidade, continuidade e homogeneidade.

Tabela 2. Resultados da avaliação subjetiva dos filmes.

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

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

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

Fonte: Elaborado pelos autores.

Em relação a manuseabilidade, os filmes incorporados com óleo essencial (AS+GA+OE e CMC+GA+OE) foram classificados como restrito, esta característica é devido a dificuldade de manusear sem provocar rupturas por serem mais quebradiços, isso acontece pela incorporação de óleo essencial que provoca alterações na estrutura devido a presença de compostos aromáticos e fenólicos (Gulfraz et al., 2008; Holley & Patel, 2005). Os demais filmes obtidos não apresentaram esta característica, podendo ser dobrados e manipulados sem qualquer risco de ruptura.

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

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

A opacidade é uma propriedade de fundamental importância em filmes utilizados para recobrimento ou embalagem de alimentos, sendo que baixos valores de opacidade indicam transparência no filme (Pelissari, 2009; Saranti et al., 2021).

Ângulo de Contato

A fim de melhor entendimento de como a água e a umidade relativa do ar podem influenciar nas propriedades superficiais dos filmes e sua resistência, bem como investigar comportamento do filme como possível embalagem para produtos alimentícios com alta umidade, a Tabela 3 descreve os valores de ângulo de contato para todos os filmes avaliados.

Tabela 3. Ângulo de contato médio para cada tipo de filme.

Tipos de filmes	Ângulo de Contato inicial (t= 0s)
AS	47 ^a ± 3°
AS+GA	51 ^b ± 4°
AS+GA+OE	59 ^c ± 2°
CMC	48 ^a ± 1°
CMC+GA	50 ^b ± 1°
CMC+GA+OE	57 ^c ± 3°

Fonte: Elaborada pelos autores.

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

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

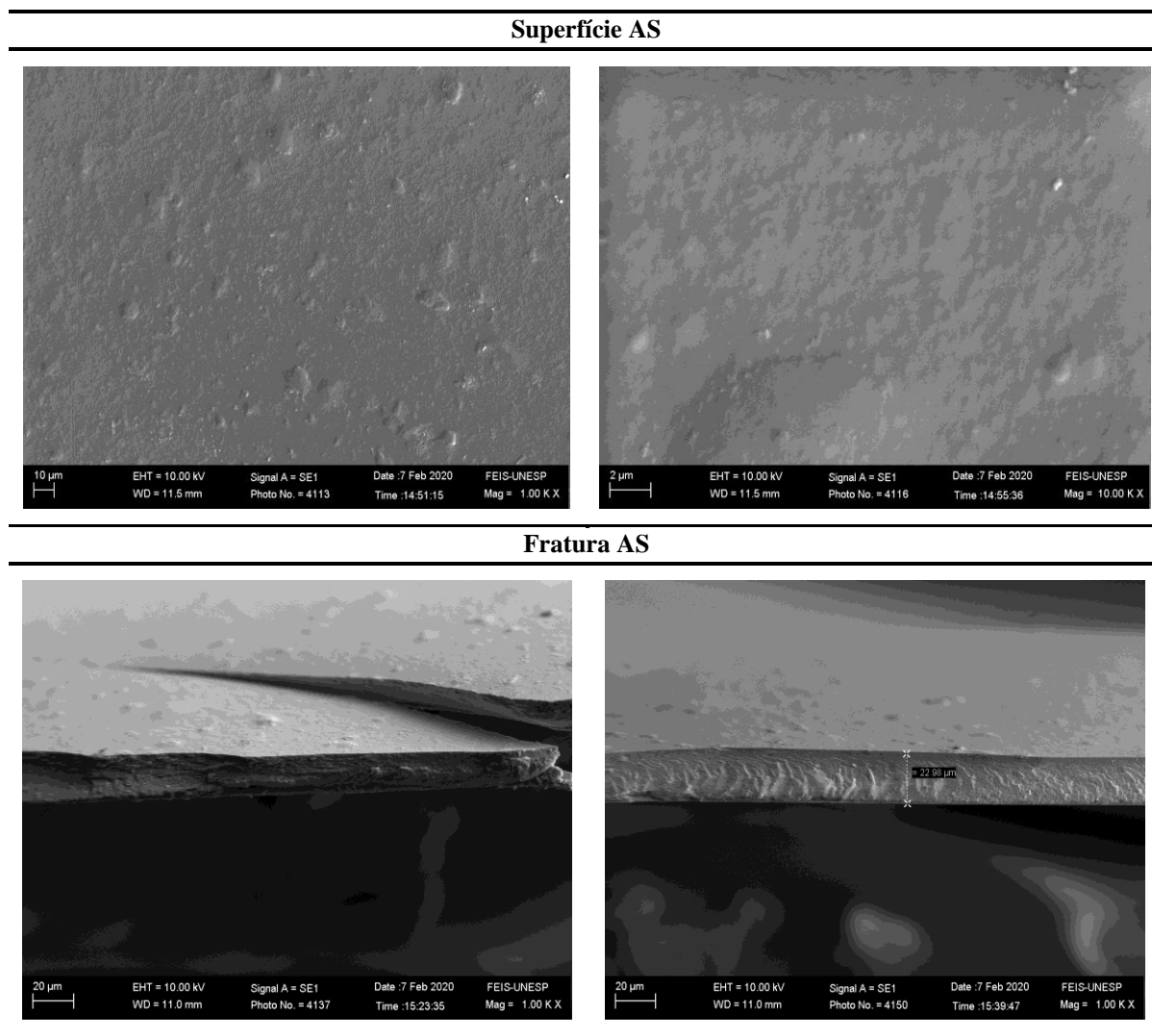
Segundo Villadiego et al. (2005), a eficiência funcional dos filmes e revestimentos comestíveis é dependente de sua composição. Muitos, por serem a base de polissacarídeos, possuem caráter hidrofílico apresentando, por isso, baixa ou moderada resistência a umidade.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

Na Figura 1, tem-se a micrografia do filme controle de AS, que apresenta uma superfície lisa e homogênea, diferenciando-se das micrografias dos filmes com as emulsões.

Figura 1. Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Alginato de Sódio.



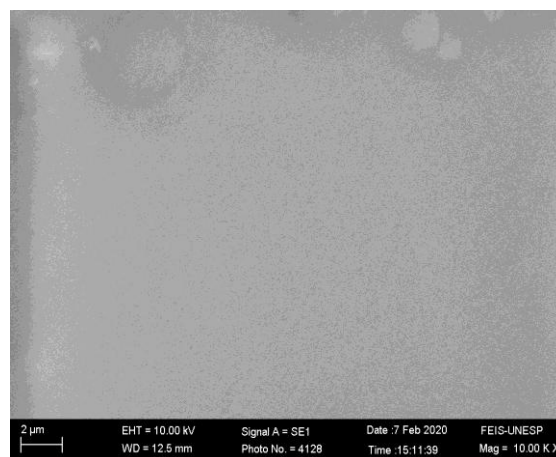
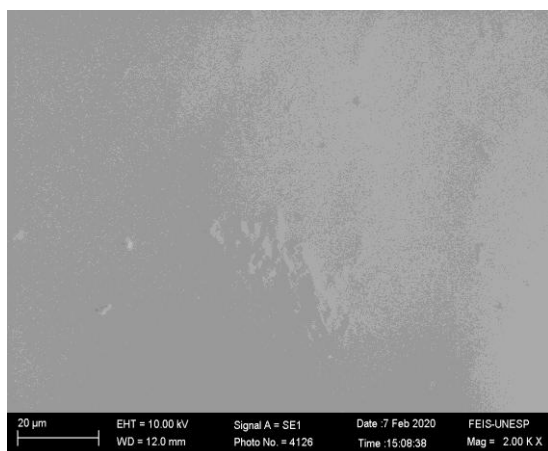
Fonte: Elaborada pelos autores.

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

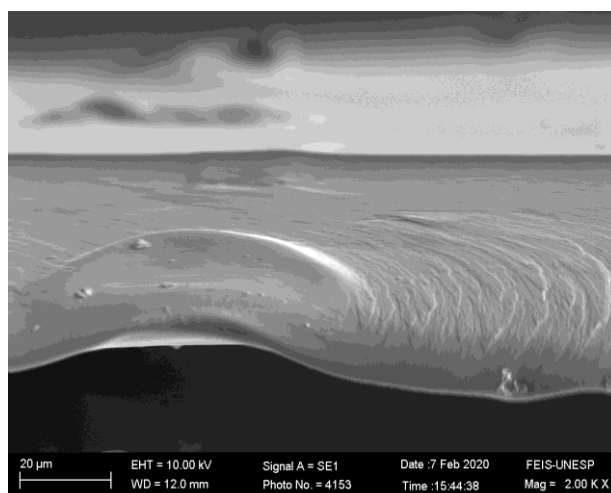
A Figura 2 apresenta tanto a morfologia superficial quanto as de fraturas criogênicas do filme de CMC.

Figura 2. Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Carboximetilcelulose.

Superfície CMC



Fratura CMC

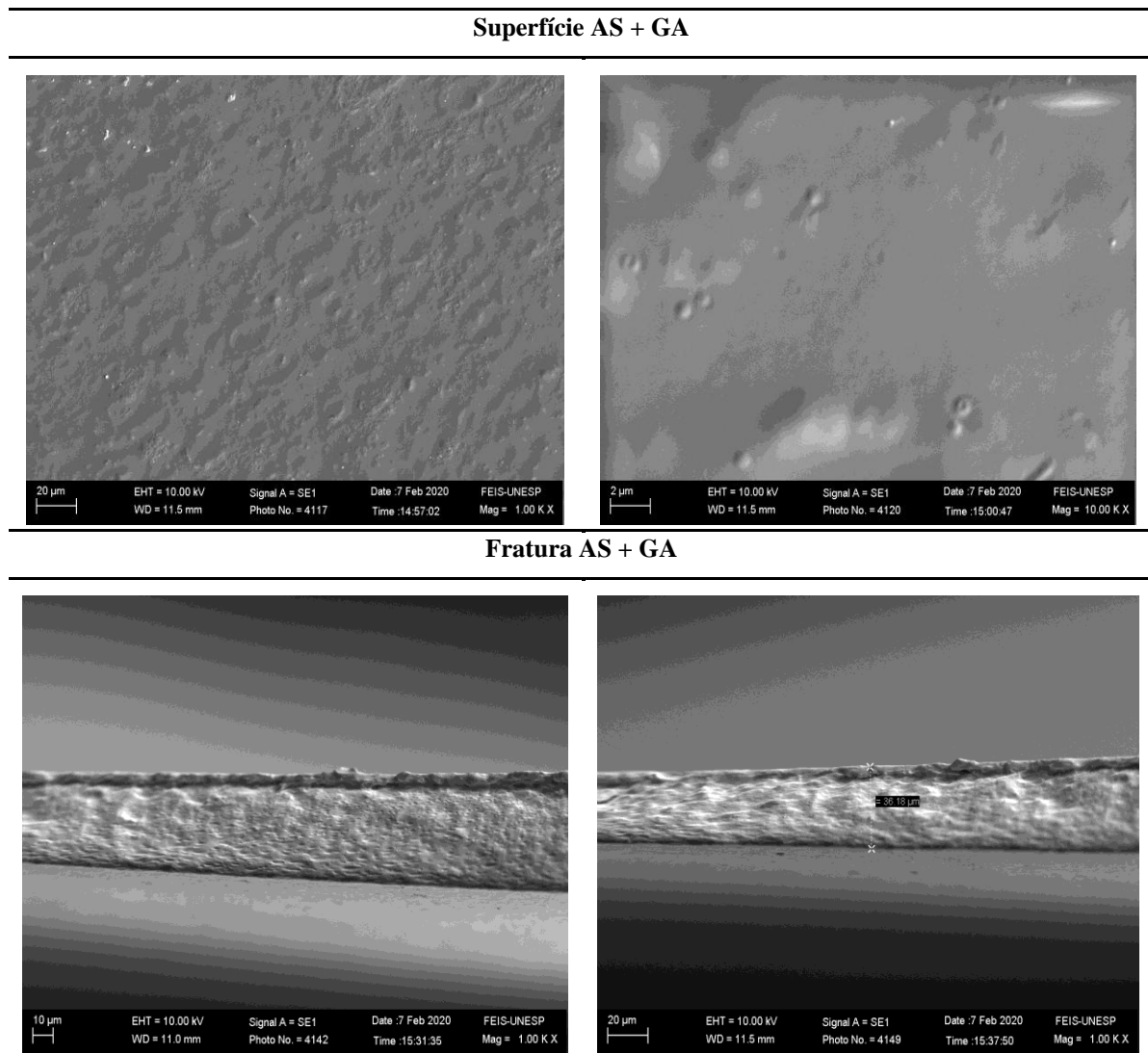


Fonte: Elaborada pelos autores.

Estas micrografias mostram que a superfície é lisa e homogênea, sem separação de fases ou formação de aglomerados. Na imagem de fratura a homogeneidade também pode ser observada.

A morfologia superficial dos filmes, bem como as fraturas criogênicas da secção transversal dos filmes AS + GA estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3. Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Alginato de Sódio e Goma Arábica.



Fonte: Elaborada pelos autores.

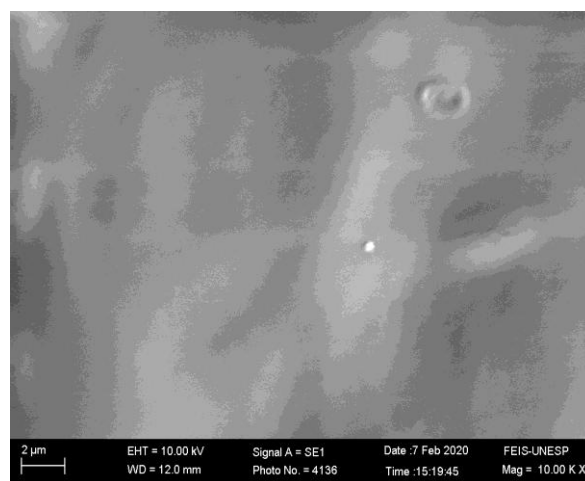
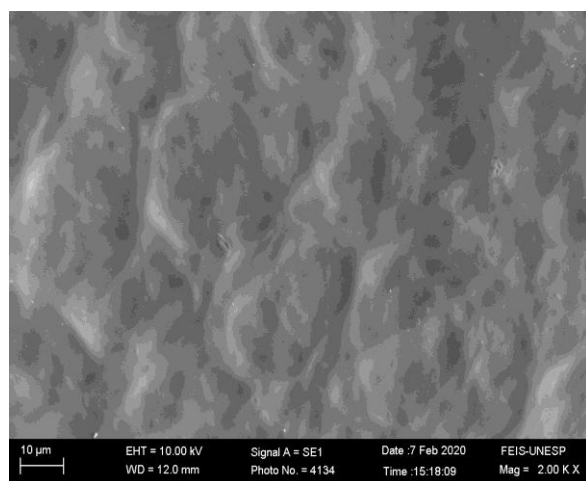
Estas micrografias apresentaram morfologia levemente mais rugosa e granulada com irregularidades na superfície. Essa mudança na textura da superfície do filme, quando adicionada a GA, está relacionada possivelmente a formação de aglomerados causados pela difícil interação entre os componentes dos filmes, como consequência da ramificação das cadeias poliméricas da GA.

Com a micrografia de superfície do filme de AS (Figura 1) e a micrografia de superfície do filme de AS + GA (Figura 3), pode-se observar que a presença da GA contribui para um aumento de irregularidade na superfície do material. Na micrografia de fratura percebe-se um material menos compacto com alguns aglomerados na estrutura.

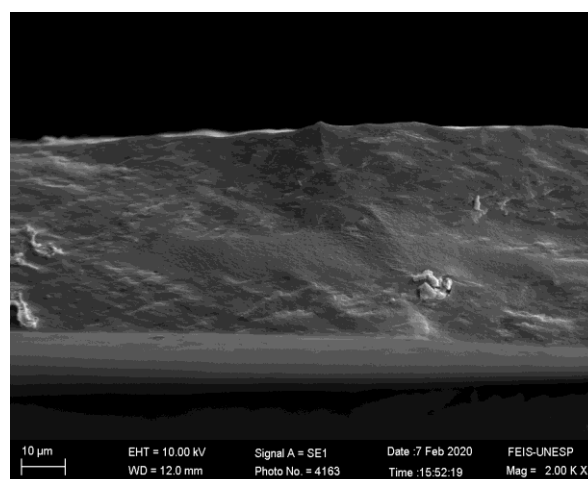
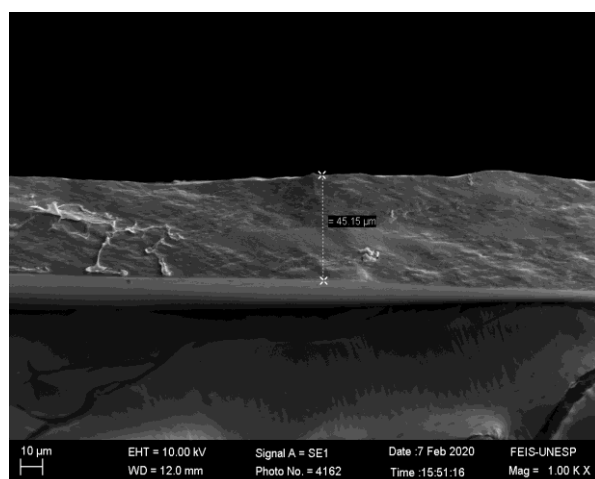
A superfície do filme CMC + GA (Figura 4) é mais coesa e compacta ao ser comparada a superfície do filme AS + GA (Figura 3), indicando melhor compatibilidade entre os polissacarídeos CMC e GA. Em relação a imagem do filme de CMC puro, percebe-se que esse material de CMC + GA apresenta mais irregularidades em ambas as análises.

Figura 4. Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Carboximetilcelulose e Goma Arábica.

Superfície CMC + GA



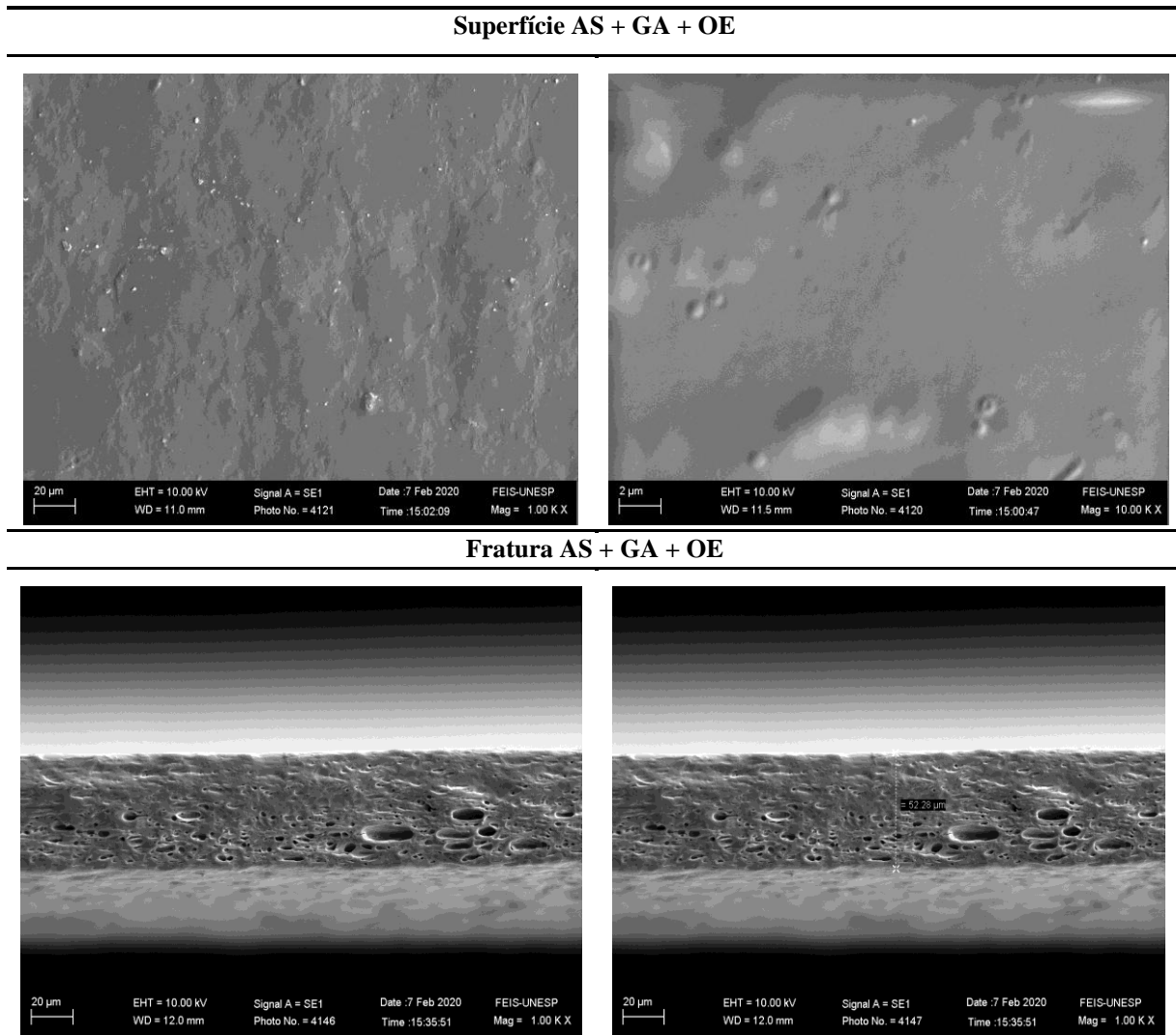
Fratura CMC + GA



Fonte: Elaborada pelos autores.

É possível identificar que houve alteração quanto à rugosidade superficial comparando as imagens da Figura 3 e Figura 5, percebe-se uma segregação de fases em alguns pontos.

Figura 5. Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Alginato de Sódio, Goma Arábica e Óleo Essencial de erva doce.

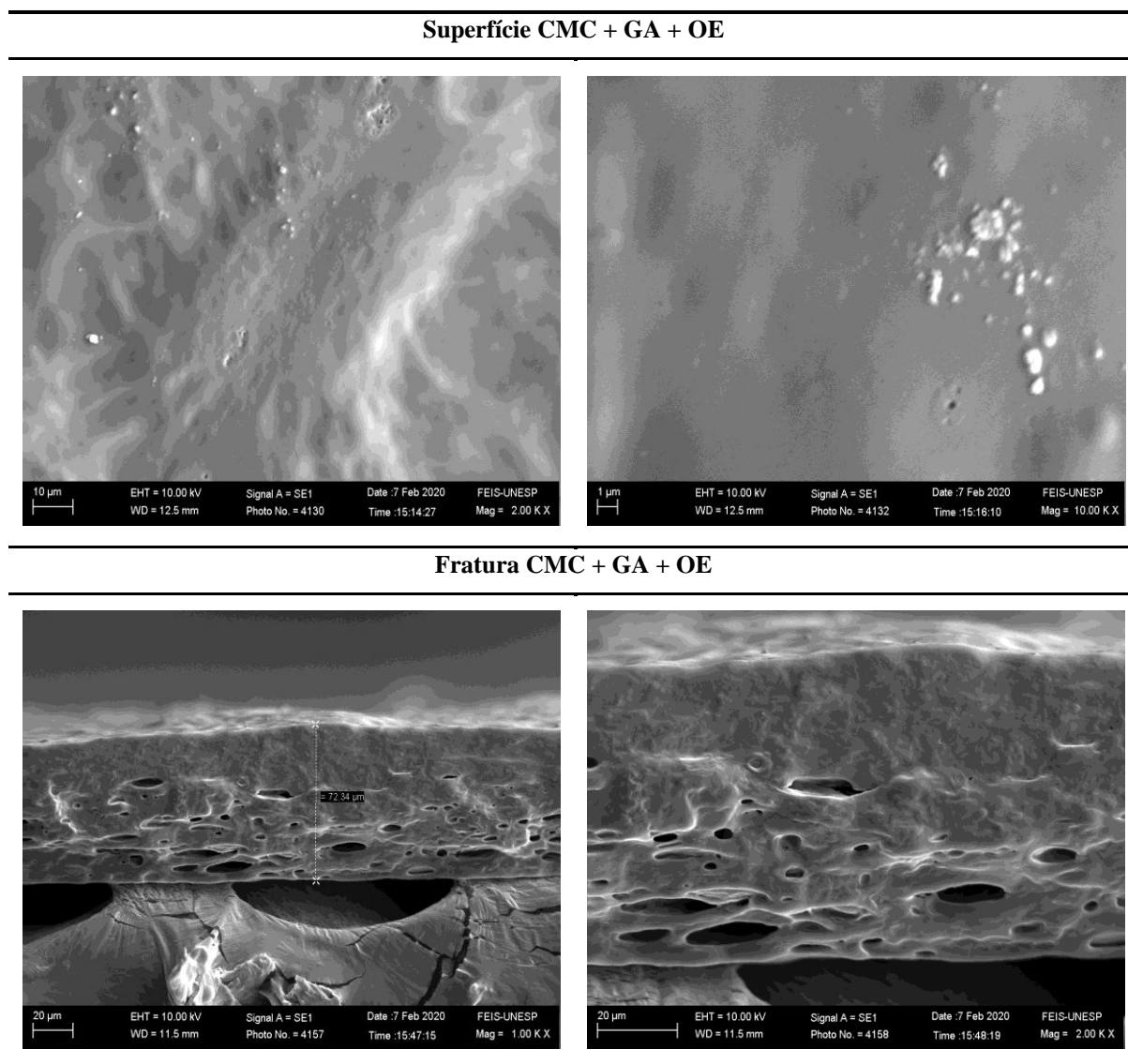


Fonte: Elaborada pelos autores.

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

Na micrografia de superfície do filme de CMC + GA (Figura 4) é possível observar uma superfície lisa, homogênea e sem rugosidade quando comparada com a imagem de superfície do filme de CMC + GA + OE (Figura 6). A adição de óleo essencial de erva doce provocou mudanças na microestrutura dos filmes.

Figura 6. Micrografias da superfície e fratura da amostra do filme de Carboximetilcelulose, Goma Arábica e Óleo Essencial de erva doce.



Fonte: Elaborado pelos autores.

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

Nas micrografias das amostras de filme contendo óleo essencial de erva doce depreende-se estruturas parecidas com cristais sobre a matriz polimérica de CMC e AS. Essas estruturas que se assemelham a cristais visualmente são formadas pelo óleo essencial. Pode-se justificar pela estrutura molecular do óleo essencial que tem fenol. Fenóis são caracterizados por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático, normalmente são sólidos, cristalinos e pouco solúveis em água.

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

Umidade dos filmes

A umidade da embalagem é considerada como fator importante na conservação de alimentos, principalmente naqueles em que a deterioração ocorre por perda ou ganho de água. Os resultados obtidos de umidade dos filmes são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de umidade dos filmes.

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

Fonte: Elaborado pelos autores.

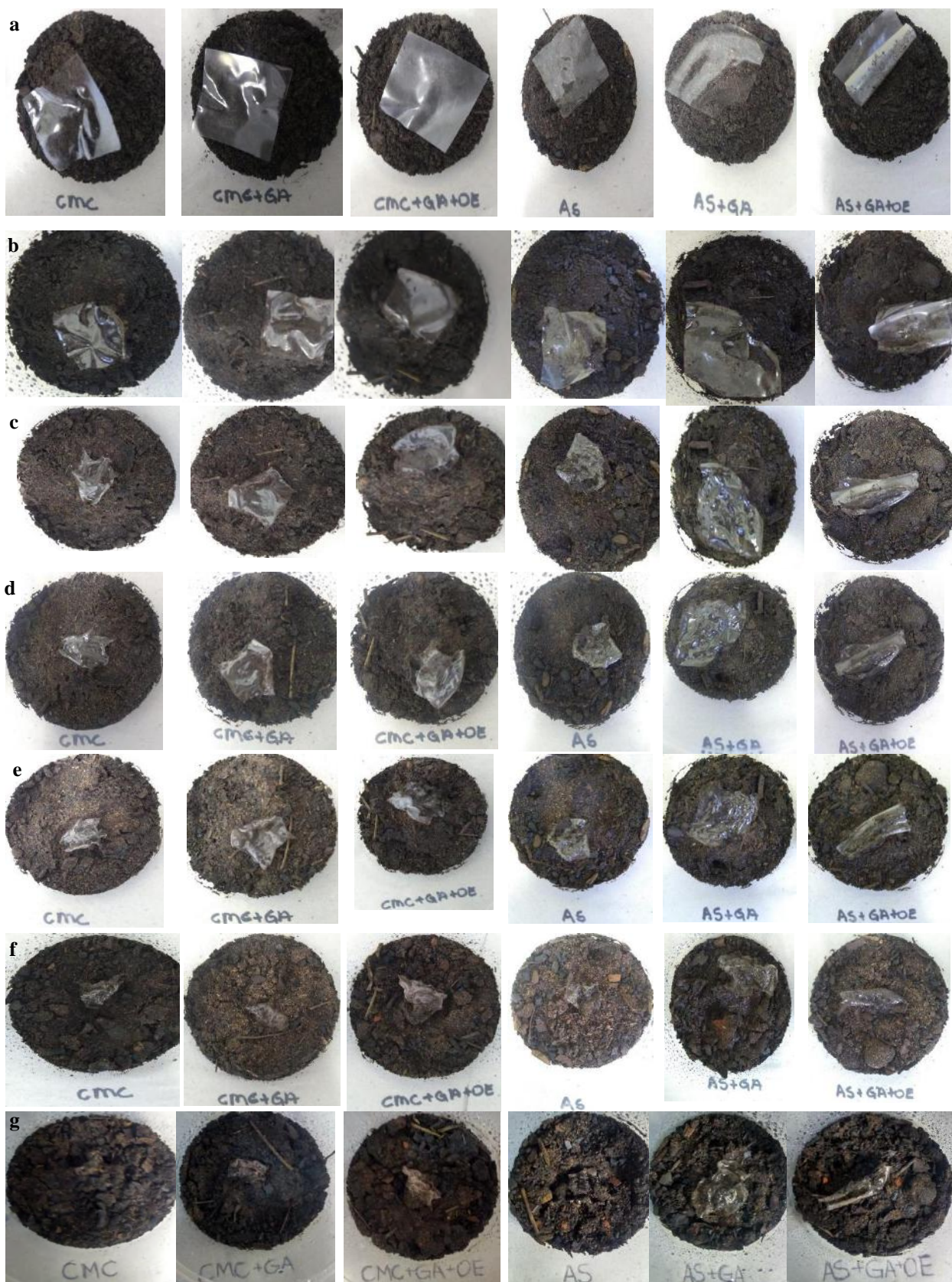
A umidade dos filmes sem adição de emulsão de óleo essencial apresentou valores de 14,56 % (AS) e 14,03 % (CMC). Foi verificado que com a incorporação do óleo essencial a umidade diminui em média 65 % com os valores de 8,89 % (AS + GA + OE) e 9,88 % (CMC + GA + OE). Essa diminuição pode estar relacionada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

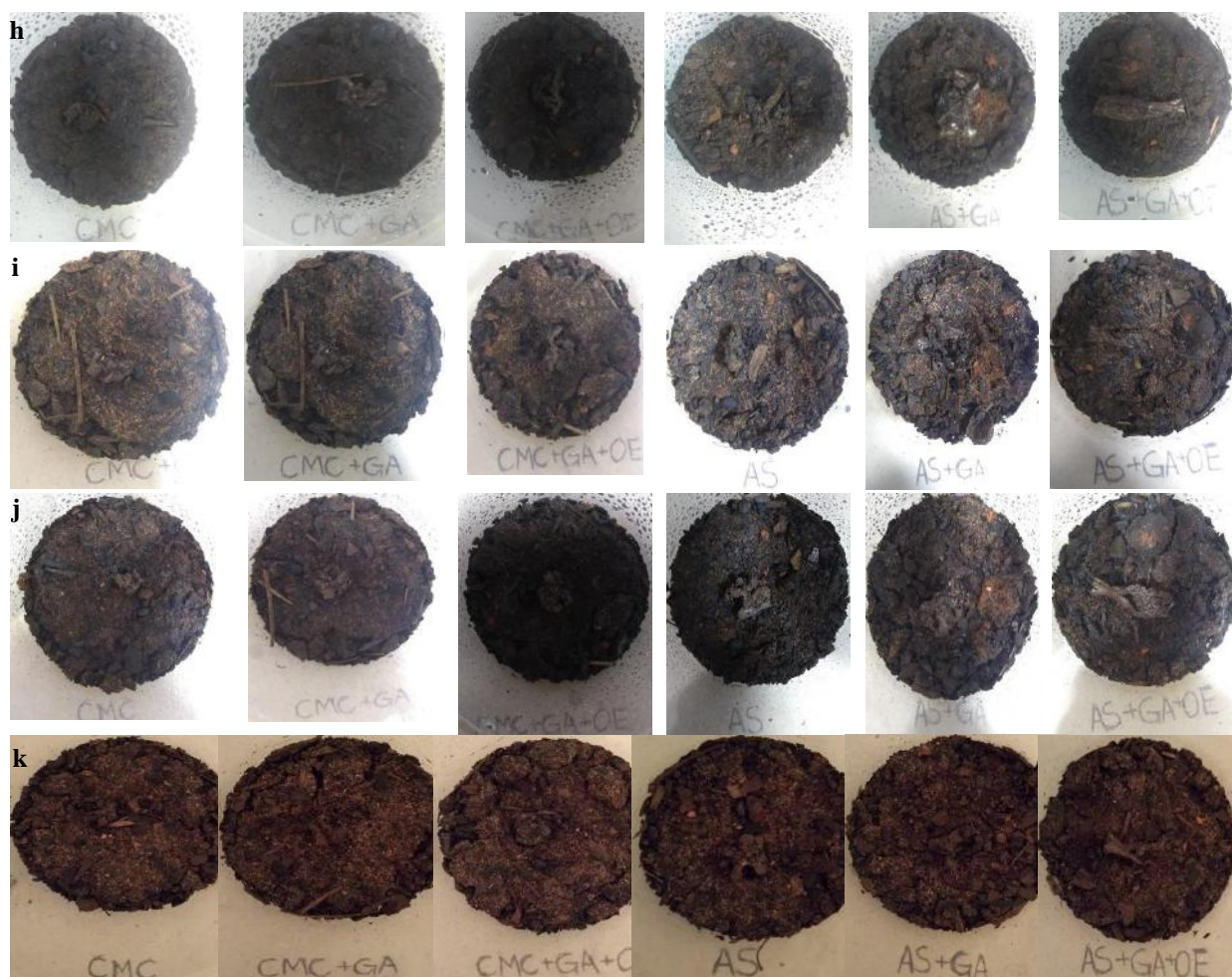
Teste de biodegradabilidade

Em relação ao primeiro sistema do teste de biodegradabilidade, em que os filmes foram enterrados, com 3 dias da montagem do teste não foram encontradas nenhuma das amostras dos filmes submetidas a este teste. Esse resultado demonstrou que os filmes produzidos apresentaram alta biodegradabilidade.

As Figuras 7 e 8 demonstram o segundo sistema com as amostras sobre o solo. Esse teste foi acompanhado para avaliar o processo de degradação dos filmes nos últimos meses.

Figura 7 – Teste de biodegradabilidade com as amostras expostas sobre o solo. **a)** 0 dia; **b)** 1 dia; **c)** 2 dias; **d)** 3 dias; **e)** 5 dias; **f)** 16 dias; **g)** 23 dias; **h)** 35 dias; **i)** 42 dias; **j)** 51 dias; **k)** 67 dias.

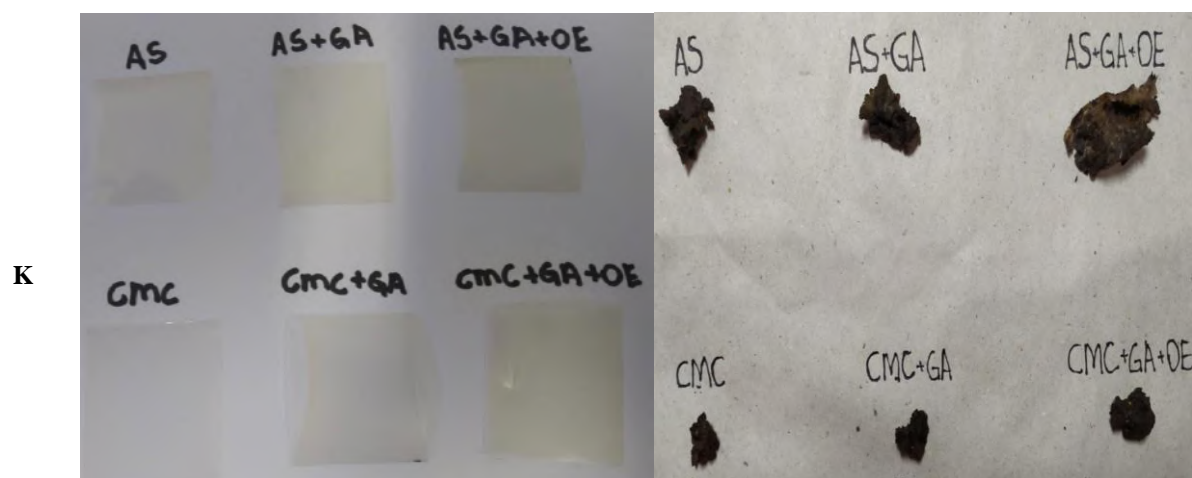




Fonte: Elaborado pelos autores.

Na Figura 8 é possível visualizar o comparativo dos filmes antes de iniciar o teste de biodegradabilidade e após 90 dias.

Figura 8 - Comparativo dos filmes antes de ser submetido ao teste de biodegradabilidade e filmes após 90 dias.



Fonte: Elaborado pelos autores.

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

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

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

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

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

4. Conclusão

A partir das caracterizações foi possível corroborar os resultados obtidos. Assim, foi satisfatório a formação de embalagem comestível contendo polissacarídeos e emulsão de óleo essencial de erva-doce. Por meio das análises de ângulo de contato, identificou-se a natureza hidrofílica/hidrofóbica dos filmes. As forças de adesão entre as moléculas da solução filmogênica aumentaram com adição de emulsão de óleo essencial e goma arábica. Com a microscopia eletrônica de varredura dos filmes foi visualizado as morfologias uniformes da superfície, e com as imagens da fratura foi verificado que não teve alterações no interior do material em relação a estrutura. Os valores de umidade dos filmes encontrados garantem a conservação do alimento, sendo assim, com a incorporação da emulsão houve a diminuição da umidade o que aumenta a resistência em molhar os filmes.

Em trabalhos futuros planeja-se analisar as propriedades de barreira e mecânicas desse material, a fim de testar a possível aplicabilidade dele como produto real.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Processos: N° 315513/2021-7), FAPESP (Processos: 2019/06170-1 e 2013/07296-2); CAPES (código: 001.2019) e CAPES-PRINT/UNESP (Process: 88887.194785/2018-00).

Referências

- Anker, M., Stading, M., & Hermansson, A. (2001). Aging of whey protein films and the effect on mechanical and barrier properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49(2), 989-95.
- Ashori, A. (2008). Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. *Elsevier: Bioresource Technology*. 99, 4661-7.
- Atarés, L., De Jesús, C., Talens, P., & Chiralt, A. (2010). Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, Essex. 99(3), 384-91.
- Bobbio, A. P., & Bobbio, F. O. (2001). Material de Embalagem: Química de Processamento de Alimentos (3a ed., Cap. 10, pp. 135-42). São Paulo: Varela.

- Campos, A., Marconato, J. C., & Martins-Franchetti, S. M. (2011). Biodegradation of blend films PVA/PVC, PVA/PCL in soil and soil with landfill leachate. *Brazilian Archives Biology and Technology*. 54(2), 1367-78.
- Carvalho, R. A. (2002). Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimaticamente e quimicamente (Tese de doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- Charles, A., Chang, Y. H., Ko, W. C., Sririth, K., & Huang, T. C. (2005). Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53, 2717-25.
- Dash, K. K., Ali, N. A., Das, D., & Mohanta, D. (2019). Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin based-edible films with nanotitanium inclusions for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 139, 449-58.
- Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interface and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*. 17, 25-39.
- Dror, Y., Cohen, Y., & Yerushalmi-Rozen, R. (2006). Structure of Gum Arabic in Aqueous Solution. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 44, 3265-71.
- Fakhouri, F. M., Fontes, L. C. B., Gonçalves, P. V. M., Milanez, C. R., Steel, C. J., & Queiroz, F. P. C. (2007). Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. *Ciências e Tecnologia de Alimentos*. 27(2), 369-75.
- Ghizelini, A. M. (2005). Sucessão de Fungos em Acículas de *Pinus taeda* em decomposição (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.
- Gontard, N., & Guilbert, S. (1996). Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 30(1), 3-15.
- Gulfraz, M., Mehmood, S., & Minhas, N. (2008). Composition and antimicrobial properties of essential oil of *Foeniculum vulgare*. *African Journal of Biotechnology*. 7(24), 4364-68.
- Holley, R. A., & Patel, D. (2005). Improvement in shelf-life and safety of perishable foods by plant essential oil and smoke antimicrobials. *Food Microbiology*. 27, 273-92.
- Huillca, P. V. P. (2015). Propriedades superficiais de filmes à base de gelatina (Dissertação de mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- Jeevahan, J. J., Chandrasekaran, M., Venkatesan, S. P., Sriram, V., Joseph, G. B., Mageshwaran, G., & Durairaj, R. B. (2020). Scaling up difficulties and commercial aspects of edible films for food packaging: A Review. *Trends in Food Science & Technology*. 100, 210-22.
- Jridi, M., Hajji, S., Ben Ayed, H., Lassoued, I., Mbarek, A., Kammoun, M., Souissi, N., & Nasri, M. (2014). Physical, structural, antioxidant and antimicrobial properties of gelatin-chitosan composite edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 67, 373-9.
- Karbowiak, T., Debeaufort, F., & Voilley, A. (2006). Importance of surface tension characterization for food, pharmaceutical and packaging products: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 45, 391-407.
- Kaushik, V., & Roos, Y. H. (2007). Limonene encapsulation in freeze-drying of gum arabic-sucrose-gelatin systems. *Food Science and Technology – LWT*. 40, 1381-91.
- Kester, J. J., & Fennema, O. R. (1986). Edible films and coatings: A Review. *Food Technology*. 40, 47-59.
- Mamani, H. N. C. (2009). Produção e caracterização de filmes compostos de metilcelulose, glucomanana, pectina, gelatina e lipídios (Tese de doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- Maran, J. P., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., & Sridhar, R. (2014). Degradation behavior of biocomposites based on cassava starch buried under indoor soil conditions. *Carbohydrate Polymers*. 101, 20-28.
- Melo, P. T. S., Otoni, C. G., Barud, H. S., Aouada, F. A., & Moura, M. R. De (2020). Upcycling microbial cellulose scraps into nanowhiskers with engineered performance as fillers in all-cellulose composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 12, 46661-6.
- Merle, D., Charpentier, G., & Mocanu, S. (1999). *European Polymer Journal*. 1(35).
- Mohamed, S. A. A., El-Sakhawy, M., & El-Sakhawyc, M. A. (2020). Polysaccharides, protein and lipid - based natural edible films in food packaging: A Review. *Carbohydrate Polymers*. 238, 116-78.
- Mostafavi, F. S., & Zaeimb, D. (2020). Agar-based edible films for food packaging applications: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 159, 1165-76.
- Nunes, J. C., Melo, P. T. S., Lorevice, M. V., Aouada, F. A., & De Moura, M. R. (2021). Effect of green tea extract on gelatin-based films incorporated with lemon essential oil. *Journal of Food Science and Technology*. 58, 1-8.
- Otoni, C. G., De Moura, M. R., Aouada, F. A., Camilloto, G. P., Cruz, R. S., Lorevice, M. V., Soares, N. F. F., & Mattoso, L. H. C. (2014). Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. *Food Hydrocolloids*. 41, 188-94.
- Pelissari, F. M. (2009). Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano (Dissertação de mestrado). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, Brasil.
- Pereira, M. C., Vilela, G. R. Costa, L. M. A. S., Silva, R. F., Fernandes, A. F., Fonseca, E. W. N., & Picolli, R. H. (2006). Inibição do desenvolvimento fúngico através da utilização de óleos essenciais de condimentos. *Ciências e Agrotecnologia*. 30(4), 731-8.

- Pires, V. G. A., & Moura, M. R. De (2017). Preparação de novos filmes poliméricos contendo nanoemulsões do óleo de melaleuca, copaíba e limão para aplicação como biomaterial. *Química Nova (Online)*. 40, 1-5.
- Pranoto, Y., Rakshit, S. K., & Salokhe, V. M. (2005). Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. *LWT – Food Science and Technology*. 38(8), 859-65.
- Priyadarshi, R., & Rhim, J. W. (2020). Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 62.
- Saranti, T. F. S., Melo, P. T. S., Cerqueira, M. A., Aouada, F. A., & Moura, M. R. De (2021) Performance of Gelatin Films Reinforced with Cloisite Na⁺ and Black Pepper Essential Oil Loaded Nanoemulsion. *Polymers*. 13, 4298.
- Souza, S. M. A. (2001). Elaboração e caracterização de filmes comestíveis biodegradáveis a base de proteínas miofibrilares de origem bovina (Tese de doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- Tulamandi, S., Rangarajanb, V., Rizvic, S. S. H., Singhal, R. S., Chattopadhyaya, S. K R. & Saha; N. C. (2016). A biodegradable and edible packaging film based on papaya puree, gelatin, and defatted soy protein. *Food Packaging and Shelf Life*. 10, 60–71.
- Villadiego, A. M. D., Soares, N. F. F., Andrade, N. J., Puschmann, R., Minim, V. P. R., & Cruz, R. (2005). Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. *Revista Ceres*. 52, 221-44.
- Vilpoux, O., & Avérous, L. (2003). Plásticos à base de amido. In: CEREDA, M. (Org), Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas (v. 3). São Paulo: Fundação Cargill.
- WWF – *World Wide Fund for Nature*. Solucionar a poluição plástica: transparência e responsabilização (2019). <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>.
- Xu, T., Gao, C., Feng, X., Yang, Y., Shen, X., & Tang, X. (2019). Structure, physical and antioxidant properties of chitosan-gum Arabic edible films incorporated with cinnamon essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*. 134, 230–6.