



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARCOS VENICIUS BATISTA DE SOUZA CASTRO

**DESENVOLVIMENTO DE FILME ATIVO BIODEGRADÁVEL DE AMIDO DE  
ARARUTA INCORPORADO COM ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA**

Recife

2020

MARCOS VENICIUS BATISTA DE SOUZA CASTRO

**DESENVOLVIMENTO DE FILME ATIVO BIODEGRADÁVEL DE AMIDO DE  
ARARUTA INCORPORADO COM ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

**Área de concentração:** Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

**Orientadora:** Profa. Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida.

**Coorientadora:** Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.

Recife

2020

Catálogo na fonte:  
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

C355d Castro, Marcos Venicius Batista de Souza.  
Desenvolvimento de filme ativo biodegradável de amido de araruta incorporado com óleo essencial de canela / Marcos Venicius Batista de Souza Castro. – 2020.  
98 f.: il., figs., tabs., abrev. e sigl.

Orientadora: Profa. Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida.  
Coorientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2020.  
Inclui referências.

1. Engenharia química. 2. Amido de araruta. 3. Embalagem ativa. 4. Óleo essencial de canela. I. Almeida, Yeda Medeiros Bastos de (Orientadora). II. Vinhas, Glória Maria (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2022-161

MARCOS VENICIUS BATISTA DE SOUZA CASTRO

**DESENVOLVIMENTO DE FILME ATIVO BIODEGRADÁVEL DE AMIDO DE  
ARARUTA INCORPORADO COM ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 22 / 10 / 2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas (Coorientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lácio Falcão (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Sara Horácio de Oliveira Maciel (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco

A todos que possibilitaram a realização dessa conquista, me proporcionando forças para que não desistisse. Muitos obstáculos me foram impostos, mas graças a vocês, Sara Castro e Samuel Castro, eu não hesitei.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por guiar-me na caminhada para a realização desta dissertação.

A Elizelma Castro e aos meus filhos Samuel Castro e Sara Castro pelo incentivo, apoio emocional, pela motivação e, em especial, por todo carinho ao longo deste percurso.

Aos meus pais Maria do Carmo e Ariosvaldo pelo apoio e incentivo e aos meus irmãos, que sempre me apoiaram.

A minha orientadora Profa. Yeda Medeiros pela paciência, compreensão e dedicada orientação no desenvolvimento desta dissertação.

A minha coorientadora Profa. Glória Vinhas por todos os conhecimentos compartilhados durante todo esse período.

Ao professor José Maurício pelos ensinamentos e por ter contribuído na minha formação como profissional.

A Catarina Aragão, David Terêncio e Jaqueline Joviniano por todo apoio e incentivo durante todo processo.

A Luiz Emílio, Ivo Diego, Júlio César, José Augusto, Izabelle Duarte e Michelle Félix membros do Laboratório de Petroquímica (LPQ), que sempre se mostraram dispostos a ensinar, contribuindo de forma direta para realização dessa conquista.

A Karina e a Giselle pela ajuda e conhecimentos compartilhados, no decorrer das análises realizadas no laboratório de microbiologia.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco pela minha formação.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta na construção deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho foram produzidos biofilmes à base de amido de araruta utilizando glicerol como plastificante e água como solvente; esses filmes foram aditivados com 1%, 3% e 5% de óleo essencial de canela (OEC) com a finalidade de investigar a ação do óleo como agente antimicrobiano frente às bactérias *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Enterobacter aerogenes*. Além disso, avaliou-se a potencialidade do OEC como agente antioxidante pelo método de eliminação do radical DPPH. Esta pesquisa também teve como objetivo estudar o efeito da concentração do OEC nas propriedades físicas, ópticas, de barreira e térmicas dos filmes, além de investigar possíveis interações entre a matriz polimérica do amido e o óleo por meio de análise de componentes principais (PCA) dos espectros de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Como resultado, a solução filmogênica com 5% de OEC mostrou-se ativa contra as bactérias estudadas, no entanto, apenas a *E. coli* foi sensível. Verificou-se também que o OEC tem potencial antioxidante. Além disso, todos os filmes apresentaram boa transparência. A permeabilidade ao vapor de água do filme de amido puro foi significativamente reduzida quando comparada aos filmes aditivados com 1% e 3% de OEC. Não houve variação significativa nos valores de espessura dos filmes. A análise termogravimétrica apresentou temperaturas de degradação sem variação significativa em todas as formulações analisadas. A microscopia óptica mostrou que os filmes de amido puro e aditivados com OEC apresentaram superfícies lisas sem rachaduras, homogêneas e sem porosidades e a PCA dos espectros de FTIR mostrou uma separação do filme sem óleo dos filmes aditivados com óleo. O resultado da atividade antimicrobiana sugere que o filme de amido de araruta aditivado com 5% de OEC é o melhor candidato para ser utilizado como embalagem de alimentos ativa biodegradável.

**Palavras-chave:** amido de araruta; embalagem ativa; óleo essencial de canela.

## ABSTRACT

In this work biofilms based on arrowroot starch were produced using glycerol as a plasticizer and water as a solvent; these films were added with 1%, 3% and 5% cinnamon essential oil (OEC) in order to investigate the action of the oil as an antimicrobial agent against the bacteria *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Enterobacter aerogenes*. In addition, the potential of OEC as an antioxidant was evaluated using the DPPH radical elimination method. This research also aimed to study the effect of OEC concentration on the physical, optical, barrier and thermal properties of the films, in addition to investigating possible interactions between the polymeric matrix of starch and oil by means of principal component analysis (PCA) of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). As a result, the filmogenic solution with 5% OEC was active against the studied bacteria, however, only *E. coli* was sensitive. It was also found that OEC has antioxidant potential. In addition, all films showed good transparency. The water vapor permeability of the pure starch film was significantly reduced when compared to films added with 1% and 3% OEC. There was no significant variation in the film thickness values. The thermogravimetric analysis showed degradation temperatures without significant variation in all formulations analyzed. Optical microscopy showed that the pure starch films and OEC additives showed smooth surfaces without cracking, homogeneous and without porosity and the PCA of the FTIR spectra showed a separation of the oil-free film from the films added with oil. The result of antimicrobial activity suggests that arrowroot starch film with 5% OEC is the best candidate to be used as active biodegradable food packaging.

**Keywords:** arrowroot starch; active packaging; cinnamon essential oil.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Sistemas de embalagem ativa aplicados a alimentos perecíveis	21
Figura 2 –	Polímeros biodegradáveis representativos com base em recursos renováveis e recursos petroquímicos	26
Figura 3 –	A) Estrutura da amilose. B) Estrutura da amilopectina	29
Figura 4 –	Equação geral da transesterificação de um triacilglicerídeo	34
Figura 5 –	A: Rizoma - araruta seta. B: Rizoma - araruta redonda. C: Parte vegetativa – araruta	35
Figura 6 –	Estruturas dos principais constituintes fenólicos e voláteis da <i>Cinnamomum zeylanicum</i> e <i>Cinnamomum cassia</i> . (A) Catequina, (B) Acetato de cinamila, (C) ácido protocatecuico, (D) Cinamaldeído, (E) Eugenol, (F) 2-metoxi-cinamaldeído	43
Figura 7 –	Fluxograma de preparação dos filmes por <i>casting</i>	49
Figura 8 –	Esquema da metodologia do teste de disco-difusão em ágar do OEC	53
Figura 9 –	Medida da espessura dos filmes nas posições determinadas..	55
Figura 10 –	Modelo do teste de difusão em poço das soluções filmogênicas	60
Figura 11 –	Espectro de Infravermelho do óleo essencial de canela (OEC)	63
Figura 12 –	Teste de inibição microbiana do OEC pelo método de disco-difusão em ágar nutritivo frente às bactérias: (A) – <i>S. aureus</i> , (B) - <i>E. coli</i> (C) – <i>E. aerogenes</i>	65
Figura 13 –	Filmes de amido de araruta em diferentes formulações: (A) Amido puro, (B) Amido + 1% OEC, (C) Amido + 3% OEC, (d) Amido + 5% OEC	69
Figura 14 –	Imagens por microscopia óptica dos filmes de amido de araruta puro e aditivados com 1%, 3% e 5% de OEC aumentados em 40 vezes	73

Figura 15 –	Curvas de TGA (A) e DTG (B) dos filmes de amido de araruta puro e aditivados com 1%, 3% e 5% de OEC	76
Figura 16 –	Espectro de infravermelho dos filmes de amido de araruta puro, com OEC e do OEC	78
Figura 17 –	Análise de componentes principais dos filmes de amido de araruta puro e aditivado com 1, 3 e 5% de OEC	80
Figura 18 –	Gráfico dos <i>loadings</i> para as PC1 e PC2	81
Figura 19 –	Teste de inibição microbiana das soluções filmogênicas de cada formulação pelo método de difusão em poço frente às bactérias: (A) – <i>S. aureus</i> , (B) – <i>E. coli</i> (C) - <i>E. aerogenes</i>	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Teores de amilose de diferentes fontes de amido	30
Tabela 2 –	Temperaturas de gelatinização de amido medidas por três métodos	31
Tabela 3 –	Classificação científica da araruta	35
Tabela 4 –	Classificação científica da canela Cassia	41
Tabela 5 –	Formulações dos filmes de araruta com base na massa de amido de araruta	50
Tabela 6 –	Componentes majoritários presentes no óleo essencial de canela	62
Tabela 7 –	Diâmetros dos halos de inibição microbiana no teste de disco-difusão	65
Tabela 8 –	Espessura das formulações dos filmes de amido de araruta	70
Tabela 9 –	Resultados da transparência do filme puro e com adição de 1 %, 3 % e 5 % de OEC	72
Tabela 10 –	TPVA e PVA dos filmes de filmes de amido de araruta	74
Tabela 11 –	Valores das temperaturas de degradação do filme de amido de araruta puro e incorporados com 1%, 3% e 5% de OEC	77
Tabela 12 –	Diâmetros dos halos de inibição para os micro-organismos estudados	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Amido de araruta
AAC1	Biofilme de amido de araruta + 1% de óleo essencial de canela
AAC3	Biofilme de amido de araruta + 3% de óleo essencial de canela
AAC5	Biofilme de amido de araruta + 5% de óleo essencial de canela
AAP	Biofilme de amido de araruta puro
ABRE	Associação Brasileira de Embalagem
Abief	Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis
Abs	Absorbância
AMH	Amido de mandioca hidroxipropílico
AR	Alongamento à ruptura
AS	Alginato de sódio
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATP	Amido termoplástico
ATR	Reflexão total atenuada
BHI	Caldo Infusão Cérebro Coração
BV	Viscógrafo Brabender
CMC	Carboximetilcelulose
CSLI	Clinical and Laboratory Standards Institute
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPPH	2,2-difenil-1-picril-hidrazil
DRX	Difração de raio X
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DTG	Derivada primeira da perda de massa em função da temperatura
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas
HATR	Reflectância total atenuada horizontal
HS-GC	Cromatografia em fase gasosa
KC	K-carragenina
LDPE	Polietileno de baixa densidade

LITPEG	Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
LPQ	Laboratório de Petroquímica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NAMC	Nanopartículas de amido de milho ceroso
NPQ	Nanopartículas de quitosana
NY	Náilon
OE	Óleo essencial
OEA	Óleo essencial de alecrim
OEC	Óleo essencial de canela
OEM	Óleo essencial de Mentha pulegium
OEZ	Óleo essencial de Zataria multiflora Boiss
PBAT	Poli(adipato-co-tereftalato de butileno)
PBSA	Poli(butileno succinato - co - adipato)
PCA	Análise de componentes principais
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEG	Polietilenoglicol
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PG	Propilenoglicol
PGA	Poli(ácido glicólico)
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Poli-3-hidroxi-butirato
PIB	Produto Interno Bruto
PLA	Poli(ácido láctico)
PM	Peso molecular
PP	Polipropileno
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
RT	Resistência à tração
T	Transmitância
T <sub>end</sub>	Temperatura final de degradação

T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>máx</sub>	Temperatura de degradação máxima
T <sub>on</sub>	Temperatura de início de degradação
TPVA	Taxa de transmissão do vapor de água
UFC	Unidade formadora de colônias
UR	Umidade relativa
USA	United States of America
UV	Ultravioleta
X	Espessura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	16
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	19
2.1	EMBALAGEM DE ALIMENTOS	19
<b>2.1.1</b>	<b>Embalagem ativa</b>	20
<b>2.1.2</b>	<b>Embalagem biodegradável</b>	24
2.2	AMIDO	28
<b>2.2.1</b>	<b>Gelatinização e retrogradação do amido</b>	31
<b>2.2.2</b>	<b>Araruta</b>	34
<b>2.2.3</b>	<b>Filmes de amido de araruta</b>	36
2.3	ÓLEOS ESSENCIAIS	37
<b>2.3.1</b>	<b>Canela</b>	40
<b>2.3.2</b>	<b>Óleo essencial de canela</b>	45
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	48
3.1	MATERIAIS	48
3.2	MÉTODOS	48
<b>3.2.1</b>	<b>Preparação dos filmes</b>	48
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização do óleo essencial de canela</b>	50
3.2.2.1	<i>Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS)</i>	51
3.2.2.2	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	52
3.2.2.3	<i>Avaliação da atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela</i>	52
3.2.2.4	<i>Avaliação da atividade antioxidante do óleo essencial de canela</i>	54
<b>3.2.3</b>	<b>Caracterização dos filmes de amido de araruta</b>	54
3.2.3.1	<i>Características macroscópicas</i>	55
3.2.3.2	<i>Espessura</i>	55
3.2.3.3	<i>Transparência</i>	56
3.2.3.4	<i>Microscopia Óptica</i>	56
3.2.3.5	<i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i>	57
3.2.3.6	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	58

3.2.3.7	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos filmes</i>	59
3.2.3.8	<i>Análise de Componentes Principais (PCA)</i>	59
3.2.3.9	<i>Avaliação da atividade antimicrobiana das soluções filmogênicas</i>	59
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA	61
4.1.1	<b>Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS)</b>	61
4.1.2	<b>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (ATR-FTIR)</b>	63
4.1.3	<b>Avaliação da atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela</b>	64
4.1.4	<b>Avaliação da atividade antioxidante do óleo essencial de canela</b>	67
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE AMIDO DE ARARUTA	68
4.2.1	<b>Características macroscópicas</b>	68
4.2.2	<b>Espessura</b>	70
4.2.3	<b>Transparência</b>	71
4.2.4	<b>Microscopia Óptica</b>	73
4.2.5	<b>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</b>	74
4.2.6	<b>Análise termogravimétrica (TGA)</b>	76
4.2.7	<b>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</b>	78
4.2.8	<b>Análise de Componentes Principais (PCA)</b>	79
4.2.9	<b>Avaliação da atividade antimicrobiana dos filmes</b>	81
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	84
	<b>REFERÊNCIAS</b>	86

## 1 INTRODUÇÃO

Estudo apontou que a produção e o consumo de embalagens flexíveis cresceram no Brasil no primeiro trimestre de 2020, em relação ao último trimestre de 2019 (MANI, 2020).

Essas embalagens possuem uma função importante na indústria de alimentos em virtude das suas múltiplas finalidades. Além de conter, conservar e proteger o produto, mantém a qualidade e segurança, atuando como barreira a contaminações químicas, físicas e biológicas que possam colocar em risco a saúde do consumidor (BATTISTI *et al.*, 2017 JORGE, 2013).

Atualmente, os consumidores exigem mais produtos frescos e naturais com alto valor nutricional. No entanto, em certos alimentos, o prazo de validade pode ser drasticamente reduzido, se nenhum aditivo químico for adicionado (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018).

Em consequência disso, tanto a comunidade científica quanto a indústria, em especial a alimentícia, vêm trabalhando há anos no desenvolvimento de novos sistemas de embalagens que permitem estender o prazo de validade dos produtos. Com isso, surgiu a inovação de formular as próprias embalagens com aditivos que interagissem com o alimento, aumentando seu tempo de prateleira, garantindo a qualidade, segurança e pureza dos alimentos. Esses novos invólucros, passaram a ser definidos como embalagens ativas, e muitas se enquadram na categoria de materiais mais eficientes e sustentáveis (LORENZO *et al.*, 2014).

Dentre as embalagens ativas destaca-se a antioxidante, que consiste na incorporação de substâncias antioxidantes em filmes, de onde serão liberadas para proteger os alimentos da degradação oxidativa, inibindo as reações de oxidação ao reagirem com radicais livres e peróxidos e, conseqüentemente, estendendo a sua vida de prateleira (TOVAR *et al.*, 2005; VERMEIREN *et al.*, 1999), e a embalagem antimicrobiana que é um tipo promissor de embalagem ativa que apresenta substância antimicrobiana aditivada e, ou imobilizada no material da embalagem e é capaz de eliminar ou inibir micro-organismos deterioradores e, ou patogênicos (HAN, 2003).

Quando esses aditivos, para desenvolver as embalagens ativas, são produtos naturais, despertam ainda mais o interesse pela produção e uso sustentável desse material no mercado (FANG *et al.*, 2017).

Portanto, o uso de óleos essenciais e extratos vegetais tornou-se o principal substituto dos aditivos sintéticos (LORENZO *et al.*, 2014). Entretanto, o uso de óleos essenciais e extratos vegetais tem características a serem investigadas, uma vez que a maioria pode modificar as propriedades organolépticas dos alimentos (SHEN; KAMDEM, 2015).

Recentemente, uma série de novas tecnologias e materiais de embalagem foi desenvolvida, além de embalagens ativas, há as embalagens inteligentes, revestimentos/filmes comestíveis, embalagens biodegradáveis e aplicação de nanotecnologia em embalagens de alimentos, conforme descrito em alguns trabalhos bastante abrangentes (GHAANI *et al.*, 2016; KHANEGHAH *et al.*, 2018; MAISANABA *et al.*, 2016).

Essas tecnologias e esses materiais têm o potencial de garantir a qualidade e a segurança dos alimentos, prolongam a vida útil, reduzem o impacto ambiental e aumentam a atratividade do produto embalado para varejistas e consumidores (REALINI; MARCOS, 2014).

É notório que a maioria das embalagens para alimentos é produzida por materiais plásticos, devido às suas características de flexibilidade, leveza, baixo custo, variedade, etc. No entanto, a maioria dos plásticos ou polímeros é de origem petroquímica e o aumento do seu consumo resulta em problemas socioeconômicos, como a escassez e o aumento do preço do petróleo, e ambientais, como a geração e acúmulo de resíduos sólidos, que podem levar dezenas ou centenas de anos para se decompor na natureza. Para amenizar tais impactos, propõem-se desenvolver filmes de biopolímeros provenientes de fontes renováveis e que podem ser também biodegradáveis (SHEN; KAMDEM, 2015).

Existem diversos polímeros biodegradáveis conhecidos pela comunidade científica, sendo o amido um polímero bastante promissor no desenvolvimento de embalagens, pois o mesmo é facilmente encontrado, de fácil manipulação e já é usado

industrialmente na produção de embalagens alimentares (SARTORI; MENEGALLI, 2016). A aplicação do amido na preparação de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e filmes (SHIMAZU *et al.*, 2007). E o amido proveniente de rizomas, como o amido de araruta, tem um alto teor de amilose; esse amido pode ser extraído de tubérculos, raízes e bulbos da planta (ALVES *et al.*, 2015).

Pelo que foi mencionado, para a embalagem obter atividade antioxidante e antimicrobiana, pode-se fazer uso de óleo essencial e/ou extrato vegetal. Nesse contexto, o óleo essencial de canela (OEC) torna-se bastante promissor, pois apresenta atividade antioxidante e antimicrobiana (FASIHI *et al.*, 2019; JU *et al.*, 2018; RIBEIRO-SANTOS *et al.*, 2017; VALIZADEH *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2017).

Diante do exposto, o objetivo principal deste estudo foi desenvolver filme ativo biodegradável de amido de araruta incorporado com óleo essencial de canela pelo método *solution casting*, que atenda aos requisitos de filme ativo frente às bactérias *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Enterobacter aerogenes* e determinar a potencialidade da atividade antioxidante do óleo, avaliando propriedades de interesse para aplicação em embalagens.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo apresentaremos uma fundamentação sobre os tópicos: as embalagens de alimentos ativas e biodegradáveis; o amido de araruta e suas características e os óleos essenciais e suas propriedades como agentes antimicrobianos.

### 2.1 EMBALAGEM DE ALIMENTOS

As embalagens são consideradas um negócio extremamente lucrativo, pois o mercado das embalagens representa, em média, 2,0% do PIB (Produto Interno Bruto) de cada país. No Brasil, segundo dados do estudo macroeconômico da indústria brasileira realizado pelo Euromonitor para ABRE (Associação Brasileira de Embalagem), o setor de embalagens movimentou em 2018, cerca de R\$ 75 bilhões, representando uma participação de 1,1% no PIB nacional, sendo a indústria de alimentos a maior usuária de embalagens (ABRE, 2019).

Estudo realizado pela Maxiquim para a Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis (Abief) apontou que a produção de embalagens flexíveis cresceu aproximadamente 1,6% no Brasil no primeiro trimestre de 2020, em relação ao último trimestre de 2019, chegando a 487 mil toneladas. Já o consumo aparente desse tipo de embalagens apresentou alta de 1,3% no período, atingindo 474 mil toneladas. (MANI, 2020).

Ainda segundo Mani (2020), no período de pandemia, o plástico obteve grande importância, sendo reconhecido como um material nobre e indispensável no cotidiano das pessoas. Além disso, verificou-se que o sistema econômico da sociedade contemporânea está ligado diretamente ao mercado das embalagens, não sendo possível imaginar o mundo sem esse tipo de acondicionamento. Logo, as embalagens são parte integrante e essencial no atual sistema econômico da sociedade, por exercer uma função importante na indústria alimentícia graças às suas múltiplas aplicações. Sabe-se, por exemplo, que as embalagens fornecem aos produtos proteções contra

choques mecânicos, vibrações e compressões que ocorrem durante o transporte, distribuição e manejo. Além disso, mantêm a propriedade e a segurança dos produtos, prolongando sua vida útil e minimizando as perdas por deterioração (JORGE, 2013).

Nos últimos anos, a indústria alimentícia vem passando por constantes mudanças para se adequar às crescentes exigências dos consumidores. A demanda por produtos minimamente processados, sensorialmente parecidos aos alimentos *in natura*, tem imposto novos requerimentos às embalagens, que além de garantir uma vida-de-prateleira adequada aos alimentos, devem assegurar a absorção de compostos que favorecem a deterioração, a liberação de compostos que aumentam a validade do alimento e o monitoramento da vida-de-prateleira (HOTCHKISS, 1995). Nesse cenário, as embalagens ativas e biodegradáveis adquiriram espaços no mercado de embalagem.

### **2.1.1 Embalagem ativa**

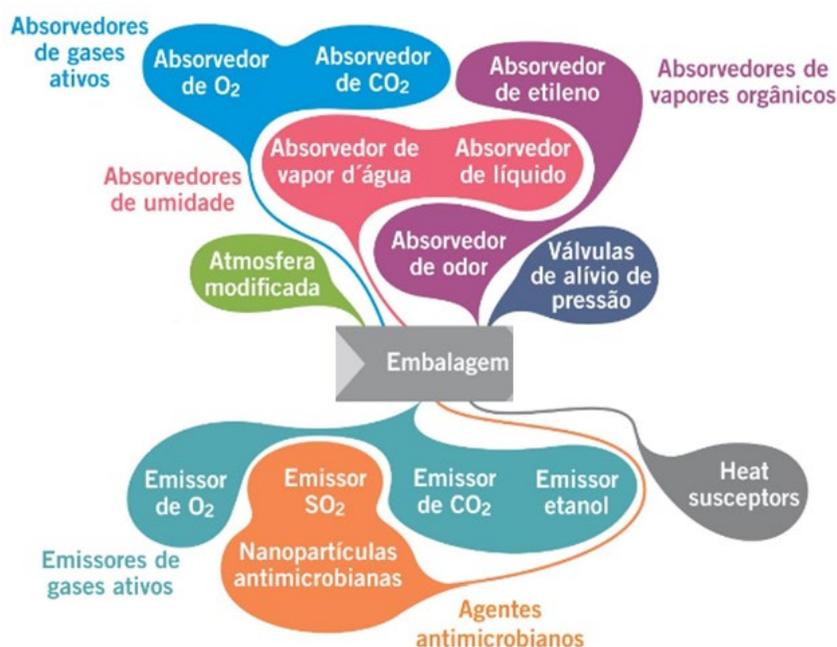
As embalagens ativas são aquelas que por meio de incorporação de aditivos interagem de maneira intencional com o alimento, visando melhorar algumas de suas características (SOARES, 1998). De maneira geral, essas embalagens vêm sendo utilizadas para aumentar a vida de prateleira, melhorar as características sensoriais, evitar as deteriorações química e microbiológica e garantir a segurança dos alimentos, inibindo o crescimento de micro-organismos patogênicos (VERMEIREN *et al.*, 2002).

O impressionante interesse nas embalagens ativas é impulsionado principalmente pela crescente população e pelo aumento simultâneo da demanda por alimentos cada vez mais saudáveis e seguros, além da necessidade de produtos práticos e convenientes (YILDIRIM *et al.*, 2018).

Em consequência às mudanças na demanda atual do consumidor e tendências de mercado, a área de embalagem ativa está se tornando cada vez mais significativa. Ao contrário das embalagens tradicionais (embalagens inertes), as embalagens ativas são desenvolvidas para interagir com o alimento, pois essas embalagens contêm

aditivos incorporados ao seu sistema com o objetivo de manter ou estender a qualidade do produto e o prazo de validade. Os sistemas de embalagem ativos incluem atividades antimicrobianas e antioxidantes (BATISTTI *et al.*, 2017), sequestradores de oxigênio e absorvedores de vapores orgânicos, absorvedores de umidade, emissores de gases e outros, conforme Figura 1 (AHMED *et al.*, 2017; GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2014; SARANTÓPOULOS; COFCEWICZ, 2016).

Figura 1 - Sistemas de embalagem ativa aplicados a alimentos perecíveis.



Fonte: Adaptado de SARANTÓPOULOS; COFCEWICZ (2016, p. 1)

Os agentes antimicrobianos são um dos componentes ativos mais estudados, uma vez que o crescimento de micro-organismos patogênicos e/ou deteriorantes é a principal causa de degradação dos alimentos. Exemplos desses micro-organismos incluem *Salmonella spp.*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes*, *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Lactobacillus spp.*, *Rhizopus*, *Aspergillus* e *Torulopsis*, *Candida* (AHMED *et al.*, 2017; OTONI *et al.*, 2016). Nesse tipo de embalagem ativa, o agente antimicrobiano aditivado ao polímero tem a função de inibir o crescimento de micro-organismos no alimento, a

fim de estender o prazo de validade do produto e tornar mais seguro o seu consumo (REALINI; MARCOS, 2014).

Os agentes incorporados às embalagens podem ser de origens sintéticas, como os antibióticos, nitritos, sulfitos e de origens naturais, como os óleos essenciais ou vegetais e extratos vegetais. Como os aditivos sintéticos podem causar efeitos colaterais significativos à saúde humana, vêm se buscando utilizar agentes antimicrobianos de origem natural, que não comprometam a saúde do consumidor, como exemplo, tem-se o óleo essencial de canela (AHMED *et al.*, 2017; EJAZ *et al.*, 2018).

Os óleos essenciais (OE) e extratos vegetais ricos em compostos aromáticas são de grande relevância no estudo de agentes ativos, pois esses compostos são conhecidos por possuírem propriedades benéficas para a saúde humana, devido as suas atividades biológicas, como capacidade antitumoral, *Alzheimer*, anti-inflamatória, antioxidante e antimicrobiana (DANNENBERG *et al.*, 2017; DURAK; GAWLIK-DZIK; PECIO, 2014; FRYDMAN-MAROM *et al.*, 2011; HO *et al.*, 2013; KWON *et al.*, 2009).

Segundo Thanakkasaranee *et al.* (2020), o óxido de cálcio (CaO) derivado de corais via calcinação de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) pode atuar como agente antimicrobiano natural em sistemas de embalagens ativas, podendo prolongar a vida útil de alimentos perecíveis. Thanakkasaranee *et al.* (2020) estudaram o desenvolvimento de embalagens ativas com o objetivo de prolongar a vida útil de leite pasteurizado armazenado sob temperatura entre 4 e 20°C. Nesse estudo, polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e corais calcinados (CORALS) foram fundidos em filmes de náilon 6 (NY) com o intuito de obter filmes (NY/LL-CORALS) com propriedades antimicrobianas. Com isso, foi avaliado o efeito de diferentes composições de corais calcinados, a fim de verificar a atividade antimicrobiana e as propriedades térmicas e físicas dos filmes. Os autores verificaram que os filmes apresentaram excelentes atividade antibacteriana contra *S. aureus* e *E. coli*, em concentrações de 1% e 2% de corais calcinados. Além disso, os filmes de NY/LL-CORALS apresentaram permeabilidade ao vapor de água, permeabilidade ao oxigênio e estabilidade térmica satisfatórias e que essas propriedades não variaram

significativamente com as diferentes concentrações de corais calcinados. Logo, o estudo provou que os corais calcinados, como compostos naturais, poderiam ser viáveis para aplicações emergentes em embalagens ativas para prolongar a vida útil de alimentos perecíveis.

Em estudo com óleo essencial de tomilho, Quesada *et al.* (2016) propuseram um sistema de embalagem ativa para a extensão do prazo de validade da carne de porco cozida e fatiada, pronta para consumo durante o armazenamento refrigerado. A embalagem incluía uma superfície interna revestida com um filme de quitosana com OE de tomilho (0%, 0,5%, 1% e 2%) e não estava em contato direto com a carne para evitar modificações nas propriedades organolépticas. Os autores relataram que as populações de leveduras foram afetadas pela presença de OE de tomilho e a contagem de leveduras diminuiu em função da dose de OE no filme, especialmente durante os primeiros 21 dias de armazenamento.

Dannenber *et al.* (2017) estudaram o filme de acetato de celulose aditivado com OE de pimenta rosa. Avaliaram a ação do OE por difusão em meio sólido (ágar), dispersão em meio líquido (caldo), volatilização (micro-atmosfera) e *in situ* (queijo muçarela fatiado) contra *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* e *Salmonella typhimurium*. As concentrações de 2, 4 e 6% de OE adicionado aos filmes os tornaram ativos contra *L. monocytogenes* e *S. aureus* em todos os meios avaliados. *Escherichia coli* foi sensível em meio líquido, micro-atmosfera e *in situ*, enquanto *S. typhimurium* mostrou sensibilidade aos filmes em meio líquido e *in situ*. Além disso, os testes *in situ* demonstraram que a afinidade entre moléculas não polares do OE e os componentes lipídicos do queijo permitem que o OE migre do polímero para o alimento, indicando características favoráveis ao seu uso como embalagem ativa, por contato direto.

Otoni *et al.* (2014) desenvolveram filmes comestíveis compostos de pectina e mamão incorporado com nanoemulsão de óleo essencial de canela (OEC). Os autores mostraram que os filmes inibiram o crescimento das bactérias patogênicas *Escherichia coli*, *Salmonella enterica*, *Listeria monocytogenes* e *Staphylococcus aureus* e

verificaram também que a redução do tamanho das partículas da nanoemulsão notoriamente potencializou a atividade inibitória dos filmes.

Dong *et al.* (2018) desenvolveram filmes de estrutura de bicamada composto por polietileno de baixa densidade (LDPE) incorporado com óleo essencial de alecrim (OEA) e óleo essencial de canela (OEC) na camada interna com diferentes composições usando o método de extrusão de filme soprado. Os filmes foram desenvolvidos com a intenção de preservar o camarão branco do Pacífico. Verificaram que os filmes ativos à base de LDPE retardaram efetivamente o crescimento da contagem total viável de *Enterobacteriaceae*, de bactérias psicotróficas e de bactérias que produzem o H<sub>2</sub>S. Observaram também que os filmes ativos incorporados ao OEC exibiram efeitos antimicrobianos mais fortes contra as bactérias *Enterobacteriaceae* e produtoras de H<sub>2</sub>S, em comparação com os filmes contendo OEA. Além disso, verificaram que a mistura de 1% m/m de OEA + 1% m/m do OEC mostrou os maiores efeitos antimicrobianos. Em virtude da existência do efeito sinérgico, os filmes baseados em LDPE de estruturas de bicamada mostraram potencial para melhorar os parâmetros de qualidade do camarão branco do Pacífico, além de seu efeito substancial na extensão da vida útil (até 4 dias) sob condição de vácuo a 4°C.

Após compreensão da importância das embalagens ativas em relação à preservação e segurança alimentar, é de fundamental relevância estudar também, o conceito de embalagem biodegradável, uma vez que esse tipo de embalagem reduz, significativamente, os impactos ambientais provocados pelas embalagens não biodegradáveis.

### **2.1.2 Embalagem biodegradável**

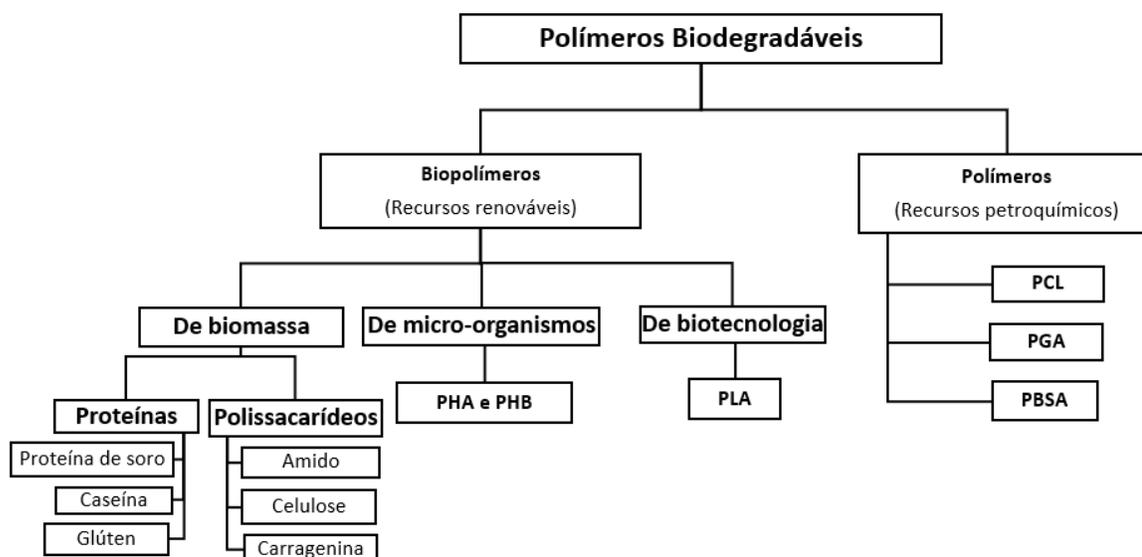
Os filmes plásticos convencionais como o polietileno (PE) e polipropileno (PP), que são polímeros sintéticos derivados do petróleo, além dos poli(tereftalato de etileno) (PET), entre outros, são comumente utilizados para produção de embalagens alimentícias. Estes vêm causando um sério problema ambiental após seus descartes,

devido às suas propriedades hidrofóbicas, elevada massa molecular, e alta estabilidade química (GARCIA *et al.*, 2014).

Com o interesse de diminuir o impacto ambiental e manter ou melhorar a qualidade dos produtos embalados, tem-se pesquisado novos materiais, como os filmes à base de polímeros biodegradáveis oriundos de recursos renováveis (JAGADEESH *et al.*, 2013; SHAPI'I *et al.*, 2019; SHEN; KAMDEM, 2015; ZHONG *et al.*, 2020).

Os polímeros biodegradáveis podem ser usados para substituir materiais não biodegradáveis, sobretudo para reduzir o impacto ambiental. Como materiais alternativos de bio-embalagem, os biopolímeros permitem que os materiais de embalagem sejam biodegradáveis ou compostáveis e, a biodegradação de biopolímeros envolve a clivagem hidrolítica ou enzimática de ligações no polímero. A biodegradação é frequentemente definida como um evento que ocorre através da ação de enzimas e/ou decomposição química associada a organismos vivos (bactérias, fungos, etc.). Vale ressaltar que outros processos como fotodegradação, oxidação e hidrólise também podem ter impacto na estrutura e nas cadeias dos polímeros antes ou durante a biodegradação (ZHONG *et al.*, 2020). Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em diferentes tipos, de acordo com seus processos e fontes de síntese, conforme descritos na Figura 2.

Figura 2 - Polímeros biodegradáveis representativos com base em recursos renováveis e recursos petroquímicos.



Fonte: Adaptado de ZHONG *et al.* (2020, p. 29)

Alternativamente, biopolímeros como proteína, celulose, quitosana, goma de Tara, gelatina de peixe e amido vêm sendo investigados para produzir material de embalagem de alimentos, devido às suas propriedades de biodegradabilidade. Entre esses, o amido é um dos biopolímeros promissores a ser investigado como material de embalagem de alimentos por causa de suas fontes abundantes, ser renovável e possuir baixo custo (KOWALCZYK *et al.*, 2015; LUCHESE *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2017).

As propriedades mecânicas e as propriedades funcionais dos filmes biodegradáveis são características determinantes para a sua utilização como material de embalagem, devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante sua vida útil, pelas condições de processos, pela formulação, pelo armazenamento e pelos plastificantes utilizados (GARCIA *et al.*, 2014).

Geralmente, os materiais usados na produção de filmes biodegradáveis são os polissacarídeos, as proteínas e os lipídeos e neste cenário, o amido tem sido considerado como um dos materiais mais promissores, porque alia baixo custo, disponibilidade e bom desempenho na produção de filmes (WILHELM *et al.*, 2003).

Jagadeesh *et al.* (2013) investigaram a produção de filmes biodegradáveis com a proteína isolada de trigo com propilenoglicol (PG) como plastificante. Os filmes foram preparados pelo método de *solution casting* variando o teor de PG. Os autores verificaram, por calorimetria diferencial exploratória (DSC), que a adição do propilenoglicol provocou uma redução na temperatura de transição vítrea e na temperatura fusão. Além disso, os autores constataram que 10 % m/m de PG deixou o filme quebradiço e com 15, 20 e 25 % houve redução na resistência à tração e no módulo elástico. Com isso, concluíram que é possível utilizar a proteína isolada do trigo incorporado com propilenoglicol para uso como embalagem biodegradável aplicada à área médica.

Shapi'i *et al.* (2019) sintetizaram nanopartículas de quitosana (NPQ) por gelificação iônica e utilizaram na preparação de filmes nanocompósitos à base de amido contendo diferentes concentrações de NPQ (0, 5, 10, 15, 20% m/m). As propriedades antimicrobianas dos filmes de amido/NPQ foram avaliadas através de estudos *in vitro* (análise de difusão em disco) e *in vivo* (contagem microbiana em tomates cereja embrulhados). Verificaram-se que a zona inibidora dos filmes de 15 e 20% de amido/NPQ foi claramente observada para *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Salmonella typhimurium*. Estudo *in vivo* revelou que o filme de amido/NPQ (15% m/m) foi mais eficiente para inibir o crescimento microbiano em tomates cereja ( $7 \times 10^2$  UFC/g) em comparação com o filme de amido puro ( $2,15 \times 10^3$  UFC/g), com isso confirmou a potencial aplicação dos filmes como embalagens de alimentos antimicrobianos.

Para controlar a contaminação de alimentos e atender à crescente demanda por alimentos de alta qualidade, Fang *et al.* (2019) propuseram um filme composto de amido de mandioca hidroxipropílico (AMH) com propriedades físicas, mecânicas e atividade antimicrobiana otimizadas. Os filmes compostos à base de AMH incorporados com ácido salicílico e nanopartículas de amido de milho ceroso/k-carragenina (NAMCs/KC) foram sintetizados para ter atividade antimicrobiana e melhorar as propriedades mecânicas. Os NAMCs foram produzidos através do método de enzimólise e recristalização, seguidos pela adição separadamente de KC para formar NAMCs/KC por automontagem e utilizados como estabilizador a serem incorporados

em filmes à base de AMH em concentração de 0-9%. A caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura indicou que os filmes compostos de amido com NAMCs/KC eram lisos, uniformes e transparentes. O padrão de difração de raios-X e a análise termogravimétrica também mostraram fortes interações do filmes por meio de ligações de hidrogênio entre NAMCs/KC e SA. Comparados aos filmes puros à base de amido, os filmes reforçados pela adição de NAMCs/KC aumentaram significativamente a resistência à tração, a barreira ao vapor de água e a estabilidade térmica, enquanto a transparência e o alongamento na ruptura diminuíram ligeiramente. Além disso, os filmes compostos de AMH mostraram excelente atividade antimicrobiana para três micro-organismos típicos indesejados em alimentos, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*.

Dentre os polímeros biodegradáveis, o amido mostrou-se bastante promissor para o desenvolvimento de embalagem de alimentos por ser atóxico, abundante e de baixo custo, além de apresentar propriedades que favorecem a formação de filmes (HEMAMALINI; GIRI DEV, 2018).

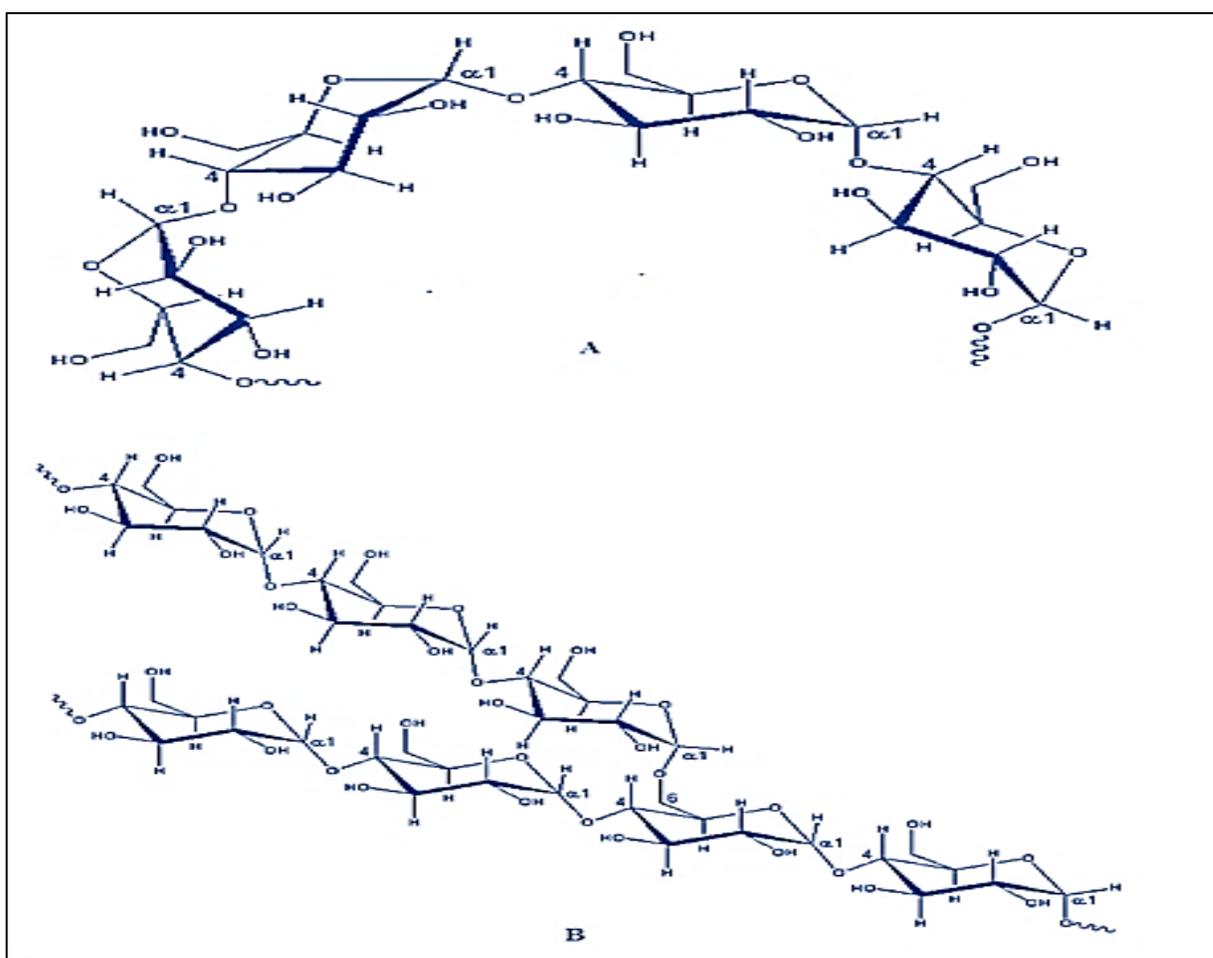
## 2.2 AMIDO

O amido é um polissacarídeo de simples obtenção, de fácil manipulação, abundante, atóxico e de baixo custo. Esse pode ser extraído, principalmente de sementes, tubérculos, rizomas e bulbos de um amplo espectro de fontes renováveis, como arroz, milho, batata, araruta e mandioca, entre muitos outros (FAMA, *et al.* 2005; HEMAMALINI; GIRI DEV, 2018; ZHANG *et al.*, 2014).

A composição química das unidades de amido é formada de elementos de carbono, oxigênio e hidrogênio na proporção de 6:5:10, respectivamente. O amido é constituído por uma mistura de vários tipos de biopolímeros dos quais predominam dois polissacarídeos denominados de amilose e de amilopectina, sendo o primeiro formado de *D*-glicoses unidas por ligações glicosídicas *alfa*-1,4 que tem configuração retilínea e o segundo um polímero ramificado com ligações *alfa*-1,4 e *alfa*-1,6, de maior massa molecular (Figura 3), cujas variações nas proporções desses componentes nas

estruturas formam grânulos de amido com propriedades diferentes (VILLAS-BOAS; FRANCO, 2016; WANG, *et al.* 2017).

Figura 3 - A) Estrutura da amilose. B) Estrutura da amilopectina.



Fonte: Adaptado de LAJOLO; MENEZES (2006, p. 648).

Os distintos arranjos estruturais da amilopectina definem a cristalinidade do grânulo do amido. Com isso, Mali, Grossmann e Yamashita (2010) verificaram por meio de padrões de difração de raios X (DRX), que a estrutura e a forma dos grânulos de amido são particulares a cada vegetal. Esses padrões podem ser classificados em A, B e C. O padrão A possui picos que são característicos de amido de cereais. O padrão B possui picos que são comuns na maioria dos amidos derivados de tubérculos e raízes.

Já o padrão C é um intermediário entre o padrão A e B que é característico de amido de leguminosas, frutas e caules (WANG; SHARP; COPELAND, 2011).

Segundo Basiak *et al.* (2017), maior quantidade de amilose nos filmes induz uma maior sensibilidade à umidade e, portanto, afeta as propriedades mecânicas e de barreira. Os filmes feitos de amido de batata constituem uma barreira maior ao vapor de oxigênio e água, ou seja, menor permeabilidade, embora tenham propriedades mecânicas mais fracas que os filmes de amido de trigo e milho. As espécies de amido com maior teor de amilose têm propriedades de molhabilidade mais alta e melhor resistência mecânica, que depende fortemente do teor de água devido à natureza hidrofílica dos filmes de amido. Além disso, a origem do amido influencia as propriedades ópticas e a espessura: com mais amilose, foram verificados que os filmes são opalescentes e mais espessos; com menos, são transparentes e mais finos.

Com isso, pode-se afirmar que quimicamente, a amilose é a fração menos organizada (amorfa), com densidade que permite a entrada da água em sua estrutura e amilopectina é a fração cristalina dos grânulos, mais densa, logo mais resistente à penetração da água; ambas formando interação intermolecular por ligações de hidrogênio e envoltas por uma matriz proteica (BASIAK *et al.*, 2017).

Como visto, as proporções de amilose e amilopectina influenciam nas propriedades dos filmes, uma vez que a quantidade de amilose e amilopectina está intimamente ligada aos processos de gelatinização e retrogradação do amido (BASIAK *et al.*, 2017). Na Tabela 1 pode-se verificar os percentuais de amilose em amido de diferentes fontes.

Tabela 1 - Teores de amilose de diferentes fontes de amido.

<b>Fontes de amido</b>	<b>Teor de amilose (%)</b>
Arroz	16
Batata	18
Mandioca	18
Trigo	24
Milho	25

Fonte: Adaptado de Bobbio e Bobbio (1995, p. 223).

Em relação ao amido proveniente da araruta, Gordillo *et al.* (2014) obtiveram um teor de amilose de 40% usando o método colorimétrico para determinar o teor amilose.

Segundo Moorthy (2002) o teor de amilose presente no amido de araruta variou entre 16 e 27%.

### 2.2.1 Gelatinização e retrogradação do amido

O amido é um macroconstituente de muitos alimentos, e seu comportamento distinto de gelatinização e retrogradação é de grande importância para a qualidade dos produtos amiláceos. A gelatinização do amido ocorre na presença de calor e umidade durante o processamento, seguida pela retrogradação após armazenamento adicional (HOU *et al.*, 2020; LARA; SALCEDO, 2016).

A gelatinização do amido é um processo complexo no qual os grânulos de amido incham e são interrompidos pela ação de um plastificante, e a cristalinidade das macromoléculas do amido é parcial ou completamente perdida, seguida da liberação da amilose presente no interior dos grânulos do amido, formando uma fase gel e consequente aumento da viscosidade devido à interação de hidrogênio formada entre os grânulos de amido e a água (JIANG; ZHANG, 2013). A temperatura de gelatinização do amido varia conforme sua fonte, embora a maioria se encontre na faixa entre 60 e 75°C conforme observado na Tabela 2 (DAI *et al.*, 2019).

Tabela 2 - Temperaturas de gelatinização de amido medidas por três métodos.

Tipos de amido	Temperatura de gelatinização, (°C)					
	DSC <sup>1</sup> método (n = 3)		BV <sup>2</sup> método (n = 3)		HS-GC <sup>3</sup> método (n = 3)	
	T <sub>i</sub>	T <sub>f</sub>	Temp. de colagem	Temp. de viscosidade de pico	T <sub>i</sub>	T <sub>f</sub>
Batata	63,7 ± 4,6	71,0 ± 4,6	63,7 ± 0,2	78,3 ± 0,8	62,5 ± 1,5	74,0 ± 0,0
Ervilha	60,9 ± 4,9	68,0 ± 0,9	67,6 ± 0,6	n.d. <sup>4</sup>	65,0 ± 0,8	74,0 ± 1,0
Milho ceroso	59,1 ± 4,1	67,9 ± 1,6	64,8 ± 0,5	71,4 ± 0,8	62,0 ± 0,0	68,5 ± 0,5
Mandioca	64,2 ± 3,5	71,7 ± 4,5	66,4 ± 0,2	74,6 ± 0,9	65,5 ± 0,5	74,0 ± 1,0
Trigo	62,5 ± 4,7	68,2 ± 4,2	64,8 ± 0,4	71,9 ± 0,2	63,3 ± 0,6	68,0 ± 1,0
Arroz	66,6 ± 2,0	79,2 ± 2,5	72,4 ± 0,2	90,2 ± 0,1	68,5 ± 0,2	83,0 ± 1,0

Fonte: DAI *et al.* (2019, p. 423)

1. calorimetria diferencial exploratória. 2. Viscógrafo Brabender. 3. Cromatografia em fase gasosa. 4. Não detectado

O amido de araruta apresentou temperatura de gelatinização por volta de 80°C, usando o método de calorimetria diferencial exploratória (DSC), o que pode ser considerado elevado quando comparado aos amidos de outras fontes, como o amido de milho ceroso que tem temperatura de gelatinização próximo de 65°C e o amido de trigo que é de 66°C (CHARLES *et al.*, 2019; DAI *et al.*, 2019).

Após a gelatinização do amido acontece a retrogradação, que ocorre por um processo de gelificação rápida da amilose durante a gelatinização e em seguida por um processo lento de recristalização da amilopectina. A retrogradação acontece devido o esfriamento do gel de amido resultando na formação de uma estrutura parcialmente cristalina diferente da observada na gelatinização, de difícil digestão enzimática e pouco solúvel em água (QUIROGA, 2015).

Denardin e Silva (2009) verificaram que a amilose tem forte tendência para se reassociar por meio de ligações de hidrogênio com outras moléculas de amilose que estejam adjacentes, formando estruturas cristalinas de duplas hélices após um processo de esfriamento. Observaram também que a amilopectina retrograda numa taxa menor e que essa taxa está associada diretamente à concentração polimérica da amostra.

No processo de gelatinização e retrogradação de soluções para formar biofilmes, o uso de água como solvente forma filmes quebradiços, sendo indicada a utilização de plastificantes ou misturas de termoplásticos compatíveis e na proporcionalidade adequada entre os componentes (LARA; SALCEDO, 2016).

Ainda convém mencionar que quando o amido granular é submetido à pressão, à ação de cisalhamento e a temperaturas na faixa de 90-180°C, na presença de um plastificante como água e/ou glicerol, transformando-se em um material fundido, nesse momento as cadeias de amilose e amilopectina ficam intercaladas, e a estrutura parcialmente cristalina do grânulo é destruída, sendo assim o material obtido é denominado amido termoplástico (ATP) (CORRADINI, *et al.*, 2007).

A retrogradação do amido termoplástico é um fenômeno complexo que consiste na reorganização (recristalização) de macromoléculas de amido (amilose e amilopectina) (KOHYAMA *et al.*, 2004). Para tentar superar as falhas do ATP, vários

autores tentaram usar abordagens diferentes, como o uso de diferentes tipos de plastificantes ou a mistura do ATP com outros termoplásticos (AHMED *et al.*, 2019; ARROYO *et al.*, 2010; GÁSPÁR *et al.*, 2005; SABERI *et al.*, 2016).

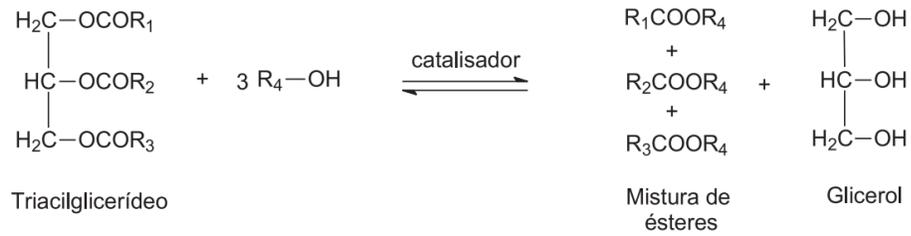
O glicerol combinado com água em uma proporção específica de glicerol/água, ainda é de longe o plastificante mais comum usado. Alguns pesquisadores estudaram os efeitos de diferentes proporções de glicerol/água nos fenômenos de gelatinização e retrogradação do amido (BERGO *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2008; NOGUEIRA *et al.*, 2018).

Bergo *et al.* (2008) investigaram o efeito do teor de glicerol nas propriedades físicas de filmes de amido de mandioca. Os filmes foram preparados a partir de soluções filmogênicas com 2g de amido de mandioca / 100g de água e composições de 0, 15, 30 e 45% de glicerol em relação a massa de amido. Verificaram que os valores de resistência dos filmes diminuíram, enquanto os da elasticidade aumentaram com o aumento da concentração de glicerol devido ao efeito plastificante do glicerol, o que também foi observado nas curvas de DSC. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos filmes preparados diminuiu com o teor de glicerol. Entretanto, para amostras com concentrações de 30 e 45%, duas curvas de  $T_g$  foram observadas, provavelmente devido a um fenômeno de separação de fases. De acordo com os difratogramas de DRX, os filmes com composições de 0 e 15% apresentaram caráter amorfo, mas foram observadas tendências de caráter cristalino para os filmes com concentrações de 30 e 45%.

Nogueira *et al.* (2018) estudaram o efeito de composições de glicerol em soluções filmogênicas de amido de araruta. As concentrações de glicerol variavam entre 10-24% (m/m), aproximadamente, em relação ao amido. Observaram que o amido de araruta apresentou maior resistência tração em comparação aos filmes à base de amido de trigo, milho e batata, mostrando que os filmes de amido de araruta têm potencial para a aplicação em embalagens de alimentos.

É importante salientar que, o glicerol é produzido a partir da transesterificação de gorduras e óleos de origem vegetal ou animal (Figura 4) (GERIS *et al.*, 2007).

Figura 4 - Equação geral da transesterificação de um triacilglicerídeo.



Fonte: Adaptado de GERIS, *et al.* (2007, p. 1370)

Por apresentar essas características, o glicerol interage fortemente com o amido por meio de ligação de hidrogênio devido a composição química do amido, que é constituído basicamente de amilose e amilopectina. Essa interação produz nos filmes de amido um aumento significativo na mobilidade molecular, na flexibilidade e na afinidade com a água (BERGO *et al.*, 2008). A utilização de glicerol na concentração de 20-30% (m/m) é coerente com a otimização de filmes de amido em relação às propriedades mecânicas, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (ROCHA *et al.*, 2014).

Das diversas fontes de amido conhecidas, uma bastante promissora é o amido proveniente da araruta (*Maranta arundinacea L.*), visto que a mesma apresenta teor de amilose adequado para formação de biofilmes (GORDILLO *et al.*, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2018).

### 2.2.2 Araruta

A araruta, *Maranta arundinacea*, pertence à família *Marantaceae* constituindo um grupo de 31 gêneros com 530 espécies. É uma planta originária de países sul-americanos, incluindo o Brasil e é encontrada também no sudeste da Ásia, Caribe, Filipinas e Índia (GUILHERME *et al.*, 2019). A araruta é também conhecida como agutiguepe, embiri, maranta e *arrowroot* (SILVEIRA *et al.*, 2013). A classificação da espécie *Maranta arundinacea L.* pode ser verificada na Tabela 3 (USDA, 2020).

Tabela 3 - Classificação científica da araruta.

Reino:	<i>Plantae</i>
Sub-reino:	<i>Tracheobionta</i>
Superdivisão:	<i>Spermatophyta</i>
Divisão:	<i>Magnoliophyta</i>
Classe:	<i>Liliopsida</i>
Subclasse:	<i>Zingiberidae</i>
Ordem:	<i>Zingiberales</i>
Família:	<i>Marantaceae</i>
Gênero:	<i>Maranta</i>
Espécie:	<i>M. arundinacea L.</i>

Fonte: Adaptado de USDA (2020).

Em termos botânicos, a araruta comum é uma planta herbácea, que apresenta rizomas e um tipo de caule prostrado que cresce horizontalmente sob o solo, emitindo raízes, folhas e galhos de seus nós e dando origem a um complexo de pequenos caules rizomatosos próximos a raiz (Figura 5). Esses rizomas são a matéria-prima usada no processo de extração de amido (GUILHERME *et al.*, 2019).

Figura 5 - A: Rizoma - araruta seta. B: Rizoma - araruta redonda. C: Parte vegetativa – araruta.



Fonte: Adaptado de CUNHA (2016, p. 39).

A araruta cresce formando touceiras que podem variar de 0,60 a 1,2 m de altura. A parte vegetativa da planta apresenta folhas, em forma de lanças, que são alternadas e com longos pecíolos; suas flores são pequenas, brancas e podem ser solitárias ou em

conjunto de até quatro; seu fruto é pequeno e as sementes são avermelhadas e o período para a colheita ocorre de 9 a 10 meses após o plantio. (MADEIRA *et al.*, 2013).

O plantio da araruta é feito por meio de rizomas que emitem brotação e as duas variedades mais conhecidas são a 'Comum' e a 'Creoula'. A araruta comum produz rizomas claros, que são cobertos por uma escama fina que solta com facilidade e podem atingir 30 cm de comprimento. Já a araruta creoula tem rizomas que crescem mais superficialmente e apresentam coloração escura que pode diminuir a qualidade do amido produzido (NEVES *et al.*, 2005).

Em virtude do que foi mencionado até o presente momento sobre o amido proveniente da araruta, é possível concluir que esse amido apresenta características bastante favoráveis na preparação de biofilmes em comparação aos amidos provenientes de outras fontes. Dessa forma é crescente o interesse do uso de amido de araruta para formação de biofilmes (GORDILLO *et al.*, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2018).

### **2.2.3 Filmes de amido de araruta**

O emprego do amido de araruta na preparação de filmes tem como característica principal a biodegradabilidade, ainda é de fácil aquisição, baixo custo, renovável, abundante, comestível, não altera as propriedades organolépticas de alimentos significativamente e tem a capacidade de se tornar um termoplástico em condições brandas. Além disso, os filmes à base de amido apresentam boa barreira de gases e odores. Entretanto, sua limitação está nas propriedades mecânicas inferiores aos dos filmes convencionais e na alta permeabilidade ao vapor de água (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA; 2010). Em consequência disso, o uso de plastificantes ou de misturas de termoplásticos de outras matérias foi avaliado com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de amido (AHMED *et al.*, 2019; ARROYO *et al.*, 2010; SABERI *et al.*, 2016).

Segundo Lawton (1996), os filmes também dependem da fonte do amido, pois as propriedades desses filmes estão associadas à quantidade de amilose, uma vez que o emprego do amido na preparação de filmes se baseia nas propriedades físicas,

químicas e funcionais da amilose. Logo, o amido proveniente da araruta tem a vantagem de apresentar boas características físico-químicas por conter um alto teor de amilose, que é desejável para a produção de filmes com boas propriedades (GORDILLO *et al.*, 2014; MOORTHY, 2002; ROMERO-BASTIDA *et al.*, 2015).

O método bastante utilizado na preparação de filmes à base de amido é o *solution casting*, nesse método inicialmente é realizada a dissolução do amido em água, em seguida sob aquecimento e agitação mecânica, obtém-se uma solução filmogênica, que em seguida é vertida sobre uma superfície plana e lisa para evaporação do solvente e secagem à temperatura de 45°C, aproximadamente. No processo de secagem as moléculas de amilose e amilopectina se reorganizam, formando a matriz contínua que dá origem aos filmes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

### 2.3 ÓLEOS ESSENCIAIS

O interesse recente em reduzir o uso de aditivos químicos como materiais ativos para a conservação de alimentos levou à aplicação de aditivos naturais, favorecendo tanto o indivíduo quanto o meio ambiente e nesse cenário, a incorporação de óleos essenciais (OE) em filmes biodegradáveis representa uma abordagem promissora para o desenvolvimento de embalagens ativas (ALVES-SILVA *et al.*, 2013).

Segundo MIR *et al.* (2018), os óleos essenciais incorporados aos filmes biodegradáveis provocaram impactos nas propriedades físicas, mecânicas, de barreira e estruturais e indicaram que as principais contribuições desses óleos em filmes de biopolímero estão relacionadas ao seu uso como aditivos naturais. Com isso, verificaram que os óleos essenciais podem fornecer aos filmes propriedades antioxidantes e antimicrobianas, dependendo da composição e das interações com a matriz polimérica. Logo, concluíram que a incorporação desse tipo de óleo é um método promissor para prevenir ou reduzir a deterioração da qualidade dos alimentos, além de contribuir para preservação e ampliação do prazo de validade de alimentos.

É importante ressaltar que a extensão das mudanças nas propriedades funcionais dos filmes biodegradáveis depende do tipo e concentração do aditivo natural, uma vez que as interações físicas ou químicas entre biopolímeros e esses aditivos afetam sua estrutura e subsequentemente sua funcionalidade. O resultado da interação entre biopolímeros e OEs e/ou extratos depende da natureza, características químicas e concentração de polímero e aditivo, bem como das propriedades estruturais dos componentes ativos, incluindo estereoquímica e flexibilidade conformacional (KANMANI; RHIM, 2014).

A relação de artigos científicos sobre o tema é extensa, incluindo uma grande variedade de agentes antimicrobianos e antioxidantes, como óleos essenciais (por exemplo, laranja, tomilho, orégano, pimenta, cravinho, limão, erva-cidreira, erva-cidreira e folhas de cipreste) com alguns dos seus componentes isolados (por exemplo, carvacrol, eugenol, timol e cinamaldeído) mostraram alta eficácia na supressão do crescimento de micro-organismos e têm sido usados como aditivos antimicrobianos em embalagens de alimentos ativos de queijo, peixe, carne, frutas e vegetais (AMORATI, FOTI, VALGIMIGLI, 2013; ANDRADE *et al.*, 2020; DANNENBERG *et al.*, 2017; DONG *et al.*, 2018; GANIARI *et al.*, 2017; MAISANABA *et al.*, 2016; QUESADA *et al.*, 2016; SANCHES-SILVA *et al.*, 2014; VALDÉS *et al.*, 2015; YUN *et al.*, 2015).

Andrade *et al.* (2020) verificaram a eficácia da ação do óleo essencial de laranja nas composições de 5%, 10% e 15% contra a bactéria *E. coli* pelo método desenvolvido por Dobre *et al.* (2012). Constataram que a migração do óleo de laranja para o inóculo, reduziu a taxa de crescimento da bactéria *E. coli*. Os resultados térmicos obtidos via calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) permitiram a utilização de óleo essencial de laranja em filmes biodegradáveis de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) para possível aplicação como embalagem ativa, pois a adição do óleo não comprometeu a estabilidade térmica do PBAT. Com o aumento da concentração de óleo, observaram por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que os filmes apresentaram melhor homogeneidade. Observaram também pelo teste de tração uma diminuição nos valores da resistência do filme, embora não compromettesse o uso do filme como embalagem.

Yun *et. al.* (2015) investigaram a eficácia de revestimentos à base de zeína com e sem canela na redução de populações de *Salmonella enterica serovar Typhimurium* e na preservação da qualidade do tomate cereja. Os tomates foram inoculados com um coquetel de *S. Typhimurium* na superfície lisa da pele e na área da cicatriz do caule. Os revestimentos à base de zeína com e sem canela (até 20%) nos frutos tratados foram armazenados a 10 ° C por até 3 semanas. Esses revestimentos com óleo essencial de canela reduziram as populações de *S. Typhimurium* para níveis abaixo do limite de detecção (1,0 log UFC/g) na área da cicatriz do caule do tomate durante 7 dias de armazenamento a 10 °C. Observaram que a cor não foi afetada pelo revestimento durante 21 dias de armazenamento a 10°C. Logo, os resultados sugeriram que o revestimento à base de zeína contendo óleo de canela pode ser usado para melhorar a segurança microbiana e a qualidade do tomate.

Ahmed *et. al.* (2019) desenvolveram uma nano-embalagem antimicrobiana para aplicação em alimentos, incorporando nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e óleo essencial de cravo-da-índia na mistura de polilactídeo/polietilenoglicol/policaprolactona (PLA / PEG / PCL) usando o método de *solution casting*. Os filmes desenvolvidos foram caracterizados por análises térmicas, reológicas, mecânicas, estruturais e microbiológicas. Verificaram que os testes reológicos em fusão revelaram que o reforço de ZnO reduziu significativamente os módulos dinâmicos, acelerando a degradação do polímero. Constataram que o óleo essencial de cravo-da-índia atuou como um plastificante eficiente, facilitando a mobilidade da cadeia na mistura, refletida nas propriedades elásticas e térmicas. Além disso, observaram que a eficácia dos filmes compósitos foi verificada contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* inoculados em ovos mexidos, e os resultados indicaram que o filme PLA/PEG/PCL/ZnO/Óleo exibiu a maior atividade antibacteriana durante 21 dias de armazenamento a 4°C. No geral, concluíram que os filmes PLA/PEG/PCL/ZnO/Óleo são bons candidatos para aplicações de embalagem ativa.

Além dos resultados promissores relatados na literatura são necessários estudos adicionais para avaliar o desempenho de filmes à base de OE em produtos alimentícios em relação à qualidade, prazo de validade e aceitação do consumidor. Além disso, mais esforços de pesquisa devem ser realizados para melhorar as propriedades

mecânicas e a estabilidade dos filmes em relação à cor, transparência, crescimento microbiano e retenção de sabor de filmes para a aplicação industrial de embalagens de alimentos. Outro fator importante é, a existência de uma ampla gama de fontes vegetais naturais com propriedades bioativas que ainda precisam ser investigadas, e usadas para o desenvolvimento de embalagens ativas ou filmes comestíveis à base de biopolímeros para preservar e agregar valor aos alimentos. Atualmente, existe um grande interesse em filmes à base de óleos essenciais e extratos vegetais. Contudo, do ponto de vista industrial, existem apenas alguns materiais comercialmente disponíveis e produzidos em escala industrial (MIR *et al.*, 2018).

Nesse cenário, a canela vem sendo estudada exaustivamente, uma vez que o óleo essencial de canela apresenta excelente atividade antimicrobiana e antioxidante FASIHI *et al.*, 2019; HAN; YU; WANG, 2018; WEN *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2017.

### 2.3.1 Canela

A canela é uma especiaria milenar importante com amplas aplicações em aromatizantes, perfumaria e medicamentos. O nome canela é derivado de uma palavra grega que significa madeira doce (MEDAGAMA, 2015).

A canela pertencente ao gênero *Cinnamomum* da família *Lauraceae* usado por diferentes culturas ao redor do mundo por vários séculos. Foram identificadas cerca de 250 espécies de canela, sendo 4 espécies as mais usadas para obter a especiaria: canela verdadeira ou canela de Ceilão ou canela mexicana (*Cinnamomum zeylanicum* Blume ou *Cinnamomum verum* J. Presl), nativa do Sri Lanka; Canela Cassia ou canela chinesa (*Cinnamomum aromaticum* Nees ou *Cinnamomum cassia* (L) J. Presl) da China; Cassia Indonésia (*Cinnamomum burmannii* (Nees e T. Nees) Blume) das ilhas Indonésias de Sumatra e Java e canela vietnamita (*Cinnamomum loureiroi* Nees) do Vietnã (JAYAPRAKASHA; RAO, 2011; THOMAS; KURUVILLA, 2012). A classificação da espécie *Cinnamomum aromaticum* Nees (Cassia) pode ser verificada na Tabela 4 (USDA, 2020).

Tabela 4 - Classificação científica da canela Cassia.

Reino:	<i>Plantae</i>
Sub-reino:	<i>Tracheobionta</i>
Superdivisão:	<i>Spermatophyta</i>
Divisão:	<i>Magnoliophyta</i>
Classe:	<i>Magnoliopsida</i>
Subclasse:	<i>Magnoliidae</i>
Ordem:	<i>Lurales</i>
Família:	<i>Lauraceae</i>
Gênero:	<i>Cinnamomum Schaeff.</i>
Espécie:	<i>Cinnamomum aromaticum Nees</i>

Fonte: Adaptado de USDA (2020).

A planta da canela é uma sempre-viva tropical que pode crescer entre 7 e 10 m em seu estado natural. Porém, a planta é cultivada com mais frequência como arbusto, limitando a sua altura a menos de 3 m. As folhas, verde-escuras, têm uma forma ovalada e alongada de 7 a 18 cm de comprimento. As flores são pequenas de cor branco amarelado, dispostas em panículas, com odor distinto. A fruta é roxa, com 1 cm de comprimento, contendo uma semente. A árvore prospera melhor em um clima tropical quente e úmido a baixa altitude e geralmente está pronta para a colheita após três anos (MANOSI *et al.*, 2013; THOMAS; KURUVILLA, 2012). A casca de várias espécies de canela é uma das especiarias mais importantes e populares usadas em todo o mundo, não só para cozinhar, mas também em medicamentos tradicionais e modernos. A especiaria de canela é obtida secando a parte central da casca e é comercializada como paus, pó ou óleo (MANOSI *et al.*, 2013). O óleo volátil é proveniente das diferentes partes da planta e possui o mesmo conjunto de hidrocarbonetos em proporções variadas, com constituintes principais, como o cinamaldeído (casca), o eugenol (folha) e a cânfora (raiz). Os frutos e as flores são uma rica fonte de acetato de (*E*)-cinamila e mais de 80 compostos foram identificados em diferentes partes da canela (JAYAPRAKASHA; RAO, 2011).

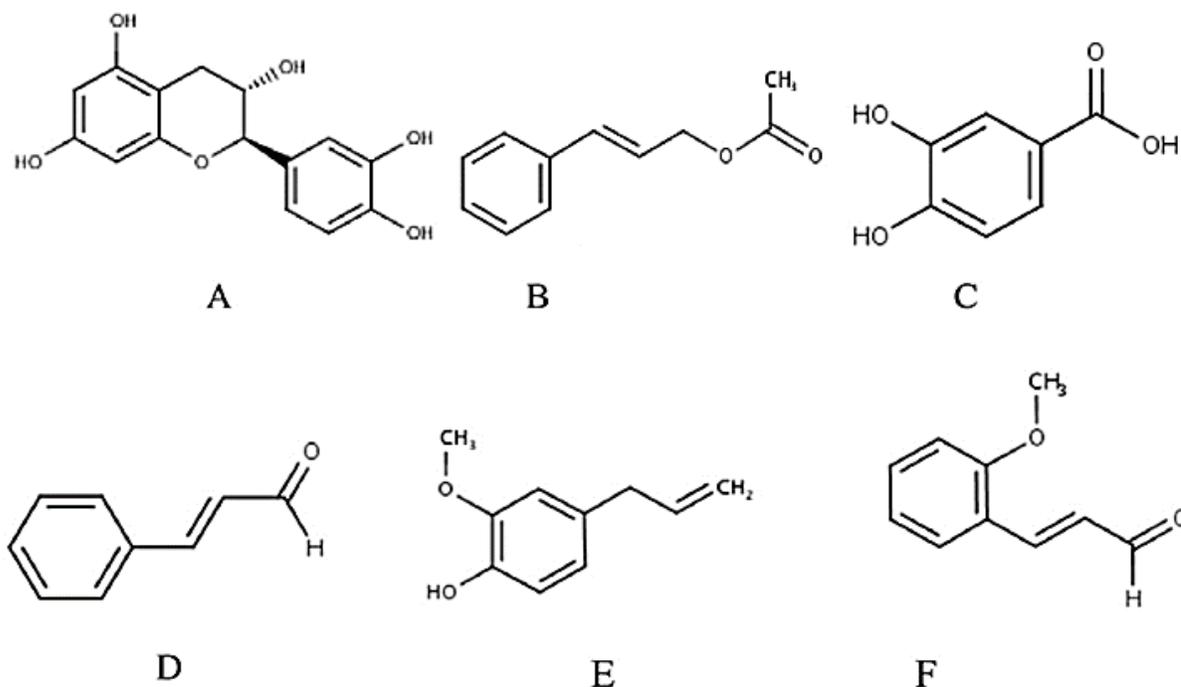
A variação no teor de macro e micronutrientes pode ser atribuída às diferenças de espécies, variedades, condições de crescimento, época de colheita, propriedades do solo, clima, origem, condições ambientais e parâmetros geográficos. Os nutrientes, assim como os compostos responsáveis pelo sabor, odor e cor, podem ser degradados

a altas temperaturas e devido a métodos de secagem prolongados (AL-NUMAIR *et al.*, 2007; SZUMNY *et al.*, 2010).

Os componentes voláteis do óleo essencial (OE) estão presentes em todas as partes da canela e podem ser amplamente classificados em monoterpenos, sesquiterpenos e fenilpropenos. No entanto, o cinamaldeído (*trans*-cinamaldeído ou 3-fenil-prop-2-enal) é o principal constituinte da OE da casca de canela. Porém foi verificado que o cinamaldeído sofre decomposição induzida pelo calor a uma temperatura bastante baixa (60°C, aproximadamente) para produzir benzaldeído (FRIEDMAN; KOZUKUE; HARDEN, 2000).

Técnicas modernas de análise permitem a identificação e quantificação de componentes individuais e o estudo de seus efeitos. Geralmente, a cromatografia líquida (LC) é aplicada para a identificação de constituintes fenólicos, enquanto a cromatografia gasosa (GC) para a identificação de compostos voláteis (LI *et al.*, 2016). As estruturas dos principais constituintes fenólicos e voláteis da canela são mostradas na Figura 6.

Figura 6 - Estruturas dos principais constituintes fenólicos e voláteis da *Cinnamomum zeylanicum* e *Cinnamomum cassia*. (A) Catequina, (B) Acetato de cinamila, (C) ácido protocatecuico, (D) Cinamaldeído, (E) Eugenol, (F) 2-metoxi-cinamaldeído.



Fonte: Adaptado de RIBEIRO-SANTOS *et al.* (2017, p. 159).

As plantas aromáticas são ricas em óleos voláteis, responsáveis por aromas agradáveis. O principal composto aromatizante do OE extraída da casca da canela é o cinamaldeído, enquanto nas folhas o componente principal é o eugenol. Na casca da *C. cassia*, o OE contém 80 a 90% de cinamaldeído com pouco ou nenhum eugenol, enquanto a casca *C. zeylanicum* contém 60 a 80% de cinamaldeído e cerca de 2% de eugenol, já as folhas têm cerca de 70 a 75% de eugenol (SHAN *et al.*, 2007). Além dos compostos fenólicos (como os flavonoides), o OE apresenta grande quantidade de monoterpenos, sesquiterpenos (ácido carboxílico, alcenos, álcoois, cetonas, aldeídos e ésteres) e fenilpropanoides (HOSSAIN *et al.*, 2012; KASIM *et al.*, 2014).

As atividades biológicas do OE são atribuídas aos seus compostos majoritárias (SHARMA; RAO, 2014; THOMAS; KURUVILLA, 2012). Os efeitos positivos à saúde associados à canela foram relatados em vários estudos. Em particular, a prevenção e tratamento de doenças crônicas, como diabetes, Alzheimer, Parkinson e também tem

sido usada como anti-inflamatório e antitumoral. Além disso, é um potente antimicrobiano e antioxidante (DURAK; GAWLIK-DZIKI; PECIO, 2014; FRYDMAN-MAROM *et al.*, 2011; HO *et al.*, 2013; KWON *et al.*, 2009).

Vários métodos de extração são propostos para recuperar os compostos voláteis e não voláteis da canela. Alguns fatores são essenciais no processo de extração, como a seleção da quantidade da amostra, estado da amostra (por exemplo, fresco, seco ou liofilizado), taxa de extração (amostra: solvente), número de etapas extrativas sucessivas, pressão, tempo e temperatura (KASIM *et al.*, 2014; WONG *et al.*, 2014).

Para obter o óleo essencial da canela, muitas técnicas de extração podem ser aplicadas. Os métodos de extração mais comuns são a extração com solventes, destilação a vapor, Soxhlet e hidrodestilação.

Wong *et al.* (2014) extraíram OE de canela usando extração de Soxhlet e destilação a vapor. Verificaram que o cinamaldeído no OE extraído pela extração de Soxhlet foi de 94,7% e no OE da destilação a vapor foi de 73,2% após 5 h de extração. Além disso, observaram que a quantidade de óleo extraído por destilação a vapor foi menor que o produto extraído com Soxhlet, porque a temperatura usada no primeiro método foi menor que a usada durante a extração com Soxhlet e concluíram que temperaturas mais altas fizeram o solvente evaporar mais rapidamente, melhorando o rendimento.

Kasim *et al.* (2014) revelaram que o método de extração por hidrodestilação apresentou menor rendimento de OE de canela do que Soxhlet por 5 h de extração. Em relação ao solvente utilizado na extração, verificaram que o solvente diclorometano utilizado no método Soxhlet apresentou o maior rendimento de OE (5,22%), seguido de hexano (3,84%) e éter de petróleo (3,71%). Em relação ao cinamaldeído, o valor obtido por hidrodestilação foi de 84,97%, enquanto o resultado obtido com a extração de Soxhlet foi de 86,67% utilizando hexano.

Além disso, é importante salientar que nos últimos anos, processos mais ecológicos têm sido aplicados aos métodos de extração de compostos bioativos com o objetivo de proteger o meio ambiente, como a extração sem solvente ou o uso de quantidades muito baixas de solventes. Como exemplos têm-se os fluidos supercríticos,

extração de líquidos pressurizados, ultrassom e extração por micro-ondas (HERRERO *et al.*, 2010; NAVARRO *et al.*, 2015).

O armazenamento de OE deve levar em consideração o controle da temperatura, umidade e luz solar direta. Os óleos essenciais precisam ser armazenados em recipientes hermeticamente fechados em recipiente de vidro na cor âmbar, a fim de evitar alterações na composição (THOMAS; KURUVILLA, 2012).

### **2.3.2 Óleo essencial de canela**

Diversas plantas possuem em sua composição compostos com propriedades biológicas interessantes, como antimicrobianas e antioxidantes. Essas propriedades são de grande interesse das indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (DALY *et al.*, 2010).

Dentre essas plantas, a canela ganhou destaque em pesquisas de desenvolvimento de embalagens ativas por apresentar propriedades antimicrobianas e antioxidantes. Com isso, o óleo essencial de canela vem sendo incorporado em embalagens com resultados promissores (FASIHI *et al.*, 2019; HAN; YU; WANG, 2018; WEN *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2017).

O estudo apresentado por Han, Yu, Wang, (2018) investigou os efeitos da concentração do óleo essencial de canela (OEC) na microestrutura e nas propriedades físicas, de barreira, mecânicas e antimicrobianas de filmes de alginato de sódio / carboximetilcelulose (AS/CMC) usando glicerol como plastificante, OEC como agente antimicrobiano e Tween® 80 como surfactante. Verificaram que a incorporação do OEC aumentou a espessura, a permeabilidade ao vapor de água, a permeabilidade ao oxigênio e o alongamento dos filmes e reduziu significativamente o teor de umidade e a resistência à tração. No entanto, a permeabilidade ao vapor de água foi reduzida quando o OEC com concentração de 15 g/L foi incorporado aos filmes. Além disso, os filmes AS/CMC contendo OEC exibiram excelente atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Verificaram também que as soluções

filmogênicas com OEC usadas como revestimentos para a preservação de bananas prolongaram a vida útil das mesmas.

O método de emulsão de *Pickering* foi utilizado por FASIHI *et al.*, (2019) para aumentar as atividades antioxidantes e antimicrobianas das embalagens ativas de carboximetilcelulose (CMC) e poli(acetato de vinila) enriquecidas com OEC nas concentrações de 0,5, 1,5 e 3%. Os filmes mostraram propriedades anti-UV superiores, o que é um bom fator para a aplicação de embalagens de alimentos. Além disso, os resultados das propriedades antioxidantes e antifúngicas dos filmes preparados demonstraram resultados promissores. Os filmes ativos estabilizados pelo método de emulsão de *Pickering* exibiram atividade antifúngica completa no teste *in vitro* a 1,5 e 3,0% de OEC e a aplicação desses filmes para a preservação de pão mostrou 100% de atividade antifúngica ao longo do tempo de armazenamento nas concentrações de 1,5 e 3% do OEC. Os resultados indicaram eficientes propriedades antimicrobiana e antioxidante dos filmes ativos, possivelmente devido ao efeito de estabilização de *Pickering* no OEC por vários mecanismos: i) geração de uma estrutura uniforme e regular de fase dispersa em toda a matriz dos filmes, levando a um aumento do contato entre OEC e fungos; ii) liberação controlada e regular do OEC do filme para o exterior, o que ajudou a manter suficientes agentes antimicrobianos e antioxidantes no espaço livre; e iii) proteção do OEC da oxidação contra efeitos externos indesejáveis, que aumentaram sua eficiência como composto ativo. Os resultados obtidos sugeriram que os filmes ativos contendo OEC estabilizados pelo método de emulsão de *Pickering* têm um bom potencial para preservar o pão.

WU *et al.* (2017) avaliaram filmes de gelatina de peixe incorporadas com concentrações de 0,5, 1, 2, 4, 6% (v/v) de óleo essencial de canela. Os resultados mostraram que a resistência à tração (RT), o alongamento à ruptura (AR) e o teor de água do filme à base de gelatina diminuíram com o aumento das concentrações do OEC, mas a permeabilidade ao vapor de água (PVA) aumentou. A adição do OEC melhorou a propriedade de barreira à luz do filme. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que a superfície do filme gelatina-OEC foi heterogênea. Os filmes de gelatina-OEC exibiram bons efeitos inibitórios contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger*, *Rhizopus oryzae* e *Paecilomyces varioti* e

sua atividade antifúngica foi mais eficaz do que a resistência ao crescimento bacteriano. Os resultados indicaram que a incorporação do OEC como agente antimicrobiano natural no filme de gelatina tem potencial para se tornar uma embalagem ativa de alimentos.

Dong *et al.* (2018), estudaram a influência de óleo essencial de canela em filmes polietileno de baixa densidade (LDPE). Os autores apontaram que a adição de óleo essencial de canela reduziu a TPVA dos filmes e sugeriram que a propriedade de barreira ao vapor de água de filmes ativos à base de LDPE pode ser melhorada com a adição de OE.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo está dividido em três partes que descrevem: os materiais utilizados na pesquisa; os métodos no preparo dos filmes e as caracterizações do óleo essencial de canela e dos filmes.

#### 3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento da pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais:

- Amido de araruta da empresa Torres, de nome comercial Fécula de Araruta;
- Glicerol P.A., 97% de pureza, da marca Química Moderna;
- Óleo Essencial de Canela Cassia (*Cinnamomum cassia* da empresa Solua Comercial Ltda, 99,9% de pureza;
- Água destilada.

Todos os materiais foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

#### 3.2 MÉTODOS

Neste tópico abordaremos a preparação dos filmes de amido de araruta pelo método de *solution casting*.

##### 3.2.1 Preparação dos filmes

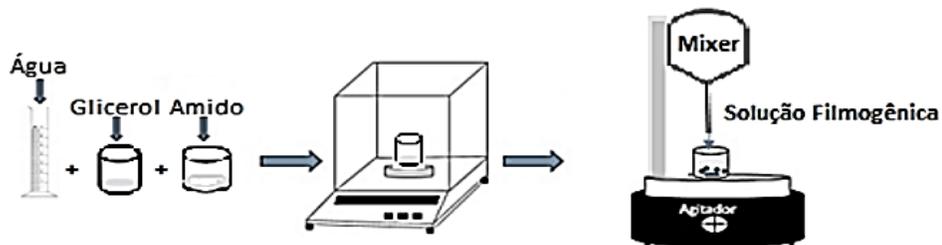
Os filmes foram produzidos pelo método de *solution casting*. Para a produção dos filmes foi utilizado amido de araruta (AA), glicerol como plastificante, óleo essencial de canela e água destilada e após testes preliminares foram produzidas soluções

filmogênicas de 60 g, sendo estabelecidas as seguintes proporções: 3% (m/m) de amido de araruta em relação a massa da solução filmogênica; as concentrações de glicerol e óleo essencial de canela foram calculadas em relação a massa de amido utilizada, sendo 20% (m/m) de glicerol e 1%, 3% e 5% (m/m) de óleo essencial de canela e foi adicionado água destilada até obter uma solução final com 60 g. As concentrações de OEC utilizadas foram estabelecidas após realização de testes preliminares que incluíram concentrações de 8% e 10%, porém, nessas concentrações, os filmes apresentaram segregação de fases e fraturas.

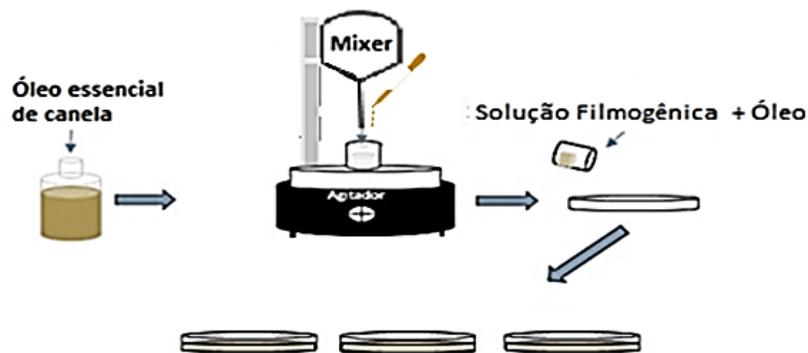
Na Figura 7 está ilustrado o passo a passo empregado para a formulação de todos os filmes produzidos por *solution casting*.

Figura 7 - Fluxograma de preparação dos filmes por *casting*.

### Etapa 1: Preparação da solução filmogênica



### Etapa 2: Adição do OEC à solução filmogênica



Fonte: O autor (2020)

O procedimento metodológico usado na preparação dos filmes foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Petroquímica (LPQ) da UFPE e está baseado na metodologia descrita por Chang-Bravo; López-Córdoba; Martino (2014).

Para o preparo das soluções filmogênicas, foram homogeneizados em água destilada, o amido e o glicerol. Em seguida foram levados para agitação em um *mixer* a 1.000 rpm, aquecidos em banho-maria a 90°C durante 8 minutos, a fim de se obter a temperatura de gelatinização do amido (Etapa 1).

A incorporação do OEC foi realizada após a gelatinização do amido. Para isso, adicionou-se o OEC com auxílio de uma pipeta semiautomática a solução filmogênica e deixou-se sob agitação por mais 2 minutos. Em seguida, verteu-se a solução filmogênica obtida em placa de Petri de acrílico 140 mm x 15 mm e secou-se em estufa de circulação de ar a 42 °C durante 5 horas (Etapa 2).

A Tabela 5 contém as composições relativas a cada componente do biofilme, que foram nomeados da seguinte forma, amido puro (AAP), amido com 1% de OEC (AAC1%), amido com 3% de OEC (AAC3%) e amido com 5% de OEC (AAC5%).

Tabela 5 – Formulações dos filmes de araruta com base na massa de amido de araruta.

<b>Filmes*</b>	<b>Amido (g)</b>	<b>Óleo essencial de Canela (g)</b>
AAP	1,8	-
AAC1%	1,8	0,018
AAC3%	1,8	0,054
AAC5%	1,8	0,090

Fonte: O autor (2020)

\*AAP = Amido de Araruta Puro; AAC1% = Amido de Araruta com 1% de OEC; Amido de Araruta com 3% de OEC; Amido de Araruta com 5% de OEC. Adicionou-se 0,360 g de glicerol (m/m de amido).

### 3.2.2 Caracterização do óleo essencial de canela

A caracterização do óleo essencial de canela foi realizada por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas, por *espectroscopia de infravermelho*

por transformada de *Fourier* e pelas avaliações das atividades antimicrobiana e antioxidante.

### 3.2.2.1. Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS)

Uma alíquota de 1  $\mu\text{L}$  de uma solução do óleo essencial de canela (100 mg/L) em hexano foi injetada e analisada em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas com analisador do tipo quadrupolo *Agilent 5975C Series (Agilent Technologies, Palo Alto, USA)* equipado com coluna apolar HP-5 (*Agilent J&W*, 60 m  $\times$  0.25 mm diâmetro interno; espessura do filme 0,25  $\mu\text{m}$ ). A amostra foi analisada sob as seguintes condições: temperatura inicial de 40°C (mantida por 2 min), taxa de aquecimento de 4°C/min e temperatura final de 230°C, que foi mantida por 5 minutos. O gás de arraste utilizado foi o hélio, a fluxo constante de 1 mL por minuto e a temperatura do injetor foi mantida a 250°C. Os compostos eluídos da coluna cromatográfica foram ionizados por impacto de elétrons a 70 eV. A fonte de ionização foi mantida a 230°C e o quadrupolo a 150°C. Os espectros de massa foram obtidos no modo scan com velocidade de 0,5 scan por segundo, com faixa de varredura de massa/carga de 35 a 550. O tempo de varredura total foi de 21,42 min cobrindo uma área de 93,7%.

A identificação dos constituintes foi realizada com base na comparação dos índices de retenção da literatura (ADAMS, 2007). Também foram utilizadas as bibliotecas do equipamento NIST08, ADAMS e WILEY7N que permitiram a comparação dos dados dos espectros com aqueles existentes nas bibliotecas.

A análise de GC-MS foi realizada pelo grupo de pesquisa do Laboratório Petroquímica (LPQ) no Departamento de Química Fundamental da UFPE.

### 3.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

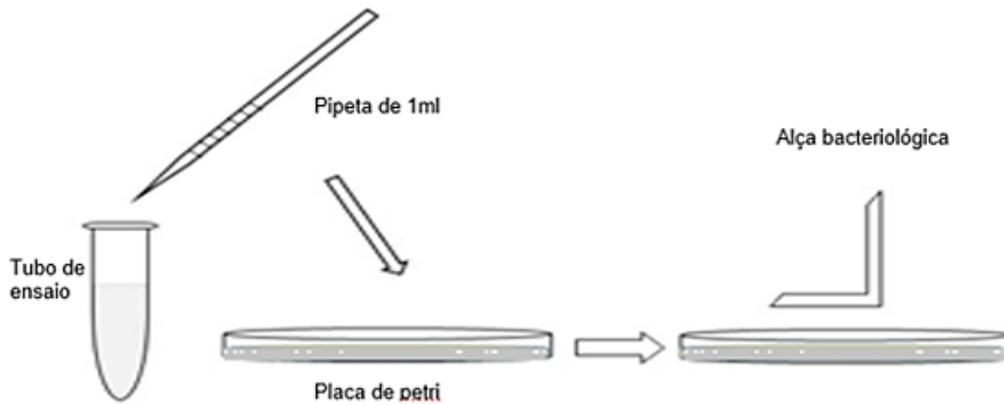
Foi realizada a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier para verificar a presença no filme de sinais e bandas características de grupos funcionais dos compostos orgânicos presentes no óleo essencial de canela. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier, marca *Shimadzu*, modelo *IRTracer 100*, nas seguintes condições: região do infravermelho na faixa de comprimento de onda de 4000-700  $\text{cm}^{-1}$  no modo de transmitância, com 45 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  (RAMOS *et al.*, 2013). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Petroquímica (LPQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

### 3.2.2.3 Avaliação da atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela

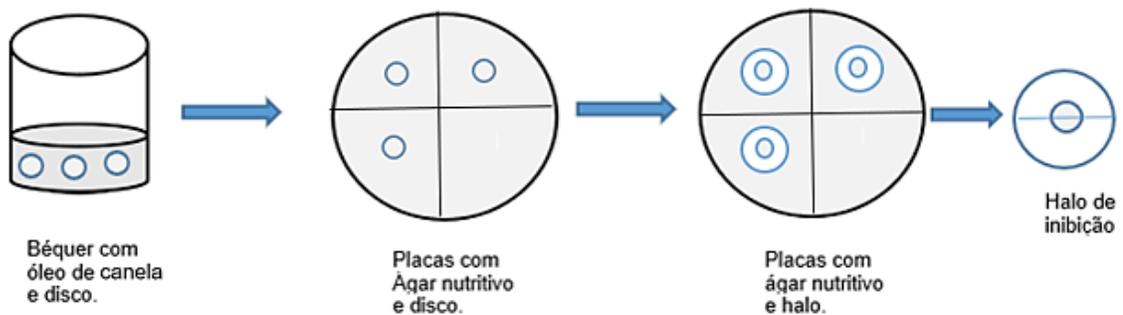
O método disco-difusão em ágar nutritivo foi empregado para realizar a avaliação da atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela. Foram utilizadas culturas jovens das bactérias *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Enterobacter aerogenes*. O esquema do teste de disco-difusão em ágar para avaliação da atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela pode ser visto na Figura 8.

Figura 8 – Esquema da metodologia do teste de disco-difusão em ágar do OEC.

**Etapa 1: Preparação do inóculo bacteriano.**



**Etapa 2: Adição do disco.**



Fonte: O autor (2020)

Foram utilizados 9 discos de papel filtro com 5,2 mm de diâmetro previamente esterilizados em autoclave a 120°C durante 20 minutos, sendo os testes realizados em triplicata para cada bactéria. Os discos foram embebidos em óleo essencial de canela e colocados em placas de Petri previamente inoculadas com 0,1 mL de suspensão bacteriana ( $10^{-4}$  na escala MacFarland) em meio ágar nutritivo. Em seguida, as placas foram incubadas em estufa por 48 horas a 35°C. Após 48 horas, foi observado se houve inibição do crescimento microbiano pela medida do diâmetro do halo obtido.

As bactérias utilizadas para o teste foram do banco de micro-organismos do Laboratório de Bioprocessos do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

### 3.2.2.4 Avaliação da atividade antioxidante do óleo essencial de canela.

A atividade antioxidante foi realizada pelo método de eliminação do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), segundo metodologia descrita por Brand-williams; Cuvelier; Berset (1995), adaptada.

Foi adicionado 50 µL do óleo essencial de canela a 4 mL da solução de DPPH na concentração de 25 µg/mL preparada com etanol, DMSO e clorofórmio na proporção de (2:1:1), respectivamente, com o objetivo de indicar a possibilidade de atividade antioxidante por DPPH do OEC. A absorvância foi determinada a  $\lambda=515$  nm após 30 minutos de repouso da mistura reacional, na ausência de luz. A atividade de eliminação do radical DPPH foi expressa como a percentagem de inibição do radical, conforme Equação 1.

$$\% \text{ Inibição DPPH} = \left( \frac{Abs_{pd(\lambda)} - Abs_{a(\lambda)}}{Abs_{pd(\lambda)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Sendo,  $Abs_{pd}$  é a absorvância da solução de DPPH sem a amostra e  $Abs_a$  é a absorvância da amostra teste.

Todas as medidas de absorvância, pelo método de DPPH, foram realizadas com um espectrofotômetro *Edutec*, em triplicata, utilizando-se a mistura etanol, DMSO e clorofórmio na proporção de (2:1:1) como branco. As análises foram realizadas no Laboratório de Petroquímica (LPQ), localizado na UFPE.

### 3.2.3 Caracterização dos filmes de amido de araruta

Este estudo avaliou a influência de diferentes concentrações de óleo essencial de canela em filmes de amido de araruta produzidos por *solution casting*, avaliando a

atividade antimicrobiana, as propriedades térmicas, as propriedades ópticas e a permeabilidade ao vapor de água para sua potencial aplicação em embalagens ativas.

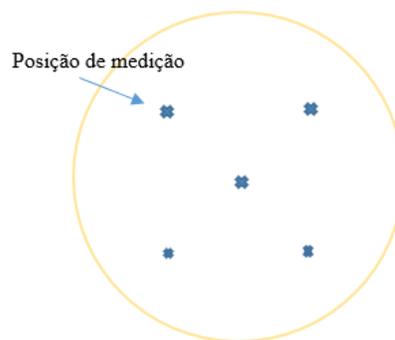
### 3.2.3.1 Características macroscópicas

Os filmes foram analisados quanto as características visuais e táteis com o intuito de avaliar a aparência dos biofilmes formulados. O filme deve ter uma superfície contínua e homogênea, ou seja, sem bolhas ou fissuras posteriores ao processo de secagem, nem conter partículas insolúveis na sua superfície.

### 3.2.3.2 Espessura

A espessura média dos biofilmes foi medida com micrômetro da marca CARBOGRAFITE de ponta plana com capacidade de (0-25) mm, faixa de leitura de 0,01 mm e precisão de  $\pm 0,005$  mm. Fez-se 5 medições em posições determinadas em 3 amostras por formulação para, desse modo, ser obtida a média das amostras (Figura 9).

Figura 9 – Medida da espessura dos filmes nas posições determinadas.



Fonte: O autor (2020)

### 3.2.3.3 Transparência

A transparência é uma característica desejável aos filmes que podem ser empregados como revestimento de produtos alimentícios e nesse cenário, o filme de amido é um excelente candidato, pois em sua grande maioria apresenta boa transparência (BASIAK *et al.*, 2017). No entanto, o nível da transparência do filme é dependente da origem do amido, da incorporação de óleo essencial, da espessura e da utilização de plastificantes na composição (BASIAK *et al.*, 2017; GHASEMLOU *et al.*, 2013; SABERI *et al.*, 2016).

Diante disso, foram realizadas medidas de transmitância de luz a 600 nm, em um espectrofotômetro *EduTec*, para cada formulação dos filmes de amido de araruta, em triplicata. A transparência dos filmes foi medida segundo metodologia proposta por Han; Floros (1997). Os filmes foram cortados em retângulos de 50 mm x 6 mm e inseridos dentro de uma cubeta de quartzo. A transparência foi calculada pela Equação 2:

$$\text{Transparência (\%)} = \frac{\text{Log}T_{\lambda}}{x} \quad (2)$$

Sendo, T a transmitância (%) a 600 nm e x a espessura (mm) de cada filme.

As análises foram realizadas no Laboratório de Petroquímica (LPQ), localizado na UFPE.

### 3.2.3.4 Microscopia Óptica

Os filmes de amido puro e aditivados com 1%, 3% e 5% de OEC foram observados com o auxílio de um microscópio óptico eletrônico Leica, modelo DM 750, no Laboratório de Petroquímica do LITPEG da UFPE. Os filmes foram observados diretamente no microscópio, com um aumento de 40 vezes. As imagens foram adquiridas em campo escuro através do *software* Leica LAS EZ.

### 3.2.3.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água é a medida da quantidade de umidade que passa pela área unitária do filme por unidade de tempo sob uma diferença de pressão do vapor de água entre os dois lados do filme (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2016). Diante disso, um dos objetivos dos filmes comestíveis, como é o caso dos filmes de amido, é controlar a transferência de umidade entre os alimentos e a atmosfera circundante. Conforme relatado por Alves *et al.* (2007), Pushpadass *et al.* (2008) e Soliman e Fortuna (2014), a permeabilidade ao vapor de água de filmes comestíveis depende de vários fatores, como a integridade do filme, a espessura, o teor de glicerol, a proporção hidrofílica-hidrofóbica, a fração cristalina, a mobilidade da cadeia polimérica e a origem do amido.

Diante disso, a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de araruta puro e nas composições de 1%, 3% e 5% de óleo essencial de canela foram verificadas através do método gravimétrico padrão E96-95 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM INTERNATIONAL, 2014), utilizando-se um gradiente de 75% de umidade relativa (UR) a 25°C. A PVA foi medida em triplicata para cada uma das formulações dos filmes produzidos.

Foram utilizados o cloreto de sódio (NaCl) P.A. ACS, da Vetec, com PM = 58,44 qual a unidade mol, e o cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) P.A. ACS, da Dinâmica, com PM = 147,01 unidade. O cloreto de cálcio foi colocado em estufa a 100 °C por 48 horas para retirada de toda a umidade.

Para a realização do ensaio de PVA, foi preparada uma solução saturada de cloreto de sódio (75% de UR) e adicionada até uma altura de 2/3 da parte inferior do dessecador. Em seguida, foram utilizados 12 recipientes cilíndricos do tipo J3 da marca *Injeplast* com espessura da parede de 0,5 mm, diâmetro de 3 cm e altura de 6 cm em que foi adicionado cloreto de cálcio, deixando-se um espaço de 1,5 cm entre o cloreto de cálcio e a abertura do recipiente. Em seguida, o filme recortado (6,8 cm de diâmetro) foi usado para vedar a entrada do recipiente. Cada sistema recipiente/cloreto

de cálcio/filme foi pesado a fim de serem registradas as alterações na massa do sistema durante 10 dias.

Para calcular a taxa de transmissão do vapor de água (TPVA) foi empregada a Equação 3:

$$TPVA = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A} \quad (3)$$

Sendo  $\Delta m$  é a variação de massa,  $\Delta t$  é o tempo durante o qual  $\Delta m$  ocorreu e  $A$  é a área.

Por fim, a permeabilidade ao vapor de água foi obtida utilizando a Equação 4 :

$$PVA = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \times \frac{X}{\Delta P} \quad (4)$$

Sendo  $\Delta m/\Delta t$  é a massa do ganho de umidade por unidade de tempo (g/s),  $x$  é a espessura média do filme (mm),  $A$  é a área da superfície do filme exposta (m<sup>2</sup>) e  $\Delta P$  é a diferença de pressão do vapor de água entre os dois lados do filme (Pa).

A permeabilidade ao vapor de água foi realizada no Laboratório de Bioprocessos do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

### 3.2.3.6 Análise termogravimétrica (TGA)

Os testes termogravimétricos dos filmes de amido de araruta puro e aditivados com óleo essencial de canela nas concentrações de 1%, 3% e 5% foram realizados no Laboratório de Petroquímica (LPQ) da UFPE, com o intuito de avaliar as taxas de perda de massa. Com isso, foram pesados aproximadamente 3,5 mg de cada amostra e as mesmas foram introduzidas em uma termobalança da marca *Shimadzu* DTG 60H. Os testes foram realizados no equipamento METTER TOLEDO TGA 2 *Star System*, sob

aquecimento de 30 - 600°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio com taxa de 50 mL/min .

### 3.2.3.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos filmes

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes produzidos por *casting* seguiram a mesma metodologia usada para o óleo essencial de canela. No entanto, foi usado o acessório de reflectância total atenuada horizontal (HATR).

### 3.2.3.8 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) dos espectros de FTIR investigou a incorporação do OEC nos filmes de amido. Foi utilizado o *software* de análise de dados multivariados *The Unscrambler*. A matriz de dados multivariados foi feita com 12 espectros (HATR), sendo 3 para cada composição dos filmes. Foram realizados os seguintes pré-processamentos: 1ª Derivada (S. Golay); janelas de 15 pontos e polinômio de 2ª ordem, suavização com janelas de 21 pontos e a região do espectro para a análise de PCA foi de 1800 - 700 cm<sup>-1</sup>.

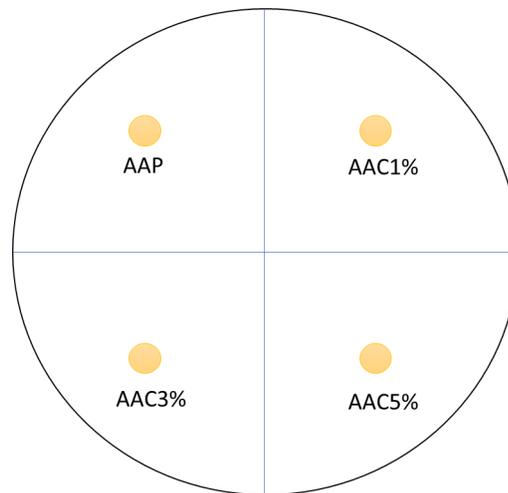
### 3.2.3.9 Avaliação da atividade antimicrobiana das soluções filmogênicas

Os efeitos antimicrobianos das formulações de soluções filmogênicas de amido de araruta puro e aditivadas com OEC contra às bactérias *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Enterobacter aerogenes* foram investigados utilizando a técnica de difusão em poço.

As soluções filmogênicas de amido de araruta puro e nas composições de 1%, 3% e 5% de OEC foram testadas contra as culturas jovens das bactérias estudadas

(SUGANTHI *et al.*, 2020). O ágar *Mueller-Hinton* foi preparado e inoculado com a bactéria do teste. Em seguida, as placas de Petri foram preparadas para fazer os poços no meio ágar, retirando-se o meio com uma pá estéril (8 mm de diâmetro) a fim de formar os poços. Cada poço foi carregado com 100  $\mu$ L de solução filmogênica de cada formulação e incubado a 35 °C por 24 h. Após a incubação, o efeito inibitório foi estimado com base na zona límpida da solução (medida de halo). No caso de não haver uma zona clara ao redor do poço, foi assumido que a solução de filmogênica não exerceu efeito inibidor contra as bactérias. Os testes foram realizados em triplicatas para as formulações avaliadas, conforme o modelo (Figura 10).

Figura 10 – Modelo do teste de difusão em poço das soluções filmogênicas.



Fonte: O autor (2020)

As bactérias utilizadas para o teste foram do banco de micro-organismos do Laboratório de Bioprocessos do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste tópico será abordado a caracterização do óleo essencial de canela frente às técnicas de cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, além das avaliações de atividade antimicrobiana e antioxidante do óleo. Em seguida, serão discutidos os resultados relativos à caracterização e a avaliação dos filmes de amido de araruta puro comparado ao filme aditivado com óleo essencial de canela.

### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA**

Neste tópico mostraremos os resultados da caracterização do óleo essencial de canela por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas, por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e pelas avaliações das atividades antimicrobiana e antioxidante.

#### **4.1.1 Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS)**

Com a investigação dos componentes químicos do OEC por GC-MS, pode-se conhecer os compostos majoritários do óleo e suas respectivas proporções na amostra analisada. Os principais compostos presentes no OEC podem ser verificados na Tabela 6.

Tabela 6 – Componentes majoritários presentes no óleo essencial de canela.

<b>Composto</b>	<b>Proporção (%)</b>
(E)-cinamaldeído	80,8
Acetato de (E)-cinamila	6,1
Cumarina	3,1
2,2-dimetil-3-metilen-biciclo[2.2.1]heptano	1,7
Benzaldeído	1,6
Outros	6,7
<b>Total</b>	<b>100,0</b>

Fonte: O autor (2020)

Foram identificados 26 componentes no óleo essencial de canela analisado. Diante dos resultados da análise por GC-MS, foi possível verificar a presença do (E)-cinamaldeído, acetato de (E)-cinamila, cumarina, 2,2-dimetil-3-metilen-biciclo[2.2.1]heptano e benzaldeído como componentes majoritários do OEC, concordando com os resultados encontrados na literatura (JAYAPRAKASHA; RAO, 2011; LI *et al.*, 2016; RIBEIRO-SANTOS *et al.*, 2017). Estes resultados também estão de acordo com o estudo realizado por Shan *et al.* (2007), que encontrou uma composição de (E)-cinamaldeído entre 80 e 90% presente no OEC. Outros autores também indicaram o (E)-cinamaldeído e acetato de (E)-cinamila como principais componentes do OEC, mas em proporções diferentes das encontradas nesta pesquisa (ANDRADE *et al.*, 2012; OJAGH *et al.*, 2010).

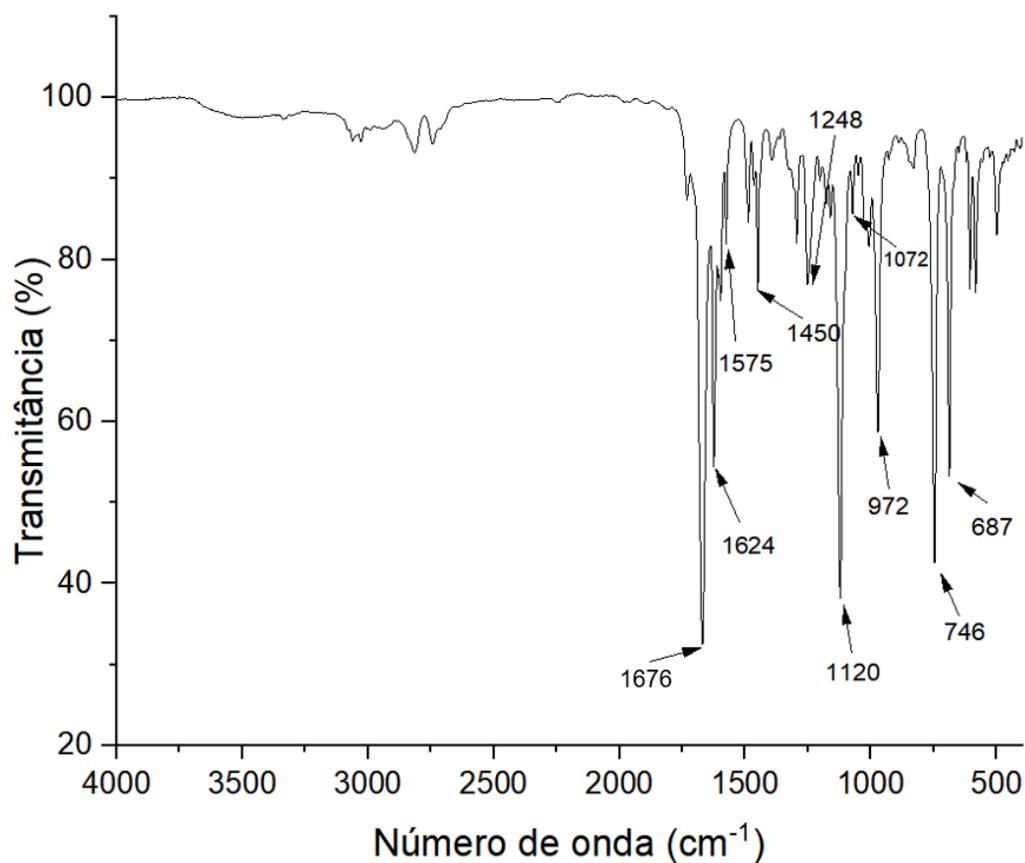
Andrade *et al.* (2012), obtiveram 77,72% de (E)-cinamaldeído e 5,99% de acetato de (E)-cinamila; enquanto Ojagh *et al.* (2010) conseguiram 60,41% de (E)-cinamaldeído e 2,01% de acetato de (E)-cinamila. Esta diferença na concentração dos componentes majoritários no OEC se deve ao tipo de espécie, fatores genéticos e condições ambientais, bem como podem ter relação com a variação sazonal, de umidade e temperatura do cultivo da canela (AL-NUMAIR *et al.*, 2007; SZUMNY *et al.*, 2010), como também do processo de extração do óleo (KASIM *et al.*, 2014; WONG *et al.*, 2014). Portanto, verificou-se por GC-MS que o óleo essencial de canela analisado neste trabalho possui os principais componentes apresentados na literatura (FASIHI *et al.*, 2019; HAN; YU; WANG, 2018; SHARMA; RAO, 2014; THOMAS; KURUVILLA, 2012; WEN *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2017).

Diante do exposto, realizou-se um estudo da atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela em disco difusão com o propósito de usá-lo nas formulações de filmes de amido de araruta como agente bactericida.

#### 4.1.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (ATR-FTIR)

O resultado obtido da análise de espectroscopia de infravermelho permitiu identificar bandas características dos componentes presentes no óleo essencial de canela (OEC), conforme pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 – Espectro de Infravermelho do óleo essencial de canela (OEC).



Fonte: O autor (2020)

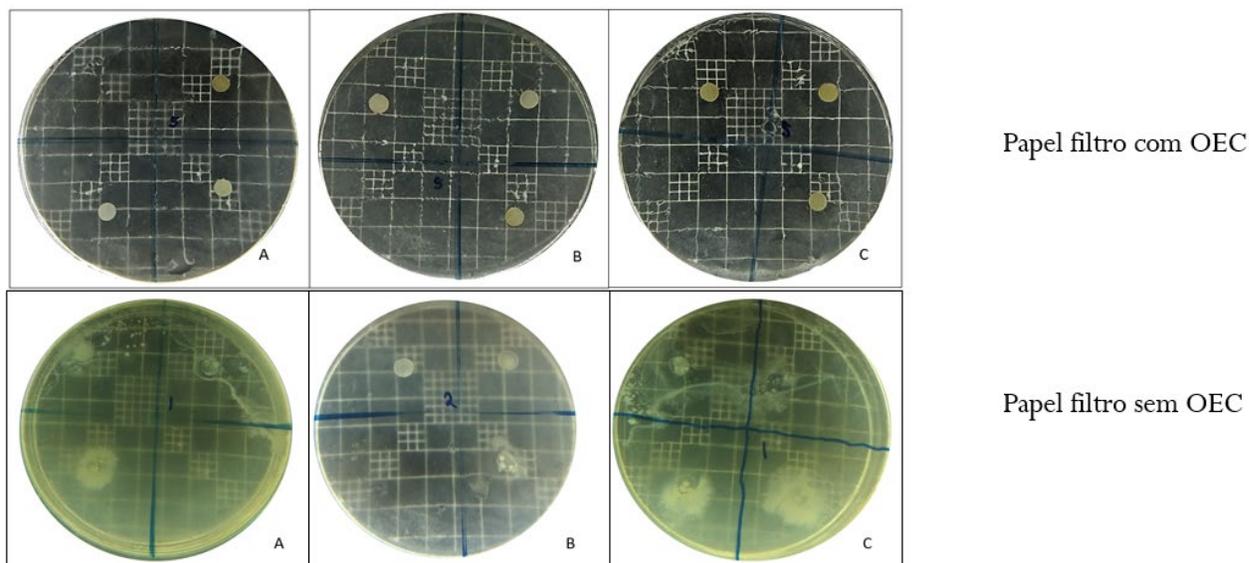
Os picos de impressão digital característicos de infravermelho para a amostra do óleo de canela estão principalmente na faixa de 1700-600  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro de FTIR do OEC puro apresentou picos de transmitância característicos em 1676  $\text{cm}^{-1}$  e 1624  $\text{cm}^{-1}$ , indicando vibração de estiramento de carbonila do aldeído (C=O), o que pode ser atribuído a altas proporções de cinamaldeído e aldeídos no OEC. O pico em 1575  $\text{cm}^{-1}$  é devido à vibração do anel aromático (C=C) referente ao cinamaldeído e outros componentes aromáticos presentes no óleo. O pico em 1248  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à expansão simétrica de éster de ácido aromático C-O-C e à vibração de alongamento dos grupos fenólicos C-OH, que exibem características de ésteres e eugenol em óleo volátil. Os picos em 1120  $\text{cm}^{-1}$  e 1072  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos à vibração de estiramento de C-O e vibração de deformação de C-OH. O sinal em 972  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à absorção de vibração de flexão C-H, e o pico em 746  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à absorção de vibração C-H de anéis de benzeno. O pico em 687  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à absorção de vibração dos alcenos.

Os resultados encontrados, nesta pesquisa, estão em concordância com os resultados observados por Han, Yu e Wang (2018) e Li *et al.* (2013) para o óleo essencial de Canela cassia.

#### **4.1.3 Avaliação da atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela**

Ao utilizar o método disco-difusão em ágar nutritivo para realizar a avaliação da atividade antimicrobiana do óleo essencial de canela frente às bactérias *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Enterobacter aerogenes*, verificou-se após 48 horas em estufa incubadora a 35°C, a total inibição do crescimento microbiano para todas as bactérias avaliadas na presença do disco de papel filtro embebido em OEC, conforme pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 - Teste de inibição microbiana do OEC pelo método de disco-difusão em ágar nutritivo frente às bactérias: (A) – *S. aureus*, (B) – *E. coli* (C) – *E. aerogenes*.



Fonte: O autor (2020).

O crescimento microbiano se caracteriza pelo aparecimento de um aspecto esbranquiçado presente no meio de cultura conforme observado na parte inferior da Figura 12. Como não foi possível observar região com aspecto esbranquiçado e nem a formação de halo de inibição no teste com disco de papel filtro com OEC, pode-se constatar a inibição total das bactérias testadas.

Segundo o *National Committee for Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2015), as medidas dos halos de inibição para as bactérias no teste do disco-difusão são classificadas quanto à sua atividade, conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Diâmetros dos halos de inibição microbiana no teste de disco-difusão.

<b>Classificação</b>	<b>Diâmetros (mm)</b>
Resistente	≤ 14
Intermediário	entre 15 e 19
Sensível	> 20

Fonte: CLSI (2015, p. 44).

Neste caso, não foi possível fazer as medidas dos halos de inibição com precisão. Porém os halos de inibição para *S. aureus*, *E. coli* e *Enterobacter* apresentaram diâmetro da zona de inibição superiores a 20 mm. Deste modo, pode-se verificar que as bactérias foram sensíveis ao óleo essencial de canela. Na literatura, encontram-se estudos associados à ação de inibição microbiana do óleo essencial de canela e resultados semelhantes foram observados (ANDRADE *et al.*, 2012; FASIHI *et al.*, 2019; HAN; YU; WANG, 2018; WEN *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2017).

De acordo com Andrade *et al.* (2012), a avaliação da atividade antimicrobiana através de uma camada de ágar no qual foi inoculada a cultura bacteriana e depositado o óleo em poços indicou que o OEC foi eficaz contra as bactérias *S. aureus*, *E. coli*, *S. choleraesuis* e *L. monocytogenes*. Além do OEC, os autores realizaram testes de atividade antimicrobiana com os óleos essenciais de citronela e gengibre, e verificaram que o OEC foi o mais efetivo na inibição do crescimento bacteriano e, associaram esse resultado a presença do componente majoritário (*E*)-cinamaldeído em elevada concentração (77,72%).

WU *et al.* (2017) estudaram a atividade antimicrobiana de filmes de gelatina incorporados com óleo essencial de canela (OEC) contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger*, *Rhizopus oryzae* e *Paecilomyces varioti*. Foram inoculados em meio líquido rico em nutrientes adequado para o cultivo de inúmeras bactérias denominado de Caldo Infusão Cérebro Coração (BHI). Os autores observaram que os filmes aditivados com concentrações maiores que 1% de OEC mostraram-se eficientes contra todos os micro-organismos testados.

Segundo Han, Yu e Wang (2018), os filmes de alginato de sódio / carboximetilcelulose (AS/CMC) aditivados com OEC tiveram inibição significativa em relação a *E. coli* e *S. aureus*. Os autores verificaram que os efeitos antimicrobianos aumentaram com o aumento da concentração do OEC e a eficiência antimicrobiana do OEC dependia da concentração e proporção de cinamaldeído e eugenol.

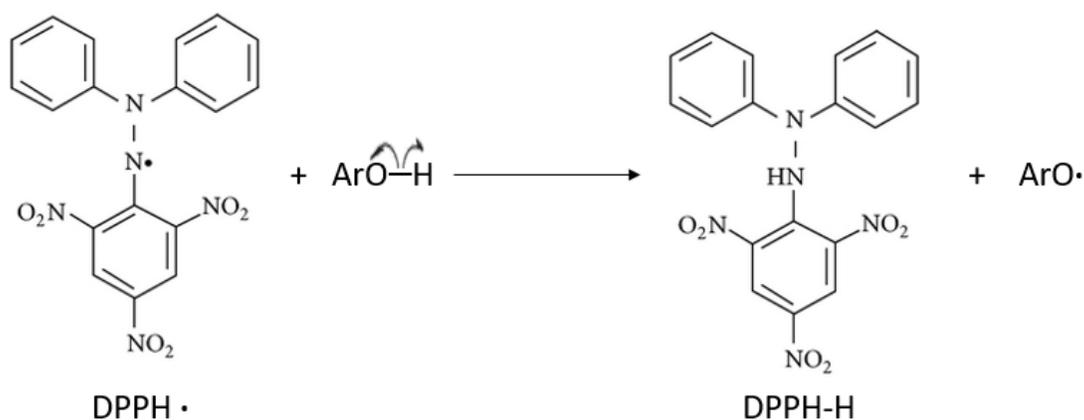
Diante dos resultados, pode-se afirmar que o óleo essencial de canela se mostrou propício ao uso como agente antimicrobiano em embalagens ativas.

#### 4.1.4 Avaliação da atividade antioxidante do óleo essencial de canela.

O resultado da atividade antioxidante do óleo essencial de canela pelo método DPPH obteve 35,47% ( $\pm 0,12$ ) de inibição, sendo compatível com o valor encontrado na literatura (EL-BAROTY *et al.*, 2010). A potencialidade da atividade antioxidante do OEC é atribuída a presença de compostos fenólicos e flavonoides, conforme relatado por Jayaprakasha *et al.* (2007). No entanto, vale ressaltar que OE é uma combinação complexa de diferentes componentes, e sua atividade antioxidante corresponde a um efeito sinérgico de diferentes moléculas (FASIHI *et al.*, 2019).

Cada vez mais, o uso de agentes antioxidantes na indústria de alimentos e seus mecanismos de ação vêm sendo estudados, uma vez que estes agentes são amplamente empregados com o objetivo de inibir ou retardar a oxidação nos produtos alimentícios (RAMALHO; JORGE 2006).

Segundo Leopoldini; Russo; Toscano (2011), os agentes antioxidantes participam de reações de oxirredução e propuseram que o mecanismo de ação ocorre de acordo com a reação de composto fenólico, representado por ArOH e o radical livre (como por exemplo o radical DPPH), de duas formas: por meio da transferência de átomos de hidrogênio proveniente da ruptura homolítica da ligação O – H, como descrito pela reação química (Equação 5).



(5)

E através da transferência de único elétron, ou seja, o antioxidante doa um elétron para a molécula oxidante (Equação 6).



Os produtos de ambas as reações são espécies não reativas (DPPH-H), um radical oxidado (ArO<sup>•</sup>), um radical cátion (ArOH<sup>+•</sup>) e uma espécie energeticamente estável (DPPH<sup>-</sup>).

O método DPPH é considerado fácil, altamente sensível, preciso, rápido, simples, econômico e o radical DPPH não precisa ser gerado e o sistema de reação envolve somente o radical e o antioxidante e o principal mecanismo proposto para o método DPPH acontece pela transferência de elétron (KEDARE; SINGH, 2011).

Segundo El-Baroty *et. al.* (2010), os estudos de atividade antioxidante realizados com OEC pelo método de eliminação do radical de DPPH encontraram valores de 50% de inibição de DPPH usando uma concentração de 13,1 mg/mL do óleo de canela, resultado compatível ao obtido neste estudo, que usou uma concentração de 12 mg/mL de óleo, obtendo-se uma inibição de DPPH de 35,47%.

Em relação ao resultado encontrado no presente estudo, verificou-se que o OEC é um potencial agente antioxidante.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE AMIDO DE ARARUTA

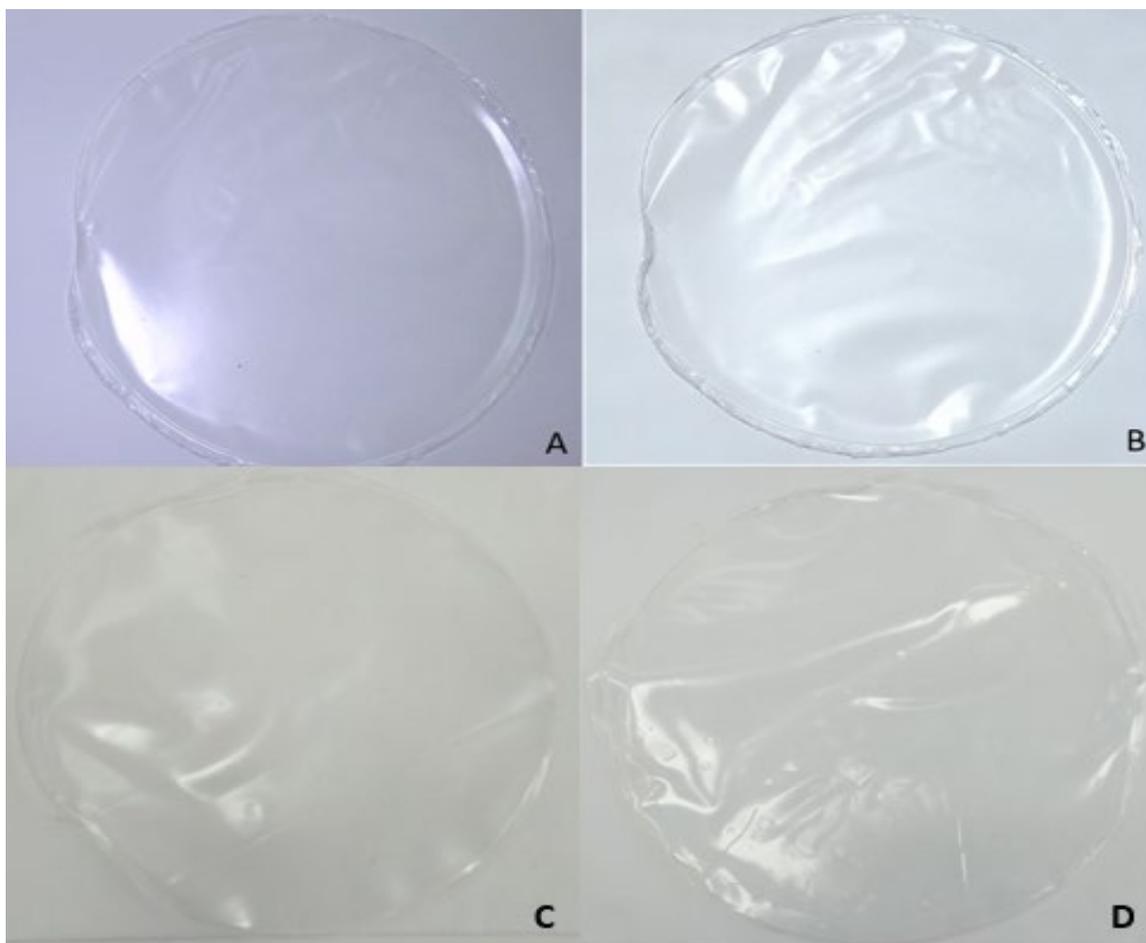
Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos no estudo da influência de diferentes concentrações de óleo essencial de canela em filmes de amido de araruta produzidos por *solution casting*.

### 4.2.1 Características macroscópicas

Todos as formulações dos filmes preparadas apresentaram superfícies contínuas, sem rupturas ou fraturas após secagem, além de homogênea, sem bolhas significativas e ausência de partículas insolúveis. Em relação às características de

manuseio, todos os filmes após a secagem foram removidos das placas de Petri de acrílico, facilmente, sem riscos de rupturas, conforme Figura 13.

Figura 13 – Filmes de amido de araruta em diferentes formulações: (A) Amido puro, (B) Amido + 1% OEC, (C) Amido + 3% OEC, (d) Amido + 5% OEC.



Fonte: O autor (2020).

Os filmes de amido de araruta apresentaram-se mais brilhantes e lisos no lado da superfície em contato com a placa de Petri durante a secagem quando comparado ao lado da superfície exposta ao ar, como também observado por Basiak *et al.* (2017). Além disso, o aspecto macroscópico dos filmes de amido de araruta não foi afetado pela incorporação de diferentes concentrações de óleo essencial de canela. Verificou-se também que todos os filmes apresentaram brilho, boa transparência e aroma

característico da canela para as formulações com óleo essencial e inodora para a formulação na ausência do óleo.

Assim como obtido neste estudo, Nogueira *et al.* (2018) constataram que todos os filmes preparados à base de amido de araruta apresentaram superfície homogênea, boa transparência e brilho, sem bolhas e ausência de partículas insolúveis e de fraturas, além de não apresentar diferença na aparência visual nas formulações propostas. Essas características dos filmes de amido de araruta estão estreitamente ligadas ao teor de amilose presente nesse tipo de amido (GORDILLO *et al.*, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2018).

#### 4.2.2 Espessura

As espessuras relativas a cada filme formulado são mostradas na Tabela 8. Constatou-se que a espessura não apresentou variação significativa para os filmes de amido de araruta com adição de 1%, 3% e 5% de OEC quando comparado ao filme de amido sem óleo.

Tabela 8 – Espessura das formulações dos filmes de amido de araruta.

Filmes*	Espessura (mm)**
AAP	0,088 <sup>a</sup> ± 0,008
AAC1%	0,090 <sup>a</sup> ± 0,006
AAC3%	0,090 <sup>a</sup> ± 0,009
AAC5%	0,089 <sup>a</sup> ± 0,006

Fonte: O autor (2020)

\*AAP = Amido de Araruta Puro; AAC1% = Amido de Araruta com 1% de OEC; AAC3% = Amido de Araruta com 3% de OEC; AAC5% = Amido de Araruta com 5% de OEC.

\*\*Médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente (p<0,05) pelo teste de Tukey.

Nogueira *et al.* (2018) observaram que o aumento da quantidade de amido araruta e glicerol nos filmes resultou em aumento de espessura dos filmes. Neste trabalho não se observaram diferenças significativas na espessura dos filmes, porque as quantidades de amido e glicerol não variaram e as concentrações de 1%, 3% e 5% de OEC não alteraram significativamente a espessura dos filmes.

É importante ressaltar que as propriedades ópticas dos filmes são dependentes da espessura, que são fortemente influenciadas pela heterogeneidade interna e superficial da matriz polimérica (GUTIÉRREZ *et al.*, 2014). De acordo com Basiak *et al.* (2017), os valores dos parâmetros de transparência dependem da espessura do filme. Os autores verificaram que quanto maior a espessura, mais opacos são os filmes. Isso pode explicar a transparência dos filmes de amido obtida neste trabalho, quando comparados aos resultados obtidos por Nogueira *et al.* (2018) em condições semelhantes. Além disso, foi verificado que a transparência, brilho, cores e opacidade podem depender da origem do amido, pois matriz que contém mais amilose apresentam maiores espessuras e, portanto, maior opacidade.

#### **4.2.3 Transparência**

Os resultados de transparência das formulações dos filmes de amido de araruta puro e aditivado com OEC estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados da transparência do filme puro e com adição de 1 %, 3 % e 5 % de OEC.

Filmes*	Transparência (%)**
AAP	22,3 <sup>a</sup> ± 0,6
AAC1%	21,7 <sup>a</sup> ± 0,6
AAC3%	21,7 <sup>a</sup> ± 0,6
AAC5%	21,7 <sup>a</sup> ± 0,1

Fonte: O autor (2020)

\*AAP = Amido de Araruta Puro; AAC1% = Amido de Araruta com 1% de OEC; AAC3% = Amido de Araruta com 3% de OEC; AAC5% = Amido de Araruta com 5% de OEC.

\*\*Médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey.

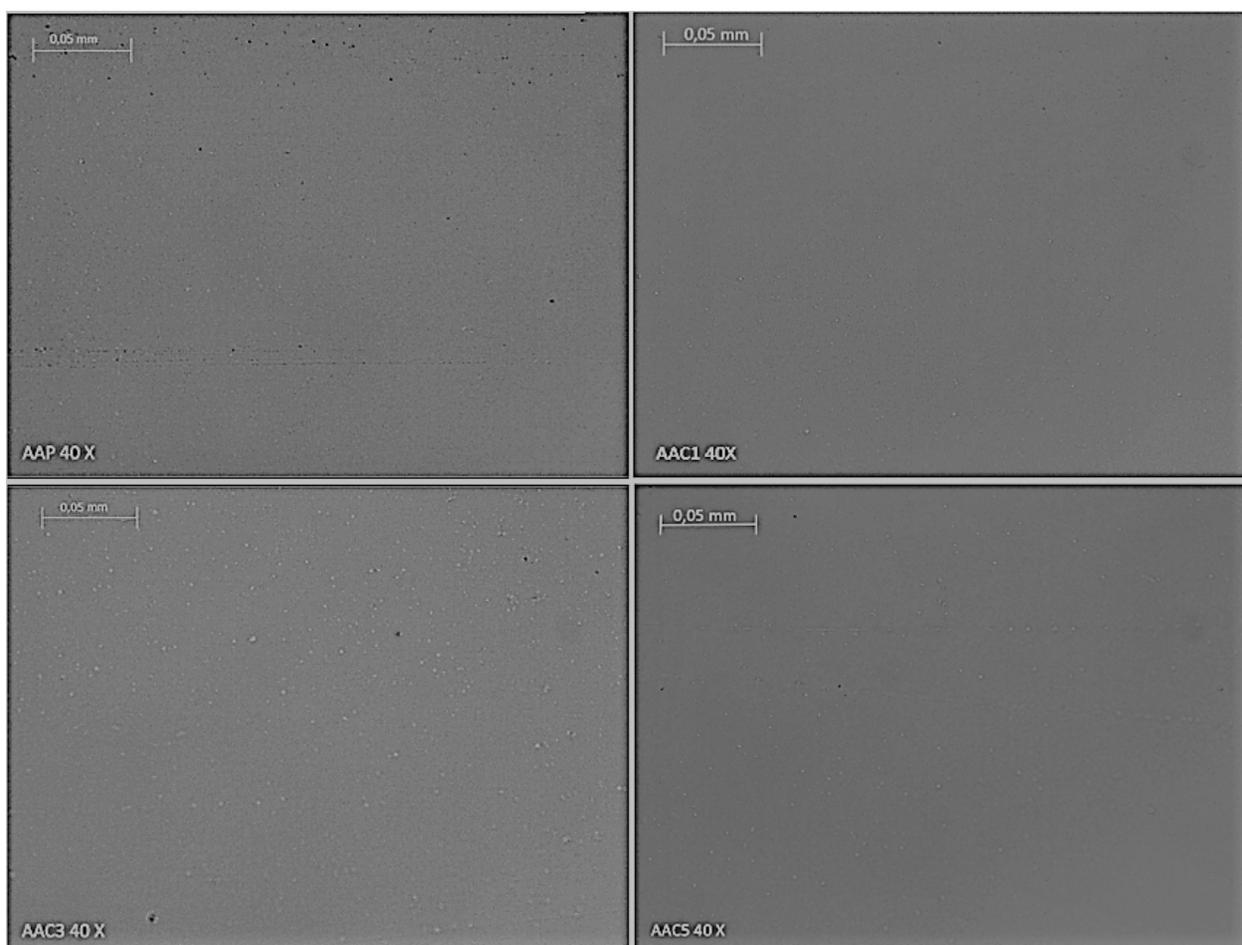
Em relação aos resultados da transparência dos filmes de amido de araruta da Tabela 9, foi verificado que os filmes AAC1%, AAC3% e AAC5% apresentaram uma redução de 2,7% da transparência, comparados ao filme AAP, mostrando que a adição de óleo de canela promoveu uma diminuição na transparência dos filmes aditivados com o OEC, porém o resultado obtido em todas as formulações não diferiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ). A redução da transparência dos filmes com 1%, 3% e 5% de OEC pode ter ocorrido devido à redução na transmissão de luz causada pelo espalhamento de luz nas gotículas de óleo dispersas na matriz polimérica (ATARÉS; CHIRALT, 2016; TONGNUANCHAN *et al.*, 2012; VAHEDIKIA *et al.*, 2019). A diminuição da transparência dos filmes AAC1%, AAC3% e AAC5% comparados ao filme puro não teve relação com a espessura e nem com teor do plastificante glicerol, uma vez que não houve variação significativa nesses parâmetros.

Vahedikia *et al.* (2019) relataram comportamento similar ao presente estudo, visto que os autores observaram que a transparência dos filmes reduziu com o aumento do teor de óleo essencial de canela devido à redução na transmissão de luz causada pelo espalhamento de luz nas gotículas de óleo dispersas na matriz polimérica de filmes de zeína reforçados com nanopartículas de quitosana.

#### 4.2.4 Microscopia Óptica

A imagem da superfície dos filmes de amido de araruta foi analisada para estimar o efeito do OEC na estrutura da matriz polimérica do amido. Na Figura 14, tem-se as imagens das superfícies dos filmes obtidas por microscopia óptica para todas as formulações estudadas.

Figura 14 – Imagens por microscopia óptica dos filmes de amido de araruta puro e aditivados com 1%, 3% e 5% de OEC aumentados em 40 vezes.



Fonte: O autor (2020).

Constatou-se que os filmes de amido puro e aditivados com OEC apresentaram superfícies lisas sem rachaduras, homogêneas e sem porosidades, indicando a formação de estrutura compacta. Além disso, observou-se gotículas de água distribuída uniformemente em toda a superfície dos filmes, sendo mais perceptíveis no filme AAC3 e essa presença de água foi confirmada e quantificada por meio de análise termogravimétrica.

Wu *et al.* (2017) constataram, por meio de microscopia eletrônica de varredura, que a presença de OEC em alta concentração levou ao aumento da rugosidade de filmes à base de gelatina de peixe, atribuindo-se esse resultado ao estado líquido do óleo sobre a superfície da matriz polimérica. No entanto, neste trabalho, os filmes de amido não apresentaram rugosidade e esse resultado pode estar associado às baixas concentrações de óleo.

#### 4.2.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

As formulações dos filmes de amido de araruta foram avaliadas quanto à taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e à permeabilidade ao vapor de água (PVA) que leva em consideração a espessura dos filmes. Desse modo, os valores obtidos de TPVA e PVA podem ser conferidos na Tabela 10.

Tabela 10 – TPVA e PVA dos filmes de amido de araruta.

Filmes*	TPVA**	PVA**
	(g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	(g.h <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>7</sup>
AAP	18,66 <sup>a</sup> ± 0,20	6,91 <sup>a</sup> ± 0,21
AAC1%	13,23 <sup>c</sup> ± 0,26	4,99 <sup>b</sup> ± 0,14
AAC3%	12,20 <sup>d</sup> ± 0,04	4,60 <sup>b</sup> ± 0,28
AAC5%	18,07 <sup>b</sup> ± 0,25	6,79 <sup>a</sup> ± 0,13

Fonte: O autor (2020)

\*AAP = Amido de Araruta Puro; AAC1% = Amido de Araruta com 1% de OEC; AAC3% = Amido de Araruta com 3% de OEC; AAC5% = Amido de Araruta com 5% de OEC.

\*\*Médias seguidas por letras iguais não diferem significativamente ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey.

A partir dos resultados obtidos (Tabela 10), pode-se verificar que a TPVA e a PVA dos filmes de amido de araruta aditivado com 1, 3 e 5% de OEC diminuíram em relação ao filme puro e que a diminuição da PVA não tem relação com a espessura do filme, uma vez que não houve variação significativa nesse parâmetro. É importante ressaltar que a TPVA não leva em consideração a espessura do filme, apenas a absorção de água em função do tempo. Além disso, observou-se que a diminuição da PVA do filme com 5% de OEC não foi significativa em relação ao filme puro. Em contrapartida, ocorreu uma diminuição acentuada da TPVA e da PVA com o acréscimo na concentração do OEC para as formulações com 1 e 3% de óleo, mostrando-se que o OEC afetou diretamente a TPVA e a PVA. Diante disso, esperava-se que o filme com 5% de OEC apresentasse os menores valores de TPVA e de PVA, porém essa tendência não foi observada. Nesse caso, o resultado obtido pode estar associado ao fato do filme com 5% de óleo ter sido a formulação menos flexível e, sendo assim a mais suscetível a sofrer rupturas e fraturas que nem sempre são visíveis, macroscopicamente.

Observou-se também que o óleo essencial de canela foi pouco solúvel em água, pois a composição do OEC é formada por compostos predominantemente hidrofóbicos. Logo, a proporção hidrofílica-hidrofóbica do filme pode ter sido afetada com a concentração do OEC, indicando que o óleo alterou significativamente a estrutura química do amido. Segundo Sartori e Menegalli (2016), a transferência de umidade geralmente ocorre através da porção hidrofílica de uma barreira e está diretamente relacionada à razão hidrofílica-hidrofóbica de seus componentes.

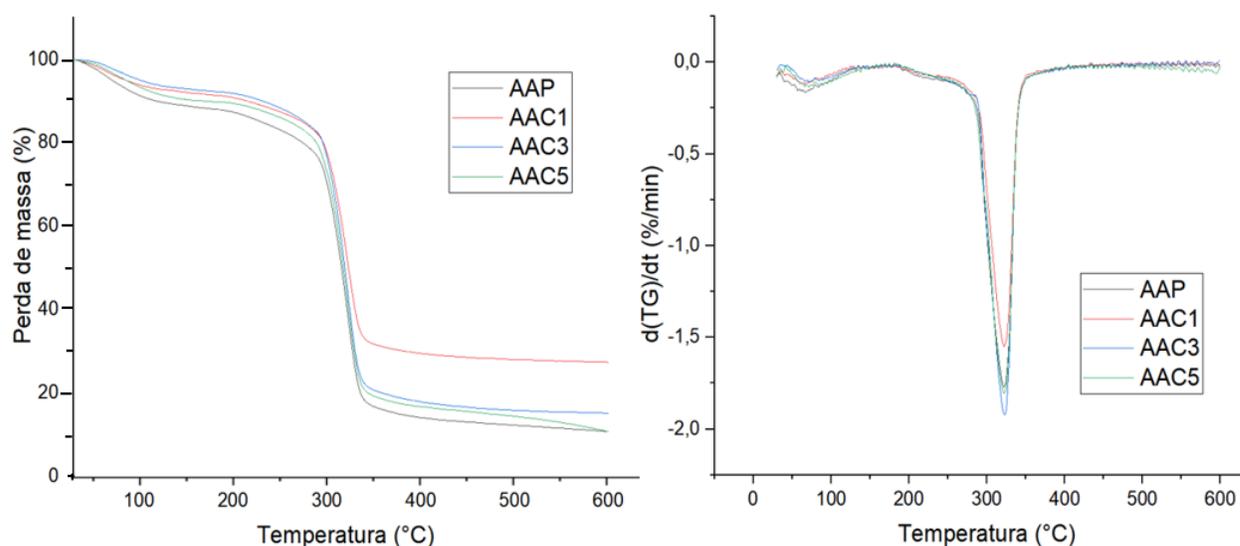
Comportamento similar foi descrito por Ghasemlou *et al.* (2013), que observaram a diminuição na PVA dos filmes de amido de milho aditivados com 1%, 2% e 3% (v / v) de óleo essencial de *Zataria multiflora Boiss* (OEZ) ou com óleo essencial de *Mentha pulegium* (OEM). A adição de OEZ ou OEM melhorou as propriedades de barreira dos filmes de amido, diminuindo o PVA em até 50% em relação à amostra controle. O valor obtido de PVA do filme puro foi de  $3,25 \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  e para os filmes com 1%, 2% e 3% OEZ foram  $(1,90, 1,62 \text{ e } 1,42) \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  e para OEM foram  $(1,95, 1,72 \text{ e } 1,33) \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , respectivamente. Os autores verificaram que a menor PVA dos filmes de amido com OEZ ou OEM pode estar associada às interações de hidrogênio

entre a cadeia polimérica de amido e os compostos polifenólicos presentes nos óleos. Essas interações podem limitar a disponibilidade de grupos de hidrogênio para formar ligações de hidrogênios com a água e subseqüentemente levar a uma diminuição na afinidade do filme pela água.

#### 4.2.6 Análise termogravimétrica (TGA)

Com o estudo da estabilidade térmica de amostras de filme de amido de araruta puro e com diferentes concentrações de OEC, pode-se observar na Figura 15 as curvas de perda de massa da TGA em função da temperatura para os filmes de amido de araruta puro e aditivados com 1%, 3% e 5% de OEC e as curvas da derivada primeira da perda de massa em função da temperatura ( $dm/dT$ ), denominada DTG.

Figura 15 - Curvas de TGA (A) e DTG (B) dos filmes de amido de araruta puro e aditivados com 1%, 3% e 5% de OEC.



Fonte: O autor (2020).

A Figura 15 mostra que os filmes tiveram dois estágios de perda de massa na faixa de temperatura de 30-600°C. O primeiro estágio correspondeu à evaporação da

água absorvida no material amiláceo por interações físicas e químicas por meio de ligação de hidrogênio e foi observado na faixa de temperatura entre 44°C e 115°C (Tabela 11), concordando com o resultado obtido por Gordillo *et al.* (2014). Verificou-se, também, que a perda de massa no primeiro estágio foi de 10%, aproximadamente, em todas as formulações.

O segundo estágio apresentou perdas de massa das amostras dos filmes AAP, AAC1%, AAC3% e AAC5% de 73,7%, 61,2%, 73,8% e 74,6%, respectivamente, atribuídas à degradação térmica das cadeias de amilose, amilopectina e outras macromoléculas presentes no amido (GORDILLO *et al.*, 2014). Nesse estágio, a temperatura de decomposição inicial ( $T_{on}$ ) variou de 286 até 296°C, a temperatura de decomposição final ( $T_{end}$ ) se manteve estável a 336°C e a temperatura de pico ( $T_{máx}$ ) foi em torno de 322°C (Tabela 11). Entretanto, como pode ser observado, não há diferenças significativas nos valores de  $T_{on}$ ,  $T_{end}$  e  $T_{máx}$  para todas as formulações. Vale ressaltar que na região entre 127 e 270°C, nenhuma perda de massa apreciável foi observada, no entanto, essa região está relacionada a processos complexos, incluindo a desidratação dos anéis de sacarídeo, despolimerização e evaporação do glicerol (ponto de ebulição: 182°C) (BASIAK *et al.*, 2017).

Tabela 11 – Valores das temperaturas de degradação do filme de amido de araruta puro e incorporados com 1%, 3% e 5% de OEC.

Filmes*	1º Estágio			2º Estágio		
	$T_{on}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$T_{on}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)
AAP	47	103	66	295	336	322
AAC1%	44	104	66	296	336	322
AAC3%	53	115	69	286	336	323
AAC5%	52	116	69	289	336	322

Fonte: O autor (2020).

\*AAP = Amido de Araruta Puro; AAC1% = Amido de Araruta com 1% de OEC; AAC3% = Amido de Araruta com 3% de OEC; AAC5% = Amido de Araruta com 5% de OEC.

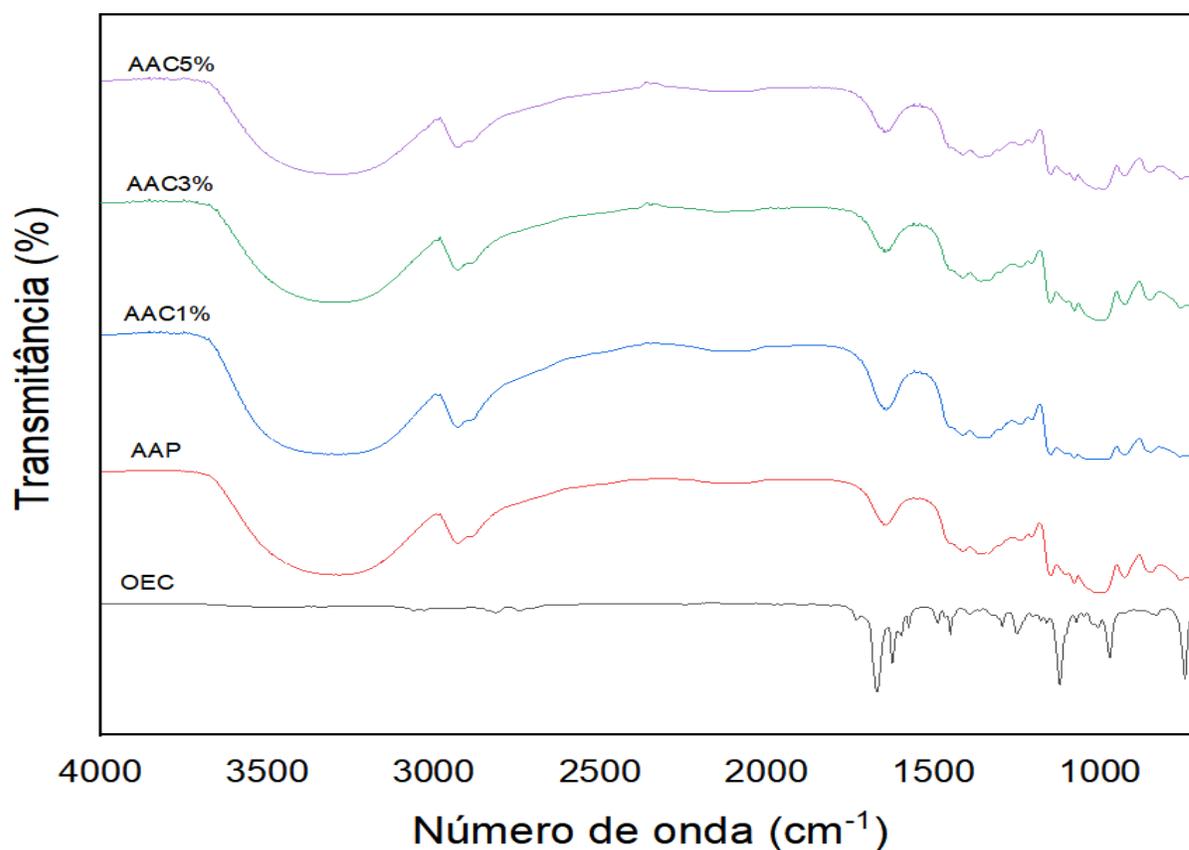
Os processos de carbonização e formação de cinzas ocorreram em temperaturas acima de 400°C, acontecendo degradação completa dos filmes a temperatura acima de 600 °C, pois até 600 °C foi possível observar uma pequena variação de perda de massa.

Diante desses resultados, é possível afirmar que a incorporação do OEC não influenciou a estabilidade térmica dos filmes à base de amido de araruta, pois os filmes se mostraram termicamente estáveis e apresentaram características desejáveis para produção de embalagens biodegradáveis.

#### 4.2.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A interação estrutural dos filmes de amido de araruta-OEC e glicerol foi investigada por FTIR. Os espectros de infravermelho de filmes contendo diferentes concentrações de OEC foram ilustrados na Figura 16.

Figura 16 – Espectro de infravermelho dos filmes de amido de araruta puro, com OEC e do OEC.



Fonte: O autor (2020).

O filme de amido de araruta puro exibiu cinco bandas características nos espectros de FTIR. O FTIR do filme de araruta apresentou banda espectral em 3200 e 3580  $\text{cm}^{-1}$  referente às hidroxilas (-OH) existentes nas moléculas de amilose e amilopectina e de -OH presente no glicerol; apresentou sinal em 2930  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação axial do grupo C-H, característica da região entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ ; todas as formulações apresentaram bandas em torno de 1654-1645  $\text{cm}^{-1}$  que estão associadas à flexão angular do -OH nas moléculas de água, indicando a formação de interações vibracionais de grupos O-H da água com os componentes do amido e do glicerol; sinal em 1456  $\text{cm}^{-1}$  atribuído à torção do grupo -CH<sub>2</sub> e sinal atribuído a vibrações associadas aos grupos C-O-C em 860  $\text{cm}^{-1}$  que é uma característica típica de alongamento simétrico em amidos, conforme relatado por Cunha (2016), Gordillo *et al.* (2014) e Seligra *et al.* (2016).

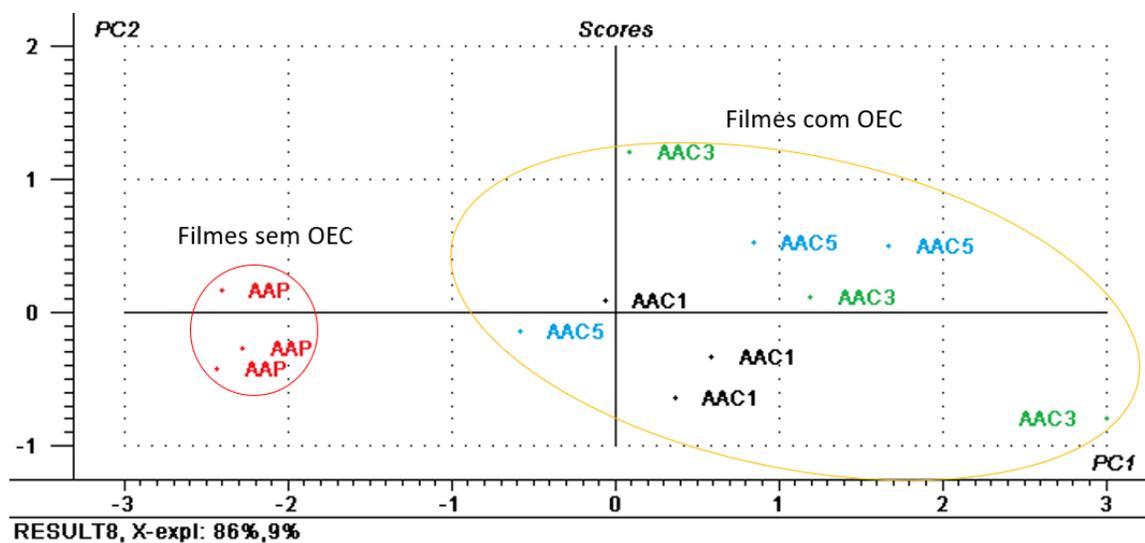
Entretanto, não houve diferenças significativas entre os espectros de filmes de amido de araruta puro e aditivado com OEC, o que pode ser devido à concentração relativamente baixa de OEC nos filmes. Este resultado está de acordo com o trabalho realizado por Han, Yu e Wang (2018). Desta forma, para confirmar a presença do OEC na estrutura dos filmes, uma análise de componentes principais (PCA) foi realizada com os espectros de infravermelho dos filmes de amido puro e aditivados com óleo.

#### **4.2.8 Análise de Componentes Principais (PCA)**

A análise de componentes principais foi realizada com o objetivo de complementar os resultados dos espectros de infravermelho dos filmes de amido de araruta puro e aditivados com 1%, 3% e 5% de OEC, a fim de observar a separação entre as formulações estudadas. A faixa de estudo utilizada do FTIR para a elaboração da PCA foi entre 1800-700  $\text{cm}^{-1}$  por apresentar uma região com as principais informações químicas das amostras, sendo que a primeira PC foi capaz de explicar 86% da variabilidade das amostras e a segunda foi capaz de explicar outros 9% dessa variância. Observando-se o gráfico dos scores apresentado na Figura 17, foi possível verificar que houve diferenciação química da matriz do filme de amido puro dos filmes

aditivados com óleo, sendo que a PC1 contribuiu significativamente para essa separação.

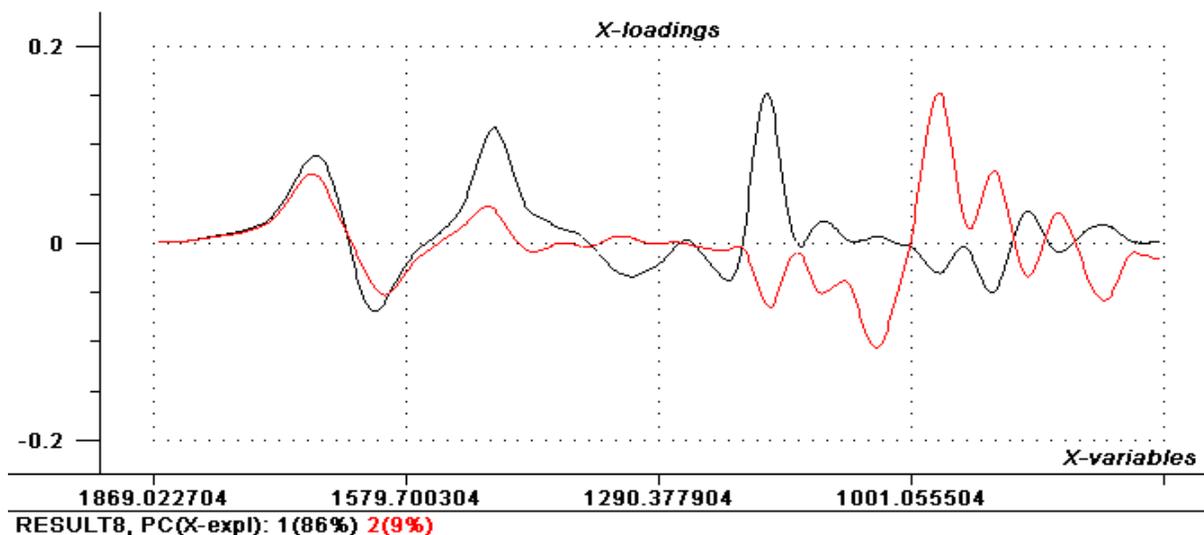
Figura 17 - Análise de componentes principais dos filmes de amido de araruta puro e aditivado com 1, 3 e 5% de OEC.



Fonte: O autor (2020).

Em complemento ao resultado da PCA, verificou-se o gráfico de *loadings* para a PC1 e PC2, sendo os principais picos da PC1 em 1680, 1616, 1470 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  e da PC2 em 1680, 1480, 1147, 1033, 970, 827  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 18).

Figura 18 - Gráfico dos *loadings* para as PC1 e PC2.



Fonte: O autor (2020).

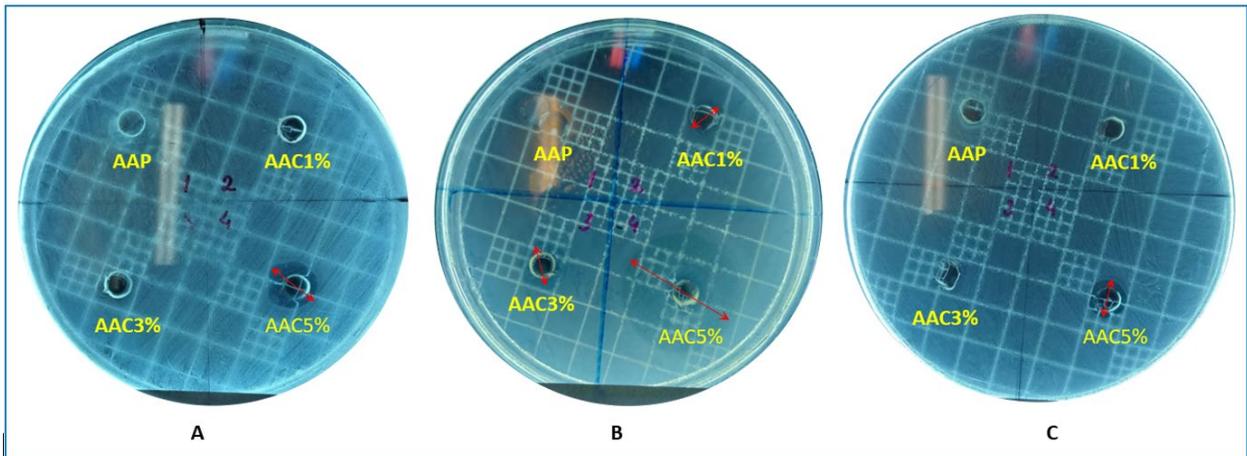
Assim sendo, foi possível constatar que esses picos estão coerentes com os valores encontrados neste trabalho e na literatura para o OEC (Li *et al.*, 2013) e que a separação do filme puro dos aditivados obtida no gráfico dos scores tem relação com a possível incorporação do óleo a matriz polimérica do amido.

Portanto, é possível propor que o OEC foi incorporado à matriz polimérica do amido, indicando que o óleo está presente por toda a extensão do filme. Além disso, os filmes com OEC não apresentaram separação significativa na PCA, no entanto, pode-se associar este resultado à pequena diferença nas concentrações de OEC das formulações analisadas.

#### 4.2.9 Avaliação da atividade antimicrobiana dos filmes

As zonas de inibição para as espécies bacterianas avaliadas podem ser observadas na Figura 19.

Figura 19 - Teste de inibição microbiana das soluções filmogênicas de cada formulação pelo método de difusão em poço frente às bactérias: (A) – *S. aureus*, (B) – *E. coli* (C) - *E. aerogenes*.



Fonte: O autor (2020).

A atividade antimicrobiana, conforme determinado pelo diâmetro da zona de inibição indicado pela seta, é dependente da resistência das bactérias e das características dos filmes avaliadas. Neste estudo, os valores dos diâmetros dos halos de inibição estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Diâmetros dos halos de inibição para os micro-organismos estudados.

Filmes*	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>E. aerogenes</i>
	(mm)	(mm)	(mm)
AAP	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
AAC1%	0 ± 0	10 ± 1	0 ± 0
AAC3%	0 ± 0	13 ± 1	0 ± 0
AAC5%	15 ± 2	28 ± 4	10 ± 1

Fonte: O autor (2020).

\* Soluções filmogênicas: AAP = Amido de Araruta Puro; AAC1% = Amido de Araruta com 1% de OEC; AAC3% = Amido de Araruta com 3% de OEC; AAC5% = Amido de Araruta com 5% de OEC.

A solução filmogênica de amido de araruta puro não mostrou nenhum efeito inibidor contra as bactérias estudadas. As soluções contendo 1% e 3% de OEC apresentaram uma pequena zona de inibição microbiana com halo de 10 mm e 13 mm frente a *E. coli*, respectivamente, entretanto usando o parâmetro estabelecido pelo CLSI

(2015), conclui-se que a *E. coli* foi resistente nessas concentrações. Já para as bactérias *S. aureus* e *E. aerogenes* não houve efeito inibidor. A solução filmogênica aditivada com 5% de OEC apresentaram inibição significativa contra *S. aureus* e *E. coli*. No caso da colônia da bactéria *S. aureus*, o halo de inibição observado foi de 15 mm e para a colônia de *E. coli*, o halo de inibição foi de 28 mm. Deste modo, pode-se considerar que a bactéria *E. coli* foi sensível ao óleo e a bactéria *S. aureus* sofreu um efeito inibitório intermediário. Já a solução filmogênica (AAC5%) não mostrou inibição significativa frente a bactéria *E. aerogenes*, pois neste caso, o halo de inibição obtido foi de 10 mm, indicando que a bactéria foi resistente.

Como esperado, os efeitos antimicrobianos aumentaram com o aumento da concentração do OEC. Além disso, a eficiência antimicrobiana do OEC pode depender da concentração e da proporção de (*E*)-cinamaldeído e eugenol (LI *et al.*, 2013). Várias pesquisas indicaram que o (*E*)-cinamaldeído e o eugenol têm efeitos inibitórios contra bactérias *Gram*-negativas e *Gram*-positivas (ANDRADE *et al.*, 2012; HAN; YU; WANG, 2018; LI *et al.*, 2013; VAHEDIKIA *et al.*, 2019). Diante disso, pode-se verificar que os resultados observados na literatura foram compatíveis com os valores obtidos neste trabalho.

Diante dos resultados, pode-se verificar que o óleo essencial de canela se mostrou propício a ser utilizado como agente antimicrobiano em embalagens ativas.

## 5 CONCLUSÃO

Verificou-se por meio de GC-MS que o componente principal do OEC foi (*E*)-cinamaldeído com 80,8% e que a presença desse composto foi reforçada por FTIR. O OEC apresentou potencial atividade antioxidante método de DPPH e atividade antimicrobiana frente às bactérias estudadas, é que esses resultados estão intimamente ligados à alta concentração do (*E*)-cinamaldeído e da presença de compostos fenólicos e flavonoides no OEC.

Em relação aos filmes, observou-se por microscopia óptica que os filmes de amido de araruta puro e aditivados com OEC apresentaram superfícies lisas sem rachaduras, homogêneas e sem porosidades. Além disso, verificou-se que os filmes apresentaram boa transparência, no entanto, os filmes com óleo apresentaram uma redução de 2,7% da transparência em comparação ao filme puro, mostrando que a adição de óleo de canela promoveu uma diminuição na transparência dos filmes aditivados, porém essa redução não foi significativa. A permeabilidade ao vapor de água do filme de amido puro foi significativamente reduzida quando comparada aos filmes aditivados com 1% e 3% de OEC. A análise termogravimétrica apresentou dois estágios de perda de massa, o primeiro relativo à evaporação de água presente no filme e o segundo referente à degradação térmica do amido, sendo a temperatura de pico em torno de 322 °C, além de indicar que os filmes foram termicamente estáveis a temperatura abaixo da temperatura de decomposição inicial que ficou entre 286 e 296. Essas características contribuem para a utilização dos filmes estudados como embalagem de alimentos.

A avaliação da atividade antimicrobiana mostrou que a solução filmogênica com 5% de óleo inibiu as três bactérias, no entanto, apenas a *E. coli* se mostrou sensível.

Esses resultados sugerem que o filme de amido de araruta aditivado com 5% de OEC é o mais indicado para ser utilizado como embalagem de alimentos ativa biodegradável.

Como perspectivas do trabalho, pretende-se realizar ensaio mecânico dos filmes de amido de araruta puro e aditivados com 1%, 3% e 5% de OEC com o objetivo de

obter os parâmetros de tensão na ruptura (MPa), módulo de elasticidade (MPa) e alongação na ruptura (%) e com isso verificar o efeito da adição do óleo essencial nas propriedades mecânicas dos filmes. Verificar por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a morfologia dos filmes, a fim de complementar os resultados obtidos por microscopia óptica. Realizar teste de atividade antioxidante dos filmes de amido de araruta puro e aditivados com 1%, 3% e 5% de OEC com métodos mais sensíveis que o método de eliminação do radical DPPH, pois os resultados obtidos, por esse método, não foram conclusivos, uma vez que houve um aumento da turbidez da solução de DPPH, impossibilitando uma análise real da ação antioxidante do OEC. Avaliar a capacidade do filme de amido de araruta aditivado com OEC de inibir o crescimento de bactéria do queijo e de fungos no pão.

## REFERÊNCIAS

ABRE - Associação brasileira de embalagem. Protocolo global sobre sustentabilidade de embalagens 2.0. [Internet]. 2019. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2019/>>. Acesso em: 29 fev 2020;

ADAMS, R. P. **Identification of Essential Oils Components by Gas Chromatography/ Mass Spectroscopy**. 4. ed. Carol Stream: Allured, 2007. 469p.;

AHMED, I.; LIN, H.; ZOU, L.; BRODY, A. L.; LI, Z.; QAZI, I. M.; PAVASE, T. R.; LV, L. A comprehensive review on the application of active packaging technologies to muscle foods. **Food Control**, v. 82, p. 163-178, 2017;

AHMED, J.; MULLA, M.; JACOB, H.; LUCIANO, G.; ALMUSALLAM, A. Polylactide/poly( $\epsilon$ -caprolactone)/zinc oxide/clove essential oil composite antimicrobial films for scrambled egg packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 1-9, 2019;

AL-NUMAIR, K. S.; AHMAD, D.; AHMED, S. B.; AL-ASSAF, A. H. Nutritive value, levels of polyphenols and anti-nutritional factors in Sri Lankan Cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*) and Chinese Cinnamon (*Cinnamomum cassia*). **Research Bulletin**, v. 154, p. 5-21, 2007;

ALVES, T. M.; KLOSOSKI, S. J.; MONTANHINI, M. T. M. Produção e caracterização de amidos de mandioca modificados. **AGROTEC - Revista Agropecuária Técnica**, v. 36, p. 58-64, 2015;

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 941-946, 2007;

ALVES-SILVA, J.M.; DOS SANTOS, S. M. D.; PINTADO, M. E.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; VIUDA-MARTOS, M. Chemical composition and in vitro antimicrobial, antifungal and antioxidant properties of essential oils obtained from some herbs widely used in Portugal. **Food Control**, v. 32, p. 371-378, 2013;

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E96-95: **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**. ASTM Standards, Philadelphia, 2014, 13p.;

AMORATI, R.; FOTI, M. C.; VALGIMIGLI, L. Antioxidant activity of essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 10835-10847, 2013;

ANDRADE, M. A.; CARDOSO, M. G.; BATISTA, L. R. B.; MALLET, A. C. T.; MACHADO, S. M. F. Óleos essenciais de *Cymbopogon nardus*, *Cinnamomum zeylanicum* e *Zingiber officinale*: composição, atividades antioxidante e antibacteriana. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, p. 399-408, 2012;

ANDRADE, M. F.; SILVA, I. D. L.; SILVA, G. A.; CAVALCANTE, P. V. D.; SILVA, F. T.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M.; CARVALHO, L. H. A study of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/orange essential oil films for application in active antimicrobial packaging. **Food Science and Technology**, v. 125, p. 1-22, 2020;

ARROYO, O. H.; HUNEAULT, M. A.; FAVIS, B. D.; BUREAU, M. N. Processing and Properties of PLA/Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposites. **Polymer Composites**, v. -, p. 1-14, 2010;

ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 48, p. 51-62, 2016;

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effects of carbohydrate/protein ratio on the microstructure and the barrier and sorption properties of wheat starch–whey protein blend edible films. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, p. 858-867, 2016;

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348-356, 2017;

BATTISTI, R.; FRONZA, N.; JÚNIOR, A. V.; SILVEIRA, S. M.; DAMAS, M. S. P.; QUADRI, M. G. N. Gelatin-coated paper with antimicrobial and antioxidant effect for beef Packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 11, p. 115-124, 2017;

BERGO, P. V. A.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A.; DOS SANTOS, R. M. C.; DA SILVA, F. B. R.; PRISON, J. M.; SOLORZA-FERIA, J.; HABITANTE, A. M. Q. B. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration. **Packaging Technology and Science**, v. 21, p. 85-89, 2008;

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à Química dos Alimentos**. 2ed. São Paulo, SP: Varela, 1995. 223 p.;

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

CHANG-BRAVO, L.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; MARTINO, M. Biopolymeric matrices made of carrageenan and corn starch for the antioxidant extracts delivery of Cuban red propolis and yerba mate. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 11-19, 2014;

CHARLES, A. L.; CATO, K.; HUANG, T. C.; CHANG, Y. H.; CIOU, J. Y.; CHANG, J. S. Functional properties of arrowroot starch in cassava and sweet potato composite starches. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 187-191, 2016;

CLSI - M02-A12: Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests; Approved Standard-Twelfth Edition. **Clinical and Laboratory Standards Institute**, v. 35, p. 92, 2015;

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. **Amido Termoplástico** – São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007, 27p.;

CUNHA, A. L. **Caracterização do amido da araruta tipos seta e redonda, visando utilização na indústria de alimentos**. Dissertação de Mestrado. Lavras, MG: UFLA, 2016, 112p.;

DAI, Y.; YU, Z.-H.; ZHAN, J.-B.; YUE, B.-S.; XIE, J.; WANG, H.; CHAI, X.-S. Determination of Starch Gelatinization Temperatures by an Automated Temperature-Programmed Headspace Gas Chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1602, p. 419-424, 2019;

DALY, T.; JIWAN, M. A.; O'BRIEN, N. M.; AHERNE, S. A. Carotenoid content of commonly consumed herbs and assessment of their Bioaccessibility using an in vitro digestion model. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 65, p. 164-169, 2010;

DANNENBERG, G. S.; FUNCK, G. D.; CRUXEN, C. E. S.; MARQUES, J. L.; SILVA, W. P.; FIORENTINI, A. M. Essential oil from pink pepper as an antimicrobial component in cellulose acetate film: Potential for application as active packaging for sliced cheese. **LWT - Food Science and Technology**, v. 81, p. 314-318, 2017;

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, p. 945-954, 2009;

DOBRE, L. M.; STOICA-GUZUN, A.; STROESCU, M.; JIPA, I. M.; DOBRE, T.; FERDEȘ, M.; CIUMPILIAȘ, S. Modelling of sorbic acid diffusion through bacterial cellulose-based antimicrobial films. **Chemical Papers**, v. 66, p. 144-151, 2012;

DOMÍNGUEZ, R.; BARBA, F. J.; GÓMEZ, B.; PUTNIK, P.; BURSAĆ KOVAČEVIĆ, D.; PATEIRO, M.; SANTOS, E. M.; LORENZO, J. M. Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: A review. **Food Research International**, v. 113, p. 93-101, 2018;

DONG, Z.; XU, F.; AHMED, I.; LI, Z.; LIN, H. Characterization and preservation performance of active polyethylene films containing rosemary and cinnamon essential oils for Pacific white shrimp packaging. **Food Control**, v. 92 p. 37-46, 2018;

DURAK, A.; GAWLIK-DZIKI, U.; PECIO, Ł. Coffee with cinnamon e impact of phytochemicals interactions on antioxidant and anti-inflammatory in vitro activity. **Food Chemistry**, v. 162, p. 81-88, 2014;

EJAZ, M.; ARFAT, Y. A.; MULLA, M.; AHMED, J. Zinc oxide nanorods/clove essential oil incorporated Type B gelatin composite films and its applicability for shrimp packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 113-121, 2018;

EL-BAROTY, G. S.; EL-BAKY, H. H. A.; FARAG, R. S.; SALEH, M. A. Characterization of antioxidant and antimicrobial compounds of cinnamon and ginger essential oils. **African Journal of Biochemistry Research**, v. 4, p. 167-174, 2010;

FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **LWT - Food Science and Technology**, v. 38, p. 631-639, 2005;

FANG, Y.; FU, J.; TAO, C.; LIU, P.; CUI, B. Mechanical properties and antibacterial activities of novel starch-based composite films incorporated with salicylic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 19 p. 1-41, 2019;

FANG, Z.; ZHAO, Y.; WARNER, R. D.; JOHNSON, S. K. Active and intelligent packaging in meat industry. **Trends in Food Science and Technology**, v. 61, p. 60-71, 2017;

FASIHI, H.; NOSHIRVANI, N.; HASHEMI, M.; FAZILATI, M.; SALAVATI, H.; COMA, V. Antioxidant and antimicrobial properties of carbohydrate-based films enriched with cinnamon essential oil by Pickering emulsion method. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, p. 147-154, 2019;

FRIEDMAN, M.; KOZUKUE, N.; HARDEN, L. A. Cinnamaldehyde content in foods determined by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 5702-5709, 2000;

FRYDMAN-MAROM, A.; LEVIN, A.; FARFARA, D.; BENROMANO, T.; SCHERZER-ATTALI, R.; PELED, S.; VASSAR R.; SEGAL D.; GAZIT E.; FRENKEL D.; OVADIA M. Orally administrated cinnamon extract reduces b-amyloid oligomerization and corrects cognitive impairment in Alzheimer's disease animal models. **PLoS One**, v. 6, p. 1-11, 2011;

GANIARI, S.; CHOULITOU, E.; OREOPOULOU, V. Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food. **Trends in Food Science & Technology**, v. 68, p. 70-82, 2017;

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; SHIRAI, M. A.; LAZARETTI, M. M.; YAMASHITA, F.; MULLER, C. M. O.; MALI, S. GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; SHIRAI, M. A.; LAZARETTI, M. M.; Yamashita, F.; MULLER, C. M. O.; MALI, S. Improving action of citric acid as compatibilizer in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 305-312, 2014;

GÁSPÁR, M.; BENKŐ, Z.; DOGOSSY, G.; RÉCZEY, K.; CZIGÁNY, T. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 563-569, 2005;

GERIS, R.; DOS SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, p. 1369-1373, 2007;

GHAANI, M.; COZZOLINO, C. A.; CASTELLI, G.; FARRIS, S. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. **Trends in Food Science & Technology**, v. 51, p. 1-11, 2016;

GHASEMLOU, M.; ALIHEIDARI, N.; FAHMI, R.; SHOJAEI-ALIABADI, S.; KESHAVARZ, B.; CRAN, M. J.; KHAKSAR, R. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 1117-1126, 2013;

GÓMEZ-ESTACA, J.; LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C.; HERNÁNDEZ-MUNOZ, P.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 35, p. 42-51, 2014;

GORDILLO, C. A. S.; VALENCIA, G. A.; ZAPATA, R. A. V.; HENAO, A. C. A. Physicochemical characterization of arrowroot starch (*Maranta arundinacea* Linn) and glycerol/arrowroot starch membranes. **International Journal of Food Engineering**, v. 10, p. 727-735, 2014;

GUILHERME, D. O.; BRANCO, F. P.; MADEIRA, N. R.; BRITO, V. H.; OLIVEIRA, C. E.; JADOSKI, C. J.; CEREDA, M. P. **Starches for Food Application: Chemical, Technological and Health Properties - Chapter 5: Starch Valorizations From Corm, Tuber, Rhizome, and Root Crops: The Arrowroot (*Maranta arundinacea* L.) Case**, 1 Ed. : São Paulo, SP: Academic Press, 2019, 421p.;

GUTIÉRREZ, T.J.; TAPIA, M.S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. Edible films based on native and phosphate 80:20 waxy:normal corn starch. **Starch/Stärke**, v. 66, p. 1-8, 2014;

HAN J. H. Antimicrobial food packaging. In: Ahvenainen R (Ed.) **Novel food packaging techniques**. Washington, CRC Press. p. 69-89, 2003;

HAN, J. H.; FLOROS, J. D. Casting Antimicrobial Packaging Films and Measuring Their Physical Properties and Antimicrobial Activity. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 13, p. 287-298, 1997;

HAN, Y.; YU, M.; WANG, L. Physical and antimicrobial properties of sodium alginate/carboxymethyl cellulose films incorporated with cinnamon essential oil. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 35-42, 2018;

HEMAMALINI, T.; GIRI DEV, V. R. Comprehensive review on electrospinning of starch polymer for biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 712-718, 2018;

HERRERO, M.; PLAZA, M.; CIFUENTES, A.; IBAÑEZ, E. Green processes for the extraction of bioactives from Rosemary: Chemical and functional characterization via ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and in-vitro assays. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2512-2520, 2010;

HO, S. C.; CHANG, K. S.; CHANG, P. W. Inhibition of neuroinflammation by cinnamon and its main components. **Food Chemistry**, v. 138, p. 2275-2282, 2013;

HOSSAIN, M. A.; SHAH, M. D.; SANG, S. V.; SAKARI, M. Chemical composition and antibacterial properties of the essential oils and crude extracts of *Merremia borneensis*. **Journal of King Saud University - Science**, v. 24, p. 243-249, 2012;

HOTCHKISS, J.H. Safety considerations in active packaging. In: ROONEY, M.L. **Active food packaging**. Glasgow: Chapman & Hall, v. 11, p. 238-255, 1995;

HOU, C.; ZHAO, X.; TIAN, M.; ZHOU, Y.; YANG, R.; GU, Z.; WANG, P. Impact of water extractable arabinoxylan with different molecular weight on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch. **Food Chemistry**, v. 318, p. 1-8, 2020;

JAGADEESH, D.; PREM KUMAR, B.; SUDHAKARA, P.; PRASAD, C. V.; RAJULU, A. V.; SONG, J. I. Preparation and Properties of Propylene Glycol Plasticized Wheat Protein Isolate Novel Green Films. **Journal Polym Environ**, v. 21, p. 930-936, 2013;

JAYAPRAKASHA, G. K.; NEGI, P. S.; JENA, B. S.; JAGAN MOHAN RAO, L. Antioxidant and antimutagenic activities of *Cinnamomum zeylanicum* fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 330-336, 2007;

JAYAPRAKASHA, G. K.; RAO, L. J. M. Chemistry, biogenesis, and biological activities of *Cinnamomum zeylanicum*. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, p. 547-562, 2011;

JIANG, L.; ZHANG, J. **Biodegradable Polymers and Polymer Blends**. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications. 1 Ed Elsevier, p. 129-153, 2013;

JORGE, N. - **Embalagens para alimentos**. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, p. 194, 2013;

JU, J.; XU, X.; XIE, Y.; GUO, Y.; CHENG, Y.; QIAN, H.; YAO, W. Inhibitory effects of cinnamon and clove essential oils on mold growth on baked foods. **Food Chemistry**, v. 240, p. 850-855, 2018;

KANMANI, P.; RHIM, J. W. Development and characterization of carrageenan/grapefruit seed extract composite films for active packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 68, p. 258-266, 2014;

KASIM, N. N.; ISMAIL, N. A. S. S.; MASDAR, N. D.; HAMID, F. A.; NAWAWI, W. I. Extraction and potential of Cinnamon essential oil towards repellency and insecticidal activity. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 4, p. 2250-3153, 2014;

KEDARE, S.; SINGH, R. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. **Journal of Food Science and Technology**, v. 48, p. 412-422, 2011;

KHANEGHAH, A. M.; HASHEMI, S. M. B.; LIMBO, S. Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. **Food and Bioproducts Processing**, v. 111, p. 1-19, 2018;

KOHYAMA, K.; MATSUKI, J.; YASUI, T.; SASAKI, T. A differential thermal analysis of the gelatinization and retrogradation of wheat starches with different amylopectin chain lengths. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 71-77, 2004;

KOWALCZYK, D.; KORDOWSKA-WIATER, M.; NOWAK, J.; BARANIAK, B. Characterization of films based on chitosan lactate and its blends with oxidized starch and gelatin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 77, p. 350-359, 2015;

KWON, H. K.; JEON, W. K.; HWANG, J. S.; LEE, C. G.; SO, J. S.; PARK, J. A. Cinnamon extract suppresses tumor progression by modulating angiogenesis and the effector function of CD8 $\beta$  T cells. **Cancer Letters**, v. 278, p. 174-182, 2009;

LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. **Carboidratos en alimentos regionales Iberoamericanos**. São Paulo, SP: USP, 2006. 648p;

LARA, S. C.; SALCEDO, F. Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 206-212, 2016;

LAWTON, J. W. Effect of starch type on the properties of starch containing films. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, p. 203-208, 1996;

LEOPOLDINI, M.; RUSSO, N.; TOSCANO, M. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants. **Food Chemistry**, v. 125, p. 288–306, 2011;

LI, G.; SARAZIN, P.; FAVIS, B. D. The relationship between starch gelatinization and morphology control in melt-processed polymer blends with thermoplastic starch. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, p. 991-1002, 2008;

LI, Y.; KONG, D.; LIN, X.; XIE, Z.; BAI, M.; HUANG, S.; NIAN, H; WU, H. Quality evaluation for essential oil of *Cinnamomum verum* leaves at different growth stages based on GC-MS, FTIR and microscopy. **Food Analytical Methods**, v. 9, p. 202-212, 2016;

LI, Y.; KONG, D.; WU, H. Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC-MS and FTIR spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 269-278, 2013;

LORENZO, J. M.; BATLLE, R.; GÓMEZ, M. Extension of the shelf-life of foal meat with two antioxidant active packaging systems. **LWT- Food Science and Technology**, v. 59, p. 181-188, 2014;

LUCHESE, C. L., GARRIDO, T.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C.; DE LA CABA, K. Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 834-839, 2018;

MADEIRA, N. R.; SILVA, P. C.; BOTREL, N. **Manual de Hortaliças Tradicionais**. 1. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2013. v. 1. 156p;

MAISANABA, S; LLANA-RUIZ-CABELLO, M.; GUTIÉRREZ-PRAENA, D.; PICHARDO, S.; PUERTO, M.; PRIETO, A. I. New advances in active packaging incorporated with essential oils or their main components for food preservation. **Food Reviews International**, v. 33, p. 447-515, 2016;

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, p. 137-156, 2010;

MANI, R. O novo normal dos Plásticos. Plástico Moderno. [Internet]. 2020. Disponível em: <<https://www.plastico.com.br/revistas/pm542/index.html#p=27>> . Acesso em: 29 set 2020;

MANOSI, S.; CACHO-NERIN, F.; BECERRIL, R.; NERÍN, C. Combined analytical and microbiological tools to study the effect on *Aspergillus flavus* of cinnamon essential oil contained in food packaging. **Food Control**, v. 30, p. 370-378, 2013;

MEDAGAMA, A. B. The glycaemic outcomes of Cinnamon, a review of the experimental evidence and clinical trials. **Nutrition Journal**, v. 14, p. 108-120, 2015;

MIR, S. A.; DAR, B. N.; WANI, A. A.; SHAH, M. A. Effect of plant extracts on the techno-functional properties of biodegradable packaging films. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, p. 141-154, 2018;

MOORTHY, S. N. Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: A review. **Starch/Stärke**, v. 54, p. 559-592, 2002;

NAVARRO, J. M.; ROMBAUT, N.; FABIANO-TIXIER, A. S.; DANGUIEN, M., BILY, A.; CHEMAT, F. Ultrasound versus microwave as green processes for extraction of rosmarinic, carnosic and ursolic acids from rosemary. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27, p. 102-109, 2015;

NEVES, M. C. P.; COELHO, I. S.; ALMEIDA, D. L. Araruta: Resgate de um Cultivo Tradicional. **Embrapa**, n. Comunicado Técnico 79, p. 1-4, 2005;

NOGUEIRA, G. F.; SOARES, C. T.; CAVASINI, R.; FAKHOURI, F. M.; DE OLIVEIRA, R. A. Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization. **Food Chemistry**, v. 1, p. 1-36, 2018;

OJAGH, S. M.; REZAEI, M.; RAZAVI, S. H.; HOSSEINI, S. M. H. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. **Food Chemistry**, v. 122, p. 161-166, 2010;

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

OTONI, C. G.; ESPITIA, P. J. P.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H. Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads. **Food Research International**, v. 83, p. 60-73, 2016;

PUSHPADASS, H. A.; MARX, D. B.; HANNA, M. A. Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films. **Starch - Stärke**, v. 60, p. 527-538, 2008;

QUESADA, J.; SENDRA, E.; NAVARRO, C.; SAYAS-BARBER, A. E. Antimicrobial active packaging including chitosan films with *Thymus vulgaris* L. essential oil for ready-to-eat meat. **Foods**, v. 5, p. 1-13, 2016;

QUIROGA, A. L. B. Amidos. **Food ingredients Brasil**, v. -, n. 35, p. 31–56, 2015;

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p. 755-760, 2006;

RAMOS, Ó. L.; REINAS, I.; SILVA, S. I.; FERNANDES, J. C.; CERQUEIRA, M. A.; PEREIRA, R. N.; MALCATA, F. X. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 110-122, 2013;

REALINI, C. E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat Science**, v. 98, p. 404-419, 2014;

RIBEIRO-SANTOS, R.; ANDRADE, M.; MADELLA, D.; MARTINAZZO, A. P.; DE AQUINO GARCIA MOURA, L.; DE MELO, N. R.; SANCHES-SILVA, A. Revisiting an ancient spice with medicinal purposes: Cinnamon. **Trends in Food Science & Technology**, v. 62, p. 154-169, 2017;

ROCHA, G. O.; FARIAS, M. G.; CARVALHO, C. W. P. de; ASCHERI, J. L. R.; GALDEANO, M. C. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, p. 587-595, 2014;

ROMERO-BASTIDA, C. A.; BELLO-PÉREZ, L. A.; VELAZQUEZ, G. J.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Effect of the addition order and amylose content on mechanical, barrier and structural properties of films made with starch and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 195-201, 2015;

SABERI, B.; VUONG, Q. V.; CHOCKCHASAWASDEE, S.; GOLDING, J. B.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. Mechanical and Physical Properties of Pea Starch Edible Films in the Presence of Glycerol. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, p. 1339-1351, 2016;

SANCHES-SILVA, A.; COSTA, D.; ALBUQUERQUE, T. G.; BUONOCORE, G. G.; RAMOS, F.; CASTILHO, M. C. Trends in the use of natural antioxidants in active food packaging: A review. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 31, p. 374-395, 2014;

SARANTÓPOULOS, C.; COFCEWICZ, L. S. Informativo - Embalagens Ativas para Produtos Perecíveis. **Instituto de tecnologia de alimentos - ITAL**, v. 28, p. 1-12, 2016;

SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 210-219, 2016;

SELIGRA, P. G.; MEDINA JARAMILLO, C.; FAMÁ, L.; GOYANES, S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66-74, 2016;

SHAN, B.; CAI, Y. Z.; BROOKS, J. D.; CORKE, H. Antibacterial properties and major bioactive components of cinnamon stick (*Cinnamomum burmannii*): Activity against foodborne pathogenic bacteria. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5484-5490, 2007;

SHAPI'I, R. A.; OTHMAN, S. H.; NORDIN, N.; BASHA, R. K.; NAIM, M. N. Antimicrobial Properties of Starch Films Incorporated with Chitosan Nanoparticles: In Vitro and In Vivo Evaluation. **Carbohydrate Polymers**, v. 19, p. 1-17, 2019;

SHARMA, V.; RAO, L. J. M. An overview on chemical composition, bioactivity and processing of leaves of *Cinnamomum tamala*. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 54, p. 433-448, 2014;

SHEN, Z.; KAMDEM, D. P. Development and characterization of biodegradable chitosan films containing two essential oils. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 289-296, 2015;

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, v. 28, p. 79-88, 2007;

SILVEIRA, J.R.S.; TAVARES, C.M. F. S; SILVA, J. B.; BATISTA, A. J.; COSTA, J. A. **Resgate da cultura da araruta junto aos agricultores familiares no Território do Recôncavo da Bahia** - Porto Alegre, RS, 2013;

SOARES N. F. F **Bitterness reduction in citrus juice through naringinase immobilized into polymer film**. Ph.D. Dissertation. Cornell University, New York, 1998, 130p.;

SOLIMAN, E. A.; FURUTA, M. Influence of phase behavior and miscibility on mechanical, thermal and micro-structure of soluble starch-gelatin thermoplastic biodegradable blend films, **Food and Nutrition Sciences**, v. 5, p. 1040-1055, 2014;

SUGANTHI, S.; VIGNESH, S; SUNDAR, J. K.; RAJ, V. Fabrication of PVA polymer films with improved antibacterial activity by fine-tuning via organic acids for food packaging applications. **Applied Water Science**, v. -, p. 1-11, 2020;

SZUMNY, A.; FIGIEL, A.; GUTIERREZ-ORTÍZ, A.; CARBONELL-BARRACHINA, A. A. Composition of rosemary essential oil (*Rosmarinus officinalis*) as affected by drying method. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 253-260, 2010;

THANAKKASARANEE, S.; SADEGHI, K.; LIM, I.-J.; SEO, J. Effects of incorporating calcined corals as natural antimicrobial agent into active packaging system for milk storage. **Materials Science and Engineering: C**, v. 111, p. 1-10, 2020;

THOMAS, J.; KURUVILLA, K. M. **Cinnamon**. In In handbook of herbs and spices. Woodhead Publishing Limited, p. 182-196, 2012;

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils. **Food Chemistry**, v. 134, p. 1571-1579, 2012;

TOVAR L.; SALAFRANCA J.; SÁNCHEZ C.; NERÍN C. Migration studies to assess the safety in use of a new antioxidant active packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 5270-5275, 2005;

USDA - United States Department of Agriculture - **NRCS: Natural Resources Conservation Service**, [Internet]. 2020. Disponível em: <<https://plants.usda.gov/classification.html>>. Acesso em: 31 mar 2020;

VAHEDIKIA, N.; GARAVAND, F.; TAJEDDIN, B.; CACCIOTTI, I.; JAFARI, S. M.; OMIDI, T.; ZAHEDI, Z. Biodegradable zein film composites reinforced with chitosan nanoparticles and cinnamon essential oil: physical, mechanical, structural and antimicrobial attributes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 177, p. 25-32, 2019;

VALDÉS, A.; MELLINAS, A. C.; RAMOS, M.; BURGOS, N.; JIMÉNEZ, A.; GARRIGÓS, M. C. Use of herbs, spices and their bioactive compounds in active food packaging. **RSC Advances**, v. 5, p. 40324-40335, 2015;

VALIZADEH, S.; NASERI, M.; BABAEI, S.; HOSSEINI, S. M. H.; IMANI, A. Development of bioactive composite films from chitosan and carboxymethyl cellulose using glutaraldehyde, cinnamon essential oil and oleic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 604-612, 2019;

VERMEIREN L.; DEVLIEGHERE F.; DEVEBERE J. Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. **Food Additives and Contaminants**, 19:163-171, 2002;

VERMEIREN L.; DEVLIEGHERE F.; VAN BEEST M.; DEVEBERE J. Developments in the active packaging of foods. **Trends in Food Science and Technology**, v. 10 p. 77-86, 1999;

VILLAS-BOAS, F.; FRANCO, C. M. L. Effect of bacterial  $\beta$ -amylase and fungal  $\alpha$ -amylase on the digestibility and structural characteristics of potato and arrowroot starches. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 795-803, 2016;

WANG, K.; WANG, W.; YE, R.; LIU, A.; XIAO, J.; LIU, Y.; ZHAO, Y. Mechanical properties and solubility in water of corn starch-collagen composite films: Effect of starch type and concentrations. **Food Chemistry**, v. 216, p. 209-216, 2017;

WANG, S.; SHARP, P.; COPELAND, L. Structural and functional properties of starches from field peas. **Food Chemistry**, v. 126, p. 1546-1552, 2011;

WEN, P.; ZHU, D. H.; FENG, K.; LIU, F. J.; LOU, W. Y.; LI, N. Fabrication of electrospun polylactic acid nanofilm incorporating cinnamon essential oil/bcyclodextrin inclusion complex for antimicrobial packaging. **Food Chemistry**, v. 196, p. 996-1004, 2016;

WILHELM, H. M.; SIERAKOWSKIA, M. R.; SOUZAB, G. P.; WYPYCHC, F. Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 101-110, 2003;

WONG, Y.; AHMAD-MUDZAQQIR, M.; WAN-NURDIYANA, W. Extraction of essential oil from Cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*). **Oriental Journal of Chemistry**, v. 30, p. 37-47, 2014;

WU, J.; SUN, X.; GUO, X.; GE, S.; ZHANG, Q. Physicochemical properties, antimicrobial activity and oil release of fish gelatin films incorporated with cinnamon essential oil. **Aquaculture and Fisheries**, v. 2, p. 185-192, 2017;

YILDIRIM, S.; RÖCKER, B.; PETTERSEN, M. K.; NILSEN-NYGAARD, J.; AYHAN, Z.; RUTKAITE, R. Active packaging applications for food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, p. 165-199, 2018;

YUN, J.; FAN, X.; LI, X.; JIN, T. Z.; JIA, X.; MATTHEIS, J. P. Natural surface coating to inactivate *Salmonella enterica* serovar Typhimurium and maintain quality of cherry tomatoes. **International Journal of Food Microbiology**, v. 193, p. 59-67, 2015;

ZHANG, Y.; REMPEL, C.; LIU, Q. Thermoplastic starch processing and characteristics - A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 54, p. 1353-1370, 2014;

ZHONG, Y.; GODWIN, P.; JIN, Y.; XIAO, H. Biodegradable Polymers and Green-based Antimicrobial Packaging Materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, p. 27-35, 2020.