



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

ALICE DA CONCEIÇÃO ALVES DE LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE CELULOSE BACTERIANA/ POLI (VINIL
ÁLCOOL) E CELULOSE BACTERIANA/ CARBOXIMETILCELULOSE
ENRIQUECIDOS COM COMPLEXO ANTIOXIDANTE**

Recife

2022

ALICE DA CONCEIÇÃO ALVES DE LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE CELULOSE BACTERIANA/ POLI (VINIL
ÁLCOOL) E CELULOSE BACTERIANA/ CARBOXIMETILCELULOSE
ENRIQUECIDOS COM COMPLEXO ANTIOXIDANTE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências dos materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas

Coorientador (a) externo: Dr^a. Viviane Fonseca Caetano

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

L732d Lima, Alice da Conceição Alves de
Desenvolvimento de blendas de celulose bacteriana/ poli (vinil álcool) e
celulose bacteriana/carboximetilcelulose enriquecidos com complexo
antioxidante / Alice da Conceição Alves de Lima. – 2022.
87 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Glória Maria Vinhas.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
Ciência de Materiais, Recife, 2022.
Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Celulose bacteriana. 3. Carboximetilcelulose.
4. Poli (vinil álcool). 5. Complexo antioxidante. I. Vinhas, Glória Maria
(orientadora). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2022 - 191

ALICE DA CONCEIÇÃO ALVES DE LIMA

**Desenvolvimento de blendas de celulose bacteriana/ poli (vinil álcool) e
celulose bacteriana/carboximetilcelulose enriquecidos com complexo
antioxidante**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 27/10/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Pedro Ferreira de Souza Filho (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho aos meus familiares e amigos, que acreditaram no meu potencial, e me ajudaram ao longo desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida.

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Glória Maria Vinhas, por toda sabedoria e apoio durante o processo de pesquisa.

À minha coorientadora externa Dr^a Viviane Fonseca Caetano, por todo apoio, empenho e confiança durante o processo de pesquisa.

À minha família e amigos que acreditaram no meu potencial e me ofereceram suporte ao longo da minha caminhada.

Ao meu pai, José Wilson Alves de Lima (*in memoriam*), que sempre me incentivou a ir mais longe.

E por fim, ao CNPq e CAPES pelo aporte financeiro.

RESUMO

As embalagens ativas originárias de polímeros biodegradáveis surgem como alternativas ecológicas para prolongar a vida útil do alimento e garantir a segurança alimentar. Essas embalagens são formuladas a partir de polímeros biodegradáveis e incorporadas com compostos ativos, oferecendo novas propriedades biológicas, como propriedade antioxidante ou antimicrobiana. Neste cenário, tem-se a celulose bacteriana (CB), poli (vinil álcool) (PVA) e carboximetilcelulose (CMC) que podem ser utilizados para essa finalidade. Assim, neste trabalho foram desenvolvidas e avaliadas blendas de CB/PVA e CB/CMC incorporados com um complexo antioxidante (EXT) em diferentes concentrações a partir do método *in situ*, visando aplicações futuras como embalagens ativas antioxidantes. Foram realizadas análises de Capacidade de Retenção de Água, Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Termogravimetria, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difractometria de Raio-X (DRX), atividade antioxidante pelo método DPPH e ABTS, e permeabilidade ao vapor de água. A incorporação do EXT, pela técnica *in situ*, foi bem-sucedida nas blendas CB/PVA e CB/CMC, com confirmação a partir das análises de FTIR e DRX. Ambas as blendas, também, apresentaram morfologia porosa e alta capacidade de retenção de água, característico da celulose bacteriana. As blendas CB/PVA incorporadas com EXT demonstraram menor estabilidade térmica e maior tamanho de cristalito. Além disso, as blendas CB/PVA incorporadas com a maior concentração de EXT demonstraram maior atividade antioxidante, além de menor cristalinidade e permeabilidade ao vapor de água. Por outro lado, as blendas CB/CMC apresentaram maior tamanho de cristalito e maior estabilidade térmica, após a incorporação do EXT. Ademais, conforme o aumento da concentração do EXT incorporado na blenda CB/CMC foi observado, um aumento do percentual de cristalinidade e atividade antioxidante, além da diminuição da permeabilidade ao vapor de água. Por último, ambas as blendas produzidas demonstraram potencial para aplicação futura no setor de embalagem ativa com propriedades antioxidantes, mas a blenda CB/CMC destacou-se com melhores propriedades de estabilidade térmica, atividade antioxidante e capacidade de proteção ao vapor de água, contribuindo para o aumento da vida útil dos produtos embalados e pode ser aplicada a produtos mais sensíveis à umidade quando comparada a blenda de CB/PVA.

Palavras-chave: celulose bacteriana; carboximetilcelulose; poli (vinil álcool); complexo antioxidante; embalagem ativa.

ABSTRACT

Active packaging from biodegradable polymers emerges as an ecological alternative to prolong food's shelf life and ensure food safety. These packages are formulated from biodegradable polymers blended with active compounds, offering new biological properties, and antioxidant or antimicrobial properties. In this scenario, we have bacterial cellulose (BC), poly (vinyl alcohol) (PVA), and carboxymethylcellulose (CMC), that can be used for this purpose. Therefore, in this work, blends of BC/PVA and BC/CMC incorporated with an antioxidant complex (EXT) were developed and evaluated in different concentrations using the *in situ* method, aiming at future applications as antioxidant active packaging. Analyses of Water Retention Capacity, Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry, Scanning Electron Microscopy, X-Ray Diffractometry (XRD), antioxidant activity by the DPPH and ABTS methods, and water vapor permeability were carried out. The incorporation of EXT, by the *in situ* technique, was successful in both the BC/PVA and the BC/CMC blends, with confirmation from the FTIR and XRD analyses. Both blends also showed porous morphology and high water retention capacity, characteristic of bacterial cellulose. The BC/PVA blends incorporated with EXT showed lower thermal stability and larger crystallite size. In addition, the BC/PVA blends incorporated with the highest concentration of EXT showed higher antioxidant activity and lower crystallinity and water vapor permeability. On the other hand, the BC/CMC blends presented larger crystallite size and greater thermal stability, after the incorporation of EXT. Furthermore, as the concentration of EXT incorporated into the BC/CMC blend increased, an increase in the percentage of crystallinity and antioxidant activity was observed, in addition to a decrease in water vapor permeability. Finally, both blends produced showed potential for future application in the active packaging sector with antioxidant properties, but the BC/CMC blend stood out with better thermal stability properties, antioxidant activity and water vapor protection capacity, contributing to increasing the shelf life of packaged products and can be applied to products that are more sensitive to moisture when compared to the BC/PVA blend.

Keywords: bacterial cellulose; carboxymethylcellulose; poly (vinyl alcohol); antioxidant complex; active packaging.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Estrutura química da celulose; n número de unidades estruturais de celobiose.	19
Figura 2-	Imagem da: (a) estrutura tridimensional da CB (b) microscopia eletrônica de varredura da CB.	19
Figura 3-	Esquemas para produção <i>ex situ</i> e <i>in situ</i> da celulose bacteriana.	21
Figura 4-	Etapas de obtenção do PVA a partir do acetato de vinila.	23
Figura 5-	Representação esquemática da introdução do grupo carboximetila no anel de glicopirranose, com R= H ou CH ₂ COO ⁻ Na ⁺ .	24
Figura 6-	Licopeno totalmente trans.	29
Figura 7-	Isômeros geométricos do licopeno.	30
Figura 8-	Estrutura da vitamina C (ácido ascórbico).	31
Figura 9-	Estrutura da vitamina E (α -tocoferol).	31
Figura 10-	Imagens das (a-d) blendas úmidas e (e-h) secas. (a, e) CB/PVA, (b, f) CB/PVA1, (c, g) CB/PVA2 e (d, h) CB/PVA3.	44
Figura 11-	Espectros FTIR da (a) CB pura, PVA puro, EXT puro e (b) blendas CB/PVA produzidas.	46
Figura 12-	Termograma da membrana pura de CB, membrana pura de PVA, EXT puro e blendas CB/PVA produzidas. (a) TGA (b) DTG.	48
Figura 13-	Micrografias eletrônicas de varredura da (a) CB, (b) CB/PVA e (c) CB/PVA3.	49
Figura 14-	Curvas de DRX da (a) membrana pura de CB, membrana pura de PVA, EXT puro e (b) blendas CB/PVA avaliadas.	50
Figura 15-	Percentual de inibição do radical DPPH• pelas blendas CB/PVA, EXT puro e AA.	52
Figura 16-	Percentual de inibição do radical ABTS ⁺ pelas blendas CB/PVA, EXT puro e AA.	54
Figura 17-	Fotografias das (a-d) blendas úmidas e (e-h) secas. (a, e) CB/CMC, (b, f) CB/CMC1, (c, g) CB/CMC2 e (d, h) CB/CMC3.	58
Figura 18-	Espectros atribuídos a (a) membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e (b) blendas CB/CMC avaliadas.	59
Figura 19-	Termograma da membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e blendas CB/CMC. (a) TGA (b) DTG.	61
Figura 20-	Micrografias eletrônicas de varredura da: (a) CB, (b) CB/CMC e (c) CB/CMC3.	62
Figura 21-	Curvas de DRX da (a) membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e (b) blendas de CB/CMC produzidas.	63
Figura 22-	Percentual de inibição do radical DPPH• pelas blendas CB/CMC, EXT puro e AA	65
Figura 23-	Percentual de inibição do radical ABTS ⁺ pelo AA, EXT puro e blendas CB/CMC.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Rendimentos (expressos em peso úmido e seco) e espessuras das blendas CB/PVA.	43
Tabela 2-	Capacidade de Retenção de Água (CRA) das blendas CB/PVA.	45
Tabela 3-	Atribuições das bandas características no espectro de FTIR da blenda CB/PVA.	47
Tabela 4-	Temperaturas de degradação principal da membrana pura de CB, membrana pura de PVA, EXT puro e blendas CB/PVA.	48
Tabela 5-	Percentual de cristalinidade e tamanho do cristalito da membrana pura de CB, membrana pura de PVA, EXT puro e blendas de CB/PVA.	51
Tabela 6-	Atividade antioxidante, obtido pela captura do radical DPPH•, resultante das blendas CB/PVA, EXT puro e AA.	53
Tabela 7-	Atividade antioxidante, obtido pela captura do radical ABTS ⁺ , resultante das blendas CB/PVA, EXT puro e AA.	54
Tabela 8-	Taxa de transmissão do vapor de água e coeficiente de permeabilidade ao vapor de água das blendas CB/PVA.	56
Tabela 9-	Rendimentos (expressos em peso úmido e seco) e espessuras (úmida e seca) das blendas CB/CMC.	57
Tabela 10-	Capacidade de Retenção de Água (CRA) das blendas CB/CMC.	59
Tabela 11-	Atribuições das bandas características no espectro infravermelho das blendas CB/CMC.	60
Tabela 12-	Temperaturas de degradação principal da membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e blendas de CB/CMC.	61
Tabela 13-	Percentual de cristalinidade e tamanho do cristalito da membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e blendas de CB/CMC.	64
Tabela 14-	Atividade antioxidante, obtida pelo método DPPH, das blendas CB/CMC, EXT puro e AA.	65
Tabela 15-	Atividade antioxidante, obtida pelo método ABTS, pelas blendas CB/CMC, EXT puro e AA.	67
Tabela 16-	Taxa de transmissão do vapor de água e coeficiente de permeabilidade ao vapor de água das blendas CB/CMC.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido ascórbico
ABTS	2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)
CB	Celulose Bacteriana
CB/CMC	Blenda de CB com 10g/L de CMC
CB/CMC1	Blenda de CB com 10g/L de CMC e 1,08g/L de EXT
CB/CMC2	Blenda de CB com 10g/L de CMC e 2,14g/L de EXT
CB/CMC3	Blenda de CB com 10g/L de CMC e 4,30g/L de EXT
CB/PVA	Blenda de CB com 10g/L de PVA
CB/PVA1	Blenda de CB com 10g/L de PVA e 1,08g/L de EXT
CB/PVA2	Blenda de CB com 10g/L de PVA e 2,14g/L de EXT
CB/PVA3	Blenda de CB com 10g/L de PVA e 4,30g/L de EXT
CMC	Carboximetilcelulose
DPPH	2,2- difenil- 1- picrilhidrazil
DRX	Difratometria de Raio-X
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i> (Termogravimetria Derivada)
EXT	Complexo antioxidante
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia na Região do Infravermelho)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVA	Poli (vinil álcool)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
WVP	<i>Water Vapor Permeability</i> (Permeabilidade ao Vapor de Água)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	17
3.1.1	Biopolímeros	17
3.1.1.1	Celulose.....	18
3.1.1.1.1	<i>Propriedades e aplicações da CB.....</i>	<i>22</i>
3.1.2	Poli (vinil álcool).....	23
3.1.3	Carboximetilcelulose.....	24
3.2	BLENDAS POLIMÉRICAS	25
3.3	EMBALAGEM ALIMENTÍCIA.....	26
3.3.1	Embalagem ativa.....	27
3.3.1.1	Extratos naturais.....	28
3.3.1.1.1	<i>Licopeno.....</i>	<i>29</i>
3.3.1.1.2	<i>Vitamina C</i>	<i>30</i>
3.3.1.1.3	<i>Vitamina E</i>	<i>31</i>
3.3.1.1.4	<i>Selênio.....</i>	<i>32</i>
3.3.1.2	Colágeno	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	MICROORGANISMO	34
4.2	MEIOS DE CULTURA	34
4.3	ATIVAÇÃO E MANUTENÇÃO DO MICROORGANISMO.....	34
4.4	PREPARO DO INÓCULO	35
4.5	PREPARO DOS MEIOS DE PRODUÇÃO DAS BLENDS CB/PVA.....	35

4.6	PREPARO DOS MEIOS DE PRODUÇÃO DAS BLENDA CB/CMC	35
4.7	LAVAGEM E PURIFICAÇÃO DAS BLENDA CB/PVA E CB/CMC	36
4.8	SECAGEM DAS BLENDA CB/PVA E CB/CMC	36
4.9	CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA CB/PVA E CB/CMC	37
4.9.1	Capacidade de Retenção de Água (CRA)	37
4.9.2	Análise de infravermelho (FTIR)	37
4.9.3	Análise termogravimétrica (TGA)	37
4.9.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
4.9.5	Difratometria de Raios-X (DRX).....	38
4.9.6	Atividade antioxidante pelo método 1,1-difenil-2-picrilhidrazila (DPPH)	39
4.9.7	Atividade antioxidante pelo método 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS).....	40
4.9.8	Permeabilidade ao vapor de água (WVP).....	41
4.10	ANÁLISE ESTATÍSTICA	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	PRODUÇÃO DAS BLENDA CB/PVA.....	43
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA CB/PVA	45
5.2.1	Capacidade de Retenção de Água (CRA)	45
5.2.2	Análise de infravermelho (FTIR)	45
5.2.3	Análise termogravimétrica (TGA)	47
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5.2.5	Difratometria de Raio-X (DRX)	50
5.2.6	Atividade antioxidante pelo método 1,1-difenil-2-picrilhidrazila (DPPH)	52
5.2.7	Atividade antioxidante pelo método 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS).....	54
5.2.8	Permeabilidade ao vapor de água (WVP).....	55
5.3	PRODUÇÃO DAS BLENDA CB/CMC.....	57
5.4	CARACTERIZAÇÕES DAS BLENDA CB/CMC.....	58

5.4.1	Capacidade de Retenção de Água (CRA)	58
5.4.2	Análise de infravermelho (FTIR)	59
5.4.3	Análise termogravimétrica (TGA)	60
5.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
5.4.5	Difratometria de Raio-X (DRX)	63
5.4.6	Atividade antioxidante pelo método 1,1-difenil-2-picrilhidrazila (DPPH)	65
5.4.7	Atividade antioxidante pelo método 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS).....	66
5.4.8	Permeabilidade ao vapor de água (WVP).....	68
6	CONCLUSÃO	70
6.1	SUGESTÕES FUTURAS.....	72
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

As embalagens de alimentos são amplamente utilizadas para proteger os produtos alimentícios de danos físicos e contaminações. Essas últimas podem ser de origem física, química ou biológica. Sendo assim, as embalagens têm como objetivo principal preservar a qualidade e segurança do alimento, resultando em um prolongamento de sua vida útil (MOEINI et al., 2021). Aproximadamente, 95% das embalagens alimentícias são produzidas a partir de plásticos não-biodegradáveis que muitas vezes não são reciclados e acabam em aterros sanitários após um curto período de uso, resultando em uma perda anual de \$ 80-120 bilhões para a economia global, além de um problema ambiental (WU; MISRA; MOHANTY, 2021).

Neste cenário, as regulamentações ambientais aliadas à consciência social têm pressionado a substituição dessas embalagens plásticas de origem petroquímica por polímeros biodegradáveis como, por exemplo, os biopolímeros, que são produzidos por organismos vivos (SUTIL et al., 2022). Dentre esses biopolímeros, destaca-se a celulose, classificada como um polissacarídeo (MOEINI et al., 2021). A celulose é extraída de tecidos vegetais, mas também pode ser produzida por algumas espécies de bactérias, incluindo os gêneros *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Gluconacetobacter*, *Rhizobium* e *Sarcina* (DONINI et al., 2010). A celulose produzida por esses microrganismos é comumente chamada de celulose bacteriana ou pela sigla CB (LIN et al., 2014).

A CB apresenta composição química idêntica a celulose vegetal (LIU; CATCHMARK, 2019). Porém, quando comparada a celulose de origem vegetal, destaca-se por possuir alta pureza, excelentes propriedades mecânicas e físico-químicas, alta cristalinidade, alto grau de polimerização, alta capacidade de absorção e retenção de água e alta resistência à tração (ALMEIDA et al., 2013). Devido a essas características e por ser um material biodegradável, a CB torna-se uma matriz polimérica interessante para ser utilizada como embalagem em diversos setores, principalmente no alimentício. No entanto, algumas limitações técnicas como baixo rendimento e alto custo de produção limitam sua produção em larga escala (DHAR et al., 2019; SRIPLAI; PINITSOONTORN, 2020). Uma alternativa para aumentar a representatividade da CB em diversos setores seria a formação de blendas de CB com outros polímeros biodegradáveis, pois manteria a característica de biodegradabilidade, além de promover a potencialização de suas propriedades (UDAYAKUMAR et al., 2021; ULLAH et al., 2016). Os polímeros biodegradáveis que se destacam para tal finalidade seriam o poli (vinil álcool) (PVA) e a carboximetilcelulose (CMC) (ABRAL et al., 2018; FONTES et al., 2018).

O PVA tem despertado muito interesse, devido a sua solubilidade em água e boas propriedades mecânicas (ABRAL et al., 2018). Por outro lado, o CMC, obtido por esterificação de grupos hidroxila presentes na molécula de celulose, também tem despertado interesse devido a sua interação com a matriz de CB proporcionar melhores propriedades mecânicas e ópticas, como relatado por Fontes *et al.* (2018), Chen *et al.* (2011) e Gea *et al.* (2010).

Além da formação das blendas poliméricas, tem-se ainda a estratégia de desenvolvimento de embalagens ativas, que permitem uma interação direta entre a embalagem e o produto embalado (CAI et al., 2022). Um dos métodos de desenvolvimento desta embalagem seria a partir da incorporação de componentes ativos (aditivos) na matriz polimérica. Esses componentes podem ser liberados na superfície do alimento e podem absorver compostos voláteis, incluindo off-flavor e off-odor que levam à deterioração dos alimentos (SILVA et al., 2018; SUTIL et al., 2022). Além disso, outras propriedades, como mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água, das blendas podem ser modificadas com a incorporação destes componentes (CAI et al., 2022).

Dentre as embalagens ativas, têm-se as embalagens que liberam substâncias ativas, por exemplo, as antimicrobianas e antioxidantes. Entretanto, as embalagens ativas com propriedades antioxidantes têm despertado interesse devido a inibição de uma das principais formas de deterioração dos alimentos, que seria a oxidação. Esta embalagem inibe as reações de oxidação indesejadas dos alimentos gordurosos, evitando a perda do alimento e aumentando vida útil do produto embalado na prateleira (YILMAZ; DEMIRHAN; OZBEK, 2022).

Sendo assim, o presente trabalho busca a inovação a partir do desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis à base de blenda polimérica de celulose bacteriana com poli (vinil álcool) e celulose bacteriana com carboximetilcelulose, ambas incorporadas com o complexo antioxidante como aditivo ativo antioxidante. Estes novos materiais sustentáveis foram investigados para futura aplicação como embalagem ativa com propriedades antioxidantes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar as blendas poliméricas de celulose bacteriana com poli (vinil álcool) - CB/PVA e celulose bacteriana com carboximetilcelulose- CB/CMC, ambas incorporadas com o complexo antioxidante- EXT para aplicação em embalagens ativas com propriedades antioxidantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver blendas poliméricas de CB/PVA e CB/CMC enriquecidas com EXT em um meio alternativo de sais, a partir da técnica *in situ*, com as diferentes formulações propostas.
- Avaliar a técnica *in situ* na incorporação do EXT em blendas de CB/PVA e CB/CMC.
- Investigar a estabilidade térmica das blendas poliméricas.
- Caracterizar a morfologia das blendas poliméricas.
- Investigar a cristalinidade e tamanho dos cristalitos das blendas poliméricas.
- Investigar a atividade antioxidante do EXT puro e das blendas desenvolvidas, pelos métodos DPPH e ABTS.
- Determinar a permeabilidade ao vapor de água das blendas poliméricas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis são polímeros que sofrem decomposição em CO₂, H₂O, compostos inorgânicos e biomassa, sob condições naturais ou estimuladas predominantemente pela ação enzimática de microrganismos. Possuem uma vida útil curta, por exemplo, em ambientes de águas residuais ou solo duram em torno de 6 meses e em ambientes marinhos duram até 2 anos (SANCHEZ-SALVADOR et al., 2021; WU; MISRA; MOHANTY, 2021).

Existem vários sistemas de classificação para os polímeros biodegradáveis com base em diferentes critérios. Por exemplo, de acordo com sua origem podem ser classificados como: biopolímeros (amido, quitosana, celulose, poli-hidroxitirato, celulose bacteriana), polímeros naturais modificados (carboximetilcelulose) ou polímeros sintéticos (poli (ácido lático), poli (vinil álcool), poli (ácido glicólico), poli (butileno adipato-co-tereftalato), policaprolactona) (BANDEHALI et al., 2021; SANCHEZ-SALVADOR et al., 2021).

Dentre os polímeros biodegradáveis, os biopolímeros tem despertado grande interesse, devido a sua abundância, por serem derivados de recursos naturais renováveis, e biodegradabilidade (BRITO et al., 2011).

3.1.1 Biopolímeros

Os biopolímeros ou polímeros naturais são produzidos por seres vivos. De acordo com o método de produção, estes polímeros podem ser extraídos diretamente da biomassa de origem vegetal, animal ou microbiológica, como polissacarídeos, proteínas, ou poliésteres alifáticos (PINTO et al. 2021; UDAYAKUMAR et al., 2021).

Os polissacarídeos incluem: amido, celulose, quitosana/quitina, alginato, carragenina e pectina. Além destes, podem ser citados também os filmes proteicos que podem ser classificados de acordo com a origem animal (gelatina, caseína, soro de leite e colágeno) ou vegetal (zeína, soja, glúten). Tem-se ainda, os poliésteres alifáticos produzidos por microrganismos, que incluem: poli-hidroxitirato e poli (3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) (MOEINI et al., 2021; PINTO et al. 2021). Na literatura podem ser encontrados

diferentes filmes desenvolvidos a partir de biopolímeros e que apresentam diferentes propriedades e aplicações.

Nguyen *et al.* (2022) desenvolveram biofilmes comestíveis de quitosana incorporados com polifenóis do extrato de *Piper betle L.* e do extrato de *Sonneratia ovata* separadamente e em combinação. Os biofilmes de quitosana apresentaram comportamento mecânico promissor, propriedade de proteção ultravioleta, barreira à permeação de água, atividade antibacteriana e antioxidante com a incorporação do extrato de *Piper betle L.* e de *Sonneratia ovata* separadamente e em combinação.

Ren, Qiang e Chen (2022) desenvolveram filmes à base de pectina com a incorporação do propionato de cálcio e poli (vinil álcool). Os filmes demonstraram alta resistência mecânica, melhor atividade antioxidante e antibacteriana, e alta resistência à umidade.

Rammak, Boonsuk e Kaewtatip (2021) desenvolveram filmes de blendas de amido de mandioca nativo/ fosfato de diamido de amido de mandioca enriquecidos com caulim. A blenda enriquecida com caulim demonstrou melhor estabilidade térmica, propriedades mecânicas e de barreira.

Outro biopolímero, bastante interessante é a celulose que é amplamente utilizada devido às suas características inerentes e facilidade de processamento (LIU *et al.*, 2021; TARCHOUN *et al.*, 2021).

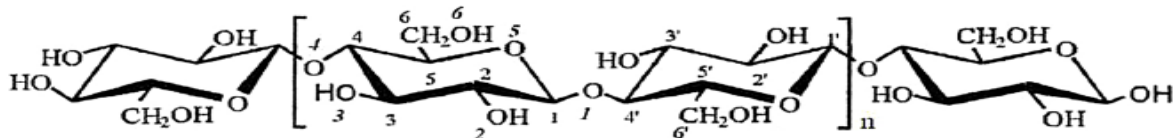
3.1.1.1 Celulose

A celulose foi descrita pela primeira vez por Anselme Payen em 1838. Ele realizou a hidrólise de diferentes tipos de madeira e obteve o mesmo tipo de material que, por análise elementar, era isomérico com o amido $C_6H_{10}O_5$, porém mais compacto e altamente agregado. Assim, foi observado que a celulose nativa continha três grupos hidroxila em cada unidade $C_6H_{10}O_5$ e deve ser considerada como $(C_6H_{10}O_5)_n$ (ZUGENMAIER, 2021).

A celulose sintetizada por plantas ou bactérias é um recurso quase inesgotável de polímeros orgânicos na Terra e tem importância econômica global. Pela estimativa, a quantidade de celulose sintetizada, globalmente a cada ano, fica entre 100 e 150 bilhões de toneladas (HUANG *et al.*, 2014; SOUZA; CARVALHO; VALADARES, 2015). Devido à sua abundância, renovabilidade, morfologia e estrutura, é considerada uma alternativa de materiais multifuncionais e sustentáveis à escala industrial. A celulose é caracterizada como um homopolímero de alto peso molecular composto quimicamente por cadeias de glicose unidas

por ligações glicosídicas do tipo β -1,4, onde cada unidade é disposta a 180 graus em relação aos seus vizinhos, e o segmento de repetição é um dímero de glicose conhecido como celobiose (CAZÓN; VÁZQUEZ, 2021; KOSSEVA et al., 2020). A Figura 1 mostra a estrutura química da celulose.

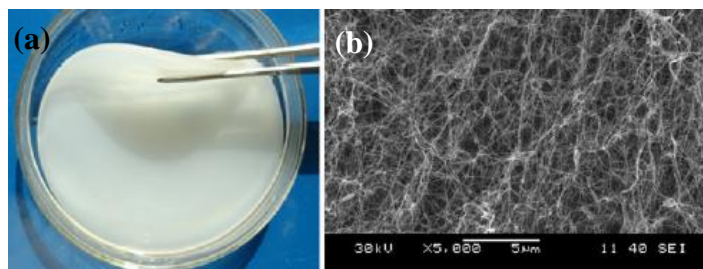
Figura 1 - Estrutura química da celulose; n número de unidades estruturais de celobiose.



Fonte: Zugenmaier (2021).

A celulose de origem bacteriana (CB) possui a mesma estrutura da celulose derivada de plantas, apresentando uma estrutura tridimensional formada por nanofibrilas (Figura 2). Ao contrário da celulose vegetal, a celulose bacteriana é sintetizada de forma pura, livre de contaminantes de outras moléculas vegetais, como lignina, hemicelulose ou pectina. A pureza da CB é uma vantagem, uma vez que não requer processos caros de extração e purificação e o uso de produtos químicos ambientalmente perigosos (CAZÓN; VAZQUEZ, 2021a; GUZEL; AKPINAR, 2020).

Figura 2 – Imagem da: (a) estrutura tridimensional da CB (b) microscopia eletrônica de varredura da CB.



Fonte: Huang et al. (2014).

A CB é excretada como exopolissacarídeo por bactérias aeróbias, como *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Agrobacterium*, *Komagataeibacter* (conhecida como, *Gluconacetobacter*), *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Sarcina* e *Rhodobacter* (CAZÓN; VAZQUEZ, 2021a; LIN et al., 2014). As celuloses produzidas por diferentes bactérias possuem morfologia, estrutura, propriedades e aplicações diferentes (WANG; TAVAKOLI; TANG, 2019). Contudo, dentre os microrganismos citados, as bactérias do gênero *Gluconoacetobacter* são as mais estudadas,

devido a sua capacidade de assimilar uma ampla gama de fontes de carbono/nitrogênio (AZEREDO et al., 2019; CIELECKA et al., 2019).

Os métodos para a produção da CB podem ser, estático ou agitado. De acordo com o método utilizado, a CB resultante poderá adquirir morfologia macroscópica, microestrutura e propriedades diferentes. O método de cultura estática resulta no acúmulo de uma membrana gelatinosa de celulose na superfície da solução nutricional, enquanto o método agitado resulta em uma massa irregular (WANG; TAVAKOLI; TANG, 2019).

A seleção do método depende das aplicações finais da CB, bem como das características físicas, morfológicas e mecânicas necessárias. Além disso, a condição do ambiente de cultura, incluindo cepa de bactérias, nutrição, pH e fornecimento de oxigênio, também é crucial e afeta as propriedades da CB (WANG; TAVAKOLI; TANG, 2019).

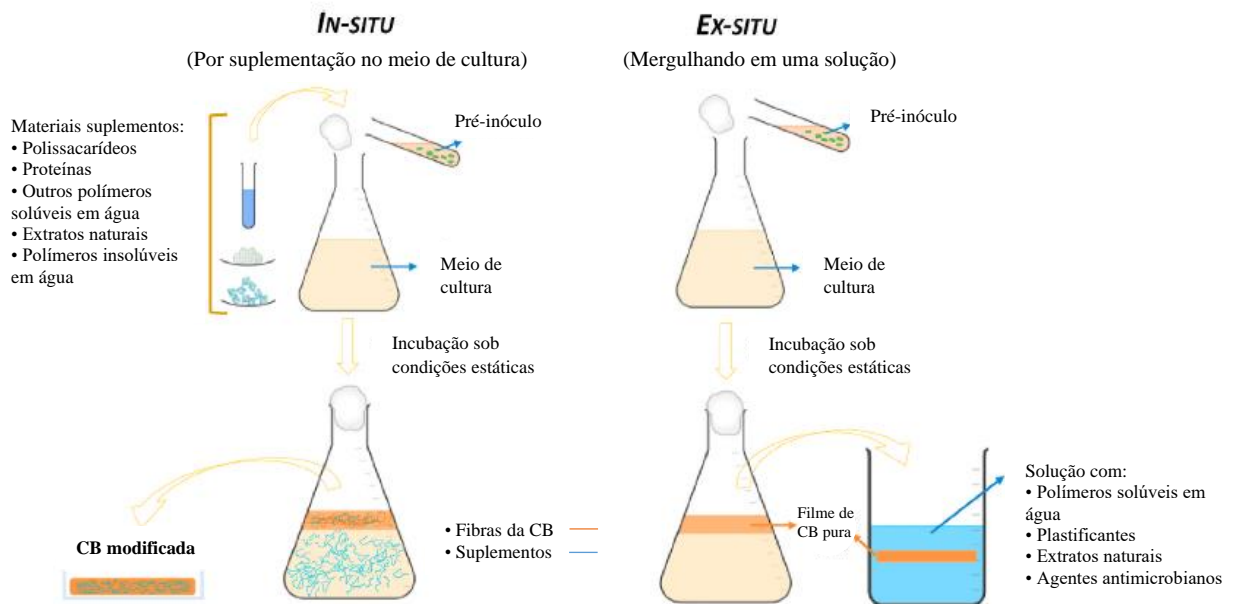
Dentre os métodos de produção citados, o método estático é a abordagem mais tradicional para a produção de CB. Neste método, a celulose adquire uma forma de película gelatinosa na interface ar-líquido e apresenta excelente estrutura e propriedades mecânicas. Geralmente, este método de cultivo requer um amplo espaço resultando em baixa produção, devido ao longo tempo requerido (HSIEH et al., 2016; JEON et al., 2014; WANG; TAVAKOLI; TANG, 2019). As películas de CB se formam até uma certa espessura, porque o crescimento da célula e a produção de CB param, devido à zona aeróbia (parte superior das películas de CB) carecer de nutrientes, como também à parte inferior das películas de CB carecer de oxigênio (HSIEH et al., 2016).

O sistema agitado proporciona vários tamanhos (10 μ m – 1mm) e formas (esférico, elipsoidal, estrelado ou fibroso) para a CB. Além de que a celulose adquire propriedade mecânicas inferiores à celulose produzida pelo método estático (JEON et al., 2014).

Além destes métodos de produção, a CB também pode ser produzida com a adição de polímeros, materiais de reforço ou aditivos. Estes aditivos podem modificar as propriedades físico-químicas e estruturais da CB (CAZÓN; VAZQUEZ, 2021a). A adição destes aditivos pode ocorrer a partir de duas metodologias: *ex situ* ou *in situ* (ALMASI; MAEHRYAR; GHADERTAJ, 2019).

A metodologia *ex-situ* realiza modificações nas membranas da CB após a sua formação, e é feito por métodos químicos ou físicos. Já, a metodologia *in situ* realiza modificações das membranas de CB durante a sua formação, porque os materiais são inseridos como aditivos ou materiais de reforço durante a produção (CAZÓN; VAZQUEZ, 2021a; STUMPF et al., 2018). Na Figura 3 é apresentado um esquema para produção *ex situ* e *in situ* da CB.

Figura 3 - Esquemas para produção *ex situ* e *in situ* da celulose bacteriana.



Fonte: Adaptado de Cazón; Vazquez (2021a).

A modificação *in situ* altera as propriedades estruturais, morfológicas e físico-químicas da CB, e consiste em incluir um aditivo não necessário para o crescimento da bactéria no meio de cultura (ADEPU; KHANDELWAL, 2020; WU et al., 2021). Esta modificação é a mais comum e importante para alteração dos filmes da CB (CAZÓN; VAZQUEZ, 2021a; MIRTALEBI; ALMASI; KHALEDABAB, 2019).

Por sua vez, a modificação *ex situ* utiliza a estratégia de combinar a CB com outros materiais (plastificantes, polímeros, agentes ativos, entre outros) para aprimorar suas propriedades e expandir suas aplicações. Assim, o material resultante possui propriedades superiores e supera as limitações (ALMASI; MAEHRYAR; GHADERTAJ, 2019). Contudo, existem dois tipos de modificações *ex situ*: química e física. No caso de modificação química *ex situ*, a CB reage com aditivos para modificar sua composição química. Por outro lado, a modificação física *ex situ* é comumente feita por meio de absorção física, em que a CB porosa pode ser preenchida com soluções ou suspensões de partículas adquirindo novas propriedades (ADEPU; KHANDELWAL, 2020; CAZÓN; VAZQUEZ, 2021a; STUMPF et al. 2018).

As propriedades da celulose bacteriana também podem variar de acordo com o método de produção utilizado, e estas variações implicam na aplicabilidade deste biopolímero.

3.1.1.1.1 Propriedades e aplicações da CB

A celulose bacteriana é um biopolímero que possui um alto índice de cristalinidade (84-90%), comparada a celulose vegetal (40-60%), devido à ausência de moléculas vegetais (lignina, hemicelulose ou pectina) (HUANG et al., 2014). A sua forma cristalográfica é quase a mesma da chamada “celulose I” na celulose vegetal (CAZÓN; VAZQUEZ, 2021a).

A celulose I possui cadeias de glucana organizadas em planos paralelos e possui duas estruturas cristalinas principais, celulose I_{α} (triclínica) e celulose I_{β} (monoclínica). A razão entre estas estruturas (I_{α} / I_{β}) depende da fonte da celulose. No caso da CB, o polimorfo I_{α} é o polimorfo dominante (80-90%). Assim, a produção da CB a partir de diferentes fontes de carbono mostra graus semelhantes de cristalinidade e razão I_{α} / I_{β} idêntica (CAZÓN; VAZQUEZ, 2021a; KOSSEVA et al., 2020).

Com relação a solubilidade em água, os vários grupos hidroxila na superfície da CB, o torna um material hidrofílico. Além disso, a área superficial observada na CB é superior à da celulose vegetal, as nanofibras de CB têm cerca de 20-100 nm de diâmetro (TORRES; ARROYO; TRONCOSO, 2019). A CB apresenta uma resistência à tração média de $241,42 \pm 21,86$ MPa, um valor máximo de alongamento de $8,21 \pm 3,01\%$ e módulo de Young de $6,86 \pm 0,32$ GPa (GRANDE et al., 2008). Pesquisas, ainda, mostraram que a compressão de materiais à base de CB à 100 MPa e 70°C aumentou a resistência à tração de cerca de 182 MPa (ABRAL et al., 2021).

Devido a estas características, a CB torna-se adequada para aplicações no campo biomédico, cosmético, alimentício, produção de papel, aplicado em materiais elétricos, magnéticos e ópticos. Além dessas aplicações, pode também ser utilizada como separador de bateria, membrana para filtração e para o tratamento de água (CAZÓN; VAZQUEZ, 2021b; HUANG et al., 2014).

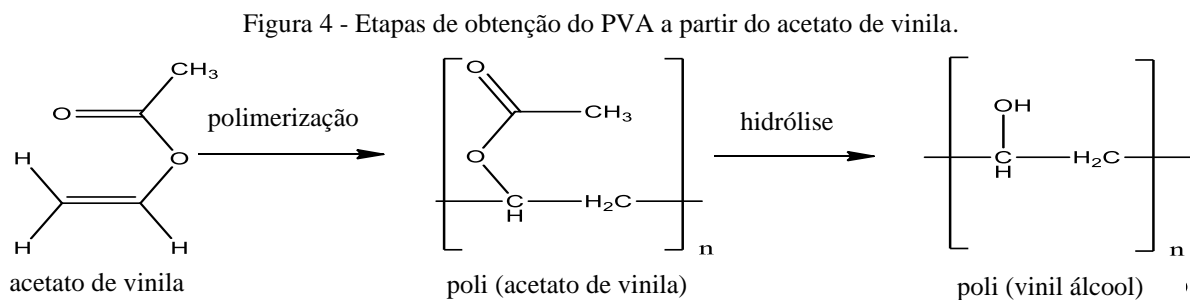
Além da celulose bacteriana, o poli (vinil álcool) (PVA) também pode ser citado como um polímero biodegradável. É um polímero sintético que apresenta interessantes propriedades físicas como solubilidade e biodegradabilidade, que surgem da presença de grupos -OH e da formação de ligações de hidrogênio (GHADERI et al., 2019).

3.1.2 Poli (vinil álcool)

O poli (vinil álcool) (PVA) é um polímero sintético biodegradável que vem sendo usado desde o início dos anos 1930 em uma ampla gama de aplicações, como industriais, comerciais, médicas e alimentícias, incluindo resinas, lacas, fios cirúrgicos e aplicações de contato com alimentos (DEMERLIS; SCHONEKER, 2003).

Como produto industrial e comercial, o PVA é valorizado pela sua solubilidade e biodegradabilidade, o que contribui para o seu baixíssimo impacto ambiental. Vários microrganismos ubíquos em ambientes artificiais e naturais - como sistemas sépticos, aterros sanitários, composto e solo - foram identificados e se mostraram capazes de degradar o PVA por meio de processos enzimáticos. Uma combinação das atividades das enzimas oxidase e hidrolase degradam o PVA em ácido acético (DEMERLIS; SCHONEKER, .2003).

A produção do PVA ocorre através da polimerização do monômero acetato de vinila para poli (acetato de vinila), seguido pela hidrólise dos grupos acetato formando uma cadeia polimérica com grupos hidroxilas pendentes, como mostra na Figura 4. Entretanto, a reação de hidrólise não é completa, formando, conseqüentemente, polímeros com diferentes graus de hidrólise dependendo da extensão da reação (ARANHA; LUCAS, 2001).



Fonte: Adaptado de Aranha; Lucas (2001).

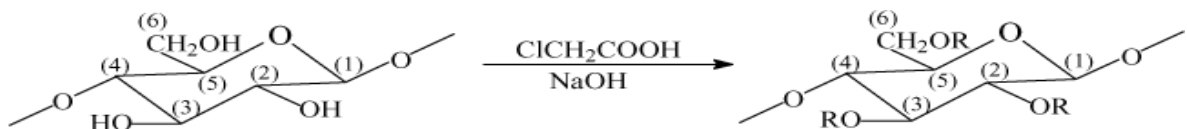
Geralmente, o PVA é solúvel em água, ligeiramente solúvel em etanol e insolúvel em outros solventes orgânicos. É insípido e inodoro. Outras propriedades, como pH, viscosidade, ponto de fusão, índice de refração e taxa de biodegradação, são baseadas no peso molecular e na porcentagem de hidrólise. Por exemplo, o PVA parcialmente hidrolisado (87–89%) é mais solúvel em água e tem mais flexibilidade e adesão a superfícies hidrofóbicas. Por outro lado, o PVA altamente hidrolisado (91-99%) é mais estável na presença de solventes orgânicos e tem mais resistência à tração e adesão em superfícies hidrofílicas, e degrada mais rápido sob altas temperaturas (RIVERA-HERNANDÉZ et al., 2021).

Como outro polímero biodegradável promissor, pode ser citada a carboximetilcelulose (CMC) classificado como um polímero natural modificado.

3.1.3 Carboximetilcelulose

Dentre os produtos obtidos através de modificações químicas da celulose, a carboximetilcelulose (CMC) é um dos que mais se destaca em função da sua importância econômica como agente espessante e pela variedade de aplicações (CARASCHI; FILHO, 1999). O CMC, polímero natural modificado, é um derivado da celulose hidrofílica que possui como vantagens: não toxicidade, biodegradabilidade e solubilidade em água, devido aos abundantes grupos carboximetil na espinha dorsal da celulose (DENG et al., 2021; WANG et al., 2021). Esse polímero é obtido industrialmente a partir da reação em suspensão ("slurry process") da celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloraacético (CARASCHI; FILHO, 1999; KAISTNER, 1996), como mostra a Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática da introdução do grupo carboximetila no anel de glicopiranosose, com R= H ou $\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$.



Fonte: Caraschi; Filho (1999).

Normalmente, esse polímero é preparado e utilizado na forma sódica (CMCNa) pois uma vez dissolvido em água apresenta características típicas de polieletrólitos. Contudo, as suas propriedades e aplicações dependem, essencialmente, da viscosidade da solução aquosa, grau médio de substituição (definido como o número médio de grupos hidroxila substituídos por unidade D-glicopiranosil da cadeia polimérica) e distribuição dos grupos carboximetila (CARASCHI; FILHO, 1999).

Comparado a outros polímeros biodegradáveis puros, o CMC possui melhor estabilidade térmica devido à presença de ligações de hidrogênio. A capacidade absorviva do filme de CMC puro, ainda, pode ser aumentada por grupos éter (OLIVEIRA; COSTA; FUTURO, 2020). Além destas propriedades, o CMC também tem sido usado como um aditivo

alimentar e como revestimento em frutas frescas. Este polímero atua como um eliciador, que induz a resistência dos frutos e aumenta sua vida útil (DENG et al., 2021).

O CMC, assim como o PVA parcialmente hidrolisado, podem ser incorporados a CB devido a sua solubilidade em água. Esta incorporação resultará em uma mistura polimérica, chamada de blenda polimérica. Estas membranas formadas por essas blendas podem apresentar diferentes propriedades, funcionalidades e aplicabilidades.

3.2 BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas constituem uma mistura física de dois ou mais polímeros diferentes, com a finalidade de obter um novo material com propriedades melhores do que o original (COBO et al., 2021; PAOLI, 2008). Esses novos materiais podem ser miscíveis ou imiscíveis dependendo do seu nível de interação termodinâmica entre os polímeros.

As blendas têm atraído muita atenção como um método fácil e econômico de desenvolver materiais poliméricos que têm versatilidade para aplicações comerciais (PARAMESWARANPILLAI; THOMAS; GROHENS, 2015). As propriedades das misturas poliméricas podem ser manipuladas de acordo com seu uso final por meio da seleção correta dos polímeros componentes (ALGHAMDI, 2022; DORIGATO, 2021). As blendas são vistas como soluções flexíveis e práticas para a obtenção de novos produtos com propriedades desejáveis (ALSEWAILEM, 2021).

Dentre os materiais utilizados como matriz polimérica para desenvolver blendas, a celulose bacteriana tem recebido considerável atenção, devido à sua abundância, excelentes propriedades mecânicas e biodegradabilidade, contribuindo para benefícios ambientais (LIU et al., 2021; PINTO et al., 2021; SILVA et al., 2021). Na literatura podem ser encontrados filmes de blendas desenvolvidas a partir de CB que podem ser aplicadas em diversas áreas.

Alonso *et al.* (2018) desenvolveram blendas condutoras de celulose bacteriana/polianilina e obtiveram maiores condutividades e potencial aplicação na área de eletrônicos.

Sueiro *et al.* (2016) desenvolveram filmes biodegradáveis à base de celulose bacteriana, amido de mandioca e pululana e avaliaram potencial aplicação na área farmacêutica e cosmética.

Osorio *et al.* (2014) desenvolveram blendas de celulose bacteriana/ amido termoplástico, e observaram melhores propriedades mecânicas e estabilidade térmica com possibilidade de aplicação na área de embalagens.

Almeida *et al.* (2013) desenvolveram blendas de celulose bacteriana/ fécula de batata, e observaram um elevado potencial de aplicação na área alimentícia e farmacêutica.

As blendas poliméricas desenvolvidas podem ser aplicadas em diferentes áreas, sendo elas, cosmética, farmacêutica, de eletrônicos ou de embalagem alimentícia. Porém, no campo de embalagem alimentícia, as blendas formadas a partir da celulose bacteriana tem chamado atenção, porque seria uma possível alternativa para substituir os polímeros convencionais.

3.3 EMBALAGEM ALIMENTÍCIA

As embalagens de alimentos desempenham um papel importante na segurança de alimentos, pois atuam como barreiras externas aos alimentos, visando protegê-los de perigos e/ou contaminantes físicos, químicos ou biológicos. Alguns possíveis perigos/contaminantes são, umidade, gases, poeira, temperatura, radiação ultravioleta e luminosa, odores e tensões mecânicas. Além disso, as embalagens alimentícias têm como objetivo garantir o frescor, sabor e valor nutricional do produto e assim proporcionar uma vida útil prolongada (VIDEIRA-QUINTELA; MARTIN; MONTALVO, 2021).

A maioria das embalagens são desenvolvidas a partir de polímeros convencionais, devido ao seu baixo custo, pronta disponibilidade, excelentes propriedades ópticas, mecânicas e de barreira de resistência à água, demonstrando ser uma solução mais prática e econômica (FILIPPO *et al.*, 2021). Contudo, tem-se algumas desvantagens como, por exemplo, a sua reciclagem é comprometida devido a descartabilidade inadequada (BALASUBRAMANIAM; PATEL; NAYAK, 2020). Assim, são gerados resíduos plásticos que com uma gestão incorreta têm vários efeitos negativos na saúde humana e no ecossistema (AZMIN; HAYAT; NOR, 2020).

Devido a esta desvantagem, tem-se optado pela utilização de polímeros biodegradáveis que não possuem requisitos para reciclagem, pois são facilmente biodegradáveis no meio ambiente, e não trazem riscos à saúde humana e ecossistema (BALASUBRAMANIAM; PATEL; NAYAK, 2020).

Dentre os polímeros biodegradáveis e naturais, destaca-se a celulose para aplicação no campo de embalagens, devido a sua abundância, propriedades mecânicas, biodegradabilidade

e não toxicidade (FILIPPO et al., 2021). A celulose de origem bacteriana demonstrou grande potencial para ser uma alternativa em substituição aos polímeros convencionais a fim de reduzir os impactos ambientais (ZAHAN et al., 2020). Na CB é possível incorporar substâncias ativas, resultando em embalagens ativas alimentícias, em que propriedades mecânicas, de permeabilidade ao vapor de água, oxigênio e CO₂ podem ser melhoradas e, até mesmo, podem adquirir propriedades antioxidantes/antimicrobianas (BALASUBRAMANIAM; PATEL; NAYAK, 2020; UDAYAKUMAR et al., 2021; ZAHAN et al., 2020).

Embalagens ativas tornaram-se um tema importante, atualmente, para o desenvolvimento de novas membranas poliméricas biodegradáveis, com propriedades iguais ou superiores às dos polímeros convencionais.

3.3.1 Embalagem ativa

A embalagem ativa pode ser definida como embalagens que interagem diretamente com o produto embalado. A interação direta com os alimentos ajuda a controlar sua deterioração e manter as propriedades físico-químicas dos alimentos embalados (YILMAZ; DEMIRHAN; OZBEK, 2022).

Esses tipos de embalagens têm o objetivo de manter a qualidade, frescor e a segurança dos alimentos. Podem ser desenvolvidas a partir da incorporação de componentes ativos (aditivos) como antimicrobianos ou antioxidantes, que contribuem para prolongar a vida útil dos produtos (ROY et al., 2022; XU et al., 2022).

A motivação no estudo desses materiais é desenvolver as embalagens ativas formuladas a partir de polímeros biodegradáveis incorporados com agentes bioativos naturais com propriedades antioxidantes ou antimicrobianas (YILMAZ; DEMIRHAN; OZBEK, 2022; ZHANG; RHIM, 2022). Na literatura, podem ser encontradas algumas embalagens ativas de alimentos formuladas a partir da celulose, polímero natural biodegradável.

Thongsrihem *et al.* (2022) desenvolveram filmes compostos de gelatina-celulose bacteriana reticulados com cinamaldeído. Os filmes resultantes apresentaram baixa permeabilidade ao vapor de água, alta resistência à tração, boa atividade antibacteriana, não citotoxicidade e potencial aplicação como embalagem ativa antibacteriana.

Jiang *et al.* (2022) desenvolveram filmes constituídos de nanocompósitos de quitosana-celulose-benzil isotiocianato para utilização como embalagens ativas para embalar “frango

assado”. Os filmes resultantes apresentaram baixa citotoxicidade, boa atividade antibacteriana, bom desempenho mecânico e altas propriedades de barreira ao oxigênio e vapor de água.

Dentre os aditivos incorporados nas membranas poliméricas para formular uma embalagem ativa, têm-se diferentes extratos naturais que podem atribuir novas propriedades às embalagens, como propriedades antioxidantes ou antimicrobianas.

3.3.1.1 Extratos naturais

Os extratos naturais têm recebido grande atenção como componentes ativos para embalagens ativas. A incorporação dos extratos à matriz polimérica pode exercer influência nas propriedades mecânicas e na resistência ao transporte água-vapor/oxigênio através dos filmes (RANGARAJ et al., 2021). Além disso, pode aumentar a estabilidade à oxidação do produto alimentício e inibir o crescimento de patógenos de origem alimentar, o que favorece na segurança dos alimentos (RANGARAJ et al., 2021; Dossiê antioxidantes, 2009). Na literatura, podem ser encontrados algumas embalagens ativas desenvolvidas a partir da celulose com a incorporação de diferentes extratos naturais.

Wen *et al.* (2021) desenvolveram um novo filme de celulose bacteriana incorporada com timol e extrato de batata roxa com aplicação no setor de embalagens como embalagem ativa. O filme resultante demonstrou melhor estabilidade térmica, proteção UV, propriedade de barreira ao vapor de água e boa atividade antibacteriana e antioxidante.

Rashidi *et al.* (2021) desenvolveram nanofibras de etilcelulose/ proteína de soja isolada integrada com extrato de casca de laranja amarga. As nanofibras resultantes demonstraram alta estabilidade térmica, resistência à tração e permeabilidade ao vapor de água, além de apresentar boas atividades antimicrobianas e antioxidantes, e avaliaram potencial aplicação como embalagens ativas de alimentos antimicrobianos e antioxidantes.

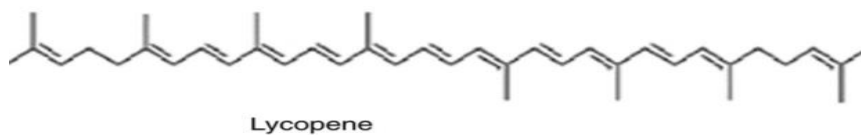
Os extratos podem ser divididos em subclasses: vitaminas (vitaminas C e E), carotenóides (carotenos e xantofilas), minerais (selênio, manganês e zinco) e polifenóis (flavonóides, ácidos fenólicos, lignanas e estilbenos) (RANGARAJ et al., 2021; Dossiê antioxidantes, 2009). Por sua vez, dentre os extratos naturais, aqueles que possuem propriedades antioxidantes têm se destacado por inibir a oxidação dos alimentos, uma das principais formas de deterioração, contribuindo no aumento da vida útil do produto embalado. Assim, os extratos que podem ser destacados por suas propriedades antioxidantes benéficas são: licopeno, vitamina C, vitamina E, e selênio.

3.3.1.1.1 Licopeno

As frutas e os vegetais de cor vermelha, como melancia, mamão, goiaba, tomate, suco de vegetais, laranja vermelha e pimenta, possuem principalmente licopeno, um carotenoide classificado como caroteno (GEORGIADOU et al., 2021; RANVEER, 2018).

O licopeno consiste em um hidrocarboneto insaturado com 11 ligações duplas conjugadas e 2 não conjugadas. O pigmento converte-se em diferentes cis-trans-isômeros influenciados por raios solares, energia térmica e reações químicas. Normalmente, é encontrado em tomates na forma de configuração totalmente trans (Figura 6), mas a forma termicamente mais estável do licopeno são os isômeros cis (CASEIRO et al., 2020; GEORGIADOU et al., 2021; RANVEER, 2018).

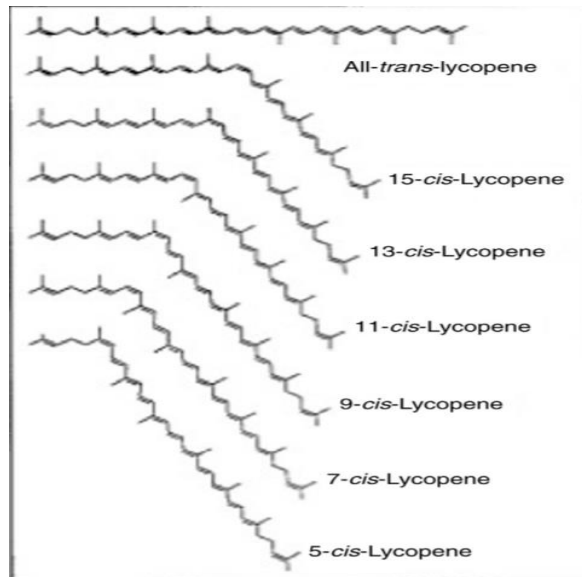
Figura 6 - Licopeno totalmente trans.



Fonte: Ranveer (2018).

Como consequência das 11 ligações duplas carbono-carbono conjugadas em seu backbone, o licopeno pode assumir provisoriamente 211 ou 2048 configurações geométricas. Totalmente-trans, 5-cis, 9-cis, 13-cis e 15-cis são algumas das formas isoméricas comumente reconhecidas do pigmento (Figura 7). Esses isômeros apresentam diferentes estabilidades térmicas. A forma 5-cis é termicamente mais estável do que o isômero totalmente trans (CASEIRO et al., 2020; RANVEER, 2018).

Figura 7 - Isômeros geométricos do licopeno.



Fonte: Ranveer (2018).

Dentre todos os carotenoides, o licopeno é o antioxidante mais eficaz, que possui 10 vezes mais capacidade de extinção de oxigênio do que α -tocoferol e o dobro do β -caroteno. Esse pigmento vem ganhando atenção devido às suas propriedades físico-químicas e biológicas, particularmente associadas às suas propriedades antioxidantes naturais (RANVEER, 2018). A sequência de ligações duplas conjugadas na estrutura de polieno do licopeno pode ser responsável pela sua atividade antioxidante. Isso explica o motivo deste pigmento ser o antioxidante mais potente entre os carotenoides naturais (GEORGIADOU et al., 2021).

3.3.1.1.2 Vitamina C

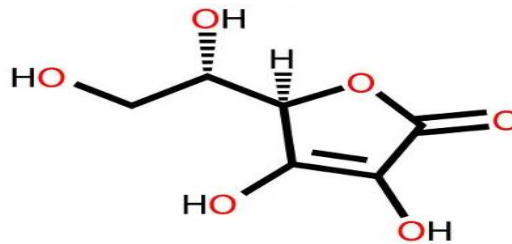
A vitamina C, também chamada de ácido ascórbico (AA), é um composto orgânico natural solúvel em água e insolúvel na maior parte dos solventes orgânicos, é uma substância cristalina, apresenta bom potencial redox e é um importante aditivo alimentar (MANGELA; MARTINS, 2021; CÁNOVAS et al., 2020). Pode ser encontrado na polpa e casca de frutas cítricas, possui múltiplas funções bioquímicas e desempenha papel biológico significativo na antioxidação, antienvhecimento, anticâncer, regulação imunológica, regulação genética e redução da aterosclerose (ZOU et al., 2020).

A degradação do ácido ascórbico ocorre primeiramente com a oxidação do AA em ácido desidroascórbico, por uma enzima com atividade oxidase na presença de oxigênio. A cadeia de

reações continua com a transformação do ácido desidroascórbico em ácido 2,3-dicetogulônico e outros produtos de degradação. Essa degradação depende das condições de armazenamento: oxigênio, luz, temperatura e tempo (CÁNOVAS et al., 2020).

O ácido ascórbico corresponde a uma forma oxidada da glicose, $C_6H_8O_6$ (176,13 g/mol), sendo uma alfacetolactona de seis átomos de carbono, formando um anel lactona com cinco membros e um grupo enadiol bifuncional com um grupo carbonilo adjacente (MANGELA; MARTINS, 2021). A Figura 8 mostra a estrutura da vitamina C (ácido ascórbico).

Figura 8 - Estrutura da vitamina C (ácido ascórbico).

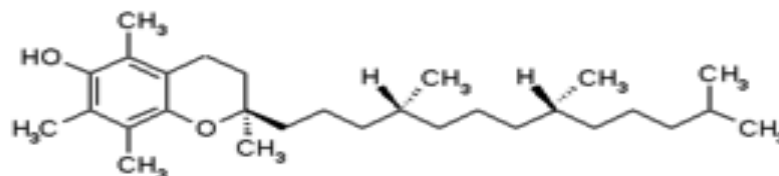


Fonte: Spizzirri *et al.* (2019).

3.3.1.1.3 Vitamina E

A vitamina E, uma família de α -, β -, γ - e δ -tocoferóis e tocotrienóis correspondentes, funciona como um antioxidante de quebra de cadeia que impede a propagação de reações de radicais livres. Essa vitamina ocorre em suas concentrações mais altas em óleos vegetais e pode ser encontrada em alimentos básicos, como grãos de cereais e nozes. A forma mais abundante naturalmente é o α -tocoferol (Figura 9), que também é a mais biologicamente ativa e a mais biodisponível (LIANG; TREMBLAY-HÉBERT; SUBIRADE, 2011).

Figura 9 - Estrutura da vitamina E (α -tocoferol).



Fonte: Liang; Tremblay-Hébert; Subirade (2011).

Seu principal papel como antioxidante é baseado na formação de um radical α -tocoferoxila altamente estável, pela perda de um hidrogênio fenólico. Este tocoferol pode

proporcionar o efeito benéfico de prevenir doenças crônicas associadas ao estresse oxidativo e é conhecido por ter uma função de sinalização das células do músculo liso vascular que não pode ser exercida por outras formas de tocoferol. A forma α é, portanto, amplamente utilizada nas indústrias farmacêutica, alimentícia e cosmética. No entanto, suas aplicações são limitadas, devido à sua natureza altamente hidrofóbica e sensibilidade ao calor, oxigênio e luz (MA et al., 2021; LIANG; TREMBLAY-HÉBERT; SUBIRADE, 2011).

3.3.1.1.4 Selênio

O selênio é um elemento químico que faz parte dos micronutrientes que são essenciais para o organismo, apresenta uma infinidade de atividades biológicas vitais, especialmente atividades antioxidantes e anticancerígenas (JIANG et al., 2022; YE et al., 2020).

O selênio não é essencial para as plantas vasculares, e sua absorção geralmente não é intencional devido à semelhança entre a estrutura química do selênio e do enxofre. Apesar disso, as plantas podem absorver o selênio do solo em diferentes formas, como selenato e selenitos, ou em sua forma orgânica (BÁLINT et al., 2021). Contudo, em humanos, o selênio não pode ser absorvido diretamente pelo corpo, mas desempenha um papel vital no alívio do estresse oxidativo, sintetizando DNA, prevenindo doenças cardiovasculares e no desenvolvimento de certos tipos de câncer. Este pode ser adquirido a partir de alimentos na forma de selênio vegetal em, por exemplo, castanha-do-Pará, arroz, repolho, farinha de trigo, entre outros alimentos (BÁLINT et al., 2021; REN et al., 2021).

Normalmente, o intervalo entre a quantidade fisiologicamente necessária de selênio e a quantidade comprovadamente tóxica é mínimo. Sua toxicidade está parcialmente relacionada à capacidade que alguns compostos contendo selênio têm de gerar radicais livres (CATANIA; BARROS; FERREIRA, 2009).

A suplementação exógena usando selênio vegetal é uma abordagem conveniente, eficiente e segura para enriquecer o selênio corporal e é uma abordagem chave do suplemento alimentar de selênio. Dentre as formas de selênio, o selenito de sódio (Na_2SeO_3) é o que vem sendo amplamente utilizado como fertilizante na produção vegetal e servindo como suplemento alimentar, devido à sua alta concentração de ingredientes ativos e alta solubilidade em água. Este fertilizante enriquecido com selênio tem sido amplamente utilizado devido à sua segurança, baixo custo, eficiência e conveniência (REN et al., 2021).

Além destes extratos naturais, que podem atribuir novas propriedades antioxidantes a uma embalagem, pode ser citado também o colágeno. Este apresenta como característica uma excelente biodegradabilidade, e pode atribuir melhores propriedades mecânicas e maior permeabilidade ao vapor de água para uma embalagem (JÚNIOR et al., 2021).

3.3.1.2 Colágeno

O colágeno é uma proteína de origem animal, cuja função no organismo é contribuir na integridade estrutural dos tecidos em que está presente. Pode ser encontrado nos tecidos conjuntivos do corpo, tais como ossos, tendões, cartilagens etc. (SILVA; PENNA, 2012). Na sua estrutura existe o predomínio de aminoácidos, como glicina, prolina, lisina, hidroxiprolina, hidroxilisina e alanina, que fornece resistência e elasticidade nas estruturas anatômicas na qual está presente (SILVA; PENNA, 2012; WANG; RHIM, 2015).

A fibra do colágeno possui ligações peptídicas abundantes e estrutura de haste helicoidal única, o que o faz possuir boas propriedades mecânicas. Ademais, os grupos amino e hidroxila presentes na sua estrutura contribuem para uma forte resistência ao vapor de água (JING et al., 2021). O colágeno é muito utilizado na forma de colágeno hidrolisado, preparado, geralmente, por hidrólise ácida, alcalina ou enzimática do colágeno (TANG et al., 2022). Este pode ser ingerido, a partir de suplementos, e possui uma variedade de efeitos benéficos, como melhorar a saúde da pele e aliviar doenças cardiovasculares (SILVA; PENNA, 2012; TANG et al., 2022).

Além disso, o colágeno hidrolisado apresenta como principais características, alta biodegradabilidade, propriedades emulsificantes e espumantes, além de ser facilmente integrado em filmes poliméricos. Devido a estas características, o colágeno hidrolisado é um componente bastante promissor para integrar sistemas alimentares ou materiais de embalagem (IRASTORZA et al., 2021; TANG et al., 2022).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MICRORGANISMO

A bactéria *Glucanoacetobacter hansenii*, UCP1619, depositada no Banco de Culturas do Núcleo de Pesquisas em Ciências Ambientais e Biotecnologia (NPCIAMB) da Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP) foi utilizada como produtora da celulose bacteriana.

4.2 MEIOS DE CULTURA

O meio de cultura utilizado para manter a viabilidade do microrganismo foi o meio HS, descrito por Hestrin & Schramm (1954), cuja composição (g/L) é: peptona (5,00), ágar-ágar (18,00), extrato de levedura (5,00), Na₂HPO₄ (2,70), ácido cítrico (1,15) e glicose (20,00). Já o meio utilizado para o preparo do inóculo e produção das blendas foi o meio salino patenteado por Souza *et al.* (2020).

4.3 ATIVAÇÃO E MANUTENÇÃO DO MICRORGANISMO

Para ativar e realizar a manutenção do microrganismo foi efetuado um processo de repicagem em meio HS. Os microrganismos foram transferidos de maneira asséptica e em forma de ziguezague com uma alça de platina para tubos esterilizados. Os tubos foram incubados por 15 dias em uma estufa à temperatura ambiente (30°C). Finalizado o período de incubação, os microrganismos foram mantidos refrigerados à 2°C, sendo repicado de forma constante trimestralmente para manutenção das características dos microrganismos (FIGUEIREDO *et al.*, 2015).

4.4 PREPARO DO INÓCULO

O meio salino foi usado para preparar o inóculo. Inicialmente, o meio foi esterilizado em autoclave a uma temperatura de 121°C por 20 minutos. Em seguida, o meio foi resfriado e inoculado com 0,6 g.L⁻¹ de bactérias e adicionado 1% (v/v) de álcool etílico PA. Posteriormente, essa suspensão bacteriana foi incubada por 3 dias em uma estufa à temperatura de 30°C. Por fim, esta suspensão foi utilizada para produção das blendas.

4.5 PREPARO DOS MEIOS DE PRODUÇÃO DAS BLENDA CB/PVA

As blendas CB/PVA foram produzidas seguindo metodologia descrita por Stoica-Guzun *et al.* (2013) com modificações. Foi utilizado poli (vinil álcool) (PVA) da marca Neon e o complexo antioxidante (EXT) da marca Sunflower. A composição do EXT, descrita pelo fabricante, tem como componentes majoritários (por cápsula): colágeno (402,5mg), ácido ascórbico (20mg), acetato de α -tocoferol (5mg), extrato de licopeno (2,5mg) e selenito de sódio (17mcg).

A blenda foi produzida a partir da técnica *in situ*, no qual foram adicionados, o PVA e o EXT na matriz polimérica de CB. Foram preparados 4 meios de produção para o crescimento das blendas. O primeiro (CB/PVA) adicionou-se, apenas, 10,00 g/L de PVA. O segundo (CB/PVA1) adicionou-se 10,00 g/L de PVA e 1,08 g/L do EXT. O terceiro (CB/PVA2) adicionou-se 10,00 g/L de PVA e 2,14 g/L do EXT. E, por fim, o quarto (CB/PVA3) adicionou-se 10,00 g/L de PVA e 4,30 g/L do EXT. Os meios de produção foram preparados e esterilizados em autoclave a uma temperatura de 121°C por 20 minutos. Após resfriamento do meio, foram transferidos, 10% (v/v) de inóculo e 1% (v/v) de álcool etílico PA. Os meios foram incubados por 20 dias em uma estufa à temperatura de 30°C. A produção das blendas foi realizada em triplicata.

4.6 PREPARO DOS MEIOS DE PRODUÇÃO DAS BLENDA CB/CMC

As blendas CB/CMC foram produzidas seguindo metodologia descrita por Stoica-Guzun *et al.* (2013) com modificações. Foi utilizado carboximetilcelulose (CMC) da marca

Synth e o complexo antioxidante (EXT) da marca Sunflower, cuja composição foi descrita anteriormente, no tópico 4.5.

A produção da blenda foi realizada pela aditivação *in situ*, no qual foram inseridos o CMC e EXT na matriz polimérica de CB. Foram preparados 4 meios de produção para o crescimento das blendas. O primeiro (CB/CMC) adicionou-se, apenas, 10,00 g/L de CMC. O segundo (CB/CMC1) adicionou-se 10,00 g/L de CMC e 1,08 g/L do EXT. O terceiro (CB/CMC2) adicionou-se 10,00 g/L de CMC e 2,14 g/L do EXT. E, por fim, o quarto (CB/CMC3) adicionou-se 10,00 g/L de CMC e 4,30 g/L do EXT. Os meios de produção foram preparados e esterilizados em autoclave a uma temperatura de 121°C por 20 minutos. Após resfriamento do meio, foram transferidos, 10% (v/v) de inóculo e 1% (v/v) de álcool etílico PA. Os meios foram incubados por 20 dias em uma estufa à temperatura de 30°C. A produção das blendas foi realizada em triplicata.

4.7 LAVAGEM E PURIFICAÇÃO DAS BLENDA CB/PVA E CB/CMC

As blendas foram lavadas e purificadas seguindo metodologia proposta por Nascimento *et al.* (2022) com modificação. Após o processo de incubação durante 20 dias, os filmes obtidos foram coletados e lavados em água destilada. Com o intuito de purificar as membranas e eliminar as bactérias aderidas, posteriormente foram submersos em água destilada e colocados para esterilizar em autoclaves à 121°C por 30 minutos.

4.8 SECAGEM DAS BLENDA CB/PVA E CB/CMC

A secagem foi feita de acordo com metodologia proposta por Vasconcelos *et al.* (2020) com modificação. As membranas, após a lavagem, são secas à uma temperatura de -2°C por um período 15 dias para completa remoção da água.

4.9 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA CB/PVA E CB/CMC

4.9.1 Capacidade de Retenção de Água (CRA)

De acordo com metodologia proposta por Nascimento *et al.* (2022), as blendas produzidas foram pesadas úmidas e secas, para calcular a capacidade de retenção de água. Este teste foi realizado em triplicata para cada blenda. A porcentagem de capacidade de retenção de água (CRA) foi determinada com a Equação 1.

$$\text{CRA} = \frac{\text{PU} - \text{PS}}{\text{PU}} \times 100$$

Eq. (1)

Em que, CRA é a capacidade de retenção de água (%), PU é o peso da blenda úmida (g) e PS é o peso da blenda seca (g).

4.9.2 Análise de infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o objetivo de analisar os grupos funcionais presentes nas blendas desenvolvidas e para verificar a incorporação dos componentes antioxidantes pertencentes ao complexo (EXT). Os espectros de FTIR das blendas foram registrados na faixa de absorção de 4000-550 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. O espectrômetro FTIR utilizado foi modelo Spectrum 400 da marca Perkin Elmer, com o módulo UATR (*Universal Attenuated Total Reflectance*) com 3 reflexões, cristal de Diamante/ Seleneto de Zinco.

4.9.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O analisador Mettler Toledo modelo TGA-2 foi utilizado para a análise termogravimétrica de amostras pesando, aproximadamente, 3mg. Cada amostra foi analisada da temperatura ambiente (30°C) até 600°C, sob uma atmosfera de nitrogênio com uma taxa de

fluxo de 20 mL/min para evitar a degradação termo oxidativa das amostras (taxa de aquecimento: 10°C/min) (KIZILTAS; KIZILTAS; GARDNER, 2015).

4.9.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias MEV das superfícies inferiores de crescimento das amostras foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Modelo MIRA-3, Tescan Mira), operando com feixe de elétrons de 5kV e magnificação de 30kX. As amostras das blendas de CB foram previamente secas em dessecador e recobertas com 10nm de ouro em um metalizador (SANYU ELECTRON) para execução da análise.

4.9.5 Difratomia de Raios-X (DRX)

Para identificar as fases cristalinas das blendas de CB, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X. As blendas foram analisadas por um difratômetro da Bruker, D2 Phaser, com tubo de cobre aplicado com tensão de 40kV e corrente de 30mA, na escala de 2θ com intervalo entre 5° e 45° com velocidade de varredura de 4°/min. A Equação 2, método de cálculo desenvolvido por Segal *et al.* (1959), baseia-se na diferença da intensidade entre os picos de maior e menor intensidade e foi utilizada para determinação do percentual de cristalinidade (%C) das blendas desenvolvidas.

$$\%C = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \times 100$$

Eq. (2)

Onde, %C é o percentual de cristalinidade (%), I_c é a intensidade dos picos cristalinos, e I_{am} é a intensidade dos picos amorfos. A intensidade dos picos foi medida como valor máximo obtido para o pico levando em conta uma linha de base (SEGAL *et al.*, 1959).

O diâmetro médio dos cristais perpendiculares aos planos de difração das blendas desenvolvidas foi calculado pela Equação 3, descrita por Scherrer (LI; RENNECKAR, 2011).

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}$$

Eq. (3)

Em que, d é o diâmetro dos cristais (nm), λ é o comprimento de onda da radiação X, constante para Cu e igual a 0,1542 nm, B é a largura de linha do pico de difração na metade da intensidade máxima (em radianos) e θ é o ângulo de difração (em radianos).

4.9.6 Atividade antioxidante pelo método 1,1-difenil-2-picrilhidrazila (DPPH)

A atividade antioxidante das blendas desenvolvidas e do EXT foi determinada pelo método 1,1-difenil-2-picrilhidrazila (DPPH). A análise é baseada na capacidade que o composto antioxidante tem de doar um próton para o DPPH• formando estruturas de ressonância estáveis, estabilizando os chamados radicais livres. É uma reação de oxirredução, onde o radical DPPH•, que apresenta coloração violeta, é reduzido para DPPH-H (DPPH reduzido e estável), alterando a coloração da mistura de roxo para amarelo (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSSET, 1995; SANCHÉZ, 2002).

O procedimento de detecção de atividade antioxidante foi descrito por Chunshom *et al.* (2019), com algumas adaptações. A solução de DPPH foi preparada em metanol 80% (v/v) com uma concentração final de 0,06mM e foi armazenada na ausência de luz a 4°C até o momento das análises.

O EXT, nas concentrações 1,08 g/L, 2,14 g/L e 4,30 g/L, foi dissolvido em 10 mL de uma mistura água/acetona (3:1 v/v). Estas soluções foram submetidas a banho maria à 40°C por 30 minutos para, posteriormente, ser submetido a análise. Já, as blendas, com aproximadamente 100 mg, foram imersas em uma mistura água/acetona (3:1 v/v), 12 mL, e levadas ao banho termostático à 50 °C por 30 minutos. Posteriormente, as blendas foram filtradas, sendo o sobrenadante submetido a análise.

O sistema reacional foi composto por 3,9 mL da solução DPPH e 0,1 mL da amostra. Para a amostra controle, foi adicionado 0,1 mL de metanol 80% (v/v). Este sistema foi mantido em repouso à temperatura ambiente (30°C) por 30 minutos na ausência de luz. E para o cálculo de porcentagem de inibição da atividade antioxidante das amostras utilizou-se as absorbâncias, como mostra a Equação 4:

$$\% \text{ Inibição DPPH} = \frac{A_{\text{controle}} - A_{\text{amostra}}}{A_{\text{controle}}} \times 100$$

Eq. (4)

Sendo, A_{controle} é a absorvância do metanol em solução de DPPH• e A_{amostra} é a absorvância das amostras em solução de DPPH•. Este resultado se dá em % de inibição da atividade oxidante pelo DPPH•.

As absorvâncias foram determinadas em espectrofotômetro UV/Vis (Hewlett-Packard, modelo 8453) no comprimento de onda de 515 nm. O branco do equipamento foi o metanol e o padrão antioxidante utilizado neste experimento foi o ácido ascórbico (AA). As análises foram feitas em triplicata.

4.9.7 Atividade antioxidante pelo método 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS)

A análise de atividade antioxidante das blendas desenvolvidas e do EXT puro também foi conduzida pelo método do radical 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS). A formação do radical $ABTS^+$, é gerada a partir da oxidação com persulfato de potássio. E, este radical $ABTS^+$ (azul esverdeado), na presença de um antioxidante é reduzido promovendo a perda da coloração no meio reacional (SANCHEZ, 2002).

Para determinação da atividade antioxidante foi seguido um procedimento de detecção descrito por Chunshom *et al.* (2019), com algumas modificações. A solução de $ABTS^+$ foi preparada pela reação de ABTS 7mM (5mL) e 2,45mM (88 μ L) de persulfato de potássio, após incubação à temperatura ambiente no escuro, durante 16 horas. Posteriormente foi diluída em metanol para se obter uma absorvância de 0,70 a 734nm.

O EXT, nas concentrações 1,08 g/L, 2,14 g/L e 4,30 g/L, foi dissolvido em 10 mL de uma mistura água/acetona (3:1 v/v). Estas soluções foram submetidas a banho maria à 40°C por 30 minutos para, posteriormente, ser submetido a análise. Já, as blendas, com aproximadamente 100 mg, foram imersas em uma mistura água/acetona (3:1 v/v), 12 mL, e levadas ao banho termostático à 50 °C por 30 minutos. Posteriormente, as blendas foram filtradas, sendo o sobrenadante submetido a análise.

O sistema reacional foi composto por 3,9 mL da solução de $ABTS^+$ e 0,1mL das amostras. Para a amostra controle foi utilizado a solução de $ABTS^+$. Este sistema foi incubado à temperatura ambiente (30°C) durante 2 horas na ausência de luz. E para o cálculo de porcentagem de inibição da atividade antioxidante das amostras utilizou-se as absorvâncias, como mostra a Equação 5:

$$\% \text{ Inibição ABTS} = \frac{A_{\text{controle}} - A_{\text{amostra}}}{A_{\text{controle}}} \times 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

Sendo, A_{controle} é a absorbância da solução de ABTS^+ e A_{amostra} é a absorbância das amostras em solução de ABTS^+ . O resultado se dá em % de inibição da atividade oxidante pelo ABTS^+ .

As absorbâncias foram determinadas no espectrofotômetro UV/Vis (Hewlett-Packard, modelo 8453) em um comprimento de onda de 734 nm. O branco do equipamento foi o metanol e o padrão antioxidante utilizado neste experimento foi o ácido ascórbico (AA). Os experimentos foram realizados em triplicata.

4.9.8 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

O coeficiente de permeabilidade ao vapor da água (WVP) dos filmes foi determinado seguindo o método de teste padrão ASTM (ASTM, 2003) e metodologia exposta por Silva *et al.* (2021) com modificação. Em um recipiente cilíndrico, com 2,9 cm de diâmetro, foi adicionado cloreto de cálcio (CaCl_2) deixando um espaço vazio de aproximadamente 1,5 cm entre o sal e a abertura do recipiente, evitando qualquer entrada de ar.

Em seguida os sistemas foram acondicionados em dessecadores na presença de uma solução saturada de cloreto de sódio (75% de umidade relativa). As massas dos recipientes foram medidas usando uma balança analítica (Bel, modelo M214-Ai) durante um período de 5 dias, em intervalos fixos de tempo. Para calcular a velocidade ou taxa de transmissão do vapor de água (TPVA), utilizou-se a Equação 6:

$$\text{TPVA} = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \quad \text{Eq. (6)}$$

Em que, Δm é a variação de massa dos recipientes (g), A é a área de superfície do filme exposta (m^2) e Δt é o período em que foi verificado a variação de massa (dias). Por fim, o TPVA foi utilizado para calcular o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (WVP), como mostra a Equação 7:

$$\boxed{WVP = TPVA \times \frac{Esp}{\Delta p}}$$

Eq. (7)

Em que, TPVA é taxa de transmissão do vapor de água ($\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$), Esp é a espessura do filme (m) e Δp é a diferença de pressão entre os dois lados do filme (Pa). Os resultados de WVP são dados em [$\text{g.m}^{-1}.\text{d}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$], e os testes foram realizados em triplicata.

4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram analisados por meio do programa OriginPro®, versão 2018 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). As análises foram realizadas em triplicata. Os valores de média e desvio padrão foram calculados e testados. A análise de variância (ANOVA) e o pós-teste Tukey foi realizado para todos os dados e um valor de $p < 0,05$ foi considerado indicativo de significância estatística.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão desse trabalho foram divididas em duas partes. A primeira parte é referente às blendas de celulose bacteriana e poli (vinil álcool) - CB/PVA incorporadas com EXT. Enquanto, a segunda parte é referente às blendas de celulose bacteriana com carboximetilcelulose - CB/CMC incorporadas com o EXT, também utilizado nas blendas de CB/PVA.

Parte I- Resultados das Blendas CB/PVA

5.1 PRODUÇÃO DAS BLENDA CB/PVA

Na Tabela 1 são mostrados os rendimentos em peso úmido e seco, e as espessuras úmidas e secas das blendas CB/PVA, produzidas a partir das quantidades de 0 g/L, 1,08 g/L, 2,14 g/L e 4,30 g/L do EXT que correspondem à CB/PVA, CB/PVA1, CB/PVA2 e CB/PVA3, respectivamente. Os rendimentos úmidos (expressos em peso úmido) e espessuras úmidas das blendas foram verificados após o processo de lavagem e purificação, enquanto, os rendimentos secos (expressos em peso seco) e espessuras secas das blendas foram verificados após a etapa de secagem. Esses resultados são referentes a um período de incubação de 20 dias.

Tabela 1 - Rendimentos (expressos em peso úmido e seco) e espessuras das blendas CB/PVA.

Blendas	P. U. (g/L)	P. S. (g/L)	Esp. U. (mm)	Esp. S. (mm)
CB/PVA	385,84 ± 6,01 ^a	7,28 ± 0,42 ^a	0,223 ± 0,018 ^a	0,007 ± 0,000 ^a
CB/PVA1	371,58 ± 4,36 ^a	11,11 ± 0,72 ^a	0,217 ± 0,023 ^a	0,009 ± 0,001 ^a
CB/PVA2	370,57 ± 9,97 ^a	9,05 ± 1,17 ^a	0,216 ± 0,006 ^a	0,008 ± 0,001 ^a
CB/PVA3	389,95 ± 3,82 ^a	8,44 ± 1,41 ^a	0,225 ± 0,007 ^a	0,007 ± 0,002 ^a

*Média ± Desvio padrão; P. U - Peso Úmido; P. S - Peso Seco; Esp. U. - Espessura Úmida; Esp. S. - Espessura Seca; letras iguais na mesma coluna, correspondem a médias sem diferença significativa pelo teste Tukey (p<0,05)

Fonte: A autora (2022).

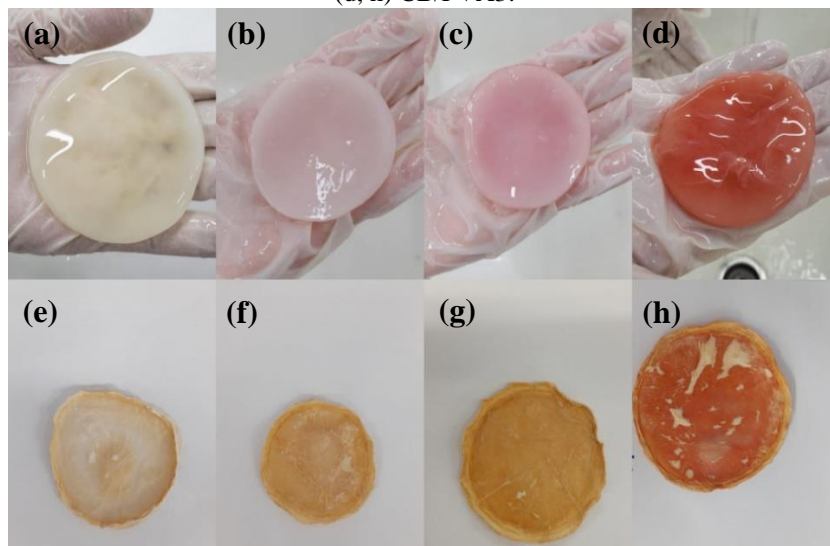
Conforme a Tabela 1, as blendas CB/PVA puras e incorporadas com EXT não apresentaram, estatisticamente (p<0,05), uma diferença significativa com relação aos rendimentos e espessuras. Além disso, analisando os rendimentos úmidos e secos expostos na Tabela 1 pode ser observado que são próximos aos resultados encontrados na literatura, em que

são produzidas membranas de celulose bacteriana em meios HS modificado. Estes rendimentos relatados na literatura são observados com tempos de incubação diferentes.

Costa *et al.* (2019) desenvolveram filmes de celulose bacteriana tingidas com corantes naturais à base de plantas em meio HS modificado com um período de incubação de 10 dias, e observaram rendimento úmidos e secos de $381,10 \pm 0,81$ e $9,63 \pm 0,90$ g/L, respectivamente.

Galdino *et al.* (2020) desenvolveram filmes de celulose bacteriana em meio HS modificado, com incubação durante 6 dias e 10 dias. Foi verificado um rendimento úmido e seco de $475,2 \pm 13,7$ e $6,82 \pm 0,32$ g/L, respectivamente, para membranas incubadas durante 10 dias e de $195,0 \pm 19,5$ e $2,69 \pm 0,12$ g/L, respectivamente, para membranas incubadas durante 6 dias. Na Figura 10 são apresentadas as imagens das membranas úmidas e secas das blendas de CB/PVA pura e incorporadas com o EXT.

Figura 10 – Imagens das (a-d) blendas úmidas e (e-h) secas. (a, e) CB/PVA, (b, f) CB/PVA1, (c, g) CB/PVA2 e (d, h) CB/PVA3.



Fonte: A autora (2022).

A partir da Figura 10 (a-h), pode ser verificado que todas as blendas CB/PVA apresentaram diâmetros médios de 5,30 cm. Foi observado uma grande perda de água após a secagem, devido a característica das fibras de CB serem higroscópicas e serem capazes de absorver até 100 vezes sua massa (ALMEIDA *et al.*, 2013). Além disso, a blenda CB/PVA pura apresentou uma coloração branca e opaca. Enquanto, as blendas CB/PVA incorporadas com EXT apresentaram coloração avermelhada e opaca, tendo a intensidade dessa cor intensificada conforme o aumento da concentração do EXT no meio de produção das blendas. Esta coloração avermelhada pode ser atribuída, provavelmente, a presença do extrato de licopeno no EXT.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENIDAS CB/PVA

5.2.1 Capacidade de Retenção de Água (CRA)

Os valores das capacidades de retenção de água das blendas são determinados a partir da pesagem das blendas antes e após a etapa de secagem. Na Tabela 2 são apresentados os resultados de CRA observados pelas blendas de CB/PVA puras e incorporadas com o EXT.

Tabela 2 - Capacidade de Retenção de Água (CRA) das blendas CB/PVA.

Blendas	CRA (%)
CB/PVA	98,24 ± 0,05 ^a
CB/PVA1	97,38 ± 0,29 ^a
CB/PVA2	97,56 ± 0,25 ^a
CB/PVA3	97,84 ± 0,34 ^a

*Média ± Desvio padrão; letras iguais na mesma coluna, correspondem a médias sem diferença significativa pelo teste Tukey (p<0,05)

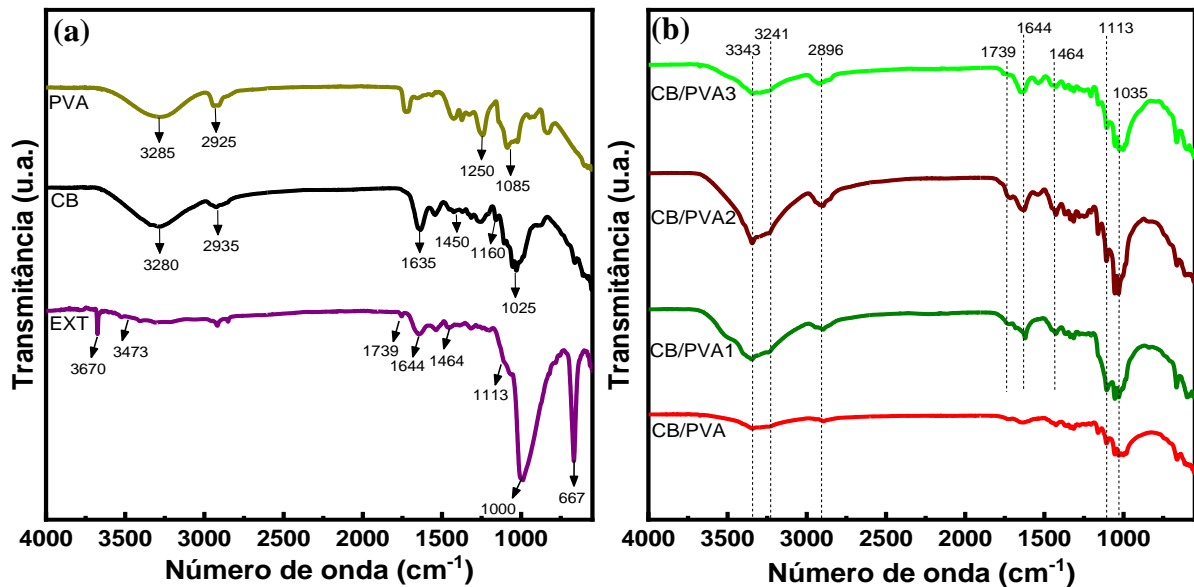
Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Tabela 2, as blendas de CB/PVA pura e incorporadas com EXT não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$), quanto a capacidade de retenção de água. As blendas de CB/PVA apresentaram uma alta CRA com valores na faixa de 97% a 98%. Este acontecimento já era esperado, devido a característica da matriz da CB possuir uma alta capacidade de retenção de água e pode ser observado, também, na literatura por Nascimento *et al.* (2022) e Silva *et al.* (2021).

5.2.2 Análise de infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para caracterizar as blendas e identificar o EXT incorporado nas blendas. A Figura 11 ilustra os espectros representativos da CB pura, PVA puro, EXT puro e das blendas CB/PVA, produzidas a partir das quantidades de 0 g/L, 1,08 g/L, 2,14 g/L e 4,30 g/L do EXT e correspondem à CB/PVA, CB/PVA1, CB/PVA2 e CB/PVA3, respectivamente.

Figura 11 - Espectros FTIR da (a) CB pura, PVA puro, EXT puro e (b) blends CB/PVA produzidas.



Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Figura 11a, a membrana de PVA puro mostrou picos característicos em 3285 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} e 1085 cm^{-1} , representando estiramento -OH, estiramento C-H, dobramento C-H e estiramento C-O, respectivamente. Estes picos podem ser confirmados na literatura por Wen *et al.* (2020) e Wahid *et al.* (2019).

A membrana de CB pura (Figura 11a) exibiu picos de absorção em: 3280 cm^{-1} atribuído ao grupo -OH, 2935 cm^{-1} atribuído ao estiramento C-H, 1635 cm^{-1} atribuído ao grupo carbonila presente na celulose bacteriana, 1450 cm^{-1} representando as vibrações de dobramento de C-H, e em 1160 cm^{-1} e 1025 cm^{-1} representando a estrutura polissacarídica da CB. Estes picos podem ser confirmados na literatura por Kamal *et al.* (2022) e Wahid *et al.* (2019).

Já, o EXT puro (Figura 11a) apresentou picos de absorção característicos de todos os seus componentes, que seriam: colágeno, licopeno, ácido ascórbico, acetato de α -tocoferol e selenito de sódio. Foram observados picos em: 3670 cm^{-1} relacionado as vibrações de -OH livre e 667 cm^{-1} atribuído ao dobramento -OH fora do plano, característico do ácido ascórbico e colágeno (ATA; KUMCUOGLU; TAVMAN, 2021; PANTWALAWALKAR *et al.*, 2021), 3473 cm^{-1} relacionado as vibrações de estiramento de N-H, característico do colágeno (ATA; KUMCUOGLU; TAVMAN, 2021), 1739 cm^{-1} atribuídos a presença de grupo éster e vibração de estiramento C=O, característico do ácido ascórbico e acetato de α -tocoferol (MA *et al.*, 2021; PANTWALAWALKAR *et al.*, 2021), 1644 cm^{-1} atribuído ao estiramento C=C e 1000 cm^{-1} atribuído ao dobramento fora do plano =C-H, característico do licopeno (BOCKUVIENE; ZALNERAVICIUS; SEREIKAITE, 2021; YANG *et al.*, 2019), 1464 cm^{-1} atribuído ao

estiramento C=C na flexão esquelética fenil e metil e 1113 cm^{-1} para flexão plana de fenil, característico do acetato de α -tocoferol (MA et al., 2021). O selênio pode reagir com os outros componentes do EXT a partir do -OH, C=O e C-O-C (JIANG et al., 2022). Na Tabela 3 são apresentadas as principais bandas vibracionais encontradas no espectro da blenda de CB/PVA (Figura 11b) e suas atribuições.

Tabela 3 - Atribuições das bandas características no espectro de FTIR da blenda CB/PVA.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3321	Estiramento de -OH com ligação de hidrogênio
2895	Estiramento C-H sp^3
1650	Vibrações característicos dos grupos carbonilas presentes em CB
1424	Dobramento de C-H e C-O-H e Estiramento de C-O-C
1157	Estiramento de C-O
1107	Vibrações característicos da estrutura de polissacarídeo de CB
656	Dobramento de -OH fora do plano

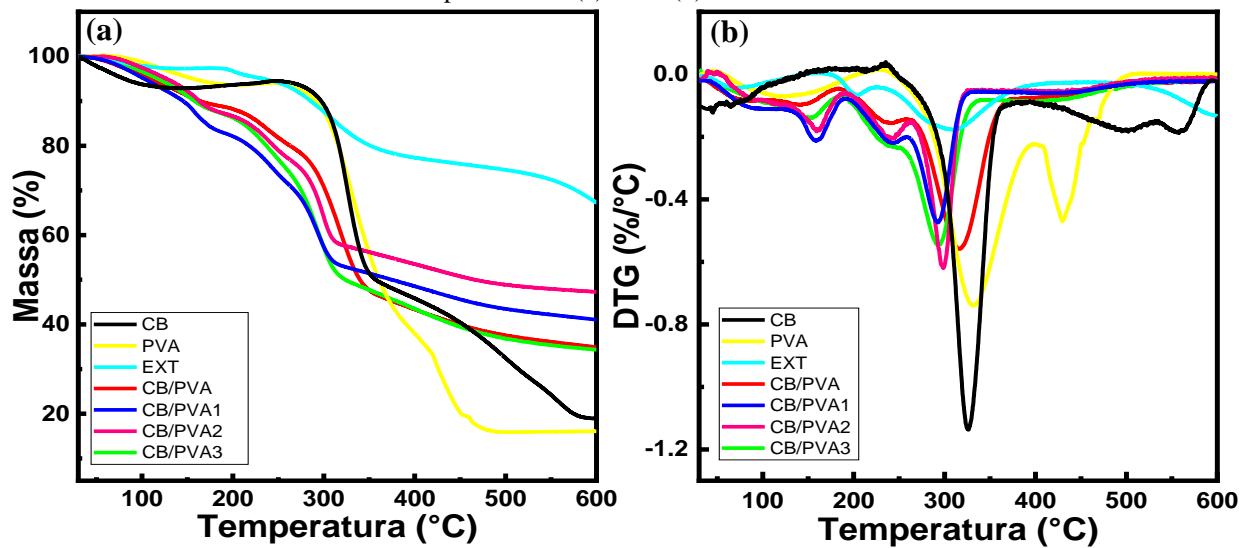
Fonte: A autora (2022).

As principais interações estruturais encontradas na blenda pura de CB/PVA e apresentadas na Tabela 3 podem ser confirmadas na literatura por Guzel & Akpınar (2020), Wahid *et al.* (2019) e Pecorato *et al.* (2007). Detalhando as bandas apresentadas na Figura 11b, verifica-se que as blendas CB/PVA incorporadas com EXT apresentaram picos de absorção destaque em: 1739 cm^{-1} , 1644 cm^{-1} e 1464 cm^{-1} . Estes picos de absorção confirmam a incorporação do EXT nas blendas de CB/PVA. Além disso, as blendas CB/PVA incorporadas com EXT apresentaram picos de absorção com maior intensidade na região de $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$. Estes picos de maior intensidade são atribuídos a uma provável formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre a cadeia da blenda CB/PVA e o EXT incorporado como relatado também na literatura por Shi *et al.* (2022).

5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica tem o objetivo de investigar o comportamento térmico das blendas após a incorporação do EXT. Na Figura 12 é ilustrado o termograma das blendas CB/PVA puras e incorporadas com EXT, CB pura, PVA puro e EXT puro.

Figura 12 - Termograma da membrana pura de CB, membrana pura de PVA, EXT puro e blends CB/PVA produzidas. (a) TGA (b) DTG.



Fonte: A autora (2022).

É possível observar no gráfico TGA/ DTG (Figura 12ab) que as amostras apresentaram de 1 a 3 eventos principais de degradação. Inicialmente, as amostras demonstraram temperaturas de degradação que são relacionadas a evaporação da água residual, na faixa de 65°C a 90°C. A partir das curvas do termograma ilustrado na Figura 12ab é determinado um sumário com as principais temperaturas de degradação, mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Temperaturas de degradação principal da membrana pura de CB, membrana pura de PVA, EXT puro e blends CB/PVA.

Amostras	$T_{onset}(^{\circ}C)$	$T_{endset}(^{\circ}C)$	$T_{max1}(^{\circ}C)$	$T_{max2}(^{\circ}C)$
CB	285	357	-	326
PVA	273	476	331	430
EXT	180	376	204	311
CB/PVA	197	359	237	317
CB/PVA1	194	317	241	292
CB/PVA2	195	316	240	298
CB/PVA3	191	324	240	294

T_{onset} - Temperatura de início extrapolado de degradação máxima; T_{endset} - Temperatura de final extrapolado de degradação máxima; T_{max} - Temperatura de degradação máxima; - Dado não observado

Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Tabela 4, a membrana de CB pura apresentou evento de degradação máxima em 326°C, corroborando com a literatura (GUZEL; AKPINAR, 2020; TOMÉ et al., 2010; WAHID et al., 2019). A membrana de PVA puro apresentou dois eventos de degradação máxima em 331°C e 430°C, também relatado na literatura (CORAZZARI; TURCI; NISTICO, 2021; WAHID et al., 2019). Ademais, o EXT puro apresentou evento de degradação máxima

em 204°C e 311°C, atribuídos a decomposição do colágeno e componentes antioxidantes (CHEN et al., 2022; MA et al., 2021; PAN et al., 2021; QU et al., 2022).

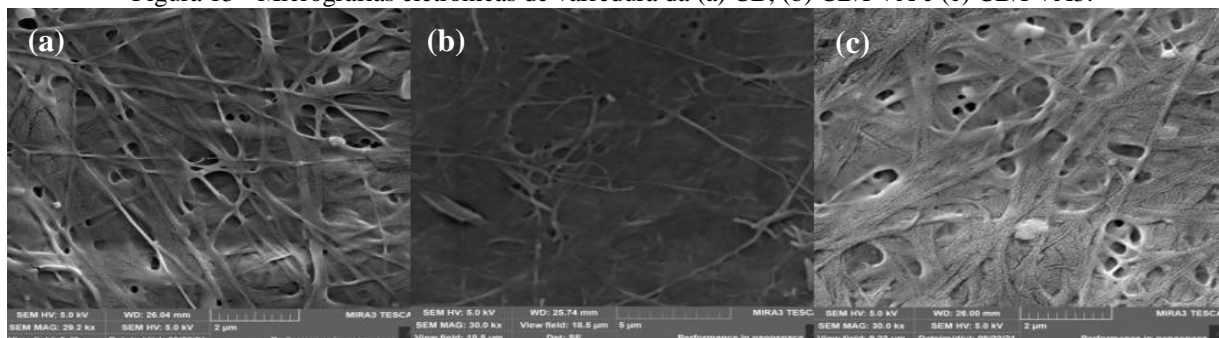
As blendas CB/PVA pura e incorporadas com EXT (Tabela 4) apresentaram dois eventos de degradação máxima na faixa de, aproximadamente, 191°C a 359°C. Nessa faixa de temperatura ocorreu, primeiramente, a desidratação dos grupos hidroxila e, posteriormente, a cisão e decomposição da cadeia polimérica (CAZÓN; VELAZQUEZ; VÁZQUEZ, 2020; WAHID et al., 2019). Adicionalmente, nas blendas CB/PVA incorporadas pelo EXT houve a decomposição do EXT devido à quebra das ligações covalentes, como também relatado por Chen *et al.* (2022), Ma *et al.* (2021), Pan *et al.* (2021) e Qu *et al.* (2022).

Os resultados citados na Tabela 4 indicam que as interações entre CB e PVA afetaram a estabilidade térmica de CB, diminuindo a sua temperatura de degradação máxima (T_{max2}). Além disso, a incorporação do EXT afetou a estabilidade térmica da blenda e diminuiu a sua temperatura de degradação máxima (T_{max2}). Esta diminuição de estabilidade térmica pode ser explicada pela presença do selenito de sódio e ácido ascórbico, e de fatores como iluminação, tratamento térmico e oxigênio que atuam na estabilidade dos antioxidantes, como relatado na literatura (ASSIS et al., 2020; CHEN et al., 2022; PAN et al., 2021).

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada com o objetivo de observar a morfologia das nanofibrilas da celulose bacteriana nas blendas produzidas. Na Figura 13 são ilustradas as micrografias eletrônicas de varredura da membrana de CB pura, blenda de CB/PVA pura e incorporada com 4,30g/L do EXT (CB/PVA3).

Figura 13 - Micrografias eletrônicas de varredura da (a) CB, (b) CB/PVA e (c) CB/PVA3.



*Imagens com magnificação de 29,2 Kx, 30Kx e 30Kx, respectivamente.

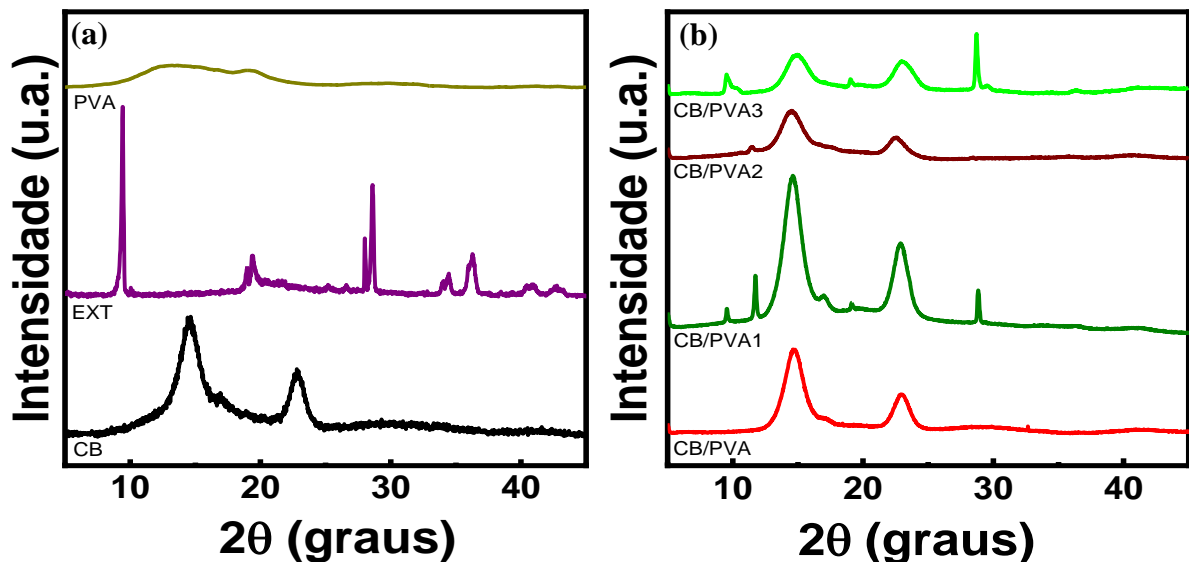
Fonte: A autora (2022).

A membrana de celulose bacteriana pura (Figura 13a) apresentou estrutura morfológica tipo ‘rede’ porosa, relatada também na literatura por Ghozali, Meliana e Chalid (2021). A blenda pura de CB/PVA (Figura 13b) e CB/PVA incorporada com EXT (Figura 13c) também apresentaram uma estrutura morfológica porosa, sendo assim não modificou a morfologia característica da celulose bacteriana. Ademais, verifica-se a presença de bactérias, em pequena quantidade, envoltas pela estrutura nanofibrilar da CB em todas as micrografias. Porém, esse achado já era esperado, uma vez que as fibras são excretadas dessas células (NASCIMENTO et al., 2022). Por fim, a presença dos microrganismos não impede a utilização da blenda como embalagem porque estão inativos.

5.2.5 Difratometria de Raio-X (DRX)

A análise de difratometria foi realizada com o objetivo de verificar a cristalinidade, tamanho médio de cristalito das blendas e identificar a presença do EXT nas blendas incorporadas pelo EXT. Na Figura 14 são ilustradas as curvas de DRX da CB pura, PVA puro, EXT puro e das blendas de CB/PVA pura e incorporadas com o EXT.

Figura 14 - Curvas de DRX da (a) membrana pura de CB, membrana pura de PVA, EXT puro e (b) blendas CB/PVA avaliadas.



Fonte: A autora (2022).

A membrana de PVA puro (Figura 14a) exibiu baixa cristalinidade devido aos picos de cristalinidade pouco evidentes. A membrana de CB pura (Figura 14a) demonstrou ser um material semicristalino com picos de cristalinidade largos, e o EXT puro (Figura 14a) exibiu

alta cristalinidade com picos de cristalinidade evidentes. A alta cristalinidade do EXT está relacionada aos seus componentes cristalinos: licopeno e ácido ascórbico (SPIZZIRRI et al., 2019; YANG et al., 2019; OKONOJI; RIANGJANAPATEE, 2015). Os outros componentes do EXT (colágeno, acetato de α -tocoferol e selenito de sódio) possuem características amorfas (LEÓN-MANCILLA et al., 2016; CARVALHO et al., 2019; YE et al., 2020).

Todas as blendas CB/PVA (Figura 14b) evidenciaram picos de cristalinidade largos característico de materiais semicristalinos, com picos em $14,5^\circ$, $16,9^\circ$ e $22,8^\circ$ que caracterizam a CB pura e podem ser atribuídos aos planos cristalinos (110), (010) e (200) da celulose I, respectivamente (WAHID et al., 2019), e em $19,1^\circ$ característico do PVA (CARVALHO et al., 2019). Adicionalmente, nas blendas CB/PVA incorporadas com EXT foram observados picos de cristalinidade em $9,6^\circ$, $11,7^\circ$ e $28,8^\circ$ que são atribuídos ao EXT. Estes picos de cristalinidade adicionais que caracterizam o EXT confirmam a sua incorporação nas blendas CB/PVA1, CB/PVA2 e CB/PVA3, como relatado na análise de espectroscopia. Na Tabela 5 é apresentado o percentual de cristalinidade e tamanho de cristalito da CB pura, PVA puro, EXT puro e blendas CB/PVA pura e incorporadas com EXT.

Tabela 5 - Percentual de cristalinidade e tamanho do cristalito da membrana pura de CB, membrana pura de PVA, EXT puro e blendas de CB/PVA.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho do cristalito (nm)
CB	58,50	4,07
PVA	21,52	1,52
EXT	65,42	21,83
CB/PVA	64,97	2,39
CB/PVA1	63,89	4,82
CB/PVA2	62,37	4,41
CB/PVA3	60,93	4,23

Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Tabela 5, a membrana de CB pura apresentou percentual de cristalinidade e tamanho de cristalito de 58,50% e 4,07 nm, respectivamente, também observado na literatura (LIMA et al., 2015). A membrana de PVA puro apresentou baixa cristalinidade com 21,52% e tamanho de cristalito de 1,52 nm. Já, o EXT puro apresentou alta cristalinidade com 65,42% e tamanho de cristalito de 21,83 nm.

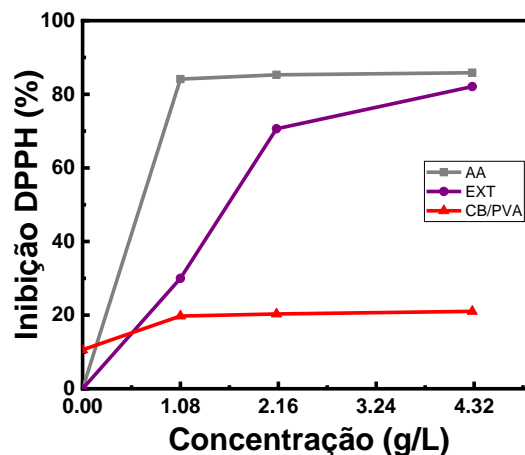
A blenda pura de CB/PVA (Tabela 5) apresentou percentual de cristalinidade de 64,97% e tamanho do cristalito de 2,39nm. Enquanto, as blendas CB/PVA incorporadas com EXT (Tabela 5) apresentaram menores percentuais de cristalinidade. O percentual de cristalinidade

da blenda diminuiu conforme aumentava a concentração do EXT incorporado. Esta menor cristalinidade pode influenciar em uma diminuição de propriedades como rigidez, resistência química e resistência à abrasão, além de elevar propriedades como resistência ao impacto e alongamento na ruptura (CANEVAROLO, 2002). Pode ser observado, também, que a incorporação do EXT (Tabela 5) ocasionou o aumento do tamanho de cristalito das blendas.

5.2.6 Atividade antioxidante pelo método 1,1-difenil-2-picrilhidrazila (DPPH)

A análise de atividade antioxidante pelo método DPPH tem o objetivo de detectar a atividade antioxidante presente no EXT puro e nas blendas puras e incorporadas com o EXT. Na análise foi utilizado o ácido ascórbico (AA) como amostra padrão antioxidante. Na Figura 15 são apresentados os percentuais de inibição do radical DPPH• pelo EXT puro, AA e blendas de CB/PVA produzidas a partir das quantidades de 0 g/L, 1,08 g/L, 2,14 g/L e 4,30 g/L do EXT.

Figura 15 - Percentual de inibição do radical DPPH• pelas blendas CB/PVA, EXT puro e AA.



Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Figura 15, AA, EXT puro e as blendas de CB/PVA, incorporadas com 0g/L, 1,08 g/L 2,14g/L e 4,30g/L do EXT, apresentaram uma atividade antioxidante. Na Tabela 6 são expostos os percentuais de captura dos radicais livres mostrados na Figura 15.

Tabela 6 - Atividade antioxidante, obtido pela captura do radical DPPH•, resultante das blendas CB/PVA, EXT puro e AA.

Concentração (g/L)	Inibição DPPH (%)		
	AA	EXT	CB/PVA
0,00	0,00 ± 0,00 ^a	0,00 ± 0,00 ^a	10,60 ± 0,08 ^a
1,08	84,12 ± 0,08 ^b	30,00 ± 0,33 ^b	19,76 ± 0,00 ^b
2,14	85,28 ± 0,08 ^c	70,63 ± 0,22 ^c	20,31 ± 0,23 ^c
4,30	85,86 ± 0,17 ^d	82,08 ± 0,00 ^d	21,02 ± 0,17 ^d

*Média ± Desvio padrão; AA- Ácido Ascórbico; letras diferentes na mesma coluna, correspondem a médias com diferença significativa pelo teste Tukey (p<0,05)

Fonte: A autora (2022).

A partir da Tabela 6, foi constatado que o EXT puro exibiu uma interessante atividade antioxidante decorrente, principalmente, do ácido ascórbico, acetato de α -tocoferol e extrato de licopeno, presentes em maiores quantidades na sua fórmula e citados na literatura como potenciais agente antioxidantes por Bajer e Burkowska-But (2022), Assis *et al.* (2020) e Franco, Incarnato e Marco (2019).

A blenda CB/PVA pura (Tabela 6) exibiu uma atividade antioxidante decorrente do grupo hidroxila presente na cadeia principal da celulose e do poli (vinil álcool) que, provavelmente, é capaz de capturar o radical DPPH• (CABAÑAS-ROMERO *et al.*, 2020; CHUNSHOM *et al.*, 2019). Enquanto, as blendas de CB/PVA incorporadas com o EXT (Tabela 6) apresentaram maior atividade antioxidante, na faixa de 19% a 21%. O aumento da concentração do EXT na blenda resultou no aumento da atividade antioxidante exibido pela blenda. Ademais, essa faixa de atividade antioxidante, também, pode ser observada na literatura, no qual são desenvolvidos filmes de celulose bacteriana com incorporação de diferentes extratos para aplicação no setor de embalagem.

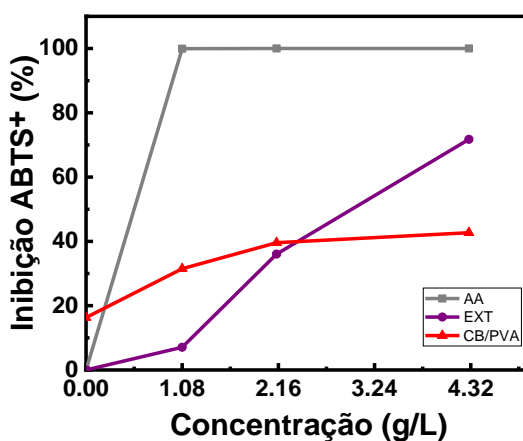
Li *et al.* (2021) desenvolveram filmes de celulose bacteriana com atividade antibacteriana e antioxidante, a partir da biossíntese *in situ* usando o bagaço de vinho. Os filmes apresentaram um percentual de inibição de radicais livres pelo método de DPPH, que variaram de 10% a 40%.

Mousavi, Rahmati-Joneidabad e Noshad (2021) desenvolveram um revestimento comestível à base de mucilagem de semente de chia e celulose bacteriana para revestir morangos. O revestimento comestível apresentou um percentual de inibição de radicais livres pelo método de DPPH, que variou de 14% a 18%.

5.2.7 Atividade antioxidante pelo método 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS)

A análise de atividade antioxidante pelo método ABTS tem o objetivo de identificar compostos lipofílicos e hidrofílicos com propriedades antioxidantes, e determinar a atividade antioxidante através da captura do radical $ABTS^+$ (SANCHÉZ, 2002). Também foi utilizado o ácido ascórbico (AA) como amostra padrão antioxidante. Na Figura 16 é apresentado o percentual de inibição do radical $ABTS^+$ pelo EXT puro, AA e pelas blendas CB/PVA produzidas a partir das quantidades de 0 g/L, 1,08 g/L, 2,14 g/L e 4,30 g/L do EXT.

Figura 16 – Percentual de inibição do radical $ABTS^+$ pelas blendas CB/PVA, EXT puro e AA.



Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Figura 16, AA, EXT puro e todos os padrões testados das blendas CB/PVA exibiram uma atividade antioxidante. A partir da Figura 16, é descrito na Tabela 7 os percentuais de captura de radicais livres exibido pelas amostras.

Tabela 7 - Atividade antioxidante, obtido pela captura do radical $ABTS^+$, resultante das blendas CB/PVA, EXT puro e AA.

Concentração (g/L)	Inibição $ABTS^+$ (%)		
	AA	EXT	CB/PVA
0,00	0,00 ± 0,00 ^a	0,00 ± 0,00 ^a	16,30 ± 0,06 ^a
1,08	99,95 ± 0,06 ^b	7,02 ± 0,22 ^b	31,49 ± 0,06 ^b
2,14	100,00 ± 0,00 ^b	36,03 ± 0,06 ^c	39,58 ± 0,13 ^c
4,30	100,00 ± 0,00 ^b	71,75 ± 0,19 ^d	42,70 ± 0,06 ^d

*Média ± Desvio padrão; AA- Ácido Ascórbico; - não foi observado atividade; letras iguais na mesma coluna, correspondem a médias sem diferença significativa pelo teste Tukey ($p < 0,05$)

Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Tabela 7, EXT puro apresentou uma atividade antioxidante relevante, provavelmente, decorrente do ácido ascórbico, acetato de α -tocoferol e extrato de licopeno, citados no tópico 5.2.6 como potenciais agentes antioxidantes.

Comparando as atividades antioxidantes obtidas pelo método DPPH (tópico 5.2.6) com os resultados obtidos pelo método ABTS (Tabela 7), todas as blendas CB/PVA demonstraram maiores atividades antioxidantes devido a captura do radical $ABTS^+$. Este radical possui a capacidade de identificar compostos lipofílicos e hidrofílicos e justifica as maiores atividades antioxidantes encontradas pelas blendas. As blendas CB/PVA incorporadas com EXT exibiram um aumento na atividade antioxidante conforme aumentava a concentração do EXT incorporado na blenda. A faixa de atividade antioxidante verificada pelas blendas CB/PVA incorporadas com o EXT foi de 31% a 42%. Esta faixa também é relatada na literatura, no qual são desenvolvidos filmes de CB incorporados com diferentes extratos para aplicação no setor de embalagem.

Li *et al.* (2021) desenvolveram filmes de celulose bacteriana com atividade antibacteriana e antioxidante, a partir da biossíntese in situ usando o bagaço de vinho. Os filmes apresentaram um percentual de inibição de radicais livres na faixa de 15% a 90%.

Xu *et al.* (2021) desenvolveram filmes biodegradáveis a partir de celulose bacteriana, quitosana e curcumina para materiais de embalagens ativas. Os filmes apresentaram uma boa atividade antioxidante com percentuais na faixa de 5% a 35%.

5.2.8 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

A análise de permeabilidade ao vapor de água é essencial para filmes destinados ao setor de embalagem, porque é uma característica que determina a capacidade de proteção aos produtos embalados, especialmente para produtos sensíveis à umidade (HAGHIGHI *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2020). Na Tabela 8 é apresentado a taxa de transmissão do vapor de água (TPVA) e o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (WVP) das blendas CB/PVA puras e incorporadas com o EXT.

Tabela 8 – Taxa de transmissão do vapor de água e coeficiente de permeabilidade ao vapor de água das blendas CB/PVA.

Blendas	TPVA ($\times 10^2 \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)	WVP ($\times 10^{-7} \text{ g.m}^{-1}.\text{d}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)
CB/PVA	$3,68 \pm 0,45^a$	$5,57 \pm 0,07^a$
CB/PVA1	$2,66 \pm 0,22^{ab}$	$4,30 \pm 0,98^{ab}$
CB/PVA2	$2,81 \pm 0,01^{ab}$	$5,07 \pm 0,41^a$
CB/PVA3	$1,68 \pm 0,22^b$	$2,85 \pm 0,30^b$

*Média \pm Desvio padrão; TPVA- Taxa de transmissão do vapor de água; WVP – Coeficiente de permeabilidade ao vapor de água; letras iguais na mesma coluna, correspondem a médias sem diferença significativa pelo teste Tukey ($p < 0,05$)

Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Tabela 8, as blendas CB/PVA incorporadas com EXT apresentaram menores TPVA e WVP, comparadas às blendas de CB/PVA pura. Além disso, o aumento da concentração do EXT incorporado na blenda resultou na diminuição da sua permeabilidade ao vapor de água. Isso pode ser justificado pela presença do ácido ascórbico, extrato de licopeno, acetato de α -tocoferol e colágeno na fórmula do EXT. O ácido ascórbico afeta ligeiramente a permeabilidade ao vapor de água das blendas (PIRNIA et al., 2022), enquanto o licopeno, acetato de α -tocoferol e colágeno, devido a característica hidrofóbica, afetam a permeabilidade das blendas com maior intensidade (ASSIS et al., 2020; JÚNIOR et al., 2021; ZHANG et al., 2020). A diminuição da permeabilidade ocorre a partir da ocupação de lacunas da matriz polimérica, formando uma estrutura de blenda mais densa, que dificulta a penetração das moléculas de água (ZHANG et al., 2020).

Na literatura, assim como observado na Tabela 8, podem ser encontrados filmes de poli (vinil álcool) e celulose bacteriana que apresentam uma diminuição de permeabilidade, devido a incorporação aditivos hidrofóbicos. Os dados expostos na literatura são de ordem diferentes.

Wen *et al.* (2021) desenvolveram filmes de celulose bacteriana incorporadas com timol e extrato de batata roxa, e demonstraram que houve uma redução da permeabilidade ao vapor de água de $6,10 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ para $4,14 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Wen *et al.* (2020) demonstraram que filmes de poli (vinil álcool) possuem coeficiente de permeabilidade em torno de $1,5 \times 10^{-10} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ e com a inserção do extrato de chá verde este coeficiente foi diminuído para $0,7 \times 10^{-10} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Parte II- Resultados das Blendas CB/CMC

5.3 PRODUÇÃO DAS BLENDAIS CB/CMC

Na Tabela 9 são mostrados os rendimentos em peso úmido e seco, e as espessuras úmidas e secas das blendas CB/CMC, produzidas a partir das quantidades de 0 g/L, 1,08 g/L, 2,14 g/L e 4,30 g/L do EXT que correspondem à CB/CMC, CB/CMC1, CB/CMC2 e CB/CMC3, respectivamente. Os rendimentos e espessuras, úmidos e secos, das blendas CB/CMC pura e incorporadas com EXT são apresentados na Tabela 9 para observar possíveis modificações. Todas as blendas foram sujeitas a um período de incubação de 20 dias.

Tabela 9 – Rendimentos (expressos em peso úmido e seco) e espessuras (úmida e seca) das blendas CB/CMC.

Blendas	P. U. (g/L)	P. S. (g/L)	Esp. U. (mm)	Esp. S. (mm)
CB/CMC	312,89 ± 1,85 ^a	7,67 ± 0,13 ^a	0,227 ± 0,000 ^a	0,011 ± 0,001 ^a
CB/CMC1	216,69 ± 3,44 ^b	5,70 ± 1,10 ^a	0,234 ± 0,019 ^a	0,012 ± 0,001 ^a
CB/CMC2	212,36 ± 6,79 ^b	6,56 ± 1,39 ^a	0,209 ± 0,006 ^a	0,012 ± 0,001 ^a
CB/CMC3	172,00 ± 8,43 ^c	5,47 ± 0,27 ^a	0,220 ± 0,028 ^a	0,013 ± 0,002 ^a

*Média ± Desvio padrão; P.U – Peso Úmido; P.S – Peso Seco; Esp. U. -Espessura Úmida; Esp. S. – Espessura Seca; letras iguais na mesma coluna, correspondem a médias sem diferença significativa pelo teste Tukey (p<0,05)

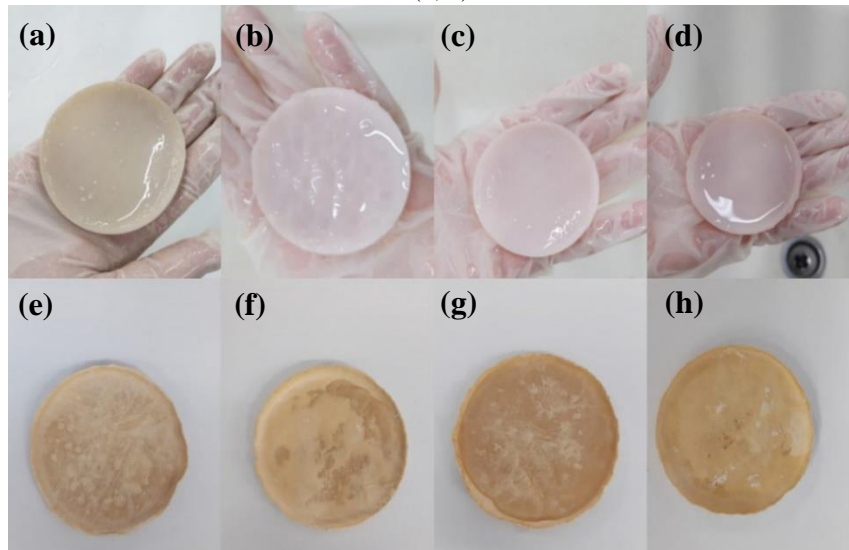
Fonte: A autora (2022).

A incorporação e aumento da concentração do EXT nas blendas CB/CMC (Tabela 9) diminuiu significativamente (p<0,05) o rendimento úmido. Isso pode ser atribuído a uma, provável, diminuição da porosidade da blenda com a incorporação do EXT (SZYMANSKA et al., 2022). Ademais, não foi observado uma alteração significativa do rendimento seco e espessuras úmidas e secas. Na literatura, também, é relatado rendimentos próximos ao encontrado na Tabela 9, no qual são desenvolvidos filmes de celulose bacteriana em meio HS com diferentes períodos de incubação.

Szymanska *et al.* (2022) desenvolveram blendas de celulose bacteriana em meio HS com um período de incubação de 5 dias e observaram 375g/L e 3,27g/L como rendimento úmido e seco, respectivamente.

Zywicka *et al.* (2018) desenvolveram membranas de celulose bacteriana em meio HS com um período de incubação de 7 dias e as membranas apresentaram 200g/L e 1g/L como rendimento úmido e seco, respectivamente. As fotografias das blendas, úmidas e secas, de CB/CMC pura e incorporadas com EXT são mostradas na Figura 17.

Figura 17 – Fotografias das (a-d) blendas úmidas e (e-h) secas. (a, e) CB/CMC, (b, f) CB/CMC1, (c, g) CB/CMC2 e (d, h) CB/CMC3.



Fonte: A autora (2022).

Todas as blendas de CB/CMC (Figura 17 a-h) apresentaram um diâmetro médio próximo de 5,30 cm. A blenda de CB/CMC pura apresentou uma coloração marrom e, a incorporação e aumento da concentração do EXT nas blendas CB/CMC modificou esta coloração para mais esbranquiçada e avermelhada. Esta modificação de cor, mais vermelha, é mais nítida nas imagens das membranas úmidas mostrada na Figura 17 (a-d) e pode ser atribuído ao extrato de licopeno presente no EXT.

5.4 CARACTERIZAÇÕES DAS BLENDA CB/CMC

5.4.1 Capacidade de Retenção de Água (CRA)

As capacidades de retenção de água obtidas pelas blendas CB/CMC pura e incorporadas com EXT podem ser observadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Capacidade de Retenção de Água (CRA) das blendas CB/CMC.

Blendas	CRA (%)
CB/CMC	97,55 ± 0,03 ^a
CB/CMC1	97,37 ± 0,47 ^a
CB/CMC2	96,92 ± 0,55 ^a
CB/CMC3	96,83 ± 0,00 ^a

*Média ± Desvio padrão; letras iguais na mesma coluna, correspondem a médias sem diferença significativa pelo teste Tukey ($p < 0,05$)

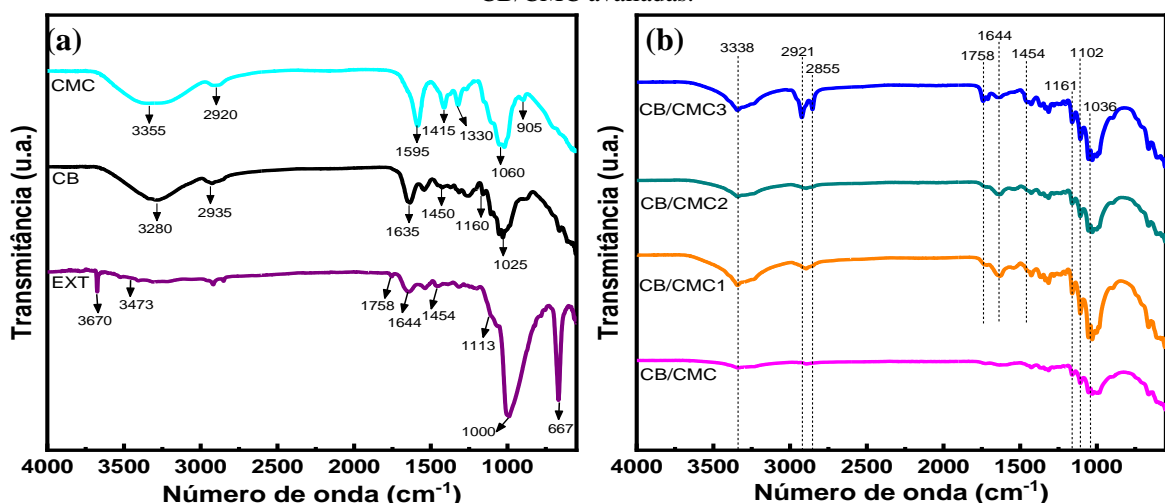
Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Tabela 10, as blendas CB/CMC pura e incorporadas com EXT não apresentaram CRA significativamente diferentes ($p < 0,05$). As blendas de CB/CMC apresentaram uma alta CRA na faixa de 96% a 97%, e estes resultados, também, podem ser observados na literatura por Almeida *et al.* (2022) e Szymanska *et al.* (2022).

5.4.2 Análise de infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho característicos da CB pura, CMC puro, EXT puro e das blendas CB/CMC pura e incorporadas pelo EXT são mostrados na Figura 18.

Figura 18 – Espectros atribuídos a (a) membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e (b) blendas CB/CMC avaliadas.



Fonte: A autora (2022).

O espectro relacionado a membrana de CMC pura (Figura 18a) apresentou picos de absorção em: 3355 cm^{-1} atribuído ao grupo -OH, 2920 cm^{-1} atribuído ao estiramento de C-H,

1595 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} , são atribuídos aos trechos de vibração assimétricos e simétricos dos carboxilatos (COO^-), 1060 cm^{-1} é atribuído a vibração C-O e em 905 cm^{-1} atribuído as ligações glicosídicas $\beta 1-4$ entre unidades de glicose. Estes picos podem ser confirmados na literatura por Vargas-Torrico; Borries-Medrano; Aguilar-Méndez (2022) e Wang *et al.* (2021).

Os picos de absorção característicos da membrana pura de CB e ao EXT puro foram descritos anteriormente, no tópico 5.2.2. Com relação ao espectro da blenda pura de CB/CMC (Figura 18b), na Tabela 11 são especificados as principais bandas vibracionais encontradas e suas atribuições.

Tabela 11 - Atribuições das bandas características no espectro infravermelho das blendas CB/CMC.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3338	Estiramento de -OH
2895	Estiramento C-H sp^3
1642	Vibrações dos grupos carbonila presentes em CB e CMC, e dobramento H-O-H da água adsorvida
1366	Estiramento C-O
1115	Vibrações das ligações glicosídicas e anéis piranóides de CB
664	Dobramento de -OH fora do plano

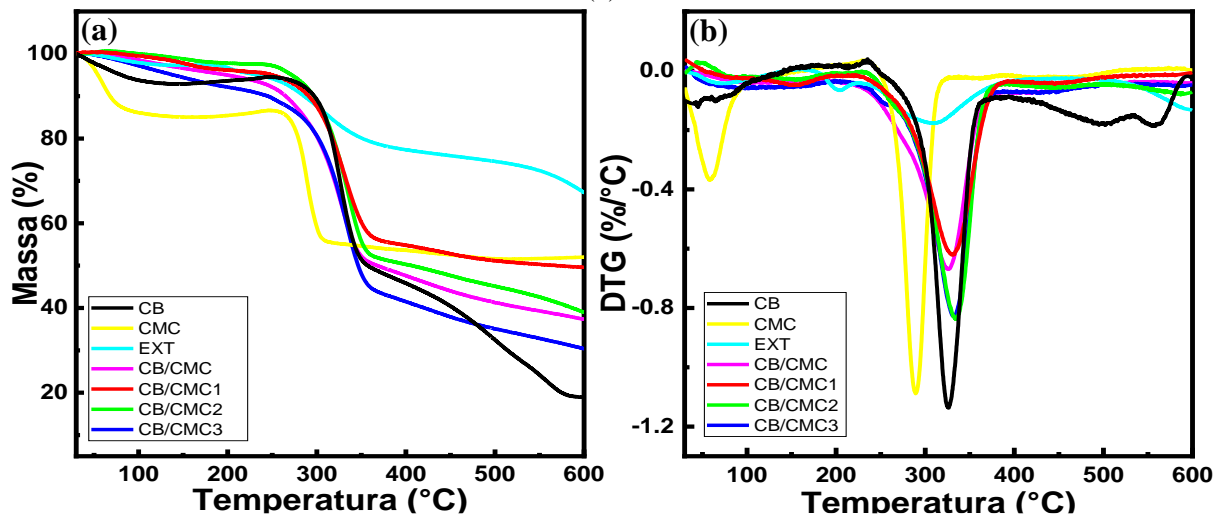
Fonte: A autora (2022).

As interações estruturais apresentadas na Tabela 11 podem ser confirmadas na literatura por Wang *et al.* (2021), Bozoglan; Duman e Tunç (2020) e Fontes *et al.* (2017). Comparando a blenda CB/CMC pura com as blendas CB/CMC incorporadas com EXT (Figura 18b), foram verificados diferentes picos de absorção em: 1758 cm^{-1} , 1644 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} . Estes picos estão relacionados ao EXT e confirmam a sua incorporação nas blendas de CB/CMC1, CB/CMC2 e CB/CMC3. Ademais, observou-se que as blendas de CB/CMC incorporadas com EXT apresentaram picos de absorção maior intensidade, na região de: $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. Estes picos de maior intensidade são atribuídos a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, também citado pelas blendas CB/PVA na parte 1 e relatado na literatura por Shi *et al.* (2022).

5.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Os termogramas resultantes das blendas poliméricas de CB/CMC pura e incorporadas com EXT, CB pura, CMC puro e EXT puro são apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Termograma da membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e blendas CB/CMC. (a) TGA (b) DTG.



Fonte: A autora (2022).

De acordo com o gráfico da termogravimetria derivada (DTG), ilustrado na Figura 19b, as amostras apresentaram 1 a 3 eventos principais de degradação térmica. Inicialmente, foram observadas temperaturas de degradação na faixa de 50°C a 95°C e são atribuídas a evaporação da água residual. Considerando as curvas de TGA e DTG observadas na Figura 19ab, é apresentado na Tabela 12 um sumário com as principais temperaturas de degradação, resultantes do evento de degradação máxima.

Tabela 12 – Temperaturas de degradação principal da membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e blendas de CB/CMC.

Amostras	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{max,1} (°C)	T _{max,2} (°C)
CB	285	357	-	326
CMC	262	312	-	289
EXT	180	376	204	311
CB/CMC	242	362	-	326
CB/CMC1	256	370	-	331
CB/CMC2	237	365	-	334
CB/CMC3	236	364	252	331

T_{onset}- Temperatura de início extrapolado de degradação máxima; T_{endset}- Temperatura de final extrapolado de degradação máxima; T_{max}- Temperatura de degradação máxima; - Dado não observado

Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Tabela 12, a membrana de CMC pura apresentou evento de degradação máxima em 289°C, como observado na literatura (CALEGARI et al., 2020; CHEN et al., 2020). Os eventos de degradação relacionados à membrana de CB pura e ao EXT puro foram descritos anteriormente, no tópico 5.2.3.

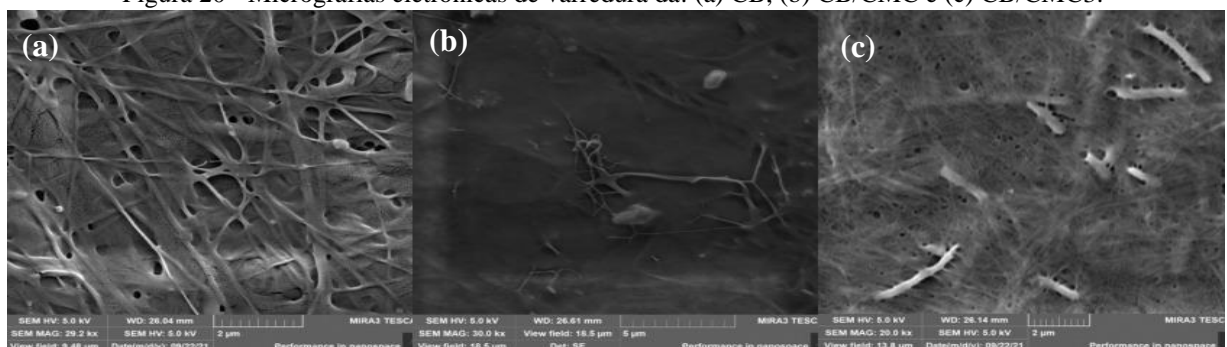
As blendas CB/CMC pura e incorporadas com EXT (Tabela 12) apresentaram degradação máxima na faixa de, aproximadamente, 236°C a 370°C. Nesta faixa de temperatura ocorreu a despolimerização e decomposição da dehidrocelulose em gases (FONTES et al., 2017). Adicionalmente, as blendas CB/CMC incorporadas com EXT apresentaram a decomposição dos componentes do EXT com a quebra das ligações covalentes, também citado pelas blendas CB/PVA incorporadas com EXT discutidas na parte 1. Além disso, a blenda CB/CMC3 (Tabela 12) apresentou uma primeira temperatura de degradação máxima ($T_{max,1}$) justificada pela presença de maior concentração do EXT incorporado.

Os resultados expostos na Tabela 12, também, relataram que a inserção do CMC na matriz de CB não alterou a sua estabilidade térmica ($T_{max,2}$). No entanto, a incorporação do EXT na matriz polimérica da blenda ocasionou o aumento da estabilidade térmica, variando de 331°C a 334°C ($T_{max,2}$).

5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 20 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da CB pura, blenda CB/CMC pura e CB/CMC incorporada com EXT (CB/CMC3).

Figura 20 - Micrografias eletrônicas de varredura da: (a) CB, (b) CB/CMC e (c) CB/CMC3.



*Imagens com magnificação de 29,2Kx, 30Kx e 20Kx, respectivamente.

Fonte: A autora (2022).

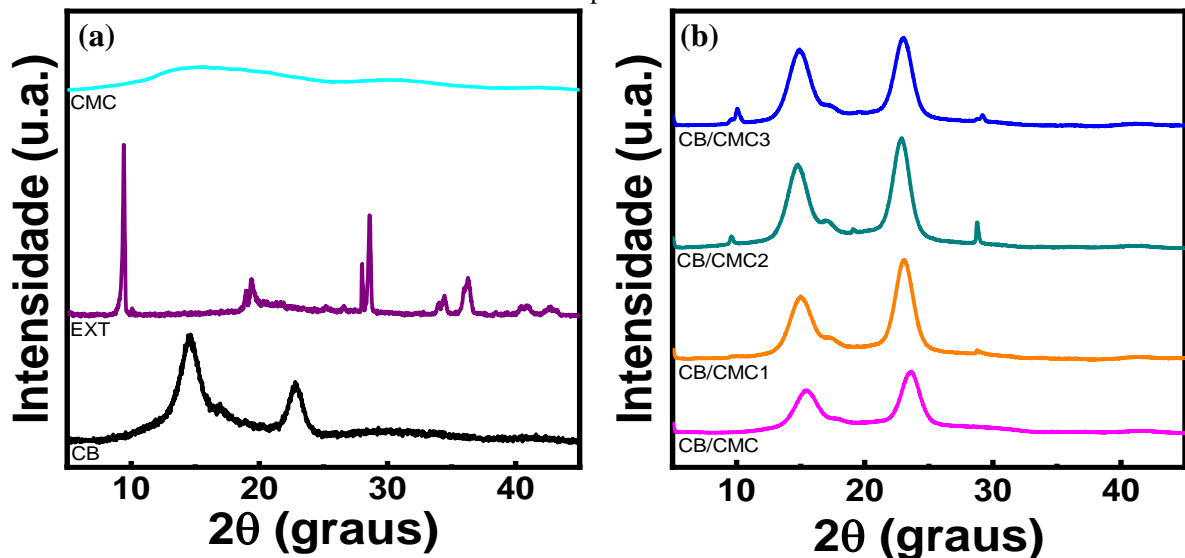
A morfologia da CB pura (Figura 20a) demonstrou ser porosa, como descrito anteriormente no tópico 5.2.4. A blenda CB/CMC pura (Figura 20b) e CB/CMC3 (Figura 20c), apresentou o mesmo comportamento morfológico, proveniente da estrutura da celulose bacteriana (QIAO et al., 2022). Além disso, foi observado que as blendas CB/CMC, pura e incorporada com EXT, apresentaram uma presença de bactérias nas fibras da matriz da celulose

bacteriana, também observado pelas blendas CB/PVA discutidas na parte 1. Apesar disso, as blendas ainda podem ser aplicadas no ramo de embalagens porque estes microrganismos estão inativos e não podem causar efeitos adversos.

5.4.5 Difratoimetria de Raio-X (DRX)

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de difratograma da CB pura, CMC puro, EXT puro e blendas CB/CMC pura e incorporadas com EXT.

Figura 21 - Curvas de DRX da (a) membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e (b) blendas de CB/CMC produzidas.



Fonte: A autora (2022).

A membrana de CMC pura (Figura 21a) demonstrou possuir baixa cristalinidade sem picos de cristalinidade evidentes. Além disso, foi verificada uma característica semicristalina para a membrana pura de CB e uma alta cristalinidade para o EXT puro, como mencionado no tópico 5.2.5.

Todas as blendas CB/CMC (Figura 21b) apresentaram picos de cristalinidade largos em, aproximadamente, $14,7^\circ$, $17,2^\circ$ e $23,0^\circ$, atribuídos a CB pura, e correspondentes aos planos cristalinos (110), (010) e (200) da celulose I, respectivamente (WAHID et al., 2019), e o pico que seria atribuído ao CMC não ficou evidente. Isso pode ser justificado devido ao pico do CMC ser encontrado em, aproximadamente, $15,3^\circ$ (BOZOGLAN; DUMAN; TUNÇ, 2020) e, provavelmente, ocorreu uma sobreposição com os picos atribuídos a CB. Adicionalmente, nas

blendas CB/CMC incorporadas com EXT foi verificado picos em $9,55^\circ$ e $28,99^\circ$ que são relacionados ao EXT. Estes picos confirmam a incorporação do EXT nas blendas de CB/CMC1, CB/CMC2 e CB/CMC3, como relatado na análise de espectroscopia (tópico 5.4.2).

Na Tabela 13 é apresentado o percentual de cristalinidade e tamanho de cristalito da membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e blendas CB/CMC pura e incorporadas com EXT.

Tabela 13 - Percentual de cristalinidade e tamanho do cristalito da membrana pura de CB, membrana pura de CMC, EXT puro e blendas de CB/CMC.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho do cristalito (nm)
CB	58,50	4,07
CMC	38,93	0,70
EXT	65,42	21,83
CB/CMC	58,82	3,77
CB/CMC1	59,44	3,64
CB/CMC2	60,33	4,10
CB/CMC3	64,00	4,07

Fonte: A autora (2022).

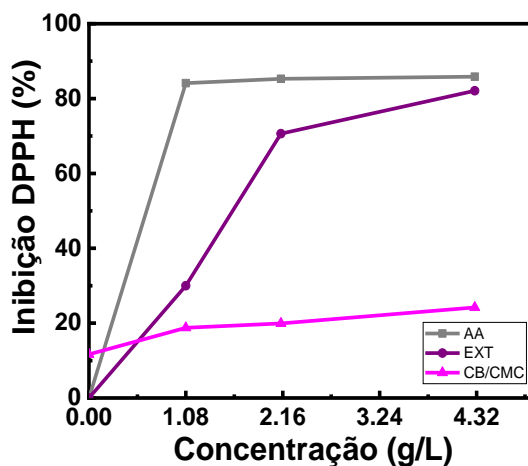
A membrana de CMC pura apresentou baixa cristalinidade com 38,93% e tamanho de cristalito de 0,70 nm (Tabela 13). A membrana de CB pura apresentou cristalinidade de 58,50% e o EXT puro demonstrou maior cristalinidade com 65,42%, também descrito anteriormente no tópico 5.2.5.

A blenda CB/CMC pura (Tabela 13) apresentou percentual de cristalinidade e tamanho de cristalito de 58,82% e 3,77 nm, respectivamente. Enquanto, as blendas CB/CMC incorporadas com EXT demonstraram maior percentual de cristalinidade. O aumento de cristalinidade ocorreu conforme aumentava a concentração do EXT incorporado na blenda. Esta maior cristalinidade, obtida pelas blendas CB/CMC incorporadas com EXT, pode influenciar em outras propriedades. Como, por exemplo, no aumento de rigidez, resistência química e resistência a abrasão, além da diminuição de resistência ao impacto e alongação na ruptura (CANEVAROLO, 2002). Além disso, foi observado que após a incorporação do EXT (Tabela 13), as blendas CB/CMC2 e CB/CMC3 apresentaram maior tamanho de cristalito, enquanto CB/CMC1 apresentou menor tamanho de cristalito com 3,64nm.

5.4.6 Atividade antioxidante pelo método 1,1-difenil-2-picrilhidrazila (DPPH)

Na Figura 22 é ilustrado o percentual de inibição do radical DPPH• pelo AA, EXT puro e pelas blendas CB/CMC pura (0g/L do EXT) e incorporadas com 1,08 g/L, 2,14 g/L e 4,30 g/L do EXT.

Figura 22 - Percentual de inibição do radical DPPH• pelas blendas CB/CMC, EXT puro e AA.



Fonte: A autora (2022).

Todas as amostras testadas do EXT puro, AA e blendas de CB/CMC pura e incorporadas com EXT apresentaram uma atividade antioxidante interessante (Figura 22). Na Tabela 14 é apresentado as atividades antioxidantes encontradas pelas blendas CB/CMC, EXT puro e AA na Figura 22.

Tabela 14 - Atividade antioxidante, obtida pelo método DPPH, das blendas CB/CMC, EXT puro e AA.

Concentração (g/L)	Inibição DPPH (%)		
	AA	EXT	CB/CMC
0,00	0,00 ± 0,00 ^a	0,00 ± 0,00 ^a	11,66 ± 0,00 ^a
1,08	84,12 ± 0,08 ^b	30,00 ± 0,33 ^b	18,75 ± 0,09 ^b
2,14	85,28 ± 0,08 ^c	70,63 ± 0,22 ^c	19,91 ± 0,26 ^c
4,30	85,86 ± 0,17 ^d	82,08 ± 0,00 ^d	24,18 ± 0,09 ^d

*Média ± Desvio padrão; AA– Ácido Ascórbico; letras diferentes na mesma coluna, correspondem a médias com diferença significativa pelo teste Tukey (p<0,05)

Fonte: A autora (2022).

O EXT puro (Tabela 14) apresentou uma atividade antioxidante interessante, como descrito anteriormente no tópico 5.2.6. A blenda pura de CB/CMC (Tabela 14) apresentou uma baixa atividade antioxidante devido à presença do grupo hidroxila na estrutura da celulose, e,

provavelmente, esse grupo funcional consegue capturar o radical DPPH• (CABAÑAS-ROMERO et al., 2020; HAN et al., 2015; RIAHI et al., 2022). Já, as blendas CB/CMC incorporadas pelo EXT (Tabela 14) apresentaram maiores atividades antioxidantes, variando de 18% a 24% em decorrência do aumento da concentração do EXT na blenda. Na literatura, também, pode ser observado filmes de celulose, modificadas quimicamente, incorporadas com diferentes extratos com aplicação no setor de embalagem.

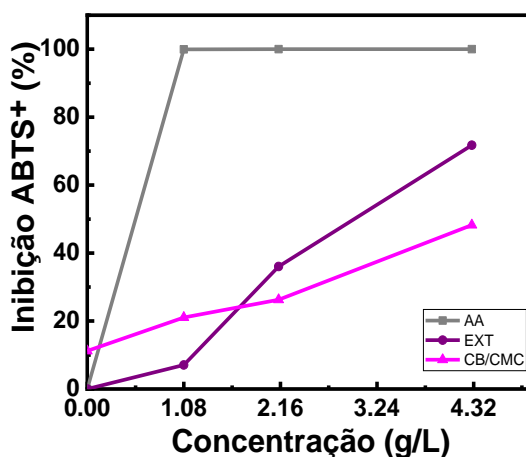
Rashidi *et al.* (2021) desenvolveram filmes de etilcelulose/ proteína de soja integrada com extrato de casca de laranja amarga e, foi verificado que os filmes incorporados apresentaram atividade antioxidante na faixa de 40% a 67%.

Mishra *et al.* (2021) desenvolveram um material de nanofibra de celulose/ quitosana encapsulado com extrato de *Ocimum basilicum L.*, e foi verificado que o material incorporado com o extrato exibiu uma atividade antioxidante de 83%.

Apesar da literatura apresentar maiores atividades antioxidantes esse estudo é bastante promissor, uma vez que as blendas podem ser produzidas com maiores concentrações do EXT e alcançar maiores atividades antioxidantes.

5.4.7 Atividade antioxidante pelo método 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS)

O percentual de inibição do radical ABTS⁺ pelo AA, EXT puro e blendas CB/CMC pura (0g/L do EXT) e incorporadas com 1,08 g/L, 2,14 g/L e 4,30 g/L do EXT é ilustrado na Figura 23.

Figura 23 - Percentual de inibição do radical ABTS⁺ pelo AA, EXT puro e blendas CB/CMC.

Fonte: A autora (2022).

Todas as blendas de CB/CMC, assim como os ensaios de EXT puro e AA exibiram uma atividade antioxidante interessante (Figura 23). Na Tabela 15 é relatado as atividades antioxidantes das blendas CB/CMC pura e incorporadas com EXT, EXT puro e AA mostrado na Figura 23.

Tabela 15 – Atividade antioxidante, obtida pelo método ABTS, pelas blendas CB/CMC, EXT puro e AA.

Concentração (g/L)	Inibição ABTS ⁺ (%)		
	AA	EXT	CB/CMC
0,00	0,00 ± 0,00 ^a	0,00 ± 0,00 ^a	11,19 ± 0,16 ^a
1,08	99,95 ± 0,06 ^b	7,02 ± 0,22 ^b	21,03 ± 0,06 ^b
2,14	100,00 ± 0,00 ^b	36,03 ± 0,06 ^c	26,28 ± 0,06 ^c
4,30	100,00 ± 0,00 ^b	71,75 ± 0,19 ^d	48,33 ± 0,06 ^d

*Média ± Desvio padrão; AA– Ácido Ascórbico; letras iguais na mesma coluna, correspondem a médias sem diferença significativa pelo teste Tukey (p<0,05)

Fonte: A autora (2022).

Observando as atividades antioxidantes expostas pelo método DPPH, tópico 5.4.6, as blendas CB/CMC incorporadas com EXT (Tabela 15) apresentaram maiores atividades antioxidantes pelo método ABTS, enquanto a blenda pura de CB/CMC não demonstrou grande alteração. Foi observado que a incorporação e aumento da concentração do EXT na blenda de CB/CMC resultaram em um aumento da atividade antioxidante, que variou de 21% a 48%. Esta maior atividade antioxidante, obtida através da incorporação do EXT na blenda, pode ser justificada pela presença do ácido ascórbico, extrato de licopeno e acetato de α -tocoferol, como relatado anteriormente no tópico 5.2.6. Na literatura, também, pode ser observado filmes de carboximetilcelulose e celulose bacteriana incorporados com diferentes extratos para aplicação como embalagem.

Gutiérrez *et al.* (2012) desenvolveram filmes de carboximetilcelulose/ montmorilonita incorporados com extrato de folhas de murta (*Ugni molinae Turcz*) e verificaram que os filmes incorporados com o extrato exibiram uma atividade antioxidante de, aproximadamente, 90%.

Cabañas-Romero *et al.* (2020) desenvolveram filmes de celulose bacteriana com quitosana, e observaram que os filmes exibiram uma atividade antioxidante na faixa de 45% a 65%.

5.4.8 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

A taxa de transmissão do vapor de água (TPVA) e coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (WVP) das blendas CB/CMC pura e incorporadas pelo EXT são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 – Taxa de transmissão do vapor de água e coeficiente de permeabilidade ao vapor de água das blendas CB/CMC.

Blendas	TPVA ($\times 10^2 \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)	WVP ($\times 10^{-7} \text{ g.m}^{-1}.\text{d}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)
CB/CMC	$2,51 \pm 0,61^a$	$5,57 \pm 0,96^a$
CB/CMC1	$2,21 \pm 0,36^a$	$4,17 \pm 0,68^{ab}$
CB/CMC2	$1,49 \pm 0,57^{ab}$	$2,27 \pm 0,33^{bc}$
CB/CMC3	$0,75 \pm 0,35^b$	$1,44 \pm 0,61^c$

*Média \pm Desvio padrão; TPVA- Taxa de transmissão do vapor de água; WVP – Coeficiente de permeabilidade ao vapor de água; letras iguais na mesma coluna, correspondem a médias sem diferença significativa pelo teste Tukey ($p < 0,05$)

Fonte: A autora (2022).

As menores taxa de transmissão ao vapor de água e coeficiente de permeabilidade ao vapor de água foram relatadas pelas blendas CB/CMC incorporadas com EXT (Tabela 16) devido a presença do EXT na matriz polimérica da blenda. Os componentes do complexo que contribuíram para diminuição da permeabilidade foram o ácido ascórbico, acetato de α -tocoferol, extrato de licopeno e colágeno, como citado no tópico 5.2.8. A permeabilidade ao vapor de água diminuiu conforme o aumento da concentração do EXT incorporado na blenda CB/CMC. Assim, pode-se dizer que houve uma interação entre a blenda de polímeros biodegradáveis e o EXT incorporado *in situ* modificando a estrutura da blenda para mais densa e resultando na menor permeabilidade ao vapor de água. Na literatura, também, podem ser encontrados filmes de celulose bacteriana e carboximetilcelulose com resultados de

permeabilidade reduzidos, a partir da incorporação de aditivos hidrofóbicos. Os coeficientes de permeabilidade expostos na literatura são de ordem diferentes.

Zhou *et al.* (2022) desenvolveram novos filmes de curdlan/celulose bacteriana incorporados com óleo essencial de canela e observaram que o coeficiente de permeabilidade diminuiu de $1,65 \times 10^{-10} \text{g. m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ para $1,50 \times 10^{-10} \text{g. m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Ramírez *et al.* (2012) desenvolveram filmes de CMC incorporados com extrato de folhas de murta (*Ugni molinae* Turcz) e demonstraram que houve uma redução da permeabilidade ao vapor de água de $1,26 \times 10^{-10} \text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ para $1,17 \times 10^{-10} \text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

6 CONCLUSÃO

São apresentadas duas conclusões referentes às partes discutidas I e II. As conclusões I e II foram referentes às blendas de celulose bacteriana/poli (vinil álcool) (CB/PVA) e celulose bacteriana/carboximetilcelulose (CB/CMC), respectivamente. Posteriormente, foram comparadas as blendas de CB/PVA e CB/CMC.

Parte I- Conclusão das Blendas CB/PVA

A incorporação do EXT nas blendas de CB/PVA foi confirmada a partir das análises de difratometria de raio-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

As blendas de CB/PVA pura e incorporadas com EXT apresentaram uma alta capacidade de retenção de água e estrutura morfológica porosa, observada a partir das micrografias.

As curvas do termograma das blendas CB/PVA demonstraram que houve uma diminuição de estabilidade térmica após a incorporação do EXT, e a menor temperatura de degradação máxima foi observado pela CB/PVA1 com 292°C. Também, a partir das curvas de difratometria de raio-X, foi verificado que o percentual de cristalinidade das blendas CB/PVA incorporadas com EXT foi menor quando comparado à blenda CB/PVA pura. Este percentual de cristalinidade diminuía conforme o aumento da concentração do EXT na blenda. Ademais, a incorporação do EXT nas blendas resultou no aumento do tamanho de cristalito da blenda.

A análise antioxidante pelo método DPPH demonstrou que as blendas CB/PVA incorporadas com EXT exibiram uma atividade antioxidante na faixa de 19% a 21%. Enquanto, pelo método ABTS as blendas apresentaram uma atividade antioxidante de 31% a 42%. Estas atividades antioxidantes demonstraram ser interessantes e aumentavam conforme o aumento da concentração do EXT incorporado na blenda. Além disso, a partir da análise de permeabilidade ao vapor de água foi observado que a incorporação e aumento da concentração do EXT na blenda CB/PVA diminuiu o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água da blenda de $5,57 \times 10^{-7} \text{ g.m}^{-1}.\text{d}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ para $2,85 \times 10^{-7} \text{ g.m}^{-1}.\text{d}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Dessa forma, estas blendas incorporadas com EXT demonstraram ser promissoras para aplicação no setor embalagem ativa com propriedade antioxidante.

Parte II- Conclusão das Blendas CB/CMC

O processo de incorporação do EXT nas blendas de CB/CMC foi realizado com sucesso. Esta incorporação do EXT nas blendas foi confirmada a partir das análises de difratometria de Raio-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho.

As blendas CB/CMC pura e incorporadas com EXT apresentaram uma alta capacidade de retenção de água e estrutura morfológica porosa, observada a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura.

De acordo com as curvas do termograma, as blendas de CB/CMC incorporadas com EXT apresentaram maior estabilidade térmica, com a maior temperatura de degradação máxima exibido por CB/CMC2 com 334°C. Além disso, a partir das curvas do DRX, foi observado que as blendas CB/CMC incorporadas com EXT apresentaram um maior percentual de cristalinidade, este percentual aumentou conforme o aumento da concentração do EXT na blenda. Também, verificou-se que a incorporação do EXT nas blendas resultou no aumento do tamanho de cristalito da blenda.

A análise de atividade antioxidante pelo método DPPH relatou que as blendas CB/CMC incorporadas com EXT exibiram uma atividade antioxidante na faixa de 18% a 24%. Por outro lado, pelo método ABTS foi observado que as blendas apresentaram uma atividade antioxidante na faixa de 21% a 48%. O aumento da atividade antioxidante das blendas foi acompanhado pelo aumento da concentração do EXT incorporado na blenda.

Por último, a análise de permeabilidade ao vapor de água relatou que a incorporação do EXT na blenda diminuiu o coeficiente de permeabilidade da blenda de $5,57 \times 10^{-7} \text{ g.m}^{-1}.\text{d}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ para $1,44 \times 10^{-7} \text{ g.m}^{-1}.\text{d}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Esta diminuição do coeficiente de permeabilidade foi acompanhada pelo aumento da concentração do EXT incorporado na blenda. Sendo assim, as blendas de CB/CMC incorporadas com EXT demonstraram grande potencial de aplicação no setor de embalagens ativas, exibindo boa propriedade antioxidante e capacidade de proteção ao vapor de água para os produtos embalados.

Comparação entre os resultados das blendas CB/PVA e CB/CMC

De forma geral, as blendas CB/CMC incorporadas com EXT destacaram-se por apresentar, maior estabilidade térmica, atividade antioxidante e capacidade de proteção ao vapor de água, quando comparadas com as blendas CB/PVA incorporadas com EXT. Além

disso, as blendas CB/CMC incorporadas com EXT apresentaram uma maior cristalinidade que, segundo a literatura, pode influenciar na redução da resistência ao impacto e alongação na ruptura da blenda (CANEVAROLO, 2002). Mas, devido ao seu poder antioxidante e capacidade de proteção ao vapor de água podem ser aplicadas como embalagem ativa com propriedade antioxidante, o que promoveria o aumento do tempo de prateleira do alimento a ser embalado.

6.1 SUGESTÕES FUTURAS

Como perspectiva, pode-se realizar a continuação do estudo das blendas CB/PVA e CB/CMC incorporadas pelo EXT com outras análises, como:

- 1) Porosidade.
- 2) Análise mecânica.
- 3) Teste de biodegradabilidade (água, solo, condições anaeróbicas ou aeróbicas).

Além disso, é interessante observar a atividade antioxidante e permeabilidade ao vapor de água das blendas CB/PVA e CB/CMC incorporadas com maiores concentrações do EXT.

REFERÊNCIAS

- ABRAL, H. et al. Characterization of compressed bacterial cellulose nanopaper film after exposure to dry and humid conditions. **Journal of Materials Research and Technology**, v.11, p. 896-904, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.057>.
- ABRAL, H. Characterization of PVA/ cassava starch biocomposites fabricated with and without sonication using bacterial cellulose fiber loadings. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 593-601, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.054>.
- ADEPU, S.; KHANDELWAL, M. Ex-situ modification of bacterial cellulose for immediate and sustained drug release with insights into release mechanism. **Carbohydrate Polymers**, v. 249, p. 116816, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116816>.
- ALGHAMDI, M.N. Thermoplastic composite system using polymer blends and fillers. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, v. 34, n. 5, p. 361-365, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.12.009>.
- ALMASI, H.; MAEHRYAR, L.; GHADERTAJ, A. Characterization of CuO-bacterial cellulose nanohybrids fabricated by *in situ* and *ex situ* impregnation methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, p. 114995, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114995>.
- ALMEIDA, A.P.C. et al. Crosslinked bacterial cellulose hydrogels for biomedical applications. **European Polymer Journal**, v. 177, p. 111438, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111438>.
- ALMEIDA, D.M. et al. Physical, chemical and barrier properties in films made with bacterial cellulose and potato starch blend. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2013. DOI: <https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.038>.
- ALONSO, E. Conductive bacterial cellulose-polyaniline blends: Influence of the matrix and synthesis conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 183, p. 254-262, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.025>.
- ALSEWAILEN, F.D. Low-temperature synthesis method for the fabrication of efficient polymer-blends systems. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 13, p. 1098-1102, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.020>.
- ARANHA, I.B.; LUCAS, E.F. Poli (álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocatiônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 174-181, 2001. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/G7W5pt8fPZxdtMjsRKRtXYJ/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 28 ago. 2021.
- ASSIS, R.Q. et al. Biodegradable packaging of cellulose acetate incorporated with norbixin, lycopene or zeaxanthin. **Industrial Crops and Products**, v. 147, p. 112212, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112212>.
- ASTM. **Annual book of ASTM standards**. Pennsylvania: American Society for Testing and Materials, 2003. Disponível em:

https://books.google.com.br/books/about/Annual_Book_of_ASTM_Standards.html?id=FbtZAAAAYAAJ&redir_esc=y. Acesso em: 28 ago. 2021.

ATA, O.; KUMCUOGLU, S.; TAVMAN, S. Effects of sonification on the extraction of pepsin-soluble colagens from lamb feet and product characterization. **LWT – Food Science and Technology**, v. 159, p. 113253, 2021. DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113253>.

AZEREDO, H.M.C. et al. Bacterial cellulose as a raw material for food and food packaging applications. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 3, n. 7, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3389/fsufs.2019.00007>.

AZMIN, S.N.H.M.; HAYAT, N.A.B.M.; NOR, M.S.M. Development and characterization of food packaging bioplastic film from cocoa pod husk cellulose incorporated with sugarcane bagasse fiber. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, p. 248-255, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.10.003>.

BAJER, D.; BURKOWSKA-BUT, A. Innovative and environmentally safe composites based on starch modified with dialdehyde starch, caffeine, or ascorbic acid for applications in the food packaging industry. **Food Chemistry**, v. 374, p. 131639, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131639>.

BALASUBRAMANIAM, S.L.; PATEL, A.S.; NAYAK, B. Surface modification of cellulose nanofiber film with fatty acids for developing renewable hydrophobic food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100587, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100587>.

BÁLINT, B. et al. Differences in the effects of sodium selenate and sodium selenite on the mortality, reproduction, lipid peroxidation and glutathione redox status of *Folsomia candida* Willem 1902 (Collembola). **European Journal of Soil Biology**, v. 107, p. 103361, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2021.103361>.

BANDEHALI, S. et al. Biodegradable polymers for membrane separation. **Separation and Purification Technology**, v. 269, p. 118731, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118731>.

BOCKUVIENE, A.; ZALNERAVICIUS, R.; SEREIKAITĖ, J. Preparation, characterization and stability investigation of lycopene-chitoooligosaccharides complexes. **Food Bioscience**, v.40, p. 100854, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100854>.

BOZOGLAN, B.K.; DUMAN, O.; TUNÇ, S. Preparation and characterization of thermosensitive chitosan/carboxymethylcellulose/scleroglucan nanocomposite hydrogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 781-797, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.087>.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of free radical method evaluate oxidante activity. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5).

BRITO, G.F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011 ISSN 1809-8797.

Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/222/204>. Acesso em: 31 ago. 2022.

CABAÑAS-ROMERO, L. V. et al. Bacterial Cellulose–Chitosan Paper with Antimicrobial and Antioxidant Activities. **Biomacromolecules**, v. 21, n. 4, p. 1568-1577, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00127>.

CAI, J. et al. Volatile composition changes of fruits in a biopolymer-coated polyethylene active packaging: Effects of modified atmosphere and packaging-shaped bacterial Community. **Food Research International**, v. 152, p. 110843, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110843>.

CALEGARI, F. et al. Benzotriazole encapsulation in spray-dried carboxymethylcellulose microspheres for active corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 138, p. 105329, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105329>.

CANEVAROLO, S.V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2º edição. São Paulo: **Artliber Editora**, 2002.

CÁNOVAS, J.A. Vitamin C loss Kinetics and shelf life study in fruit-based baby foods during post packaging storage. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, p. 100453, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100453>.

CARASCHI, J.C.; FILHO, S.P.C. Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa. **Polímeros**, v. 9, n. 2, p. 70-77, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14281999000200015>.

CARVALHO, S.M. et al. PVA antioxidant nanocomposite films functionalized with alpha-tocopherol loaded solid lipid nanoparticles. **Colloids and Surfaces A**, v. 581, p. 123793, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123793>.

CASEIRO, M. et al. Lycopene in human health. **LWT – Food Science and Technology**, v. 127, p. 109323, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109323>.

CATANIA, A.S.; BARROS, C.R.; FERREIRA, S.R.G. Vitaminas e minerais com propriedades antioxidantes e risco cardiometabólico: controvérsias e perspectivas. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 53, n.5, p. 550-559, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0004-27302009000500008>.

CAZÓN, P.; VAZQUEZ, M. Improving bacterial cellulose films by *ex-situ* and *in-situ* modifications: a review. **Food Hydrocolloids**, v. 113, p. 106514, 2021a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106514>.

CAZÓN, P.; VAZQUEZ M. Bacterial cellulose as a biodegradable food packaging material: review. **Food Hydrocolloids**, v. 113, p. 106530, 2021b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106530>.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; VÁZQUEZ, M. Characterization of mechanical and barrier properties of bacterial cellulose, glycerol and polyvinyl alcohol (PVOH) composite films with

eco-friendly UV-protective properties. **Food Hydrocolloids**, v. 99, p. 105323, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105323>.

CHEN, H.-H. et al. *In situ* modification of bacterial cellulose nanostructure by adding CMC during the growth of *Glucanoacetobacter xylinus*. **Cellulose**, v. 18, p. 1573-1583, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9594-z>.

CHEN, W. et al. Synthesis, characterization, and biological evaluation of novel selenium-containing chitosan derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 284, p. 119185, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119185>.

CHUNSHOM, N. et al. Development of gallic acid/cyclodextrin inclusion complex in freeze-dried bacterial cellulose and poly (vinyl alcohol) hydrogel: controlled-release characteristic and antioxidant properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 232, p. 294-300, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.070>.

CIELECKA, I. et al. Glycerol-plasticized bacterial nanocellulose-based composites with enhanced flexibility and liquid sorption capacity. **Cellulose**, v. 26, p. 5409-5426, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02501-1>.

COBO, F.N. et al. Study of the miscibility of poly (lactic acid) / poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends prepared by solvent casting method. **Matéria**, v. 26, n. 2, e12976, 2021 ISSN 1517-7076. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210002.1276>.

CORAZZARI, I.; TURCI, F.; NISTICO, R. TGA coupled with FTIR gas analysis to quantify the vinyl alcohol unit content in ethylene-vinyl alcohol copolymer. **Materials Letters**, v. 284, p. 129030, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129030>.

COSTA, A.F.S. et al. Dyeing of bacterial cellulose films using plant-based natural dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 580-587, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.066>.

DEMERLIS, C.C.; SCHONEKER, D.R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, n. 3, p. 319-326, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00258-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00258-2).

DENG, J. et al. Synergistic effect of carboxymethylcellulose and *Cryptococcus laurentii* on suppressing green mould of postharvest grapefruit and its mechanism. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 181, p. 253-262, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.155>.

DHAR, P. et al. Valorization of sugarcane straw to produce highly conductive bacterial cellulose/graphene nanocomposite films through *in situ* fermentation: kinetic analysis and property evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, p. 117859, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117859>.

DONINI, I.A.N. et al. Biosynthesis and recent advances in production of bacterial cellulose. **Eléctica Química**, v. 35, n. 4, p. 165-178, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702010000400021>.

DORIGATO, A. Recycling of polymer blends. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 4, n. 2, p. 53-59, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.02.005>.

Dossiê antioxidantes. Os antioxidantes. **Food ingredients Brazil**, n.6, 2009. Disponível em: <http://www.unirio.br/ib/dmp/nutricao-integral/arquivos/fontes-de-consulta-complementar/Antioxidantes%20-%20FOOD%20INGREDIENTS%20BRASIL%20No6%20-%202009.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2022.

FIGUEIREDO, A.R.P. et al. In situ synthesis of bacterial cellulose/polycaprolactone blends for hot pressing nanocomposite films production. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 400-408, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.001>.

FILIPPO, M.F.D. et al. Cellulose derivatives-snail slime films: new disposable eco-friendly materials for food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 111, p. 106247, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106247>.

FONTES, M.L. et al. Effect of *in situ* modification of bacterial cellulose with carboxymethylcellulose on its nano/microstructure and methotrexate release properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, p. 126-134, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.061>.

FRANCO, P.; INCARNATO, L.; MARCO, I. Supercritical CO₂ impregnation of α -tocopherol into PET/PP films for active packaging applications. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 34, p. 266-273, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.012>.

GALDINO, C.J.S. et al. Use of a bacterial cellulose filter for the removal of oil from wastewater. **Process Biochemistry**, v. 91, p. 288-296, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.12.020>.

GEA, S. et al. Bacterial cellulose-poly (vinyl alcohol) nanocomposites prepared by an in-situ process. **Materials Letters**, v. 64, n. 8, p. 901-904, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.042>.

GEORGIADOU, E.C. et al. Tissue-specific elucidation of lycopene metabolism in commercial tomato fruit cultivars during ripening. **Scientia Horticulturae**, v. 284, p. 110144, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2021.110144>.

GHADERI, J. et al. Polymer blending effects on the physicochemical and structural features of the chitosan / poly (vinyl alcohol) / fish gelatin ternary biodegradable films. **Food Hydrocolloids**, v. 95, p. 122-132, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.04.021>.

GHOZALI, M.; MELIANA, Y.; CHALID, M. Synthesis and characterization of bacterial cellulose by *Acetobacter xylinum* using liquid tapioca waste. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 2131-2134, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.274>.

GRANDE, C.J. et al. Morphological characterization of bacterial cellulose-starch nanocomposites. **Polymers and Polymers Composites**, v. 16, n. 8, p. 181-185, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1177/09673911,081600302>.

- GUTIÉRREZ, M.Q. et al. Carboxymethylcellulose–montmorillonite nanocomposite films activated with murta (*Ugni molinae* Turcz) leaves extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1495-1502, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.040>
- GUZEL, M.; AKPINAR, O. Preparation and characterization of bacterial cellulose produced from fruit and vegetable peels by *Komagataeibacter hansenii* GA2016. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 1597-1604, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.049>.
- HAGHIGHI, H. et al. Characterization of bio-nanocomposite films based on gelatin/polyvinyl alcohol blend reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 113, p. 106454, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106454>.
- HAMEDI, H. et al. A novel bioactive edible coating based on sodium alginate and galbanum gum incorporated with essential oil of *Ziziphora persica*: The antioxidant and antimicrobial activity, and application in food model. **Food Hydrocolloids**, v. 72, p. 35-46, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.05.014>.
- HAN, J. et al. Characterization of physical, mechanical, and antioxidant properties of soy protein-based bioplastic films containing carboxymethylcellulose and catechin. **Food Science and Biotechnology**, v. 24, n. 3, p. 939–945, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10068-015-0121-0>.
- HESTRIN, S.; SCHARAMM, M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter Xylinum 2*. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose. **The Biochemical Journal**, v. 58, n. 2, p. 345-352, 1954. DOI: <https://doi.org/10.1042/bj0580345>.
- HSIEH, J.-T. et al. A novel static cultivation of bacterial cellulose production by intermittent feeding strategy. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 46-51, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.020>.
- HUANG, Y. et al. Recent advances in bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 1-30, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0088-z>.
- IRASTORZA, A. et al. The versatility of collagen and chitosan: From food to biomedical applications. **Food Hydrocolloids**, v. 116, p. 106633, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106633>
- JEON, S. et al. Electrical conductivity and optical transparency of bacterial cellulose-based composite by static and agitated methods. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 12, p. 1621-1624, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2014.07.010>.
- JIANG, J. et al. Preparation of chitosan-cellulose-benzyl isothiocyanate nanocomposite film for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 285, p. 119234, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119234>.

- JIANG, W. et al. Synthesis, characterization of tuna polypeptide selenium nanoparticle, and its immunomodulatory and antioxidant effects *in vivo*. **Food Chemistry**, v. 383, p. 132405, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132405>.
- JING, X. et al. Excellent coating of collagen fiber/chitosan-based materials that is water- and oil-resistant and fluorine-free. **Carbohydrate Polymers**, v. 266, p. 118173, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118173>
- JÚNIOR, L. M. et al. Water vapor sorption and permeability of sustainable alginate/collagen/SiO₂ composite films. **LWT**, v. 252, p. 112261, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112261>.
- KAISTNER, U. et al. Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose. **Colloids Surfaces A: Physicochem**, v. 123-124, p. 307-328, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03786-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03786-7).
- KAMAL, T. et al. Development of plant extract impregnated bacterial cellulose as a green antimicrobial composite for potential biomedical applications. **Industrial Crops and Products**, v. 187, p. 115337, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115337>.
- KIZILTAS, E.E.; KIZILTAS, A.; GARDNER D.J. Synthesis of bacterial cellulose using hot water extracted wood sugars. **Carbohydrate Polymers**, v. 124, p. 131-138, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.036>.
- KOSSEVA, M.R. et al. Biopolymers produced from food wastes: a case study on biosynthesis of bacterial cellulose from fruit juice. **Food Industry Wastes**, p. 225-254, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817121-9.00011-5>.
- LEÓN-MANCILLA et al. Physico-chemical characterization of collagen scaffolds for tissue engineering. **Journal of Applied Research and Technology**, v.14, n. 1, p. 77-85, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.01.001>.
- LI, Q.; RENNECKAR, S. Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 650-659, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm101315y>.
- LI, S. et al. Cassava starch/carboxymethylcellulose edible films embedded with lactic acid bacteria to extend the shelf life of banana. **Carbohydrate Polymers**, v. 248, p. 116805, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116805>.
- LI, Z.-Y. et al. Green and eficiente in situ biosynthesis of antioxidant and antibacterial bacterial cellulose using wine pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 2183-2191, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.11.049>.
- LIANG, L.; TREMBLAY-HÉBERT, V.; SUBIRADE, M. Characterization of the β -lactoglobulin/ α -tocoferol complex and its impact on α -tocoferol stability. **Food Chemistry**, v. 126, p. 821-826, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.029>.

- LIMA, L.R. et al. Nanocristais de celulose a partir de celulose bacteriana. **Química nova**, v. 38, n. 9, p. 1140-1147, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150131>.
- LIN, D. et al. Production of bacterial cellulose by *Glucanoacetobacter hansenii* using only waste beer yeast as nutrient source. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 113-119, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.052>.
- LIU, K.; CATCHMARK, J.M. Bacterial cellulose/hyaluronic acid nanocomposites production through co-culturing *Glucanoacetobacter hansenii* and *Lactococcus lactis* in a two-vessel circulating system. **Bioresource Technology**, v. 290, p. 121715, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121715>.
- LIU, Y. et al. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. **Trends in Food Science & Technology**, v. 112, p. 532-546, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.04.016>.
- MA, X. et al. Ethyl cellulose particles loaded α -tocopherol for inhibiting thermal oxidation of soybean oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, p. 117169, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117169>.
- MANGELA, T.P.A.; MARTINS, A.S.S. Benefícios da vitamina C na pele. **Enciclopédia Biosfera**, v.18, n. 35, p. 41-55, 2021. DOI: [10.18677/EnciBio_2021A4](https://doi.org/10.18677/EnciBio_2021A4).
- MARQUES, N.N. et al. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose grafted with thermoresponsive side chains of high LCST: the high temperature and high salinity self-assembly dependence. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 108-117, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.053>.
- MIRTALEBI, S.S.; ALMASI, H.; KHALEDABAD, M.A. Physical, morphological, antimicrobial and release properties of novel MgO-bacterial cellulose nanohybrids prepared by *in situ* and *ex situ* methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 128, p. 848-857, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.007>.
- MISHRA, D. et al. Synthesis of Ocimum extract encapsulated cellulose nanofiber/chitosan composite for improved antioxidant and antibacterial activities. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100152, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100152>.
- MOEINI, A. et al. Formulation of secondary compounds as aditives of biopolymer-based food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 114, p. 342-354, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.05.040>.
- MOUSAVI, S.R.; RAHMATI-JONEIDABAD, M.; NOSHAD, M. Effect of chia seed mucilage/bacterial cellulose edible coating on bioactive compounds and antioxidant activity of strawberries during cold storage. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 190, p. 618-623, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.213>.
- NASCIMENTO, H.A. et al. Influence of gamma irradiation on the properties of bacterial cellulose produced with concord grape and red cabbage extracts. **Current Research in Biotechnology**, v. 4, p. 119-128, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crbiot.2022.02.001>.

NGUYEN, T.T. et al. Comparative characterization and release study of edible films of chitosan and natural extracts. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 32, p. 100830, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100830>.

OKONOJI, S.; RIANGJANAPATEE, P. Physicochemical characterization of lycopene-loaded nanostructured lipid carrier formulations for topical administration. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 478, n. 2, p. 726-735, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.12.002>.

OLIVEIRA, A.M.; COSTA, V.G.; FUTURO, D.O. O hidrogel no campo da inovação: revisão integrativa de estudos baseados em dados de poli (álcool vinílico) e carboximetilcelulose sódica usados na composição de hidrogéis para o tratamento de feridas. **Conhecimentos e desenvolvimento de pesquisas nas ciências da saúde** 4, Ponta Grossa – PR: Atena Editora, p.147-158, 2020. DOI: 10.22533/at.ed.80820161115.

OSORIO, M.A. et al. Synthesis of thermoplastic starch-bacterial cellulose nanocomposites via in situ fermentation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1607-1613, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140146>.

PAN, Z. et al. Ascorbic acid-assisted defect. Healing and stack ordering of graphene films towards high power thermal dispersion. **Carbon**, v. 182, p. 799-805, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.058>.

PANTWALAWALKAR, J. et al. Novel curcumin ascorbic acid cocrystal for improved solubility. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 61, p. 102233, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102233>.

PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2º versão online, Chemkeys, 2008. Disponível em: <https://docplayer.com.br/3259991-Degradacao-e-estabilizacao-de-polimeros.html>. Acesso em: 31 ago. 2022.

PARAMESWARANPILLAI, J.; THOMAS, S.; GROHENS, Y. Polymers blends: state of the art, new challenges, and opportunities. **Characterization of Polymer blends: Miscibility, Morphology, and Interfaces**. Edição 1, 1-5, Wiley-VCH, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527645602.ch01>.

PASQUINI, D. Fully green elastomer composites. In: Visakh, P.M. et al. (eds.), **Advances in Elastomers II: Advanced Structured Materials**, v. 12, p. 155-181, 2013. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-20928-4_5.

PECORATO, É. et al. Bacterial Cellulose from *Glucanacetobacter xylinus*: preparation, properties and applications. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, p. 369-383, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00017-X>.

PINTO, L. et al. Biopolymer hybrid materials: development, characterization, and food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 28, p.100676, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100676>.

PIRNIA, M. et al. Characterization of antioxidant active biopolymer bilayer film based on gelatin-frankincense incorporated with ascorbic acid and *Hyssopus officinalis* essential oil. **Food Chemistry**, v. 14, p. 100300, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100300>.

QIAO, W. et al. A novel co-cultivation strategy to generate low-crystallinity bacterial cellulose and increase nisin yields. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 202, p. 388-396, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.038>.

QU, W. et al. The modification of pomegranate polyphenol with ultrasound improves mechanical, antioxidant, and antibacterial properties of tuna skin collagen-chitosan film. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 85, p. 105992, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105992>.

RAMÍREZ, C. et al. Study of contact angle, wettability and water vapor permeability in carboxymethylcellulose (CMC) based film with murta leaves (*Ugni molinae* Turcz) extract. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 424-429, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.11.005>.

RAMMAK, T.; BOONSUK, P.; KAEWTATIP, K. Mechanical and barrier properties of starch blend films enhanced with kaolin for application in food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 192, p. 1013-1020, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.081>.

RANGARAJ, V.M. et al. Natural antioxidants-based edible active food packaging: an overview of current advancements. **Food Bioscience**, v. 43, p. 101251, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101251>.

RANVEER, R.C. Lycopene: a natural red pigment. **Natural and Artificial Flavoring Agents and Food Dyes**, p. 427-456, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-811518-3.00013-2>.

RASHIDI, M. et al. Eletrospun nanofiber based on Ethyl cellulose/Soy protein isolated integrated with bitter Orange peel extract for antimicrobial and antioxidant active food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 1313-1323, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.182>.

REN, G. et al. Effects of sodium selenite spray on apple production, quality, and sucrose metabolism-related enzyme activity. **Food Chemistry**, v. 339, p. 127883, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127883>.

REN, W.; QIANG, T.; CHEN, L. Recyclable and biodegradable pectin-based film with high mechanical strength. **Food Hydrocolloids**, v. 129, p. 107643, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107643>.

RIAHI, Z. et al. Carboxymethyl cellulose-based functional film integrated with chitosan-based carbon quantum dots for active food packaging applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 166, p. 106794, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106794>.

RIVERA-HERNANDEZ, G. et al. Polyvinyl alcohol based-drug delivery systems for cancer treatment. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 600, p. 120478, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120478>.

ROY, S. et al. Curcumin and its uses in active and smart food packaging applications – a comprehensive review. **Food Chemistry**, v. 375, p. 131885, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131885>.

SANCHEZ, M.C. Review: methods used to evaluate the free radical scavenging activity. **Foods and Biological Systems**, v. 1, n. 1, p. 121-137, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1106/108201302026770>.

SANCHEZ-SALVADOR, J.L. et al. Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 178, p. 325-343, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.200>.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959. DOI: <http://dx.doi.org/10.1177/004051755902901003>.

SHI, C. et al. Preparation and characterization of intelligent packaging film for visual inspection of tilapia fillets freshness using cyanidin and bacterial cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 205, p. 357-365, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.072>.

SILVA, G.S. et al. Avaliação da influência da incorporação do óleo de coco em membranas de celulose bacteriana. **Research Society and Development**, v.10, n. 1, e52910112002, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i1.112002>.

SILVA, I.D.L. et al. Evaluation of the potentials of jurema preta (*Mimosa tenuiflora*) and cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) extracts for use in antimicrobials and antioxidants active packaging. **Matéria**, v. 26, n. 1, e12924, 2021 ISSN 1517-7076. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210001.1224>.

SILVA, I.D.L. et al. Development of antioxidant active PVA films with plant extract of *Caesalpinia ferrea Martius*. **LWT**, v. 144, p. 111215, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111215>.

SILVA, I.S.V. et al. Polymeric blends of hydrocolloid from chia seeds/apple pectin with potential antioxidant for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 202, p. 203-210, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.061>.

SILVA, T.F.; PENNA, A.L.B. Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 71, n. 3, p. 530-539, 2012. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/122273/ISSN0073-9855-2012-71-03-530-539.pdf>. Acesso em: 19 set. 2022.

SOUZA, D.T.; CARVALHO, L.A.; VALADARES, L.F. Celulose: pontos de vista. Brasília, DF: **Embrapa Agroenergia**, 2015. Disponível em:

<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1034962/1/doc18.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2021.

SOUZA, K.C.; VINHAS, G.M.; CAMPELO, J.M.; LIMA, I.S.M. Meio de cultura à base de sais e fonte de carbono simples para produção de celulose bacteriana e usos. INPI: BR102020012400-5, Depósito:18/06/2020.

SPIZZIRRI, U.G. et al. Synthesis and characterization of a (+)-catechin and L-(+)-ascorbic acid cocrystal as a new functional ingredient for tea drinks. **Helyon**, v. 5, n. 8, e02291, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02291>.

SRIPLAI, N.; PINITSOONTORN, S. Bacterial cellulose-based magnetic nanocomposites: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p. 117228, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117228>.

STOICA-GUZUN, A. et al. Effect of γ irradiation on poly(vinyl alcohol) and bacterial cellulose composites, p. used as packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 84, p. 200-204, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.06.017>.

STUMPF, T.R. et al. *In situ* and *ex situ* modifications of bacterial cellulose for applications in tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 82, p. 372-383, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.121>.

SUEIRO, A.C. et al. Filmes biodegradáveis de amido de mandioca, pululana e celulose bacteriana. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1059-1064, 2016. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160118>.

SUTIL, G.A. et al. Effects of incorporation of purê or multicomponente active agentes in biopolymers for food packaging using supercritical CO₂. **Trends in Food Science & Technology**, v. 120, p. 349-362, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.01.025>.

SZYMANSKA, M. et al. Silicone polyether surfactant enhances bacterial cellulose synthesis and water holding capacity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 208, p. 642-653, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.124>.

TANG, C. et al. Collagen and its derivatives: From structure and properties to their applications in food industry. **Food Hydrocolloids**, v. 131, p. 107748, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107748>.

TARCHOUN, A.F. et al. Exploration of palm fronds as a prominent alternative resource for the production of energetic cellulose-rich biopolymers. **Materials Today: Proceedings**, v. 53, p. 31-35, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.218>.

THONGSRIKHEM, N. et al. Antibacterial activity in gelatina-bacterial cellulose composite film by thermally crosslinking with cinnamaldehyde towards food packaging application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 31, p. 100766, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100766>.

TOMÉ, L.C. et al. Preparation and characterization of bacterial cellulose membranes with tailored surface and barrier properties. **Cellulose**, v. 17, n. 1, p. 1203-1211, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9457-z>.

TORRES, F.G.; ARROYO, J.J.; TRONCOSO, O.P. Bacterial cellulose nanocomposites: An all-nano type of material. **Materials Science and Engineering C**, v. 98, p. 1277-1293, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.064>.

UDAYAKUMAR, G.P. et al. Biopolymers and composites: properties, characterization and their applications in food, medical and pharmaceutical industries. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105322, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105322>.

ULLAH, H. et al. Advances in biomedical and pharmaceutical applications of functional bacterial cellulose-based nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 150, p. 330-352, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.029>.

VASCONCELOS, G.M.D. et al. Produção e caracterização de celulose pela *Glucanoacetobacter hansenii* em meio contendo glicose ou manitol. **Matéria**, v. 25, n. 4, 2020 ISSN 1517-7076. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200004.1144>.

VARGAS-TORRICO, M.F.; BORRIES-MEDRANO, E.V.; AGUILAR-MÉNDEZ, M.A. Development of gelatin/carboxymethylcellulose active films containing Hass avocado peel extract and their application as a packaging for the preservation of berries. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 206, p. 1012-1025, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.101>.

VIDEIRA-QUINTELA, D.; MARTIN, O.; MONTALVO, G. Recent advances in polymer-metallic composites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 109, p. 230-244, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.020>.

WAHID, F. et al. Reusable ternary PVA films containing bacterial cellulose fibers and e-polylysine with improved mechanical and antibacterial properties. **Colloids Surfaces B**, v. 183, p. 110486, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110486>.

WANG, C. et al. Preparations and characterization of carboxymethylcellulose based citric acid cross-linked magnetic aerogel as an efficient dye adsorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 181, p. 1030-1038, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.078>.

WANG, J.; TAVAKOLI, J.; TANG, Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 63-76, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.008>.

WANG, L.-F.; RHIM, J.-W. Preparation and application of agar/alginate/collagen ternary blend functional food packaging films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 80, p. 460-468, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.07.007>.

WEN, H. et al. Antioxidant activity and physical properties of pH-sensitive biocomposite using poly(vinyl alcohol) incorporated with green tea extract. **Polymer Degradation and Stability**, v. 178, p. 109215, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109215>.

WEN, Y. et al. Development of intelligente/active food packaging film based on TEMPO-oxidized bacterial cellulose containing thymol and anthocyanin-rich purple potato extract for shelf life extension of shrimp. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 29, p. 100709, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100709>.

WU, F.; MISRA, M.; MOHANTY, A.K. Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging. **Progress in Polymer Science**, v. 117, p. 101395, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101395>.

WU, Y. et al. In situ fermentation with gellan gum adding to produce bacterial cellulose from traditional Chinese medicinal herb residues hydrolysate. **Carbohydrate Polymers**, v. 270, p. 118350, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118350>.

XU, H. et al. Progress in the development of photoactivated materials for smart and active food packaging: photoluminescence and photocatalysis approaches. **Chemical Engineering Journal**, v. 432, p. 134301, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134301>.

XU, Y. et al. Development and properties of bacterial cellulose, curcumin, and chitosan composite biodegradable films for active packaging materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 260, p. 117778, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117778>.

YANG, C. et al. Enriched Z-isomers of lycopene-loaded nanostructured lipid carriers: Physicochemical characterization and in vitro bioaccessibility assessment using a diffusion model. **LWT – Food Science and Technology**, v. 111, p. 767-773, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.05.106>.

YE, X. et al. Construction, characterization, and bioactive evaluation of nano-selenium stabilized by green tea nano-aggregates. **LWT- Food Science and Technology**, v. 129, p. 109475, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109475>.

YILMAZ, P.; DEMIRHAN, E.; OZBEK, B. Development of Ficus carica Linn leaves extract incorporated chitosan films for active food packaging materials and investigation of their properties. **Food Bioscience**, v. 46, p. 101542, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101542>.

ZAHAN, K.A. et al. Application of bacterial cellulose film as a biodegradable and antimicrobial packaging material. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. 83-88, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.201>.

ZHANG, L. et al. Effect of α -tocopherol antioxidant on rheological and physicochemical properties of chitosan/zein edible films. **LWT**, v. 118, p. 108799, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108799>.

ZHANG, W.; RHIM, J.-W. Recent progress in kojanc glucomannan-based active food packaging films and property enhancement strategies. **Food Hydrocolloids**, v. 128, p. 107572, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107572>.

ZHOU, L. et al. Preparation of a novel curdlan /bacterial cellulose/cinnamon essential oil blending film for food packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 212, p. 211-219, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.137>.

ZOU, M.-Y. et al. Ascorbic acid induced degradation of polysaccharide from natural products: review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 483-491, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.193>.

ZUGENMAIER, P. Order in cellulotics: historical review of Crystal structure research. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p. 117417, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117417>.

ZYWICKA, A. et al. Bacterial cellulose yield increased over 500% by supplementation of medium with vegetable oil. **Carbohydrate Polymers**, v.199, p. 294-303, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.126>.