



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

JOSÉ AUGUSTO DE ALMEIDA NASCIMENTO

**NANOCOMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE
ARARUTA E POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS
ATIVAS**

Recife

2023

JOSÉ AUGUSTO DE ALMEIDA NASCIMENTO

**NANOCOMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE
ARARUTA E POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS
ATIVAS**

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

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Glória Maria Vinhas

Coorientador interno: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Orientador externo: Prof. Dr. Douglas de Britto

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Luiza de Oliveira/CRB1316

N244n Nascimento, José Augusto de Almeida.
Nanocompósitos biodegradáveis à base de amido de araruta e poli(álcool vinílico)
para aplicação em embalagens ativas /José Augusto de Almeida Nascimento.– 2023.
101 f.: il.

Orientadora: Glória Maria Vinhas.

Coorientador interno: Eduardo Henrique Lago Falcão

Coorientador externo: Douglas de Britto

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências
Exatas e da Natureza. Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, Recife,
2023.

Inclui referências.

1 .Nanocompósitos. 2. Embalagem ativa. 3. Amido. 4. Poli(álcool vinílico). I.
Vinhas, Glória Maria. II. Falcão, Eduardo Henrique Lago . III.Britto, Douglas de. IV.
Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE - CCEN 2024 – 60

JOSÉ AUGUSTO DE ALMEIDA NASCIMENTO

**NANOCOMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE ARARUTA E
POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS ATIVAS**

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

Aprovada em: 23/05/2023.

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^a. Dr^a. Sara Horácio de Oliveira Maciel (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Nelson Cárdenas Olivier (Examinador Externo)
Universidade Federal do Vale do São Francisco

Prof^o. Dr. Evando Santos Araújo (Examinador Externo)
Universidade Federal do Vale do São Francisco

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder saúde e força durante essa etapa.

Aos meus pais, Benedito e Fátima, ao meu irmão, Cristiano, e toda minha família, por serem minha base e me apoiarem em todos os momentos, com compreensão e incentivo.

À minha namorada, Pérola, por toda paciência, apoio e companheirismo.

A minha orientadora, Profa. Dra. Glória Maria Vinhas, pela amizade, contribuição, paciência e confiança.

Ao meu coorientador interno, Prof. Dr. Eduardo Falcão, por toda a colaboração durante o desenvolvimento da pesquisa e sugestões repassadas em reuniões de grupo.

Ao meu orientador externo, Prof. Dr. Douglas de Britto, que mesmo distante, sempre esteve à disposição contribuindo com o andamento da pesquisa.

A Ivo pela contribuição na realização das análises e no tratamento dos dados, bem como, a parceria vivenciada durante os anos de amizade.

Aos meus amigos, que iniciaram essa jornada comigo e que foram muito importantes durante essa etapa: Jordhan, Izabelle, Natália, Richardson, Edson, Maysa, Karol, Emanuele, Danilo Piña, Gabriela, Jailson, Jéssica, Danilo Bernado e Janilson.

A todos os professores e técnicos que fazem parte do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PPGMtr) que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos do Laboratório de Petroquímica (LPQ), em especial a pesquisadora Dra. Yeda Medeiros, Amanda, Michelle, Luiz Emílio, Cybelle, Nicheylle, Paulo, Marcos e Maurício.

A todos do Laboratório de Polímeros (LabPol), em especial a Adriana, Júlia Seixas, Simone, Ângela e Francisco.

A todos do Laboratório de Compostos Híbridos e Colóides (CHICO), em especial ao Prof. Dr. André Galembeck, Yolice, Mônica, Camilla e Maria Clara, pelas medidas de DLS e análise de MEV.

A todos Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), pela disponibilidade para utilização do ultrassom, em especial a Aldebarã pelo companheirismo e colaboração.

A todos do Laboratório de Refino, localizado no Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo e Energia (LITPEG).

A todos do Laboratório de Biocorrosão e Corrosão (LBC), pela disponibilidade em utilizar a centrífuga e realização das medidas de ângulo de contato, em especial a Profa. Dra. Sara, Profa. Dra. Magda, Prof. Dr. Urtiga, Rafael, Edkarla e Isabel.

À Sergio do Departamento de Física pela realização da análise de MEV dos filmes.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pela execução do ensaio de Difração de Raios-X.

À Cristiani pela ajuda nas análises antioxidantes.

À Gisely e Karina pela ajuda na análise do teste antimicrobiano.

À Rubens pela contribuição na realização do ensaio mecânico de tração.

A todos que fazem parte da EREM Senador João Cleofas de Oliveira, por todo o incentivo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

RESUMO

Blendas poliméricas biodegradáveis têm sido amplamente estudadas devido ao seu potencial de reduzir o impacto ambiental causado por materiais não biodegradáveis. O amido de araruta (AMD) e o poli(álcool vinílico) (PVA), são polímeros de interesse devido as suas propriedades biodegradáveis, baixo impacto ambiental, baixo custo e fácil manuseio. O presente trabalho foi dividido em duas partes. A primeira parte consistiu no desenvolvimento e caracterização de filmes e blendas de PVA e AMD, avaliando o efeito do glicerol (G) em diferentes proporções como plastificante. A adição de glicerol melhorou as propriedades mecânicas das blendas, aumentando a elongação na ruptura em até 667%. Por outro lado, a presença do plastificante alterou outras propriedades, aumentando a permeabilidade ao vapor de água (WVP), solubilidade e características hidrofílicas, reduziu a estabilidade térmica e o índice de cristalinidade. As blendas à base de AMD/PVA sem adição de glicerol apresentaram melhores propriedades físico-químicas, indicando forte interação química entre os dois tipos de cadeias poliméricas (segundo análise FTIR) e uma morfologia homogênea (análise morfológica por MEV). Em geral, a diminuição do teor de AMD melhorou as propriedades mecânicas e a WVP, tornando o filme menos hidrofílico. Em conclusão, os filmes e blendas à base de AMD/PVA preparados por *casting*, com ou sem glicerol, são materiais biodegradáveis adequados para aplicações em embalagens. Diante do exposto, a blenda polimérica PVA/AMD (50/50) sem plastificante, foi selecionada para estudos posteriores na incorporação de nanopartículas para a produção de embalagens ativas. A segunda parte do trabalho refere-se a síntese e caracterização de nanopartículas de quitosana contendo ácido ascórbico (NP_{chi_AA}), e na preparação e caracterização de filmes nanocompósitos (NC) à base da blenda PVA/AMD (50/50) incorporados com NP_{chi_AA}. As NP_{chi_AA} foram obtidas pelo método de gelificação iônica e caracterizadas quanto ao tamanho, estabilidade das suspensões, morfologia e atividade antioxidante. Para as NP_{chi_AA}, os resultados por espalhamento de luz dinâmico (DLS) e MEV indicaram morfologia homogênea, forma esférica e tamanho de ~240 nm. A medida do potencial zeta indicou boa estabilidade da suspensão. Os filmes NC, assim como as NP_{chi_AA}, foram avaliados quanto às suas atividades antioxidante pelas análises DPPH (2,2- difenil- 1- picril-hidrazil) e FRAP (Poder Antioxidante em Reduzir o Ferro). Os resultados

mostraram que ambos se apresentaram como fortes agentes antioxidantes, sendo promissores para serem utilizados como embalagens ativas antioxidantes para alimentos.

Palavras-chave: Poli(álcool vinílico); Amido; Nanocompósitos; Embalagem Ativa.

ABSTRACT

Biodegradable polymer blends have been widely studied due to their potential to reduce the environmental impact caused by non-biodegradable materials. Arrowroot starch (AMD) and poly(vinyl alcohol) (PVA) are polymers of interest due to their biodegradable properties, low environmental impact, low cost, and easy handling. The present work was divided into two parts. The first part consisted of the development and characterization of films and blends of PVA and AMD, evaluating the effect of glycerol (G) in different proportions as a plasticizer. The addition of glycerol improved the mechanical properties of the blends, increasing the elongation at break by up to 667%. On the other hand, the presence of the plasticizer negatively affected other properties, increasing water vapor permeability (WVP), solubility and hydrophilic characteristics, reducing thermal stability and crystallinity index. The blends based on AMD/PVA without glycerol presented better physicochemical properties, indicating strong chemical interaction between the two types of polymer chains (according to FTIR analysis) and a homogeneous morphology (morphological analysis by SEM). In general, the decrease in AMD content improved mechanical properties and WVP, making the film less hydrophilic. In conclusion, AMD/PVA-based films and blends prepared by *casting*, with or without glycerol, are biodegradable materials suitable for packaging applications. In view of the above, the polymeric blend PVA/AMD (50/50) without plasticizer, was selected for further studies in the incorporation of nanoparticles to produce active packaging. The second part of the work refers to the synthesis and characterization of chitosan nanoparticles containing ascorbic acid (NP_{chi_AA}), and the preparation and characterization of nanocomposite films (NC) based on the PVA/AMD blend (50/50) incorporated with NP_{chi_AA} . The NP_{chi_AA} were obtained by the ionic gelation method and characterized in terms of size, suspension stability, morphology, and antioxidant activity. For NP_{chi_AA} , the results by dynamic light scattering (DLS) and SEM indicated homogeneous morphology, spherical shape, and size of ~ 240 nm. The measurement of the zeta potential indicated good stability of the suspension. The NC films, as well as the NP_{chi_AA} , were evaluated for their antioxidant activities by the DPPH (2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazil) and FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) analyses. The results showed that both presented themselves as strong antioxidant agents, promising to be used as antioxidant active packaging for food.

Keywords: Poli(vinyl alcohol); Arrowroot Starch; Nanocomposites; Active Packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estado de miscibilidade de blendas poliméricas, sendo o polímero A (linha sólida) e o polímero B (linha tracejada): (a) Blenda miscível; (b) Blenda imiscível; (c) Blenda parcialmente miscível	22
Figura 2 –	Classificação de compatibilidade de materiais em relação às suas propriedades.	25
Figura 3 –	Estrutura básica de (a) unidades de glicose, (b) amilose e (c) amilopectina, juntamente com a rotulagem dos átomos e ângulos de torção.	27
Figura 4 –	Imagens da planta, rizomas e amido da araruta.	29
Figura 5 –	Reações de obtenção do PVA.	30
Figura 6 –	Degradação do ácido ascórbico (AA) em meio aeróbico	35
Figura 7 –	Representação da estrutura primária da quitina e quitosana.	36
Figura 8 –	Teste de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PVA, AMD e blendas PVA/AMD.	44
Figura 9 –	Aspectos visuais dos filmes de PVA, AMD e blendas PVA/AMD.	51
Figura 10 –	Influência da adição de glicerol na solubilidade de blendas poliméricas PVA e AMD.	55
Figura 11 –	Resistência à tração (a) e alongação na ruptura (b) de acordo com as curvas tensão-deformação obtidas para os filmes e blendas poliméricas à base de PVA e AMD com ou sem glicerol.	58
Figura 12 –	Difratogramas das blendas poliméricas à base de PVA/AMD sem glicerol (a) e com adição do plastificante glicerol (b).	60
Figura 13 –	Índice de cristalinidade (IC) dos filmes e blendas poliméricas à base de PVA/AMD sem e com adição do plastificante glicerol.	61

Figura 14 –	Valores de ângulo de contato para os filmes e blendas poliméricas à base de PVA e AMD com ou sem glicerol.	62
Figura 15 –	Curvas termogravimétricas das blendas poliméricas à base de PVA e amido de araruta sem plastificante (a) e suas respectivas curvas DTG (b).	65
Figura 16 –	Curvas termogravimétricas das blendas poliméricas à base de PVA e amido de araruta com plastificante (a) e suas respectivas curvas DTG (b).	66
Figura 17 –	Espectros de FTIR dos filmes de PVA, AMD e blendas PVA/AMD aditivados e sem glicerol.	70
Figura 18 –	Scores dos filmes de PVA, AMD e blendas PVA/AMD aditivado (a) e sem glicerol (b).	72
Figura 19 –	Micrografias das fraturas dos filmes: PVA (a), AMDp_G (b), PVA25/AMD75_G (c) e PVA25/AMD75 (d).	74
Figura 20 –	Micrografias por MEV das nanopartículas de quitosana, NP _{chi} (a), e encapsulada com ácido ascórbico, NP _{chi_AA} , em diferentes magnitudes (b, c e d)	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Fatores responsáveis pela compatibilidade e miscibilidade nas blendas poliméricas.	26
Tabela 2 –	Composição dos filmes em cada formulação com concentração 3 % (m/m).	41
Tabela 3 –	Composição do filme NC com concentração 3 % (m/m).	49
Tabela 4 –	Transparência dos filmes de PVA, AMD e blendas PVA/AMD.	51
Tabela 5 –	Espessuras e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PVA, AMD e blendas PVA/AMD.	53
Tabela 6 –	Energia de ativação (E_a , kJ/mol) e temperatura máxima de degradação ($T_{máx}$, °C) em relação ao segundo estágio de degradação térmica (200 °C a 400 °C).	68
Tabela 7 –	Atribuições de picos nos espectros FTIR dos filmes de PVA puro, AMDp_G e blendas PVA/AMD para os dois picos das maiores mudanças de número de onda.	71
Tabela 8 –	Distribuição de tamanho, Potencial Zeta (PZ) e Índice de Polidispersividade (PDI) de NPs.	76
Tabela 9 –	Atividade antioxidante pelo método de DPPH da suspensão de NPs e do filme nanocompósito aditivado de ácido ascórbico.	79
Tabela 10 –	Atividade antioxidante pelo método do FRAP da suspensão de NPs aditivada de ácido ascórbico.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido ascórbico
AAT	Atividade antioxidante total
ABTS	2,2-azinobis-3-etil-benzotiazolina-6-sulfonado
AMD	Amido de araruta
AMDp_G	Filme de amido de araruta puro com 20 % de glicerol
AMDp_30	Filme de amido de araruta puro com 30 % de glicerol
ASTM	<i>American Standard for Testing and Methods</i>
Chi	Quitosana
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DPPH	2,2- difenil- 1- picril-hidrazil
DRX	Difração de raios X
FRAP	Poder antioxidante em reduzir o ferro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NC	Nanocompósito
NPs	Nanopartículas
NP_{chi}	Nanopartículas de quitosana
NP_{chi_AA}	Nanopartículas de quitosana aditivada de ácido ascórbico
ORAC	Capacidade de Absorção de Radicais de Oxigênio
PCL	Poli(caprolactona)
PDI	Índice de polidispersividade
PHB	Poli(3-hidroxi-butirato)
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVAc	Poli(acetato de vinila)
PZ	Potencial zeta
PVAp	Filme de PVA puro
PVA25/AMD75	Blenda com 25% PVA + 75% AMD
PVA50/AMD50	Blenda com 50% PVA + 50% AMD
PVA75/AMD25	Blenda com 75% PVA + 25% AMD
PVA25/AMD75_G	Blenda com 25% PVA + 75% AMD + 20% glicerol (m/m)
PVA50/AMD50_G	Blenda com 50% PVA + 50% AMD + 20% glicerol (m/m)
PVA75/AMD25_G	Blenda com 75% PVA + 25% AMD + 20% glicerol (m/m)
TGA	Análise termogravimétrica

TPP	Tripolifosfato de sódio
UV	Ultravioleta
WVP	Permeabilidade ao vapor de água
_G	Blendas com 20 % (m/m) de glicerol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	20
2.2	BLENDAS POLIMÉRICAS	21
2.2.1	Miscibilidade de blendas poliméricas	21
2.2.2	Compatibilidade de blendas poliméricas	24
2.2.2.1	Amido de Araruta (AMD)	27
2.2.2.2	Poli(álcool vinílico)	30
2.3	EMBALAGENS ATIVAS	32
2.3.1	Embalagens ativas antioxidantes	33
2.3.2	Agentes ativos antioxidantes	34
2.3.2.1	Ácido ascórbico (Vitamina C) e suas propriedades	34
2.3.2.2	Quitosana como matriz para nanoencapsulamento de princípios ativos	36
2.4	NANOCOMPÓSITOS NO USO DE EMBALAGENS	38
3	OBJETIVOS	39
3.1	OBJETIVO GERAL	39
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
4.1	REAGENTES E SOLUÇÕES	40
4.2	INSTRUMENTAÇÃO	40
4.2.1	Preparação dos filmes poliméricos	40
4.2.2	Caracterização dos filmes poliméricos	42

4.2.2.1	Aspectos visuais e Espessura	42
4.2.2.2	Ensaio mecânico de tração	42
4.2.2.3	Solubilidade em água	42
4.2.2.4	Permeabilidade ao vapor de água (Water Vapor Permeability - WVP).....	43
4.2.2.5	Análise termogravimétrica (TGA)	44
4.2.2.6	Ângulo de contato.....	45
4.2.2.7	Difração de raios-X (DRX).....	45
4.2.2.8	Transparência.....	45
4.2.2.9	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	46
4.2.2.10	Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV).....	46
4.2.2.11	Análise estatística.....	46
4.2.3	Síntese e encapsulamento de nanopartículas de quitosana com ácido ascórbico (NP_{chi_AA}).....	46
4.2.4	Caracterização das nanopartículas de quitosana (NP_{chi}).....	47
4.2.4.1	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta (PZ).....	47
4.2.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.2.4.3	Atividade antioxidante pelo método 2,2- difenil-1-picrilidrazila (DPPH)	48
4.2.4.4	Determinação da Atividade Antioxidante Total (ATT) pelo Método de Redução do Ferro (FRAP).....	48
4.2.5	Preparação dos filmes nanocompósitos	49
4.2.6	Caracterização dos filmes nanocompósitos (NC_6,5%NP_{chi_AA})	49
4.2.6.1	Atividade antioxidante pelo método 2,2- difenil-1-picrilidrazila (DPPH)	49
4.2.6.2	Determinação da atividade antioxidante total (ATT) pelo método de redução do ferro (FRAP)	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	51

5.1.1	Aspectos macroscópicos e transparência	51
5.1.2	Espessura e Permeabilidade ao Vapor de Água (WVP)	52
5.1.3	Solubilidade	54
5.1.4	Ensaio mecânico de tração.....	56
5.1.5	Difração de Raios-X (DRX).....	59
5.1.6	Ângulo de contato	62
5.1.7	Análise Termogravimétrica (TGA).....	63
5.1.8	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	69
5.1.8.1	Análise de Componentes Principais (PCA)	71
5.1.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA PURA (NP _{chi}) E CONTENDO ÁCIDO ASCÓRBICO (NP _{chi_AA})	75
5.2.1	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta (PZ)	75
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NANOCOMPÓSITOS (NC).....	77
5.3.1	Atividade antioxidante pelo método 2,2-difenil-1-picrilidrazila	77
5.3.2	Determinação da Atividade Antioxidante Total (ATT) pelo Método de Redução do Ferro (FRAP).....	78
6	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

Há uma crescente busca pelo desenvolvimento de embalagens a partir de polímeros naturais biodegradáveis, com o objetivo de minimizar os impactos causados ao meio ambiente pelos materiais plásticos oriundos exclusivamente de derivados de petróleo (MALI; SAKANAKA; YAMASHITA, 2005; DUFRESNE; CASTAÑO, 2017). Entre os polímeros biodegradáveis com potencial para produção de embalagens, em especial na área de alimentos, destaca-se o amido de araruta (AMD), devido ao seu baixo custo e elevada abundância. Por apresentar um alto teor de amido em seus rizomas, a araruta (*Maranta arundinaceae L.*) tem sido muito utilizada para produção industrial do amido. É uma planta originária da América do Sul, que vai desde o nordeste ao sul do Brasil, sendo cultivada em maior escala nas Índias Ocidentais (Jamaica e São Vicente), Austrália, Sudeste Asiático e África do Sul e do Leste (CHARLES *et al.*, 2016). Além disso, apresenta um alto teor de amilose, que lhe confere um material polimérico promissor na preparação de embalagens devido as melhores propriedades mecânicas em comparação com outros tipos de fontes de amido (LEONEL; CEREDA; SARMENTO, 2002; YULIANTI; GINTING, 2015).

No entanto, filmes produzidos exclusivamente de AMD não são viáveis para aplicação em escala comercial, pois apresentam propriedades mecânicas, térmicas e de barreira ao vapor de água inadequadas para embalagens (OLIVATO *et al.*, 2013). Dessa forma, com a finalidade de melhorar essas propriedades, é possível produzir blendas com outros polímeros, principalmente os biodegradáveis, como o poli(álcool vinílico) (PVA), pois a biodegradabilidade será mantida (BONILLA *et al.*, 2014; ABDULLAH *et al.*, 2017). Além disso, é um dos polímeros sintéticos que apresenta uma excelente propriedade mecânica, é hidrofílico, não tóxico, biocompatível e possui elevada compatibilidade com a matriz polimérica de AMD, visto que, interações de hidrogênio tendem a serem formadas entre os grupamentos hidroxila presentes ao longo das cadeias de ambos (RAHMAN *et al.*, 2010).

Porém, muitas vezes a aplicação de blendas de AMD e PVA é comprometida, devido a sensibilidade à umidade e por não oferecer características adicionais aos produtos a serem embalados. Adicionalmente, torna-se relevante que blendas poliméricas não sofram alterações das propriedades mecânicas, térmicas e de

processamento das embalagens (TANG; ALAVI, 2011). Nesse caso, o uso de plastificantes como o glicerol faz-se necessário, uma vez que pode melhorar as propriedades mecânicas (SHIMAZU; MALLI; GROSSMANN, 2007).

Outra propriedade muito importante para as embalagens alimentícias é a capacidade de conservar o alimento por mais tempo. Nesse sentido, entre as novas tecnologias do setor de embalagens para alimentos, encontram-se as embalagens ativas que consistem na incorporação de compostos ativos, com o propósito de estender o tempo de vida útil do alimento embalado. O uso de nanopartículas (NPs) é muito promissor na área alimentícia, uma vez que podem ser empregadas como meio de transporte ou liberação de substâncias ativas. As NPs podem ser introduzidas em matrizes filmogênicas, carreando compostos ativos, formando filmes nanocompósitos (NC), que podem preservar o alimento por mais tempo, através da interação entre o produto e os materiais de embalagem, assegurando a qualidade final e sua durabilidade (BRITTO; ASSIS, 2012; FANG *et al.*, 2017). Um composto com potencialidade para formação de NPs é o polissacarídeo quitosana, extraído da quitina, que está presente em exoesqueleto de crustáceos e insetos (ABREU *et al.*, 2013). Nanopartículas de quitosana (NP_{chi}) contendo ácido ascórbico (vitamina C), em contato com o alimento, podem inibir as reações de oxidação ao reagirem com radicais livres e peróxidos, demonstrando eficiência e aplicabilidade em embalagens ativas antioxidantes.

Têm sido explorados por diversos autores, estudos sobre as propriedades de blendas de PVA e amido proveniente de fontes variadas, como o amido de mandioca (RAHMAN *et al.*, 2010; FARIA; VERCELHEZE; MALLI, 2012; GUIMARÃES Jr. *et al.*, 2015; VARGHESE *et al.*, 2023), milho (SHI *et al.*, 2010; LUO; LI; LIN, 2012), batata (POPESCU *et al.*, 2018), ervilha (CANO *et al.*, 2016a) e trigo (JAYASEKARA *et al.*, 2004). Porém, há poucos trabalhos que reportem o amido de araruta com esse propósito (NOGUEIRA; FAKHOURI; OLIVEIRA, 2018; NOGUEIRA *et al.*, 2019; TARIQUE *et al.*, 2022).

Desta forma, o presente trabalho busca inovação através do desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis à base de blenda polimérica de amido de araruta/poli(álcool vinílico) com propriedades viáveis para aplicação em embalagens de alimentos. Além de desenvolver filmes biodegradáveis, nanocompósitos podem ser obtidos com a incorporação NP_{chi} contendo ácido ascórbico, que podem ser funcionais para aplicações em embalagens ativas antioxidantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS BIODÉGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis constituem uma classe de materiais que tem ganhado bastante atenção nos últimos anos, devido a importância de reduzir o impacto do descarte inadequado de plásticos provenientes de fontes fósseis no meio ambiente. Para isso, têm-se recomendado a substituição desses polímeros de origem petrolífera, cuja a maioria não são biodegradáveis, e sua elevada produção tem comprometido o meio ambiente, gerando acúmulo em lixões, aterros, rios e oceanos (BRITO *et al.*, 2011).

A ASTM (*American Standard for Testing and Methods*) define polímeros biodegradáveis como aqueles que possuem a capacidade de se decompor a partir da ação de micro-organismos de ocorrência natural (bactérias, fungos e algas), gerando dióxido de carbono, água e biomassa. Além disso, devem apresentar uma taxa de biodegradação adequada, fazendo com que chegue a determinada proporção satisfatória de conversão de matéria seca em dióxido de carbono em até 180 dias (ASTM D6400-12, 2012).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como naturais ou sintéticos. Os naturais são polímeros formados durante o ciclo bioquímico de espécies na natureza, envolvendo processos catalisados por enzimas e o crescimento das cadeias por reações de polimerização. Como exemplos, podem-se citar os polissacarídeos como o amido, a celulose e a quitosana; polipeptídeos como a gelatina e poliésteres como o poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) (CHANDRA; RUSTIGI, 1998). Na segunda classe, existem os polímeros que são formados com base em monômeros extraídos do petróleo e que utilizam rotas químicas sintéticas, como as policaprolactonas (PCLs), poli(álcool vinílico) (PVA), poliésteres, poliamidas, entre outros (LAGARÓN; OCIO; LÓPEZ-RUBIO, 2012).

Os polímeros biodegradáveis apresentam grande versatilidade em aplicações, atraindo grande atenção dos pesquisadores para o desenvolvimento de filmes e embalagens para alimentos. Como descrito anteriormente, a sustentabilidade é um fator crucial na escolha de materiais pela comunidade científica e sociedade, porém alguns materiais biodegradáveis apresentam propriedades de baixo desempenho, limitando sua aplicação. Diante disso, uma das melhores estratégias

utilizadas para melhorar a propriedade desses materiais é a preparação de blendas poliméricas biodegradáveis com compatibilidade aceitável durante seu uso.

2.2 BLENDA POLIMÉRICAS

Segundo Canevarolo Jr. (2013), blenda polimérica pode ser definida como uma mistura física de dois ou mais polímeros, predominando interações intermoleculares, porém, sem a ocorrência de significativa reação química entre os componentes. Além disso, para ser considerada uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa, do segundo componente (UTRACKI, 1989; PASSADOR; PESSAN; RODOLFO, 2006). Vale ressaltar que a interação química existente entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária (BARLOW; PAUL, 1981). As interações mais comumente observadas são do tipo ligação de hidrogênio, dipolo-íon, interação π - π ou interação de transferência de carga. Grande maioria dos trabalhos desenvolvidos nos últimos anos na área de blendas poliméricas envolve forças intermoleculares por ligação de hidrogênio, como por exemplo, blendas formadas à base de amido e PVA (MITTAL, 2012).

Somente a mistura entre os dois polímeros não garante a formação de uma blenda com as propriedades desejadas. Ao se misturar dois ou mais polímeros podem ser observados a miscibilidade ou grau de interação entre os componentes de uma blenda. A miscibilidade ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema é de extrema importância, pois essa característica está diretamente relacionada com as propriedades do novo material desenvolvido (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO, 2006; PAUL; NEWMAN, 1978).

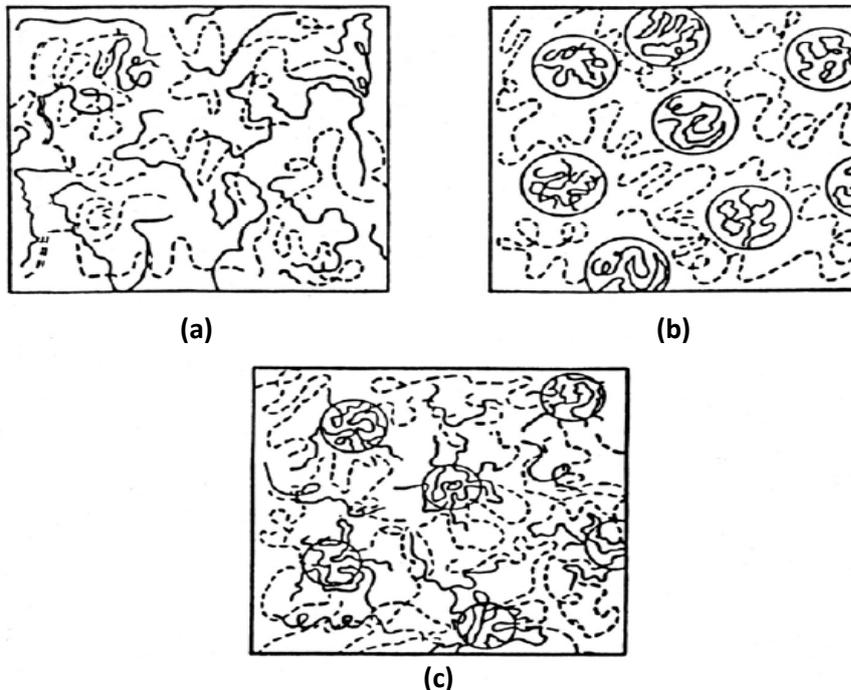
Em sistemas multicomponentes, como nas blendas, a miscibilidade torna-se um parâmetro peculiar, pois depende do número de fases, morfologia e/ou adesão entre as fases (UTRACKI, 1989). Em muitos casos, as características de miscibilidade e compatibilidade precisam ser analisadas de forma crítica, pois, estes termos são bastantes confundidos na literatura.

2.2.1 Miscibilidade de blendas poliméricas

Muitas vezes, o melhor sinônimo atribuído à miscibilidade se referindo ao estudo de blendas, seria solubilidade ou sistemas homogêneos, para não confundir

com o termo compatibilidade. Polímeros miscíveis se dissolvem mutuamente em nível molecular. Uma blenda polimérica é dita miscível quando seus componentes se misturam intimamente, não havendo separação de fase, ou seja, mistura homogênea (Figura 1a) (UTRACKI, 1989). A mistura de diferentes tipos de polímeros frequentemente produz blendas poliméricas miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis, dependendo do grau de interação entre os polímeros componentes, como representado na Figura 1.

Figura 1 – Estado de miscibilidade de blendas poliméricas, sendo o polímero A (linha sólida) e o polímero B (linha tracejada): (a) Blenda miscível; (b) Blenda imiscível; (c) Blenda parcialmente miscível.



Fonte: MUNARO, 2007.

Blendas que se classificam como totalmente imiscíveis, apresentam mais de uma fase, cada uma com características distintas, ou seja, a formação de uma mistura heterogênea (Figura 1b). Enquanto as parcialmente miscíveis possuem comportamento distinto em relação a composição, com uma região de miscibilidade e outra de separação em diferentes fases, ou seja, há parcial solubilização de um dos componentes no outro (Figura 1c) (PAUL; NEWMAN, 1978; UTRACKI, 1989).

Segundo Coleman (1991), a miscibilidade de uma blenda é determinada em grande parte pela contribuição entrópica e entálpica, embora, muitas vezes conflitantes, sendo que o balanço entre essas duas tendências pode levar ou não, a separação de fases. O critério que controla os aspectos de miscibilidade é de natureza

termodinâmica, pela energia livre de mistura, baseada na equação de energia livre de Gibbs (ΔG_m), que é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde: ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m = variação molar da entalpia de mistura; ΔS_m = variação molar da entropia de mistura; T = temperatura absoluta.

Analisando a equação de energia livre da mistura (Equação 1), é permitido obter três possibilidades aos sistemas poliméricos:

- Se $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases separadas.
- Se $\Delta G_m = 0$, o sistema está em equilíbrio dinâmico.
- Se $\Delta G_m < 0$, mistura miscível e os polímeros estarão presentes em única fase (PASSADOR; PESSAN; RODOLFO, 2006,).

Conforme estabelecido anteriormente, em um sistema miscível ΔG_m é negativa, além disso é necessário existir uma estabilidade contra segregação de fases, que é garantida pela segunda derivada da variação da energia livre de mistura seja maior que zero, conforme a Equação 2:

$$\Delta S_m = \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Onde ϕ_1 é a fração volumétrica de cada componente, T é a temperatura e P é a pressão, ambos constantes (AKCELRUD, 2007).

A teoria de base para a avaliação da miscibilidade de misturas de polímeros foi desenvolvida por Flory-Huggins, considerando volume constante, mistura aleatória e interações entre as macromoléculas. Dessa forma, conforme observado na Equação 1, a entropia de mistura influencia diretamente na miscibilidade e pode ser representada pela Equação 3.

$$\Delta S_m = \left(\frac{RV}{V_R} \right) \cdot \left(\frac{\phi_1}{X_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{X_2} \right) \ln \phi_2 \quad (3)$$

Em que R é a constante dos gases; V o volume da blenda, V_R um volume de referência (usualmente o volume molar da menor unidade repetitiva); ϕ_1 e ϕ_2 as frações volumétricas dos polímeros 1 e 2; X_1 e X_2 são os graus de polimerização dos polímeros 1 e 2. A equação 3 mostra que o aumento na massa molar, direciona para uma menor variação de entropia, tendendo à zero, logo, maior será a imiscibilidade

dos sistemas. Isso ocorre, pois o número de combinações conformacionais que as moléculas podem fazer entre si é reduzido, devido principalmente às dimensões das macromoléculas (OLABISI *et al.*, 1979).

Em relação ao termo entálpico, pode ser expresso como um parâmetro de interação adimensional por segmentos de polímero (X), baseado na Equação 4:

$$\Delta H_m = RT \left(\frac{V}{V_R} \right) \cdot X_{ij} \phi_i \phi_{2j} \quad (4)$$

Portanto, para sistemas binários, a equação da energia livre de Gibbs pode ser descrita da seguinte forma (Equação 5):

$$\Delta G_m = \left(\frac{RTV}{V_R} \right) \cdot \left(\frac{\phi_1}{X_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{X_2} \right) \ln \phi_2 + X_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (5)$$

em que X_{12} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins correspondente à mistura dos polímeros 1 e 2 (AKCELRUD, 2007).

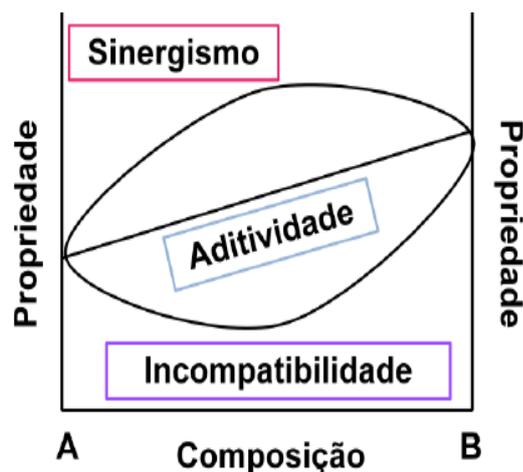
Como já mencionado, a contribuição entrópica será desprezível, então, a miscibilidade do sistema passa a depender somente do valor da entalpia da mistura, ou seja, é preciso que $\Delta H_m \leq 0$ ou tenha um valor positivo muito pequeno para que os componentes sejam miscíveis. Portanto, raramente blendas são completamente miscíveis, exceto quando ocorrem interações específicas, como interações do tipo ligações de hidrogênio, forças dipolares, interações iônicas, etc (UTRACKI, 1989; AKCELRUD, 2007). Por ser o tipo de interação mais comum entre os polímeros, a natureza da ligação de hidrogênio e seu efeito sobre a microestrutura e as propriedades físicas de vários materiais têm recebido atenção dos cientistas nos últimos anos. A força de cada ligação individual de hidrogênio também depende fortemente do solvente utilizado. Solventes polares diminuiria significativamente essa interação em muitas ordens de magnitude, porque as moléculas do solvente polar podem também participar da interação. Portanto, a química supramolecular dos polímeros com interações por ligação de hidrogênio é feita principalmente em solventes apolares, como alcanos lineares e cíclicos, tolueno, diclorometano e clorofórmio (MITTAL, 2012).

2.2.2 Compatibilidade de blendas poliméricas

Como já mencionado, a miscibilidade é relacionada com aspectos termodinâmicos da mistura, sendo uma característica intrínseca do material. Por outro lado, a compatibilidade se refere às propriedades finais das blendas estarem de acordo com o desejado. Diante disso, infere-se que a compatibilidade pode ser modificada, diferentemente da miscibilidade. Assim, um sistema imiscível também pode ser compatível (AKCELRUD, 2007). Utracki (1989) define blendas poliméricas compatíveis como uma mistura de polímeros homogênea, com desempenho aprimorado sobre os polímeros constituintes.

As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições podem ser superiores, inalteradas ou inferiores às propriedades dos polímeros puros, denominadas respectivamente como, sinergismo, aditividade e incompatibilidade (Figura 2).

Figura 2 – Classificação de compatibilidade de materiais em relação às suas propriedades.



Fonte: SILVA, 2016.

Para os polímeros que são miscíveis em todas as proporções, é esperado obter uma média de suas propriedades físicas, dependendo da proporção de cada polímero presente (aditividade). Num exemplo comum, a T_g da blenda variará linearmente com o aumento da proporção do polímero que apresenta um maior valor de T_g . Por outro lado, quando os componentes são imiscíveis sem compatibilização, geralmente essa mistura tem baixa integridade estrutural e baixa estabilidade térmica, uma vez que não há mecanismo para estabilizar uma dispersão de um polímero na matriz do outro (incompatibilidade). Quando ocorre o sinergismo, esse fato pode ser proveniente da combinação de dois polímeros imiscíveis com compatibilização (UTRACKI, 1989).

Como a grande maioria das blendas são imiscíveis, para torná-las miscíveis é necessário que exista interação intermolecular específica favorável entre os dois componentes da mistura (MITTAL, 2012). Grandes tensões interfaciais levam à separação de fases, com as partículas separadas por fases talvez passando por coalescência; isso resultará em um aumento no tamanho das partículas e, por sua vez, na diminuição das propriedades mecânicas (THOMAS; GROHENS; JYOTISHKUMAR, 2014). Assim, quando há possibilidade de separação de fases nas blendas é indicado o uso de compatibilizantes, por apresentar uma certa afinidade com ambos os componentes da mistura para reduzir a energia interfacial, fornece adesão interfásica no estado sólido e estabiliza os polímeros, obtendo assim, a morfologia desejada (UTRACKI, 1989; SIQUEIRA, 1993; CANEVAROLO, 2006).

Em resumo, a Tabela 1 mostra os fatores que levam a compatibilidade ou incompatibilidade entre misturas miscíveis e imiscíveis. Devido a grande maioria dos polímeros apresentarem estrutura molecular diferente, geralmente as blendas são imiscíveis e incompatíveis, resultando em produtos com propriedades inferiores a dos polímeros individuais (ULTRACKI, 1989; MITTAL, 2012). Porém, os que possuem estrutura molecular similar podem se tornar miscíveis e compatíveis. Nesse último caso, o controle da tensão interfacial desempenha um papel importante para manter um controle da morfologia e das propriedades mecânicas associadas. A redução do tamanho da fase dispersa com a diminuição da tensão interfacial é importante para obter propriedades uniformes, mantendo as propriedades físicas de ambos os homopolímeros (MITTAL, 2012).

Tabela 1: Fatores responsáveis pela compatibilidade e miscibilidade nas blendas poliméricas.

Polímeros imiscíveis e incompatíveis	Polímeros miscíveis e compatíveis	Polímeros imiscíveis e compatíveis
Estrutura molecular diferente	Estrutura molecular similar	Estrutura molecular diferente
Polaridade diferente	Polaridade similar	Boa interação
Peso molecular diferente	Nenhuma atração interfacial	Baixa energia de interface
Dois fases	Fase única	Dois fases

Fonte: FARIAS, 2019.

Observa-se na Tabela 1 que existem alguns fatores que influenciam a preparação de blendas. Entre eles, pode-se destacar a estrutura molecular. A interação mais comum entre as cadeias poliméricas ocorre por forças de ligações de hidrogênio (SIONKOWSKA, 2011). Porém, nem todos os polímeros apresentam grupos químicos capazes de formar esse tipo de interação. Assim, a falta de afinidade química ocasiona, em misturas poliméricas, a separação de fases (BARLOW; PAUL, 1988).

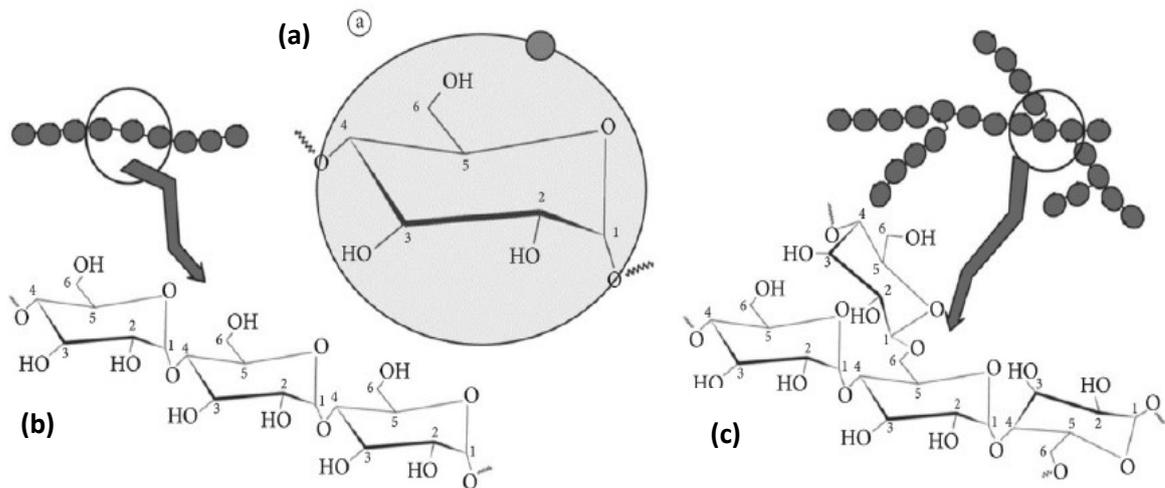
De forma geral, a produção de blendas pode ser considerado um processo rápido, que permite elevada produtividade e melhor controle, quando comparado com a copolimerização, por exemplo, reduzindo consideravelmente o custo do material (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013). Diante disso, o amido de araruta surge como um material promissor para preparação de blendas poliméricas, devido ao seu baixo custo, elevada disponibilidade, biodegradabilidade e fácil manuseio.

2.2.2.1 Amido de Araruta (AMD)

O amido é um polissacarídeo de reserva de energia dos vegetais mais abundante, constituído por várias cadeias poliméricas de amilose e amilopectina. Como pode ser visto na Figura 3, a amilose é uma molécula linear constituída por ligações de unidades de D-glicose, tipo α -(1→4), e a amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1→4) e ramificações por α -(1→6). A variação das proporções destes componentes depende exclusivamente da fonte botânica, maturidade fisiológica, condições de solo e clima, o que lhes confere propriedades diferenciadas dependendo da fonte de extração (CEREDA *et al.*, 2002; SHIMAZU; ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015).

A organização física do amido na forma de grânulos é atribuída grandemente a amilose e amilopectina através de ligações de hidrogênio, formando regiões cristalinas que mantêm essa estrutura. A cristalinidade parcial dos grânulos de amido é relacionada, principalmente, à amilopectina que forma áreas mais ordenadas, originando a região cristalina. No entanto, as áreas menos ordenadas, formadas pelas moléculas de amilose, constituem a região amorfa (CAVALLINI; FRANCO, 2010).

Figura 3 – Estrutura básica de (a) unidades de glicose, (b) amilose e (c) amilopectina, juntamente com a rotulagem dos átomos e ângulos de torção.



Fonte: ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES (2015).

Entre as principais características do amido, destaca-se a capacidade em formar gel, atribuída a entrada de água no grânulo durante aquecimento, aumentando seu volume. Neste processo, ocorre o intumescimento dos grânulos de forma irreversível e consequente interrupção da estrutura cristalina. Ao continuar a expansão ocorre a liberação da amilose presente no interior dos grânulos do amido para a fase aquosa, formando uma fase gel e consequente aumento da viscosidade. A temperatura de gelatinização do amido varia conforme sua fonte, embora a maioria se encontre na faixa entre 60 e 80 °C (COPELAND *et al.*, 2009; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

No Brasil, cinco fontes principais de amido são comercializadas, o milho, a mandioca, a batata, o trigo e o arroz, porém esses, às vezes, não atendem as características desejadas para utilização industrial (TORRUCO-UCO; BETANCUR-ANCONA, 2007). Desta forma, nos últimos anos, a busca por fontes naturais de amido não convencionais tem despertado grande interesse da comunidade científica para que sejam aproveitadas, tanto pelo consumidor quanto pela indústria. Nesse sentido, os rizomas de araruta (*Maranta arundinacea*) se destacam, devido ao seu potencial de aplicação no desenvolvimento de novos produtos e/ou melhoria nos usos tradicionais (SWEEDMAN *et al.*, 2013).

A araruta é uma planta herbácea, pertencente à família *Marantaceae* que produz um rizoma rico em amido, e é uma planta originária da América do Sul (Figura 4). No Brasil são cultivadas três diferentes variedades desta planta, a comum, a

creoula e a banana, sendo as duas primeiras as mais predominantes e que produz fécula de maior qualidade (CEREDA *et al.*, 2002; CHARLES *et al.*, 2016). Devido ao alto teor de amido em seus rizomas, a araruta tem sido utilizada especialmente para a extração do amido (ZÁRATE; VIEIRA, 2005). Algumas das principais aplicações do amido a partir araruta nativa é na fabricação de pães, biscoitos e o mingau, por não conter glúten sendo recomendado para alimentação infantil e de idosos, devido a sua ótima digestibilidade (TARIQUE *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2016).

Figura 4 – Imagens da planta, rizomas e amido da araruta.



Fonte: HORNUNG *et al.*, (2017).

O processo de extração do amido de araruta é semelhante ao empregado para outras espécies, em que os rizomas são triturados e peneirados. Posteriormente, a massa fibrosa é lavada para separar a fibra do amido que, após decantar, será seco e peneirado (NEVES; COELHO; ALMEIDA, 2005).

O amido de araruta apresenta alto teor de amilose (16 a 27%) e temperatura de gelatinização elevada, na faixa de 61 a 85,8 °C (HOOVER, 2001; MOORTHY, 2002). Além de sua importância na indústria alimentícia, associada à fácil digestibilidade e capacidade de gelatinização, o amido de araruta apresenta grande potencialidade para ser empregado como biopolímero na produção de filmes comestíveis e biodegradáveis.

Apesar dos polímeros naturais terem ganhado cada vez mais destaque, o poli(álcool vinílico) (PVA), de origem sintética, tem se mostrado promissor no desenvolvimento de novos materiais, por ser biodegradável e poder ser incorporado facilmente ao amido de diferentes fontes botânicas para formação de blendas (ABRAL

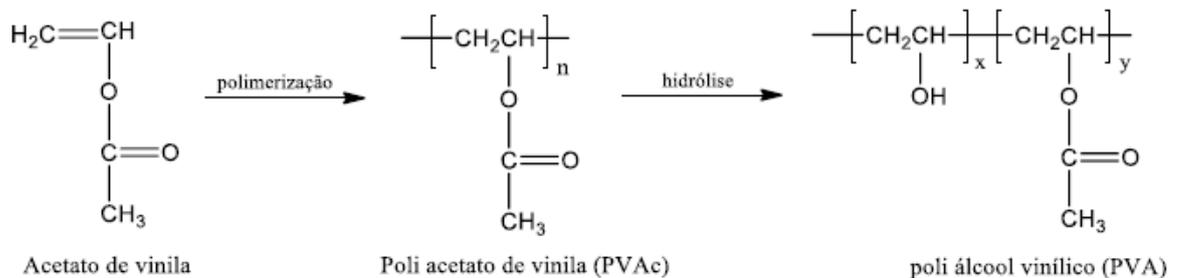
et al., 2019; FARIA; VERCELHEZE; MALLI, 2012).

2.2.2.2 Poli(álcool vinílico)

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero de origem sintética, semicristalino, não tóxico, hidrossolúvel, biocompatível, biodegradável e utilizado por sua boa capacidade em formar filme (ARANHA; LUCAS, 2001; TANG; ALAVI, 2011). O PVA possui aspecto em forma de grânulos de pó de marfim, branco, é inodoro, insípido e as vezes translúcido. É um dos polímeros mais produzidos mundialmente devido a sua boa resistência química e excelentes propriedades físicas, com uma produção mundial de cerca de 650.000 toneladas por ano (GUIRGUIS; MOSELHEY, 2012; NUNES *et al.*, 2016; THONG; TEO; NG, 2016).

O PVA é obtido pela polimerização de monômero de acetato de vinila em poli(acetato de vinila) (PVAc), seguido de hidrólise dos grupos acetato de PVAc para produzir a cadeia polimérica hidrolizada (Figura 5), no entanto, a reação de hidrólise não é completa, resultando em polímeros com diversos graus de hidrólises (TANG; ALAVI, 2011; JUVENCIO, 2017).

Figura 5 – Reações de obtenção do PVA.



Fonte: JUVENCIO (2017).

É comercialmente vendido com diferentes pesos moleculares e graus de hidrólise e suas propriedades dependem do grau de hidrólise. A temperatura de fusão do PVA totalmente hidrolisado é de 230 °C, enquanto que para o polímero parcialmente hidrolisado está entre 180-190 °C. Decompõe-se rapidamente acima de 200 °C, pois ele pode sofrer pirólise em altas temperaturas (MUPPALLA *et al.*, 2014; THONG; TEO; NG, 2016).

Uma boa solubilidade ocorre quando o percentual de hidrólise se encontra na faixa entre 87 a 89%, com uma dissolução total em água, em temperaturas próximas a 100 °C, em tempo aproximado de 30 minutos (HASSAN; PEPPAS, 2000).

Por ser um polímero versátil e possuir excelentes propriedades, como mecânicas, de barreira e térmica, tem tido uma ampla gama de aplicações em diferentes áreas da indústria (GUIRGUIS; MOSELHEY, 2012; THONG; TEO; NG, 2016). Sua primeira comercialização ocorreu em 1950, para uso na produção de fibras. Posteriormente, o PVA encontrou usos nas mais diversas áreas, como têxtil, de adesivos, de filmes, alimentícia, farmacêutica, cosmética e médica.

Blendas e filmes ativos biodegradáveis compostas por PVA têm sido extensivamente estudados por diversos autores, como por exemplo, PVA/amido (TANG; ALAVI, 2011), PVA/amido/nanoargilas (FARIA; VERCELHEZE; MALLI, 2012), PVA/óleo essencial de cravo e orégano (DEBIAGI *et al.*, 2014), carboximetilcelulose (CMC)/PVA/óleo de cravo (MUPPALLA *et al.*, 2014), nisina-quitosana/PVA (WANG *et al.*, 2015), quitosana/PVA/nanoTiO₂ e outros, devido a sua excelente propriedade em formar filmes homogêneos, hidrofiliçidade, boa estabilidade térmica e excelentes propriedades mecânicas (LIAN; ZHANG; ZHAO, 2016).

Dentre as estratégias necessárias para melhorias nas propriedades de blendas, temos a adição de plastificantes. O uso de plastificantes se faz necessário, uma vez que as propriedades mecânicas de filmes podem ser melhoradas, como o amido que apresenta baixa flexibilidade e propriedades de barreira pouco desejáveis (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Plastificantes são tipicamente substâncias de baixo peso molecular que interagem com cadeias poliméricas, provocando mudanças nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do material (McHUGH; KROCHTA, 1994). Essas pequenas moléculas atuam reduzindo as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas, aumentando assim a mobilidade molecular. Os mais comuns são os polióis, como o polietilenoglicol, sorbitol e glicerol. Sendo esse último o mais usado, que apresenta alto ponto de fusão, solúvel em água, polar e não-volátil (CANEVAROLO, 2006; LUO *et al.*, 2009). Atribuída as propriedades do glicerol, este apresenta muitas aplicações entre as quais como ingrediente de produtos cosméticos, de higiene pessoal, formulações farmacêuticas e alimentícias (FERREIRA, 2008; PAGLIARO; ROSSI, 2010).

Quando o glicerol é incorporado na matriz polimérica com até cerca de 35 % em massa, promove boas propriedades mecânicas, aumentando a flexibilidade e a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero (TALJA *et al.*, 2007; ZULLO; IANNACE, 2008). Porém, acima desse valor tem maior tendência em perder

plastificante por exsudação ou lixiviação, acarretando em prováveis perdas nas propriedades desses materiais (YANG; YU; MA, 2006).

Um dos setores que tem despertado muita atenção da comunidade científica e industrial em substituição as embalagens tradicionais é a de embalagem ativa a partir de blendas poliméricas biodegradáveis. Pois, esta nova tecnologia de embalagens permite manter a biodegradabilidade e conserva os alimentos por mais tempo (IULIANELLI *et al.*, 2018; OLLIER *et al.*, 2018).

2.3 EMBALAGENS ATIVAS

As embalagens ativas podem ser definidas como materiais que incorporam componentes em suas formulações de maneira controlada para que estes componentes absorvam ou liberem substâncias para os alimentos embalados ou para região circundante, objetivando aumentar a vida de prateleira dos produtos e manter suas características (GOMEZ-ESTACA *et al.*, 2014; KHANEGHAH; HASHEMI; LIMBO, 2018). Isto infere que haverá interação entre o alimento e o aditivo e, além disto, proporcionará uma maneira diferenciada de dar proteção ao alimento.

A partir do surgimento dessa nova classe de embalagens, houve redução no uso de conservantes químicos que são adicionados diretamente nos produtos e algumas vezes em quantidades inapropriadas, acarretando em possíveis problemas à saúde humana (CAMO; BELTRÁN; RONCALÉS, 2008). Diante disso, todos os componentes ativos e materiais utilizados para produzir embalagens devem garantir a segurança dos consumidores. Assim, o produto terá concentrações adequadas do agente ativo por um período maior.

Existe uma grande variedade de agentes ativos que podem ser usados na formulação das embalagens ativas, como ácidos orgânicos, enzimas, bactericidas, fungicidas, extratos naturais, íons, etanol, entre outros (DAINELLI *et al.*, 2008).

Em contrapartida às embalagens tradicionais, que não oferecem maior durabilidade ao alimento, entre os diversos tipos de embalagens ativas, temos as absorvedoras de oxigênio, etileno, umidade e odor, antioxidantes, antimicrobianas, entre outras (AZEREDO; FARIA; AZEREDO, 2000). Dentre as que apresentam funções liberadoras de agentes ativos, destacam-se as embalagens ativas antimicrobianas e antioxidantes.

2.3.1 Embalagens ativas antioxidantes

As embalagens ativas com função antioxidante se caracterizam como uma tecnologia inovadora para a preservação de alimentos, em que há uma interação entre os materiais da embalagem que contém o agente antioxidante e o produto alimentar, evitando as reações de oxidação (LOPEZ DE DICASTILLO *et al.*, 2016). É importante ressaltar que a deterioração dos produtos é causada consideravelmente pelas reações de degradação por oxidação que ocorrem nos alimentos (FUKUMOTO; MAZZA, 2000).

Diante disso, o uso de aditivos antioxidantes no produto ou na embalagem é um importante recurso, já que são capazes de retardar as oxidações lipídicas, reduzir a concentração de oxigênio do meio ou impedir a reação em cadeia, produzidas pelos radicais livres, interceptar o oxigênio singlete, inibir enzimas que podem provocar a aceleração da reação e decompor os produtos primários da oxidação para espécies não-radicais (MARTINEZ *et al.*, 2001; LEÓN, 2015).

Geralmente, na produção de embalagens que possuam essa propriedade, os antioxidantes sintéticos têm apresentado grande destaque na incorporação em materiais de embalagens, dentre os quais, os mais utilizados são o BHA (Butil-hidroxianisol) e BHT (Butil-hidroxitolueno). Porém, atualmente o uso da classe dos sintéticos tem sido bastante questionada, já que está associado ao aparecimento de diversos estudos que alegam que esses antioxidantes podem promover efeitos que possam apresentar danos à saúde humana, como toxicidade e sintomas carcinogênicos no organismo (RIBEIRO *et al.*, 2001).

Entre as vantagens na utilização de embalagens antioxidantes, pode-se destacar o mecanismo de liberação controlada dos agentes ativos para o alimento, de modo que uma concentração predeterminada do composto ativo seja mantida durante o armazenamento e distribuição. Cabe salientar, que a interação do agente antioxidante no produto ocasione uma liberação para a superfície dos alimentos que é mais suscetível à oxidação (LICCIARDELLO *et al.*, 2015).

Para avaliar a atividade antioxidante *in vitro* de substâncias biologicamente ativas, existem diversos métodos, desde os mais simples até ensaios mais complexos, que necessitam de técnicas instrumentais, isso dependerá da natureza química do composto (SANCHEZ-MORENO, 2002). Atualmente, devido a possíveis interferências, é de suma importância o uso de duas ou mais técnicas para

caracterizar um material de forma objetiva e absoluta, para avaliar a potencialidade em atuar como forte agente antioxidante (HUANG; OU; PRIOR, 2005).

Dentre os métodos mais utilizados para determinação da capacidade antioxidante em alimentos estão: 2,2-difenil-1-picril hidrazina (DPPH), Poder Antioxidante de Redução do Ferro (FRAP), Capacidade de Absorção de Radicais de Oxigênio (ORAC), Sistema β -caroteno/ácido linoléico e o 2,2'-azinobis-3-etil-benzotiazolina-6-sulfonado (ABTS). Os métodos que foram empregados neste trabalho são DPPH e FRAP.

2.3.2 Agentes ativos antioxidantes

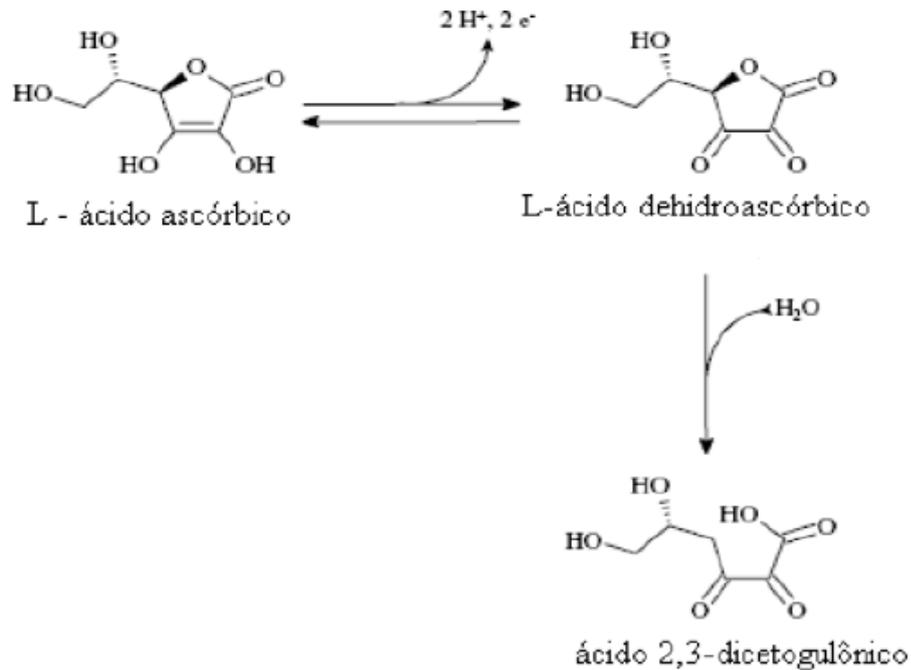
A seleção de agentes ativos é de grande importância, pois são os responsáveis pelo desempenho da embalagem. Os aditivos mais utilizados atualmente pela indústria alimentícia são de origem sintética (SANTANA *et al.*, 2013). Porém, estes podem afetar de forma negativa a segurança alimentar da população. Em substituição aos sintéticos, produtos naturais, como óleos essenciais e extratos vegetais estão ganhando cada vez mais espaço (DEBIAGI *et al.*, 2014; MARTUCCI *et al.*, 2015; LÓPEZ DE DICASTILLO *et al.*, 2016).

Um exemplo de composto com grande potencialidade antioxidante, bastante relatado na literatura, e promissor no uso em embalagens ativas antioxidantes, é o ácido ascórbico ou vitamina C, como também é conhecido.

2.3.2.1 Ácido ascórbico (Vitamina C) e suas propriedades

O ácido ascórbico ou ácido L-ascórbico (AA), também conhecido como vitamina C, é uma cetolactona de seis carbonos ($C_6H_8O_6$), hidrossolúvel, biologicamente ativo e instável, com reconhecida atividade benéfica à saúde humana (CORREIA; FARAONI; PINHEIRO-SANT'ANA, 2008). Entre suas diversas características, destaca-se sua capacidade de ceder e receber elétrons, o que lhe confere um potente agente redutor que se oxida facilmente e de modo reversível a ácido dehidroascórbico (ROJAS; GERSCCHENSON, 1997; VANNUCCI; ROCHA, 2012). Conforme observado na Figura 6, continuando as reações de oxidação em condições aeróbicas, a atividade biológica da vitamina C se perde quando o ácido dehidroascórbico transforma-se irreversivelmente em ácido 2,3-dicetogulônico (YUAN; CHEN, 1998).

Figura 6 – Degradação do ácido ascórbico (AA) em meio aeróbico.



Fonte: LAVARDA (2011).

As principais fontes de vitamina C são as frutas e hortaliças, nas quais se encontram na forma livre e, também, unida às proteínas (LEHNINGER; NELSON; COX, 2002). Entre essas, a acerola se destaca como uma das principais fontes, com alto teor de vitamina C (CARDOSO *et al.*, 2011). Sua síntese geralmente é realizada por oxidação, a partir de um açúcar natural, uma dextrose (glicose, açúcar de mel, açúcar de milho), que é convertido em L-ácido ascórbico, pela remoção de quatro átomos de hidrogênio transformando em duas moléculas de água (COULTATE, 2004).

O AA é um forte antioxidante pela facilidade de oxidação devido a presença do grupo fortemente redutor em sua estrutura, denominado de redutona, a qual se refere também as hidroxilas do grupo C=C (Figura 6). Com base nisso, torna-se capaz de converter os radicais livres do oxigênio na forma singlete, a forma inerte (BOBBIO e BOBBIO, 1992). Outra importância do AA é a habilidade em capturar radicais livres, como o radical hidroxila ($\cdot\text{HO}$). Adicionalmente, atua na capacidade de redução do ferro férrico em ferroso (FIORUCCI; SOARES; CAVALHEIRO, 2003).

Como mencionado acima, a alta capacidade antioxidante do AA faz com que seja amplamente utilizado como conservante natural em produtos farmacêuticos e alimentícios (YEBRA-BIURRU, 200).

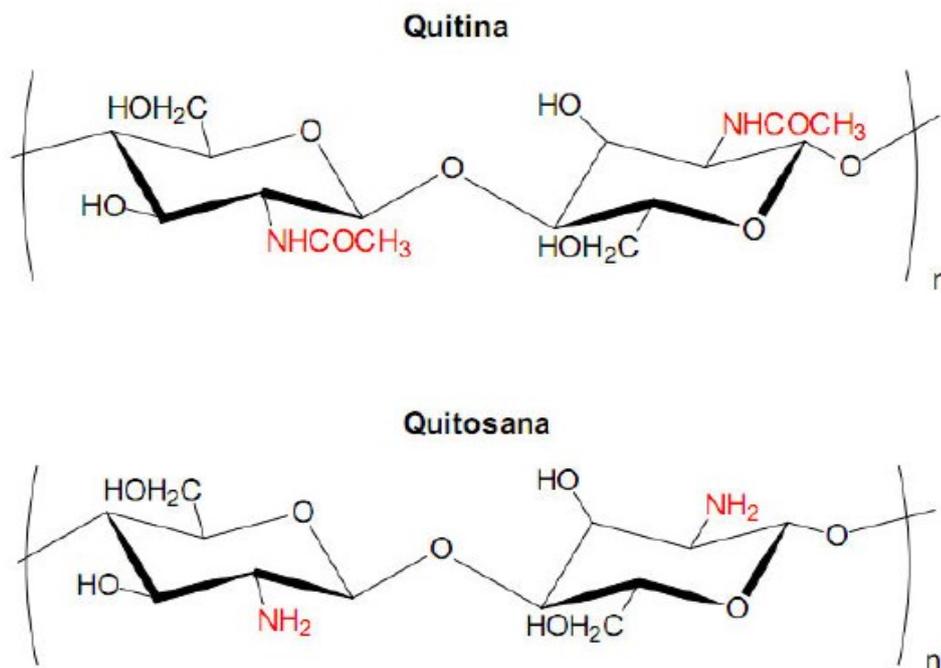
No entanto, alguns fatores afetam a estabilidade deste agente ativo durante armazenamento, processamento e consumo. Dentre eles, o tipo de embalagem, a exposição ao oxigênio e à luz, a temperatura, a presença de catalisadores metálicos e enzimas e o pH (GREGORY III, 1985; LAVARDA, 2011).

Diante disso, uma alternativa para aumentar a estabilidade desse composto é empregar polissacarídeos com poder quelante, como a quitosana, que tem a capacidade de se ligar a vários tipos de substâncias e possibilitar sua estabilização. Adicionalmente, a quitosana possui propriedade de formar nanopartículas que interagindo com compostos ativos aumenta sua estabilidade (BRITTO *et al.* 2014; BRITTO *et al.* 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2019).

2.3.2.2 Quitosana como matriz para nanoencapsulamento de princípios ativos

A quitosana é um polímero natural composta por unidades estruturais de 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcN) e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcNAc) unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4), e obtida pela desacetilação parcial da quitina (Figura 7) (CAMPANA-FILHO *et al.* 2007; LARANJEIRA; FÁVERE, 2009). A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza e está presente em exoesqueleto de crustáceos e insetos (ABREU *et al.* 2013; SHAHIDI; ARACHCHI; JEON, 1999).

Figura 7 – Representação da estrutura primária da quitina e quitosana.



Fonte: SALDAÑA, (2011).

No processo de desacetilação da quitina, quando os grupos acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) são convertidos em grupos amino ($-\text{NH}_2$), e o grau de desacetilação é superior a 50%, a quitina passa a ser chamada de quitosana (SILVA; DOS SANTOS; FERREIRA, 2006; GONSALVES *et al.*, 2011; SALDAÑA, 2011).

A quitosana é solúvel em ácidos diluídos ($\text{pH} < 6$), devido à protonação dos grupos amino livres, e a protonação desses grupos confere uma característica catiônica à quitosana (ABREU *et al.* 2013; CAMPANA-FILHO *et al.* 2007;). Por se tratar de um polímero biodegradável, extremamente abundante, atóxico, biocompatível, bioativo, e com ação polieletrólítica, a quitosana tem sido proposta como um material potencialmente atraente para usos diversos, principalmente na área alimentícia e farmacêutica (SHAHIDI; ARACHCHI; JEON, 1999; SALAZAR, 2015).

Na área alimentícia, o uso de nanopartículas de quitosana (NP_{chi}) é muito promissor, uma vez que pode ser empregada como meio de transporte ou liberação de diversos agentes ativos, além de evitar o uso de solventes perigosos durante a preparação destas (BRITTO *et al.* 2014; BRITTO *et al.* 2012, SALAZAR, 2015). Um dos métodos mais utilizados na síntese de NP_{chi} é por gelificação iônica, pois oferece vantagem por sua relativa simplicidade de preparação e a ausência da necessidade de se utilizar solventes orgânicos. Este método está fundamentado na presença de ligações intermoleculares e intramoleculares entre um polieletrólito, como a quitosana e um poliânion, como o tripolifosfato de sódio (TPP, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (HU *et al.*, 2008). Este poliânion apresenta baixa toxicidade, baixo custo e ao contrário de outros agentes reticulantes, ele não apresenta graves restrições de manuseio e armazenamento. O sistema se mantém estável a partir de força eletrostática entre os íons de cargas opostas (AJUN *et al.*, 2009).

No entanto, as características das NP_{chi} são altamente dependentes do polímero, das concentrações do agente de reticulação, do pH e da presença de uma terceira espécie, como por exemplo, agentes ativos (BRITTO *et al.*, 2012). Em trabalho anterior, foram obtidas NP_{chi} por gelificação iônica para nanoencapsular vitamina C oriunda de resíduo agroindustrial, bem como vitamina C comercial (pura), os resultados mostraram que quando nanoencapsuladas, este agente ativo apresentou grande estabilidade frente às condições adversas, como na presença de luz, atmosfera oxidante e temperatura (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

Diante do exposto, esses materiais nanométricos com função ativa podem ser introduzidos em matrizes filmogênicas, carreando ou liberando compostos ativos,

formando filmes nanocompósitos (NC), tendo potencialidade para utilização em embalagem ativa para revestimento de frutas e hortaliças. Assim, podem preservar o alimento por mais tempo, assegurando a qualidade final e sua durabilidade (BRITTO; ASSIS, 2012; FANG *et al.*, 2017).

2.4 NANOCOMPÓSITOS NO USO DE EMBALAGENS

Os nanocompósitos (NC) podem ser definidos como a mistura de dois ou mais componentes em que pelo menos um deles tem dimensões nanométricas (1-100 nm). Nanocargas apresentam elevada área superficial, que permite promover melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito (AZEREDO, 2009; ARORA; PÁDUA, 2010). Como consequência, quando incorporadas em polímeros, origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004; RODRÍGUEZ *et al.*, 2012; OLIVATO *et al.*, 2015)

Entre os tipos de nanocargas estudados como reforço para filmes e embalagens e que apresentaram resultados satisfatórios merecem destaque: nanopartículas de zinco (ESPITIA *et al.*, 2013) e óxido de zinco (HU *et al.*, 2022); nanopartículas de dióxido de titânio (OLEYAEI *et al.*, 2016); grafeno e nanotubos de carbono (JOSE *et al.*, 2015; MASSOUMI *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2023); as nanoargilas, como a montmorilonita (POLA *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017); nanocristais e nanofibrilas de celulose (CAMPOS *et al.*, 2017; SANTANA *et al.*, 2017) e nanopartículas de quitosana (ANTONIOU *et al.*, 2015; HOSSEINI *et al.*, 2015; LOREVICE *et al.*, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2023). Particularmente, o último tipo de nanopartículas tem ganhado maior atenção no desenvolvimento de embalagens, pois oferecem características adicionais às embalagens, como propriedades antioxidantes e/ou antimicrobianas, preservando a qualidade dos alimentos por mais tempo.

Nesse sentido, considerando as boas propriedades mecânicas, de barreira e térmica da blenda PVA/AMD, bem como as propriedades antioxidantes das nanopartículas descritas anteriormente, este trabalho propõe desenvolver nanocompósitos biodegradáveis a partir de blenda PVA/AMD para aplicação em embalagens ativas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver filmes nanocompósitos biodegradáveis à base de amido de araruta (AMD) e poli(álcool vinílico) - PVA, incorporados com nanopartículas de quitosana contendo ácido ascórbico (NP_{chi_AA}) para aplicação em embalagens ativas antioxidantes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver filmes poliméricos de PVA, AMD e blendas (PVA/AMD) biodegradáveis de acordo com as diferentes formulações propostas utilizando glicerol como plastificante;
- Caracterizar os filmes e blendas quanto à espessura, transparência, solubilidade em água, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, molhabilidade, morfologia, cristalinidade, estabilidade térmica e interação química;
- Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de quitosana aditivada de ácido ascórbico (NP_{chi_AA}), quanto ao tamanho, morfologia e estabilidade da suspensão;
- Avaliar a atividade antioxidante da suspensão de NP_{chi_AA} e dos filmes nanocompósitos incorporados de NP_{chi_AA} .

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para a preparação dos filmes utilizou-se o poli(álcool vinílico) (PVA) da marca Neon (lote 40945), de peso molecular 104.500,00 g/mol e grau de hidrólise 87,7%. O amido de araruta foi obtido comercialmente na cidade de Jitaúna, localizada no estado da Bahia.

Para o desenvolvimento da pesquisa também foi necessário: Tripolifosfato de sódio (TPP, 85% Sigma – Aldrich ®); quitosana (Chi) de peso molecular médio (75 - 85% desacetilada), adquirida da Sigma - Aldrich ®, ácido metafosfórico P.A. (Vetec ®); ácido clorídrico (HCl 37%, Dinâmica ®); cloreto de cálcio (Dinâmica); ácido L(+) ascórbico (vitamina C) P.A. (Vetec ®); etanol P.A. (Química Moderna); glicerina (Vetec); cloreto de sódio (Dinâmica); FRAP (Merck) e DPPH (Merck).

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Preparação dos filmes poliméricos

Os filmes poliméricos de PVA puro, AMD puro e blendas de PVA/AMD foram preparados a partir do método de evaporação do solvente (*solution casting*). Foram produzidas soluções de 60 g, utilizando 20% (m/m) de glicerol (_G) como plastificante na produção das blendas poliméricas. Para os filmes de amido puro, foram utilizadas 20 e 30 % (m/m) de glicerol, com essas concentrações de glicerol calculadas em relação a massa polimérica (Tabela 2).

Tabela 2: Composição dos filmes em cada formulação com concentração 3 % (m/m).

Formulações*	PVA (g/60 g)	AMD (g/60 g)	Glicerol (g/60 g)	Água (g/60 g)
PVAp	1,80	-	-	58,20
PVA75/AMD25	1,35	0,45	-	58,20
PVA75/AMD25_G	1,35	0,45	0,36	57,84
PVA50/AMD50	0,90	0,90	-	58,20
PVA50/AMD50_G	0,90	0,90	0,36	57,84
PVA25/AMD75	0,45	1,35	-	58,20
PVA25/AMD75_G	0,45	1,35	0,36	57,84
AMDp_G	-	1,80	0,36	57,84
AMDp_30	-	1,80	0,54	57,66

Fonte: O autor (2023).

***PVAp**: Filme de PVA puro sem glicerol; **_G**: **PVA75/AMD25**: 75% de PVA + 25% de AMD; **PVA50/AMD50**: 50% de PVA + 50% de AMD; **PVA25/AMD75**: 25% de PVA + 75% de AMD; filmes e blendas com 20% (m/m) de glicerol; **AMDp_G**: filme de amido puro com 20% de glicerol (m/m); **AMDp_30**: filme de amido puro com 30% de glicerol (m/m).

Inicialmente, preparou-se a solução de PVA, pesando-se a massa referente a cada formulação (Tabela 2) e adicionou-se 50 mL de água destilada, agitou-se o sistema em agitador magnético durante 60 minutos na temperatura de 85 °C. Em seguida, as massas correspondentes de AMD e/ou glicerol foram adicionadas e homogeneizadas por 2 minutos. Após a solução ser resfriada a temperatura ambiente, foram homogeneizados o amido, a solução de PVA e o glicerol em água destilada. Em seguida, a fim de obter a gelatinização do amido, foram levados para agitação com auxílio de um mixer a 1.000 rpm, sob aquecimento em banho-maria a 90 °C durante 10 minutos.

Por fim, verteu-se a solução em placa de Petri (diâmetro 15 cm), deixando em estufa com circulação de ar na temperatura de 45 °C durante 24 horas para evaporação do solvente.

4.2.2 Caracterização dos filmes poliméricos

4.2.2.1 Aspectos visuais e Espessura

A espessura de cada filme foi obtida utilizando-se um micrômetro (*MITUTOYO, MODEL 103-137*) com precisão 0,01 mm, por meio de 3 medições em posições aleatórias em cada amostra.

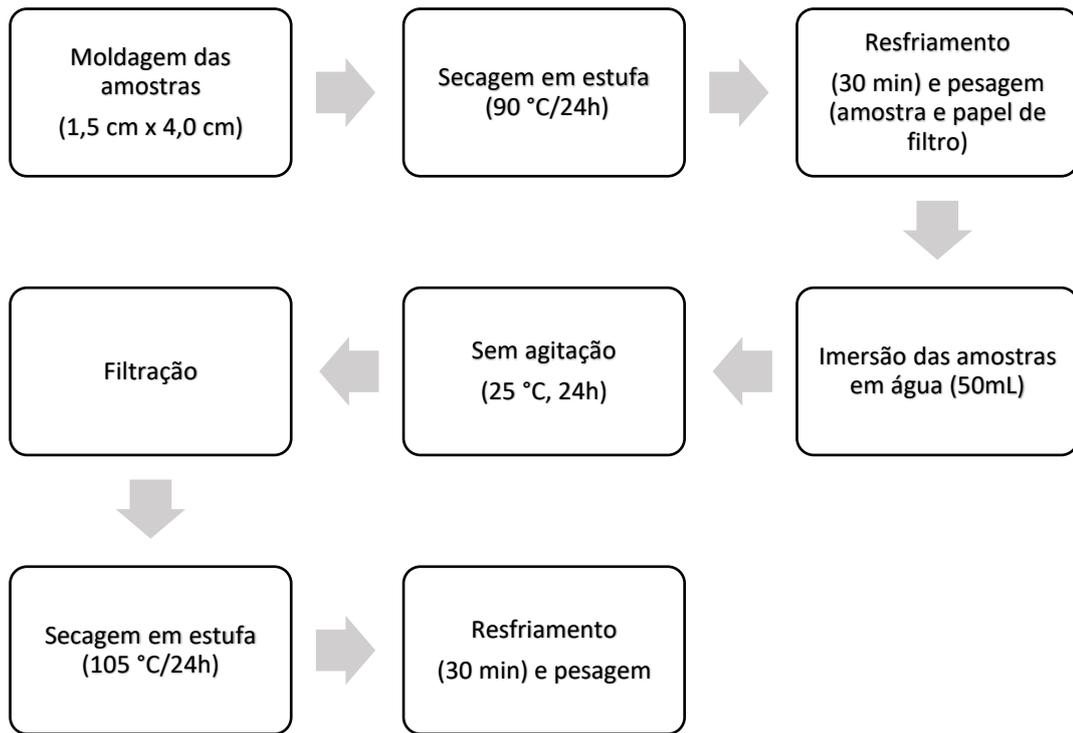
4.2.2.2 Ensaio mecânico de tração

Para a realização do teste mecânico de tração utilizou-se a norma da ASTM 882-12, utilizando o equipamento universal da marca *EMIC*, modelo *DL10000*, pertencente ao Laboratório de Ciência dos Materiais no departamento de engenharia mecânica da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em temperatura ambiente e sem controle de umidade, aderindo os seguintes procedimentos: dimensões do corpo de prova 25 x 75 mm, célula de carga de 100 kN, distância entre as garras de 40 mm e velocidade do ensaio de 1 mm/s.

O ensaio foi realizado com 9 repetições por amostra. Os resultados obtidos da análise foram a tensão na força máxima (MPa), módulo de elasticidade (MPa) e alongação na ruptura (%).

4.2.2.3 Solubilidade em água

O teste de solubilidade dos filmes em água foi realizado seguindo a metodologia proposta por Gontard (1992), com adaptações:



A solubilidade foi determinada como a diferença entre a massa seca inicial ($m_{inicial}$) e final (m_{final}) em relação à massa seca inicial, de acordo com a Equação 6:

$$Solubilidade (\%) = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (6)$$

4.2.2.4 Permeabilidade ao vapor de água (Water Vapor Permeability -WVP)

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada através do método gravimétrico padrão E96-95 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM INTERNATIONAL, 2014), conforme descrito por Fráguas *et al.*, (2015), utilizando-se um gradiente de 75% de umidade relativa (UR) a 25°C.

Para a realização da análise de WVP, em um dessecador, foi preparada uma solução saturada de cloreto de sódio (75 % RH). Em seguida, foram utilizados frascos de 30 mL em que se adicionou cloreto de cálcio (CaCl_2) deixando um espaço de 1,5 cm entre o filme e o dessecante. Os recipientes foram dispostos no dessecador e foi efetuado o vácuo. O sistema recipiente + cloreto de cálcio + filme (Figura 8) então foi pesado para serem registradas as alterações na massa do sistema durante 9 dias e sempre que devolvidas ao dessecador, um novo vácuo era realizado. A WVP foi medida em triplicata para cada uma das formulações dos filmes produzidos.

Figura 8: Teste de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PVA, AMD e blends PVA/AMD.



Fonte: O autor (2023).

Por fim, a permeabilidade ao vapor de água foi obtida utilizando a Equação 7:

$$WVP = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \frac{X}{\Delta P} \quad (7)$$

Onde WVP é a permeabilidade ao vapor de água, $\Delta m/\Delta t$ é o peso do ganho de umidade por unidade de tempo (g/s), X é a espessura média do filme (mm), A é a área da superfície do filme exposta (m²) e ΔP é a diferença de pressão do vapor de água entre os dois lados do filme (Pa).

4.2.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Petroquímica (LPQ) em equipamento *METTLER TOLEDO TGA 2 Star System*, sob aquecimento de 30 a 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O teste se procedeu sob uma atmosfera de N₂ com vazão de 50 mL/min e massa das amostras de, aproximadamente, 5 mg de filme em cadinhos de alumina de 70 µL.

Calculou-se a energia de ativação da reação de degradação de acordo com o método de Broido (BROIDO, 1969). Para cada processo de degradação foi construído um gráfico de “ln [ln (1/y)]” versus o inverso da temperatura absoluta (1/T). Para calcular a energia de ativação foi utilizada a Equação 8:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] = - \left(\frac{E_a}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right) + K \quad (8)$$

R é a constante dos gases, igual a $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol.K, E_a é a energia de ativação e y corresponde ao número de moléculas iniciais ainda não decompostas, mostrada na equação 9.

$$y = \frac{(W_t - W_\infty)}{(W_0 - W_\infty)} \quad (9)$$

Onde W_t é a massa a qualquer tempo, W_0 é a massa inicial e W_∞ a massa final.

4.2.2.6 Ângulo de contato

As medidas do ângulo de contato da gota com o filme foram realizadas a temperatura ambiente, de acordo com a metodologia descrita por SILVA *et al.*, (2007), no goniômetro *Biolin Attetion Theta*. Amostras de 25 x 75 mm foram fixadas em uma lâmina de vidro e colocadas na base do aparelho. Uma gota de água destilada de 10 µL foi colocada sobre a superfície da amostra e a imagem da gota foi captada por uma câmera *Basler aC1920-150µm* durante 30 s com 14 FPS (fotos por segundo). Os valores do ângulo de contato representam a média dos ângulos direito e esquerdo da gota das três repetições. Estes ângulos foram calculados automaticamente por meio do software *OneAttension*.

4.2.2.7 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X (DRX) foi obtida utilizando um difratograma de raios-X com uma tensão aplicada de 40 kV e uma corrente de 40 mA (radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), na faixa de $2\theta = 5-75^\circ$ e uma velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca *Bruker*, modelo *D8 Advance Davinci*. Utilizando o software *Match3*, estimou-se o índice de cristalinidade (IC) através da equação 10.

$$IC(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (10)$$

Onde A_c é a área da região cristalina e A_a a área da região amorfa.

4.2.2.8 Transparência

A transparência (T) foi realizada em espectrômetro da marca *Edutec* a partir da medida da transmitância dos filmes no comprimento de onda de 600 nm. A transparência foi determinada de acordo com a equação 11:

$$\text{Transparência} = \text{Log}(T600) / X \quad (11)$$

Em que T é a transmissão (%) a cada comprimento de onda; X é a espessura do filme (mm) (HAN; FLOROS, 1997).

4.2.2.9 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes foram analisados em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de marca *SHIMADZU IR TRACER 100*, utilizando o acessório de Refletância Total Atenuada (ATR), nas seguintes condições: região do infravermelho médio na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 45 varreduras. As medidas foram realizadas em 5 pontos distintos dos filmes.

Para realização da Análise de Componentes Principais (PCA) foi utilizado o programa *The Unscrambler 9.7*. A região de análise do espectro de infravermelho foi na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , com tratamento de suavização (*Savitzky-Golay*), primeira derivada e utilizando polinômio de segunda ordem

4.2.2.10 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

As micrografias por MEV para os filmes foram realizadas no Departamento de Física/UFPE. O equipamento utilizado foi um microscópio *TESCAN – MIRA3*. A fim de se obter informações estruturais dos filmes, tais como homogeneidade ou presença de rupturas e falhas, investigou-se a morfologia da seção transversal dos filmes após estes serem congelados em nitrogênio líquido, fragmentados com auxílio de pinça e fixados em fita de carbono no sentido transversal. As amostras foram colocadas em suportes de alumínio (*stubs*) inclinados e metalizados com ouro.

4.2.2.11 Análise estatística

Para avaliar as mudanças estatisticamente significativas foi realizado tratamento estatístico no software *Statistic 8.0*, aplicando-se nos resultados o teste estatístico de *Duncan* para determinar a diferença no nível de significância de 5 % ($p \leq 0,05$).

4.2.3 Síntese e encapsulamento de nanopartículas de quitosana com ácido ascórbico (NP_{chi_AA})

A síntese das nanopartículas de quitosana ocorreu via gelificação ionotrópica a partir de solução de quitosana e tripolifosfato de sódio (TPP), adicionalmente incorporando a vitamina C (ácido ascórbico). O solvente escolhido para a quitosana foi o HCl 0,1% (v/v), conforme trabalho anterior (NASCIMENTO *et al.*, 2019). Inicialmente, 150 mg de quitosana foi dissolvida em 50 mL de HCl 0,1% (v/v) em agitador magnético durante 24 h. Em seguida, 50 mL de solução de tripolifosfato de sódio (TPP) a $1,6 \text{ mg mL}^{-1}$ também dissolvido em meio ácido clorídrico 0,1% (v/v) foi colocada em uma bureta e gotejada sobre a solução de quitosana (3 mg mL^{-1}) sob agitação, em temperatura ambiente, para a formação das NP_{chi} pelo mecanismo espontâneo de gelificação iônica. A taxa de adição da solução de TPP foi cerca de 1 mL/min (BRITTO *et al.*, 2012). As NP_{chi} foram isoladas por centrifugação (15.000 rpm, a 4 °C durante 20 min), ressuspendidas em água e postas para interagir com 30 mg de ácido ascórbico (NP_{chi_AA}) com o auxílio de uma ponta ultrassônica durante 5 minutos (2 s on e 4 s off, com potência de 25%, de marca *Eco-sonics*, modelo *ultronique*), resultando num volume final de 10 mL. Para efeito de comparação, foi preparado também um sistema controle sem a presença de vitamina C, em que a solução de quitosana, de mesma concentração foi também submetida à gelificação iônica, nas mesmas condições.

4.2.4 Caracterização das nanopartículas de quitosana (NP_{chi})

4.2.4.1 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta (PZ)

A avaliação do tamanho das nanopartículas e índice de polidispersão (PDI) foram determinados pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering* - DLS), utilizando um aparelho *NanoBrook Omni* (*BrookHaven*) com ângulo de detecção de 90° a 25 °C, localizado no Laboratório de Compostos Híbridos e Colóides – CHICO, vinculado ao Departamento de Química Fundamental/UFPE. As suspensões foram diluídas com água destilada (1:10) e analisadas em triplicata. As amostras foram diluídas também da mesma maneira para a análise do potencial zeta.

4.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das nanopartículas foi avaliada por MEV, o equipamento está localizado no Laboratório de Terra Raras – BSTR, vinculado ao Departamento de

Química Fundamental/UFPE. O equipamento utilizado foi um microscópio TESCAN – MIRA3.

4.2.4.3 Atividade antioxidante pelo método 2,2- difenil-1-picrilidrazila (DPPH)

A avaliação da atividade antioxidante da suspensão de NP_{chi_AA} foi realizada pelo método de capacidade de sequestro do radical livre 2,2-difenil-1-picrilidrazila (DPPH) de acordo com a metodologia descrita por Brand-Williams, Culvelier e Berset (1995). Inicialmente preparou-se uma suspensão de NP_{chi_AA} com concentração 3 mg.mL⁻¹ em água. Realizou-se a mistura reacional pela adição de 2.700 µL da solução etanólica de DPPH, 90 µL da suspensão de NP_{chi_AA} e 210 µL de etanol. Para realização das análises foi preparada uma solução etanólica de DPPH de forma a apresentar absorvância em 517 nm entre 0,6 e 0,7. A leitura das absorvâncias foi realizada em triplicata após 30 minutos de reação em espectrofotômetro UV-Visível. A atividade de captura do radical DPPH foi expressa por meio da porcentagem de inibição (%I), segundo a equação 12:

$$\% I = \frac{Abs_{controle} - Abs_{amostra}}{Abs_{controle}} \times 100 \quad (12)$$

Onde Abs_{controle} é a absorvância do controle e Abs_{amostra} a absorvância da amostra.

4.2.4.4 Determinação da Atividade Antioxidante Total (ATT) pelo Método de Redução do Ferro (FRAP)

O ensaio do FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*, que significa Poder do Antioxidante em Reduzir o Ferro) é baseado na capacidade de um antioxidante em reduzir o Fe³⁺ para Fe²⁺. O teste seguiu a metodologia descrita por Rufino e colaboradores (2006). A partir da suspensão de NP_{chi_AA} com concentração de 1 mg.mL⁻¹ em etanol, em ambiente escuro, transferiu uma alíquota de 90 µL para tubos de ensaio, acrescentou 270 µL de água destilada, e por fim, misturou com 2,7 mL do reagente FRAP. Depois de homogeneizar, manteve o sistema em banho-maria a 37 °C. Após 30 minutos, foi realizada a leitura em 595 nm, utilizando o reagente FRAP como branco para calibrar o espectrofotômetro. A partir das absorvâncias obtidas das

suspensões, determinou-se a equação da reta ($y = 0,0006x + 0,0294$; $R^2 = 0,9912$) e calculou a AAT. Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados foram expressos em μmol sulfato ferroso/g.

4.2.5 Preparação dos filmes nanocompósitos

De acordo com estudo preliminar, a blenda polimérica PVA50/AMD50 sem glicerol foi escolhida para incorporação das $\text{NP}_{\text{chi_AA}}$, conforme melhores resultados apresentados. O filme nanocompósito foi preparado a partir do método de evaporação do solvente (*solution casting*). Produziram-se soluções de 60 g, utilizando 6,5% de suspensão de $\text{NP}_{\text{chi_AA}}$. A concentração das $\text{NP}_{\text{chi_AA}}$ foi calculada em relação a massa polimérica, após os 10 mL de suspensão de $\text{NP}_{\text{chi_AA}}$ (item 4.2.3) ser liofilizada e pesada. Este filme nanocompósito foi denominado NC_6,5% $\text{NP}_{\text{chi_AA}}$ (Tabela 3).

Tabela 3: Composição do filme NC com concentração 3 % (m/m).

Formulação	PVA (g/60 g)	AMD (g/60 g)	$\text{NP}_{\text{chi_AA}}$ (g/60 g)	Água (g/60 g)
NC_6,5% $\text{NP}_{\text{chi_AA}}$	0,9	0,9	10	48,2

Fonte: O autor (2023).

Inicialmente preparou-se a solução de PVA, dissolvendo-o em água destilada sob agitação magnética à 85 °C durante 60 minutos. Após completa solubilização do PVA, a solução foi homogeneizada com o amido. Em seguida, a fim de obter a gelatinização do amido, foram levados para agitação com auxílio de um mixer a 1.000 rpm, sob aquecimento em banho-maria a 90 °C durante 10 minutos. Após a solução ser resfriada a temperatura ambiente, foram adicionados 10 mL de suspensão de $\text{NP}_{\text{chi_AA}}$ (referente a 6,5% em relação a massa polimérica) e agitados manualmente com um auxílio de bastão de vidro.

Por fim, verteu-se a solução em placa de Petri (diâmetro 15 cm), deixando em estufa com circulação de ar na temperatura de 45 °C durante 24 horas para evaporação do solvente.

4.2.6 Caracterização dos filmes nanocompósitos (NC_6,5% $\text{NP}_{\text{chi_AA}}$)

4.2.6.1 Atividade antioxidante pelo método 2,2- difenil-1-picrilidrazila (DPPH)

A atividade antioxidantes dos filmes foi de acordo com a metodologia descrita por Brand-Williams, Culvelier e Berset (1995), com modificações sugeridas por Veiga-Santos *et al.*, (2018). Inicialmente, os filmes foram cortados em tamanho 3 cm x 3 cm, com concentração de 10 mg.mL⁻¹, imergidos em 10 mL de solução hidroalcoólica 50:50 e centrifugada a 4.400 rpm, à 5 °C durante 30 minutos. Do sobrenadante, foram retiradas alíquotas seguindo o mesmo procedimento descrito no item 4.2.4.3, para as suspensões de NP_{chi_AA}.

4.2.6.2 Determinação da atividade antioxidante total (ATT) pelo método de redução do ferro (FRAP)

Os filmes foram submetidos ao mesmo processo descrito anteriormente, e o volume da alíquota retirada do sobrenadante foi de acordo com o mesmo procedimento adotado para o ensaio do FRAP para as suspensões de NP_{chi_AA} que está descrito no item 4.2.4.3.

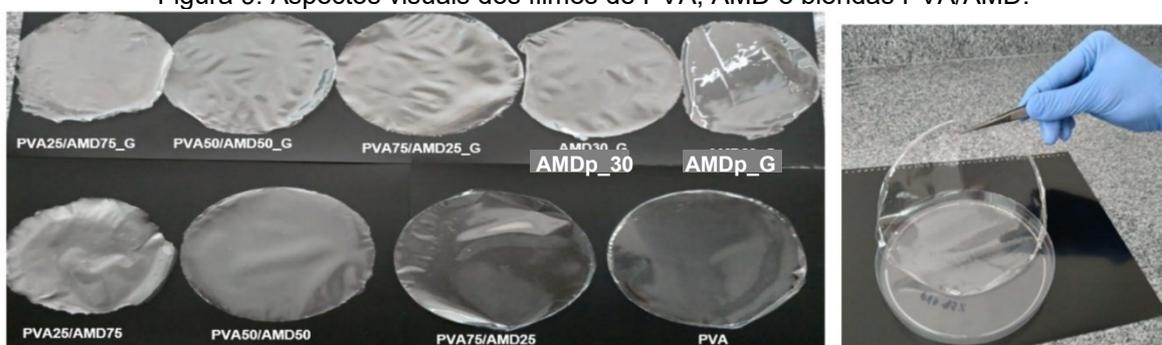
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

5.1.1 Aspectos macroscópicos e transparência

As características visuais de todos os filmes estão apresentadas na Figura 9. Em geral, os filmes exibiram homogeneidade e transparência, com boa maleabilidade, facilmente removidos das placas de Petri, ausente de bolhas, e aparentemente sem poros ou fissuras.

Figura 9: Aspectos visuais dos filmes de PVA, AMD e blendas PVA/AMD.



Fonte: O autor (2023).

O filme de amido puro com 30 % (m/m) de glicerol (AMDp_30) apresentou um aspecto pouco adesivo, que exigiu maior cuidado no manuseio, provavelmente devido à grande quantidade de glicerol. Com relação a transparência, as medidas na região visível do espectro (em 600 nm) revelaram que os filmes apresentaram valores entre 13,49 e 25,80 % . mm⁻¹ (Tabela 4). Sendo possível observar que o filme de PVA puro (PVAp) exibiu maior transparência, diferindo significativamente dos demais.

Tabela 4: Transparência dos filmes de PVA, AMD e blendas PVA/AMD.

Formulações	Amostras com glicerol*	Amostras sem glicerol
	(% . mm ⁻¹)	(% . mm ⁻¹)
PVA	-	25,80 ± 0,91 ^a
PVA75/AMD25	17,58 ± 2,08 ^{c,e}	22,01 ± 1,49 ^b
PVA50/AMD50	15,45 ± 3,16 ^{d,e}	20,29 ± 0,99 ^{b,c}
PVA25/AMD75	13,49 ± 0,63 ^d	19,46 ± 2,75 ^{b,c}
AMDp_30	17,97 ± 0,97 ^{c,e}	-
AMDp_G	17,72 ± 3,02 ^{c,e}	-

Fonte: O autor (2023).

Valores seguidos de letras diferentes, na mesma coluna e linha, diferem significativamente pelo teste de Duncan ($p \leq 0,05$). Os resultados estão expressos como média \pm desvio padrão.

***As blendas PVA75/AMD25, PVA50/AMD50 e PVA25/AMD75, referem-se àquelas com composição de 20 % (m/m) de glicerol (_G) em suas formulações.**

Como pode ser visto na Tabela 4, a proporção de polímero utilizado na produção dos filmes não apresentou diferença significativa expressiva (comparando na mesma coluna). Por outro lado, analisando os valores na mesma linha, percebe-se que a transparência foi influenciada pela presença do glicerol. Os valores obtidos da medida da transparência de cada formulação diminuíram significativamente com a presença do plastificante. O uso de plastificantes na solução filmogênica reduz as forças intermoleculares, há aumento da umidade na rede polimérica (aumento na quantidade de água), e, portanto, diminuindo a transparência ou desenvolvendo opacidade no filme. Este fato também foi observado por outros autores, que ao estudarem filmes de amido de milho variando a quantidade de glicerol, verificaram que com o aumento da concentração deste, a transparência diminuiu (BERTUZZI; ARMADA; GOTTIFREDI 2007).

5.1.2 Espessura e Permeabilidade ao Vapor de Água (WVP)

As medidas das espessuras dos filmes estão apresentadas na Tabela 5 e variaram entre 0,100 e 0,154 mm. O teste de *Duncan* apontou algumas diferenças significativas entre as espessuras dos filmes ($p < 0,05$). A espessura foi maior para os filmes com adição de glicerol na solução filmogênica (PVA75/AMD25 e PVA50/AMD50), que podem ser explicadas pelo fato de que o glicerol atua reduzindo as interações intermoleculares entre os polímeros, conseqüentemente, diminui a retração do gel e aumenta a espessura dos filmes (ZHANG; HAN, 2006). Outros autores também trabalharam com filmes biodegradáveis de espessuras semelhantes, como amido/quitosana (THAKUR *et al.*, 2017), amido de mandioca/PVA (FARIA *et al.*, 2012) e amido de mandioca plastificado com glicerol (MACHADO *et al.*, 2014).

Tabela 5: Espessuras e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PVA, AMD e blendas PVA/AMD.

Formulações	Amostras com glicerol*		Amostras sem glicerol	
	Espessura (mm)	$\times 10^{-8}$ g.h ⁻¹ .m ⁻¹ .Pa ⁻¹	Espessura (mm)	$\times 10^{-8}$ g.h ⁻¹ .m ⁻¹ .Pa ⁻¹
PVA	-	-	0,102 ± 0,013 ^a	1,69 ± 0,26 ^a
PVA75/AMD25	0,154 ± 0,017 ^c	10,24 ± 2,06 ^b	0,120 ± 0,000 ^{a,b}	2,25 ± 0,40 ^a
PVA50/AMD50	0,144 ± 0,012 ^c	8,65 ± 2,68 ^{b,c}	0,100 ± 0,008 ^a	3,73 ± 0,72 ^{a,c}
PVA25/AMD75	0,122 ± 0,001 ^b	7,88 ± 0,77 ^{b,c}	0,108 ± 0,003 ^{a,b}	6,33 ± 1,13 ^c
AMDp_30	0,12 ± 0,013 ^{a,b}	13,63 ± 2,88 ^d		
AMDp_G	0,123 ± 0,006 ^b	14,21 ± 2,07 ^d		-

Fonte: O autor (2023).

Valores seguidos de letras diferentes, na mesma coluna e linha, diferem significativamente pelo teste de Duncan ($p \leq 0,05$).

Conforme observado na Tabela 5, a permeabilidade ao vapor de água nos filmes aumentou significativamente nas formulações que continham a presença de glicerol. O glicerol possui elevada afinidade pela água, o que favorece sua solubilização na solução polimérica. Além disso, por ser uma molécula hidrofílica relativamente pequena, assim como outros plastificantes, o glicerol pode interagir facilmente com cadeias poliméricas reduzindo o empacotamento entre as cadeias, conferindo maior flexibilidade à estrutura polimérica (maior mobilidade molecular), conseqüentemente, facilitando assim a difusão de moléculas de vapor de água através do filme (BERTUZZI; ARMADA; GOTTIFREDI 2007).

Os filmes com maior quantidade de amido foram significativamente mais permeáveis ao vapor de água e, dessa forma, os filmes AMDp e AMDp_30 apresentaram maiores taxas de permeabilidade, respectivamente, 14,21 e 13,63 x 10⁻⁸ g.h⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹. À medida que a concentração de amido aumentou, as longas cadeias de amido constituídas por várias hidroxilas facilitaram a penetração da água (efeito plastificante).

De acordo com Cuq, Gontard e Guilbert (1998), a maioria dos grupos hidrofílicos livres de proteínas favorece a transferência de sorção e vapor de água, ao invés da transferência de gases hidrofóbicos como CO₂ e O₂. Esta observação foi concordante com nossos dados, a concentração de amido foi um fator significativo para o aumento da WVP.

Por outro lado, o aumento na concentração de PVA permitiu que a presença dos grupos hidroxilas do PVA interagissem entre si por forças intermoleculares, como ligações de hidrogênio. Dessa forma, a estrutura molecular tornou-se mais compacta dificultando a permeação de vapores de água nos filmes sem a presença de glicerol (PVA75/AM25 e PVAp), os quais obtiveram menores valores de permeabilidade (Tabela 5).

É possível observar também, que os filmes mais espessos, plastificados com glicerol (PVA75/AM25 e PVA50/AM50), aumentou proporcionalmente a WVP. Farias *et al.*, (2012), desenvolveram filmes de amido de mandioca aditivados com polpa de acerola, e perceberam que os filmes de maior espessura foram os que demonstraram maiores valores de WVP. Outros autores também constataram que quanto maior a espessura dos filmes poliméricos, maior será a sua WVP, corroborando os dados encontrados neste trabalho (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MALI *et al.*, 2004). McHugh *et al.*, (1993), relataram que o aumento da espessura do filme, ocasiona uma maior resistência à transferência de massa através dele, que por consequência, a pressão parcial de vapor de água no equilíbrio aumente na região interna do filme.

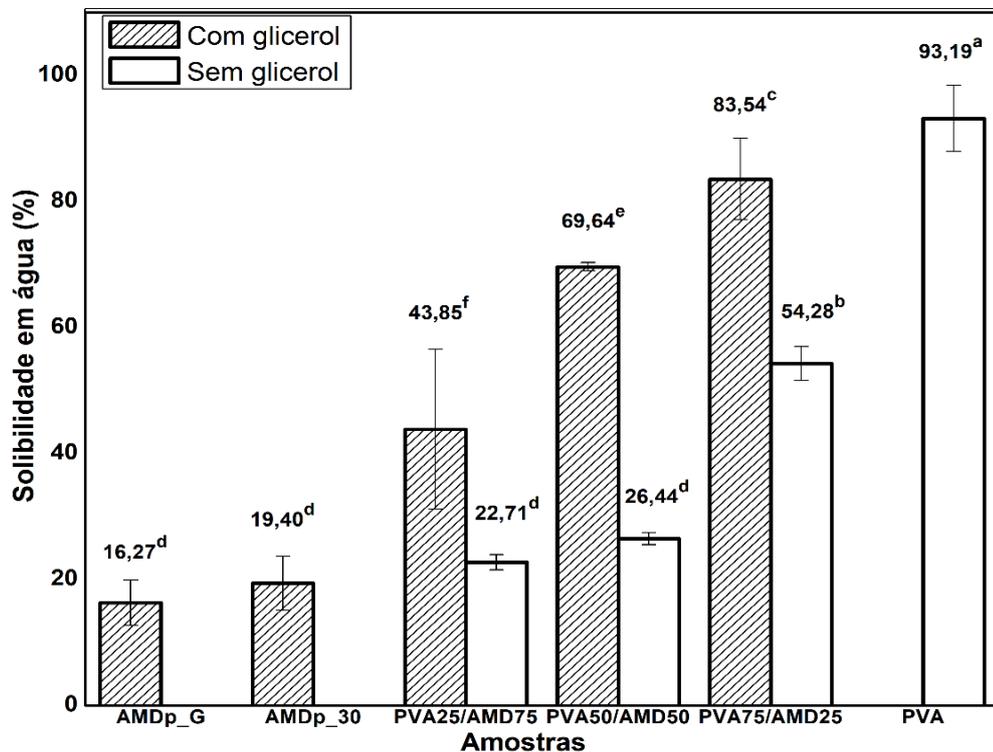
Park e colaboradores (1993) atribuíram esse efeito ao intumescimento do filme, que pode resultar em estruturas de filmes variadas, bem como resultado de forças atrativas entre o polímero e a água no estado de vapor.

5.1.3 Solubilidade

A solubilidade em água dos filmes é mostrada na Figura 10. Essa propriedade é indicativa da resistência de filmes em ambientes úmidos. A solubilidade em água das blendas poliméricas é afetada pela concentração de PVA na solução filmogênica, o aumento na quantidade de PVA ocasionou no acréscimo da solubilidade em água dos filmes (Figura 10). Esta performance pode estar associada ao caráter hidrofílico do PVA, na qual resulta em alta capacidade de absorção de água e solubilidade. Chiellini e colaboradores (2001) estudando blendas de PVA e gelatina também verificaram esse efeito ao observarem que o aumento da concentração de PVA na matriz polimérica diminuiu drasticamente a resistência à água do filme, relacionando a rápida desintegração em água.

Apesar da alta solubilidade dos filmes com maior quantidade de PVA, este fato não inviabiliza sua aplicação. Nesse caso, seu uso torna-se viável na cobertura de sementes agrícolas, que necessitem de rápida germinação no campo, ou como carreadores de aditivos necessários ao crescimento das mesmas. Para os materiais que podem ser ingeridos, a solubilidade também é vantajosa em casos onde o filme é comestível, ou que precisam ser submetidos ao contato com a água durante o processamento do alimento desidratado embalado (BERTAN; FAKHOURI; SIANI, 2005).

Figura 10: Influência da adição de glicerol na solubilidade de blendas poliméricas PVA e AMD.



Fonte: O autor (2023).

Valores seguidos de letras diferentes, diferem significativamente pelo teste de Duncan ($p \leq 0,05$).

Para as blendas plastificadas com glicerol, observa-se na Figura 10 que a solubilidade aumentou, em comparação com as blendas correspondentes sem o plastificante, conforme também demonstrado por Damian e colaboradores (2020). Portanto, o glicerol provavelmente estava influenciando as interações intermoleculares e as conformações das cadeias de amido, facilitando sua hidratação e solubilização (ZHANG; HAN, 2006; PELISSARI *et al.*, 2017; MEHYAR; HAN, 2004; LUM *et al.*, 2013). Os resultados também confirmam a baixa solubilidade do amido de araruta em comparação com o PVA. Os filmes à base apenas de AMD e glicerol

(AMDp_G e AMDp_30) apresentaram a menor solubilidade, cerca de 70% menor quando comparado ao filme de PVA puro.

As solubilidades encontradas para os filmes de AMD/PVA ficaram próximas aos valores relatados na literatura. Por exemplo, em um estudo realizado por Yamashita *et al.*, (2005) filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, os valores de solubilidade variaram entre 78 a 86%. Wang e colaboradores (2007), também obtiveram maiores valores de solubilidade quando comparados aos encontrados nesse trabalho, estudando filmes de amido de batata adicionados de glicerol (1:2 glicerol/amido), cuja solubilidade foi de 31,8%.

Esses valores são similares quando comparados a filmes nanocompósitos à base de amido de mandioca modificado reforçados com nanofibras de bambu (17,33 a 30,08%) e filmes de amido reforçados com nanofibras da casca de banana (23,9 a 32,3%), àqueles obtidos no estudo de Guimarães Jr. *et al.*, (2015) e àqueles obtidos por Pelissari e colaboradores (2017), respectivamente.

5.1.4 Ensaio mecânico de tração

Os valores dos resultados dos testes de tensão na força máxima encontram-se na Figura 11. As curvas tensão-deformação obtidas nos experimentos de análise mecânica mostraram que as resistências à tração para as blendas PVA/AMD foram muito maiores do que para a filmes contendo apenas AMD e glicerol (Figura 11a). Isso está de acordo com outros trabalhos, em que o filme de PVA apresenta boas propriedades mecânicas, apresentando maior resistência à tração em comparação com filmes de amido plastificados com glicerol (ABDULLAH; DONG, 2019; ZHANG; HAN, 2006; BOONSUK *et al.*, 2020; SREEKUMAR; AL-HARTHI, 2012).

O aumento da proporção de PVA nas blendas sem glicerol, entretanto, não melhorou as propriedades mecânicas. O filme com a menor proporção de PVA (PVA25/AMD75) exibiu a maior resistência à tração. Esse efeito, mostra que, provavelmente, estavam ocorrendo fortes interações entre as cadeias poliméricas de PVA e AMD.

A adição de glicerol resultou em uma diminuição da resistência à tração, embora, para as blendas de PVA/AMD com glicerol, a resistência à tração tenha aumentado com o aumento do PVA (Figura 11a). Um exemplo disso é possível observar para a blenda PVA25/AMD75 com glicerol, que apresentou o menor valor, obtendo 3,95 MPa

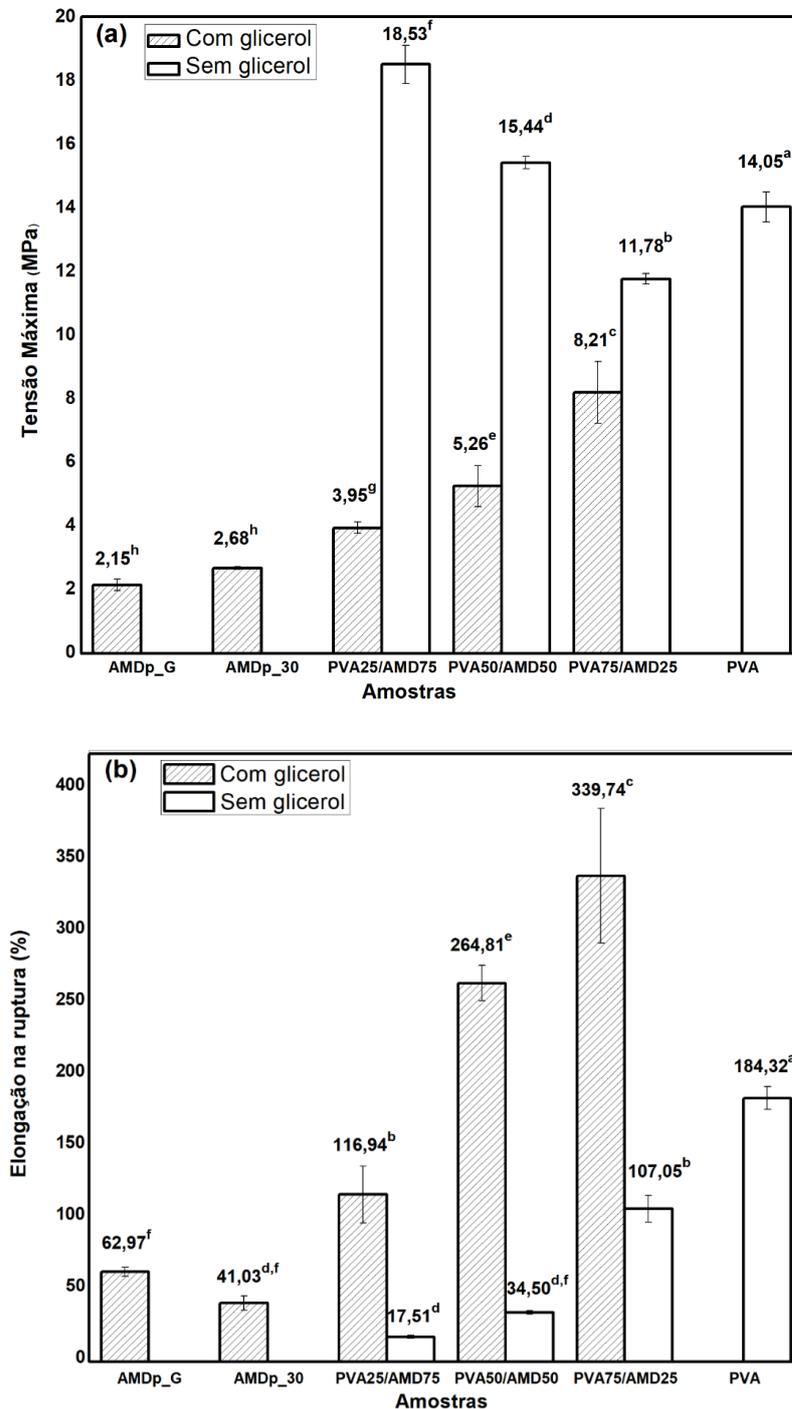
de tensão, em que esse valor foi quase cinco vezes menor em comparação com a blenda de mesma formulação na ausência de glicerol (PVA25/AMD75) que obteve 18,53 MPa de resistência à tração. Conforme discutido anteriormente, as moléculas de glicerol aumentam a distância entre as cadeias AMD e PVA e, conseqüentemente, diminuem o efeito das forças intermoleculares PVA-AMD. Esse comportamento concorda com outros estudos em que plastificantes foram adicionados em filmes à base de biopolímeros (MALI *et al.*, 2005; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; ZHANG; HAN, 2006; CERVERA *et al.*, 2004; CHANG; KARIM; SEOW, 2006; BOONSUK *et al.*, 2020).

É possível verificar, também, que comparando os filmes de amido puro (AMDp_G e AMDp_30), não houve diferença significativa, indicando que o acréscimo de 10 % (m/m) de glicerol nessas formulações não alterou esta propriedade significativamente (Figura 11a).

Ao contrário da tendência de resistência à tração, a elongação na ruptura aumentou com a maior proporção de PVA nas blends poliméricas PVA/AMD sem glicerol, embora as amostras contendo apenas AMD com glicerol a elongação tenha sido menor do que o de PVA puro (Figura 11b). No entanto, como regra geral para polissacarídeos, a resistência a tração, é inversamente proporcional a elongação na ruptura (MACHADO *et al.*, 2014; PELISSARI *et al.*, 2017; BRITTO; ASSIS, 2007).

Assim, um material frágil é resistente à tração, mas apresenta baixo alongamento (flexibilidade). Desta forma, fica evidente que a adição de polissacarídeo (AMD) tornou as blends (AMD/PVA) mais quebradiças e menos flexíveis. Vale a pena mencionar também, que quando comparado as blends sem glicerol, o filme de PVA puro (PVA) foi o mais flexível obtendo 184,32% de extensão. Este filme também apresentou um maior valor de elongação em comparação com a blenda PVA25/AMD75 plastificada. Isso comprova que o PVA apresentou um efeito similar a um plastificante, provocando, de modo geral, aumento na flexibilidade com o incremento da sua concentração (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Figura 11: Resistência à tração (a) e alongação na ruptura (b) de acordo com as curvas tensão-deformação obtidas para os filmes e blendas poliméricas à base de PVA e AMD com ou sem glicerol.



Fonte: O autor (2023).

Valores seguidos de letras diferentes, diferem significativamente pelo teste de Duncan ($p \leq 0,05$).

Por outro lado, a adição de glicerol causou uma mudança significativa no comportamento da alongação. Particularmente, para as blendas AMD/PVA, a alongação aumentou significativamente em comparação com filmes de PVA puro e blendas de PVA/AMD sem plastificante. Para o PVA50/AMD50, por exemplo, a

presença de glicerol aumentou a alongação em 667%, confirmando que o plastificante atuou aumentando a mobilidade molecular das cadeias poliméricas ao enfraquecer as forças intermoleculares (como por exemplo, ligações de hidrogênio). Isso facilita o deslizamento entre as cadeias e, conseqüentemente, é obtido um material mais flexível e deformável (MALI *et al.*, 2005; ORUE *et al.*, 2016).

5.1.5 Difração de Raios-X (DRX)

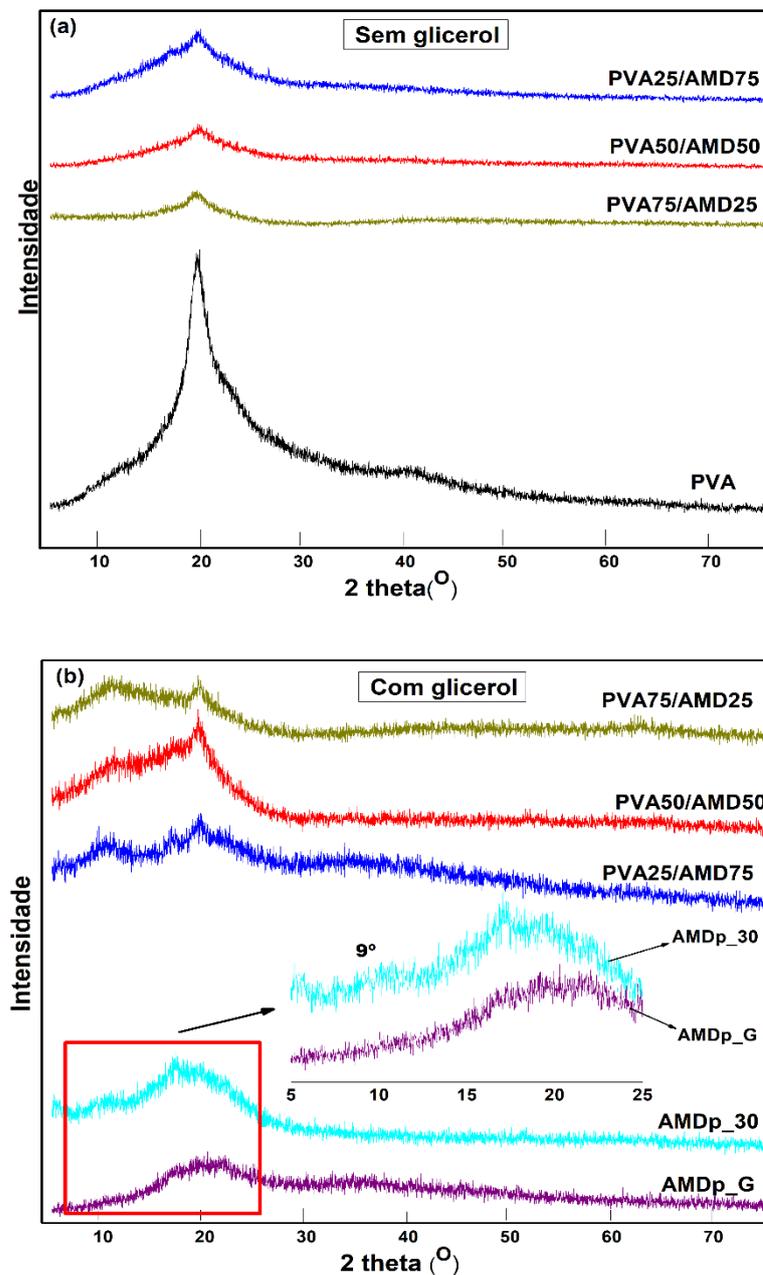
O difratograma do filme de PVA puro (Figura 12a) apresentou três picos característicos. O pico mais intenso, centrado em $2\theta \approx 20^\circ$, corresponde aos planos [101], enquanto o pico mais largo e menos intenso em $2\theta \approx 41^\circ$ corresponde aos planos [200] e um pico fraco, em $\approx 11^\circ$, é atribuído aos planos cristalográficos [100] (POPESCU *et al.*, 2018; YAN *et al.*, 2015; ABRAL *et al.*, 2019). O PVA apresenta uma estrutura semicristalina devido principalmente a grande quantidade de interações intermoleculares por ligações de hidrogênio.

O difratograma dos filmes AMDp_G e AMDp_30 indica uma estrutura predominantemente amorfa (Figura 12b). Tal comportamento é amplamente discutido na literatura, referindo-se que o grânulo de amido perde sua cristalinidade após processos de gelatinização e secagem do filme com glicerol, ou tratamento por hidrólise ácida (BOONSUK *et al.*, 2020; CHEN *et al.* 2008). No entanto, alguns picos de baixas intensidades podem ser vistos em $\approx 9^\circ$ e 17° para o AMDp_30. De acordo com a literatura, o amido de araruta apresenta um padrão que pode ser denominado tipo C, que é uma mistura dos polimorfos tipos A (cereal) e B (batata).

Para todas as blendas PVA/AMD sem adição de glicerol, o pico característico de difração do PVA é observado em $2\theta \approx 20^\circ$ (Figura 12a). Tal padrão sugere que a estrutura cristalina do PVA não foi afetada pela presença do AMD, conforme já descrito anteriormente (SIDDARAMAIAH; RAJ; SOMASHEKAR, 2004, BOONSUK *et al.*, 2020). Além disso, a ausência do pico característico do AMD em 17° no PVA75/AMD25 e PVA50 /AMD50 é atribuído à desorganização da estrutura cristalina dos grânulos de amido como resultado da gelatinização durante o processo de preparação do filme (JAYASEKARA *et al.*, 2004; CHEN *et al.* 2008; YAN *et al.*, 2015; BOONSUK *et al.*, 2020; SREEKUMAR; AL-HARTHI, 2012). No entanto, para a blenda com maior proporção de amido de araruta (PVA25/AMD75), esse pico característico do AMD foi observado em $2\theta \approx 17^\circ$, embora com intensidade muito baixa. Isso indica

que uma fração baixa da estrutura cristalina do amido foi preservada nesta amostra. Kahvand e Fasihi (2019) observaram que em filmes à base de amido de milho e PVA, estando o PVA em baixas concentrações, o PVA tinha um efeito antiplastificante devido a possíveis interações fortes entre as cadeias poliméricas do PVA e amido de milho. Esse efeito foi confirmado pelo IC, no qual a blenda PVA25/AMD75 apresentou valor superior quando comparado ao filme PVA50/AMD50 (Figura 13).

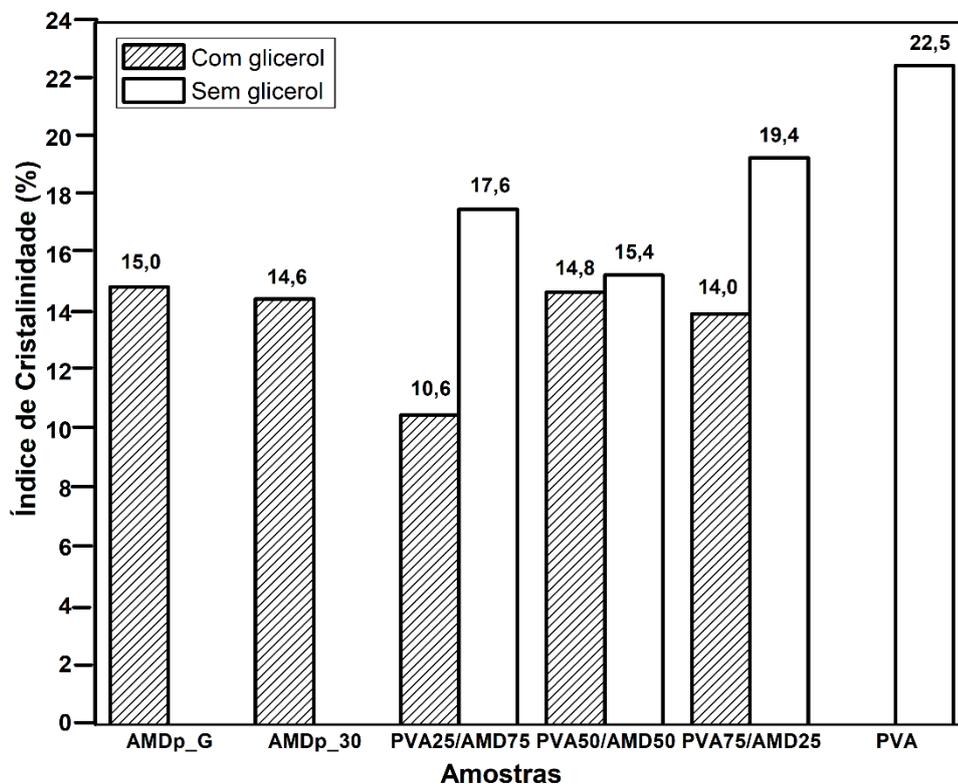
Figura 12: Difratogramas das blends poliméricas à base de PVA/AMD sem glicerol (a) e com adição do plastificante glicerol (b).



Fonte: O autor (2023).

É possível observar que os difratogramas das blendas com adição de glicerol (Figura 12b) apresentaram algumas diferenças em comparação com as blendas na ausência de glicerol (Figura 12a). Verifica-se que a primeira diferença é notada quando o pico característico do PVA em $2\theta \approx 20^\circ$ diminui de intensidade em comparação com a amostra sem adição de glicerol. Isso é um indicativo de que a adição de glicerol pode afetar a fase cristalina do PVA na blenda ou até mesmo melhorar a interação entre PVA e AMD, diminuindo a fase cristalina do PVA. Além disso, observa-se também, que os padrões característicos do amido em $2\theta = 9^\circ$ e 17° são mais evidentes para blendas com adição de glicerol em comparação com os padrões exibidos para as blendas sem plastificante. Isso torna-se perceptível para a blenda PVA25/AMD75 que possui um alto teor de AMD. Desta forma, parte da fase cristalina do amido de araruta foi mais preservada para blendas com adição de glicerol.

Figura 13: Índice de cristalinidade (IC) dos filmes e blendas poliméricas à base de PVA/AMD sem e com adição do plastificante glicerol.



Fonte: O autor (2023).

A partir dos difratogramas, o índice de cristalinidade, IC, foi calculado conforme a Equação 10. Os resultados mostraram que os filmes plastificados com glicerol

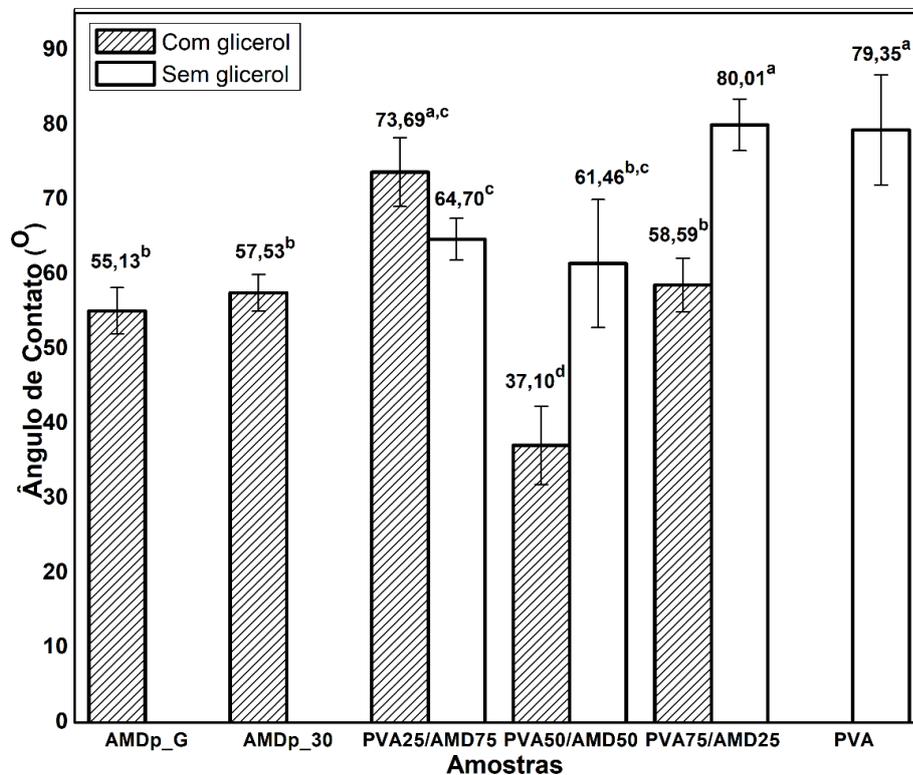
tiveram menor IC do que aqueles sem plastificante (Figura 13). Este é um comportamento esperado, uma vez que o glicerol, que apresenta baixo peso molecular, interrompe as interações intermoleculares do PVA, diminuindo sua cristalinidade, conforme observado anteriormente (JAYASEKARA *et al.*, 2004).

Para as blendas sem glicerol, o IC diminuiu com o aumento da quantidade de AMD em comparação com o filme de PVA puro (Figura 13). A diminuição de seu IC pode ter sido exclusivamente devido à interação física entre as cadeias PVA e AMD, ou a H₂O intersticial poderia estar atuando como um plastificante, interferindo no padrão cristalino do PVA (JAYASEKARA *et al.*, 2004). Assim, infere-se que pode ser uma combinação de efeitos.

5.1.6 Ângulo de contato

A Figura 14 apresenta os valores do ângulo de contato da água com os filmes.

Figura 14: Valores de ângulo de contato para os filmes e blendas poliméricas à base de PVA e AMD com ou sem glicerol.



Fonte: O autor (2023).

Valores seguidos de letras diferentes diferem significativamente pelo teste de Duncan ($p \leq 0,05$). Os resultados estão expressos como média \pm desvio padrão.

As medidas da análise de ângulo de contato mostraram que a adição de AMD ao PVA diminuiu o ângulo de contato, significando um aumento na molhabilidade dos filmes (Figura 14). A blenda com maior quantidade de PVA (PVA75/AMD25) apresentou alto valor de ângulo de contato, sem diferir significativamente do filme de PVA puro, enquanto as amostras com alto teor de AMD apresentaram menores valores de ângulo de contato. Pode-se inferir que a densidade dos grupos hidroxila no AMD é maior que a do PVA, resultando em um material mais hidrofílico (SHI *et al.*, 2010).

Por outro lado, o processo de gelatinização leva à quebra das ligações de hidrogênio intramoleculares do amido, o que aumenta o número de grupos hidroxila livres, favorecendo a hidrofiliabilidade e diminuindo o valor da medida de ângulo de contato (SHI *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2011; PAES, YAKIMETS; MITCHELL, 2008; SARAZIN *et al.*, 2008).

A adição de glicerol resultou em uma queda acentuada do valor de ângulo de contato, como visto, por exemplo, para as blendas PVA50/AMD50 e PVA75/AMD25, cada uma com uma diminuição aproximada em 65% (Figura 14). Em geral, seria esperado que a adição de glicerol favorecesse a molhabilidade, tornando os filmes com uma superfície mais hidrofílica e um menor ângulo de contato devido à natureza higroscópica do glicerol (FORATO *et al.*, 2013; BRITTO *et al.*, 2012). Uma exceção foi a amostra PVA25/AMD75 com glicerol, que apresentou um alto valor de ângulo de contato quando comparada com as blendas plastificadas com maior concentração de PVA e com a mesma formulação sem o plastificante.

No entanto, os resultados não mostraram variação significativa ($p > 0,05$) quando comparados ao filme PVA25/AMD75. Isso pode estar relacionado ao efeito antiplastificante ocasionado em blendas com baixas concentrações de PVA em filmes de amido, o que pode ser atribuído à formação de forte complexo entre PVA e AMD, conforme observado anteriormente nos resultados de DRX e também relatado no trabalho de Kahvand e Fasihi (2019).

5.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

Com a análise termogravimétrica, é possível observar a perda de massa em razão do aumento da temperatura e da estabilidade térmica dos filmes com ou sem a

presença do plastificante. Na Figura 15 e 16, estão apresentadas as curvas da TGA e DTG dos filmes.

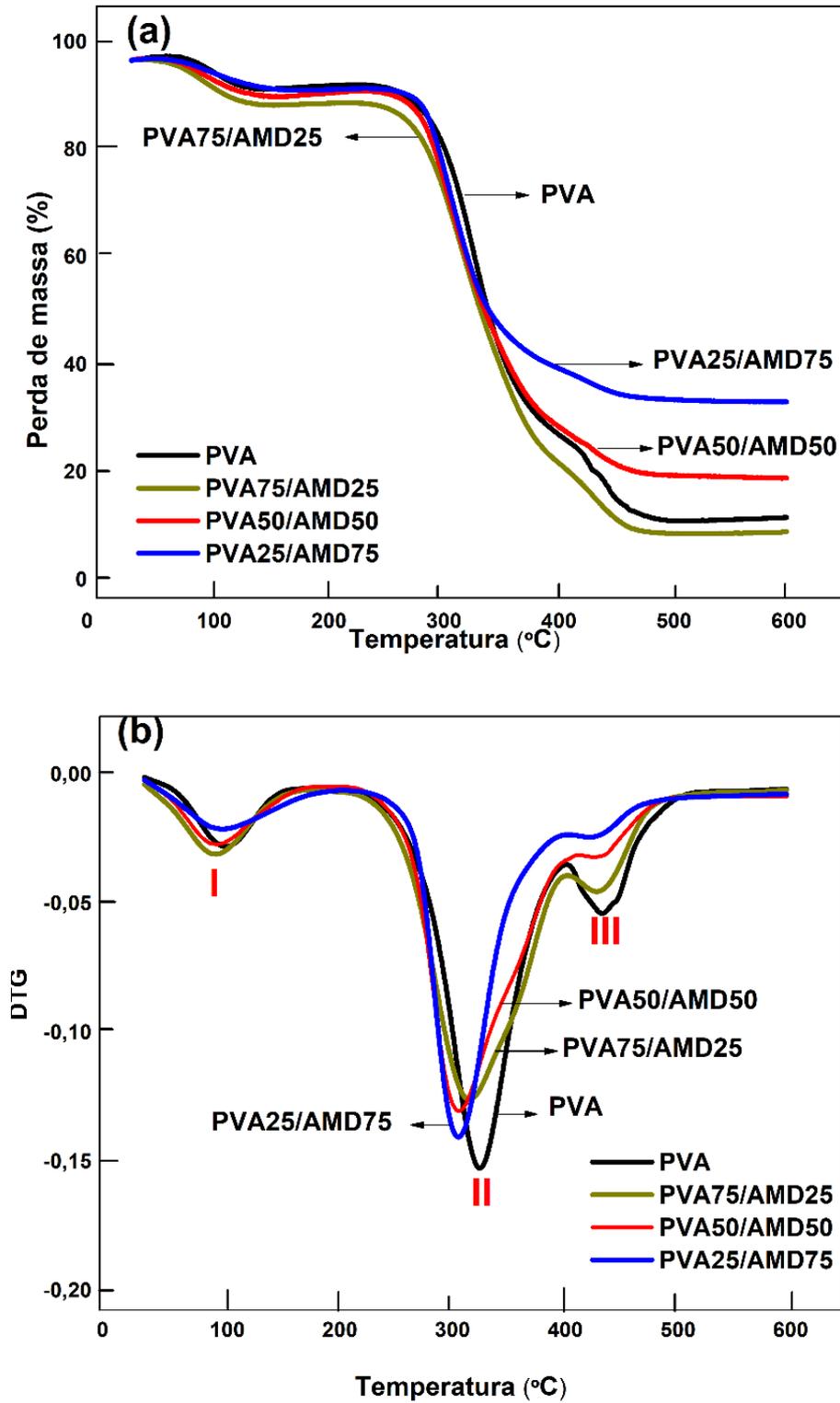
O perfil de degradação térmica do filme de PVA foi caracterizado por três estágios (Figuras 15a e b) (OTHMAN; AZAHARI; ISMAIL, 2011; SREEKUMAR; AL-HARTHI, 2012). O primeiro estágio (I), na faixa de temperatura entre 25 °C e 200 °C, foi relacionado à perda de água fracamente fisiossorvida (SREEDHAR *et al.*, 2005; RAHMAN *et al.*, 2010; LUO; LI; LIN, 2012; CANO *et al.*, 2016a). Esse pequeno evento térmico está associado à perda de água, uma vez que os componentes dos filmes possuem elevada afinidade à água. Essa faixa de decomposição está de acordo com outros estudos que produziram blendas de PVA/AMD a partir da técnica de *casting* (CANO *et al.*, 2016a; LUO; LI; LIN, 2012; SIN *et al.*, 2011; RAHMAN *et al.*, 2010).

No segundo estágio (II), de 200 °C a 400 °C, ocorreu a decomposição do PVA, predominantemente devido à desidratação dos grupos hidroxila seguida de cisão e decomposição da cadeia principal (SREEDHAR *et al.*, 2005; RAHMAN *et al.*, 2010).

A terceira etapa, (III), de 400 °C a 500 °C, está relacionada com a degradação dos subprodutos gerados pelo PVA durante as reações ocorridas anteriormente na degradação térmica (reações da etapa II), como materiais carbonáceos, ocorrendo liberação de CO₂ e CO (BONILLA *et al.*, 2014; MANDAL; CHAKRABARTY, 2014).

Após a preparação das blendas PVA/AMD, ocorreram duas mudanças principais na curva TGA (Figuras 15a e b). A primeira está relacionada com a quantidade de água fisiossorvida, estágio I, que foi menor para as amostras com maiores teores de AMD, indicando que a afinidade com a água foi maior para o PVA do que para o AMD. Já a segunda mudança foi na temperatura de decomposição, $T_{máx}$, do estágio II que diminuiu nas amostras com menor teor de PVA (Tabela 6). Essa mudança, relacionada às blendas, foi uma superposição da decomposição do PVA (cadeias laterais) e decomposição do amido (clivagem de ligações glicosídicas e formação de pequenos compostos voláteis) (SREEDHAR *et al.*, 2005; ÜNLÜ *et al.*, 2018). Isso foi claramente evidenciado anteriormente, em que o amido apresentou um padrão de decomposição estreito, com temperatura inicial em 279 °C e temperatura final em 310 °C, enquanto o PVA exibiu um padrão amplo, com temperatura inicial em torno de 200 °C e temperatura final próxima a 360 °C (SREEDHAR *et al.*, 2005).

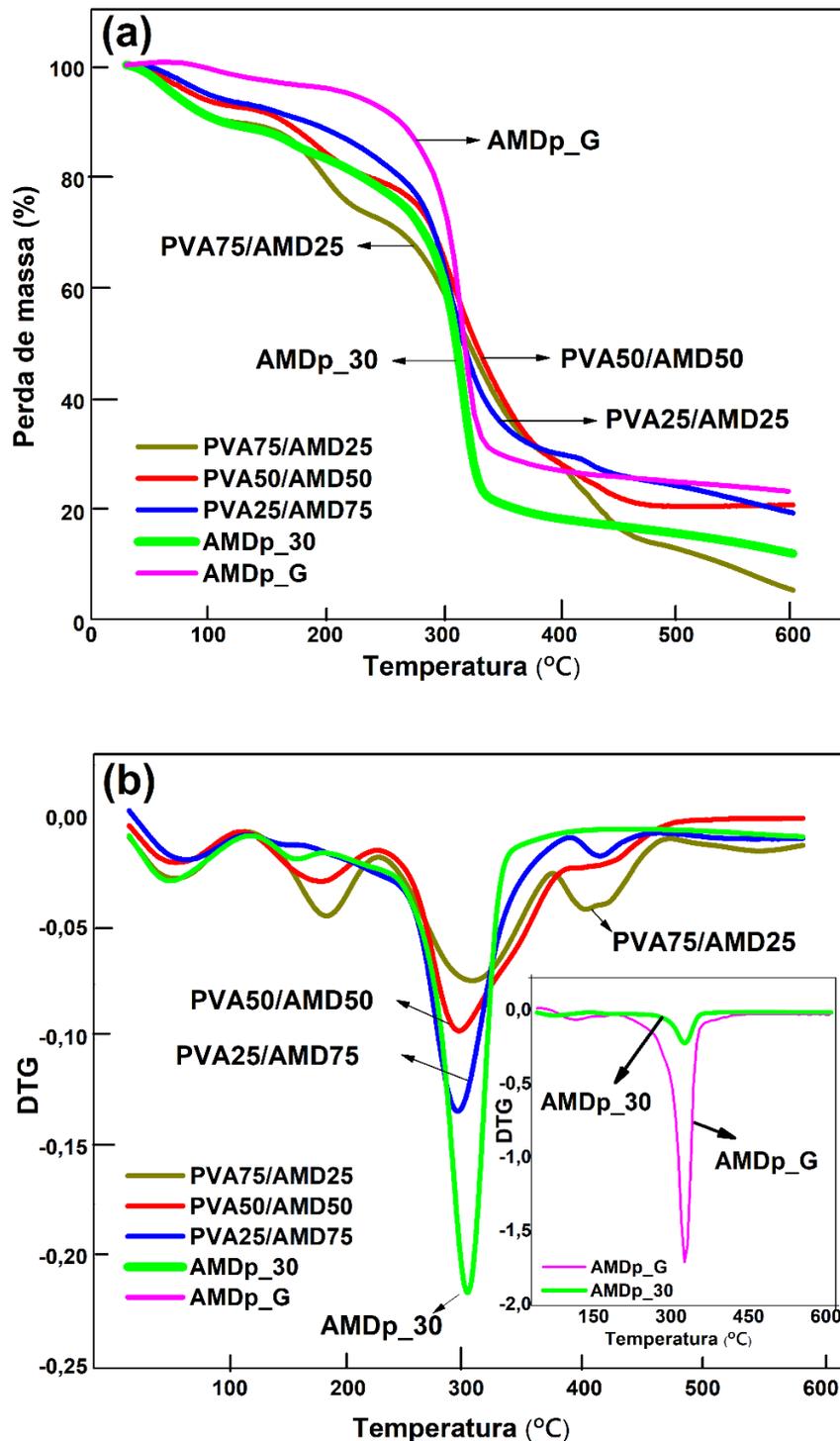
Figura 15: Curvas termogravimétricas das blendas poliméricas à base de PVA e amido de araruta sem plastificante (a) e suas respectivas curvas DTG (b).



Fonte: O autor (2023).

A principal alteração observada nas curvas termogravimétricas para as blendas PVA/AMD/glicerol e os filmes AMDp_G e AMDp_30 está relacionada a um evento térmico adicional em 200 °C, que é atribuído à volatilização do glicerol (Figura 16b).

Figura 16: Curvas termogravimétricas das blendas poliméricas à base de PVA e amido de araruta com plastificante (a) e suas respectivas curvas DTG (b).



Embora o ponto de ebulição do glicerol puro seja de 290 °C, quando incorporados na composição de outros materiais, a sua temperatura máxima de vaporização é menor. Isso é característico de componentes de baixo peso molecular presentes em materiais submetidos à termogravimetria, nos quais a propriedade difusional e a taxa de aquecimento influenciam muito a temperatura máxima de vaporização (SREEDHAR *et al.*, 2005). Esse fenômeno também ocorreu para a água fisissorvida (estágio I), cuja temperatura máxima de degradação ($T_{m\acute{a}x}$) foi deslocada para menos de 100 °C. Com relação aos eventos térmicos II e III (Figura 16b), a adição de glicerol não trouxe nenhuma alteração expressiva (Figura 16b). Além disso, a $T_{m\acute{a}x}$ encontrada na DTG não apresentou diferença quando comparados às blendas de mesma formulação com e sem glicerol (Tabela 6). Por fim, as curvas de degradação térmica para AMDp_G e AMDp_30 foram típicas de polissacarídeos glicosídeos, apresentando um perfil estreito com $T_{m\acute{a}x} = 315$ °C (Tabela 6), conforme discutido acima. Tal evento térmico é referente a decomposição do amido de araruta (SREEDHAR *et al.*, 2005).

Tabela 6: Energia de ativação (E_a , kJ/mol) e temperatura máxima de degradação ($T_{m\acute{a}x}$, °C) em relação ao segundo estágio de degradação térmica (200 °C a 400 °C).

Amostras	Parâmetros da degradação térmica	
	E_a (kJ/mol)	$T_{m\acute{a}x}$ (° C)
PVA	114	329
PVA75/AMD25	82	320
PVA50/AMD50	86	308
PVA25/AMD75	118	309
PVA75/AMD25_G	61	320
PVA50/AMD50_G	68	308
PVA25/AMD75_G	98	308
AMDp_G	140	316
AMDp_30	100	315

Fonte: O autor (2023).

Aplicando a abordagem matemática proposta por Broido (Equação 8), foi possível determinar os valores das energias de ativação associadas ao principal

evento de degradação térmica na faixa de 200 - 400 °C (Tabela 6). A E_a encontrada para o PVA (114 kJ mol⁻¹) foi um pouco menor do que a relatada na literatura (133 kJ mol⁻¹) (ÜNLÜ *et al.*, 2018). Geralmente, a análise da E_a é útil para comparar materiais semelhantes como, por exemplo, diferentes proporções entre dois materiais ou pequenas modificações químicas na estrutura (SREEDHAR *et al.*, 2005; BRITTO; CAMPANA-FILHO, 2007). Materiais muito diferentes podem adotar constantes de taxa de temperatura e modelos de reação distintos, impedindo qualquer comparação entre eles. Desta forma, comparando a E_a , segundo o método Broido, para as blendas poliméricas PVA75/AMD25, PVA50/AMD50 e PVA25/AMD75, observou-se que ao aumentar o teor de AMD na blenda, o valor de E_a aumentou proporcionalmente (Tabela 6). Isso indica que as blendas com alto teor de AMD devem ser mais estáveis do que aquelas com menor concentração de AMD. Isso pode ser atribuído às estruturas hemiacetais cíclicas presentes no amido que conferem maior estabilidade térmica às blendas. Existem poucas informações sobre a variação de E_a em função da relação PVA/amido, mas um trabalho anterior mostrou que a E_a , de acordo com a abordagem de Broido, diminuiu rapidamente para uma amostra com alto teor de amido (PVA40/Amido60) em comparação com uma amostra com baixo teor de amido (PVA50/amido50/glicerol) (RAY *et al.*, 2005). No entanto, uma diferença na composição dos materiais de origem, proporção de componentes e procedimento de preparação pode influenciar o valor de E_a .

De acordo com a E_a encontrada para as blendas PVA/AMD sem glicerol, a E_a calculada para as blendas plastificadas seguiu a mesma tendência (Tabela 6). A E_a aumentou proporcionalmente de acordo com o aumento da quantidade de AMD nas blendas. No entanto, o valor da E_a encontrado para amostras com glicerol foi inferior em comparação com o encontrado para amostras sem o plastificante. Esta é uma indicação evidente de que a adição de glicerol reduziu a estabilidade térmica das blendas PVA/AMD.

Por fim, quando comparada a E_a dos filmes contendo apenas AMD e glicerol, observa-se que a amostra com menor quantidade de glicerol (AMDp_G) apresentou maiores valores em comparação com o filme que possui maior quantidade de glicerol (AMDp_30). Mais uma vez, os resultados confirmaram a influência do glicerol na redução da estabilidade térmica em relação à E_a .

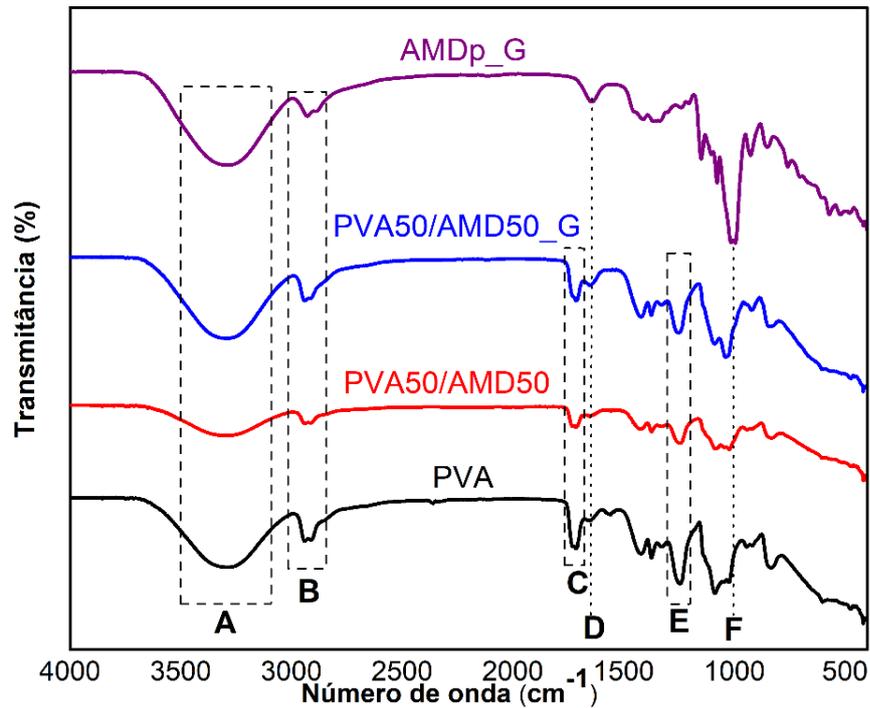
5.1.8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho obtidos para os filmes constituídos de PVA, AMD e de blendas de PVA/AMD estão representados na Figura 17. A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para caracterizar a presença de grupos químicos específicos dos polímeros nos filmes e interações entre os polímeros nas blendas.

A análise FTIR (Figura 17) mostrou uma banda larga em 3290 cm^{-1} que corresponde às vibrações de estiramento O-H presentes no PVA, AMD e glicerol (pico A). A água absorvida também contribui para essa banda (CHEN *et al.* 2008). A banda em $2932/2910\text{ cm}^{-1}$ resulta das vibrações de estiramento de metileno ($-\text{CH}_2-$) (pico B) (JUNLAPONG *et al.* 2019; BOONSUK *et al.*, 2020). A banda centrada em 1718 cm^{-1} particularmente para o filme de PVA (pico C) corresponde as vibrações de estiramento C=O de grupos acetato residuais após a hidrólise parcial do poli(acetato de vinila), enquanto a banda resultante da absorção de água que é observada em 1647 cm^{-1} (pico D) é devido as vibrações de estiramento do grupo hidroxila (JAYASEKARA *et al.*, 2004; POPESCU *et al.*, 2018; BOONSUK *et al.*, 2020). O pico E, centrado em 1240 cm^{-1} , corresponde ao grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ (modo de vibração relacionado à cadeia lateral) do PVA (BOONSUK *et al.*, 2020). A análise espectral do AMD mostrou um pico intenso característico em 1012 cm^{-1} (pico F) correspondente à ligação glicosídica C-O-C (JUNLAPONG *et al.* 2019; BOONSUK *et al.*, 2020).

Uma característica importante sobre as vibrações de estiramento da hidroxila nos filmes de PVA e AMDp_G, em 1656 e 1643 cm^{-1} (pico D), respectivamente, é que elas se deslocaram para números de onda menores com a diminuição da concentração de PVA (Tabela 7). Esse comportamento confirma a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre PVA e AMD. Da mesma forma, para o pico em 1012 cm^{-1} (pico F), atribuído às vibrações de estiramento das ligações glicosídicas do amido, houve um deslocamento para maiores valores de número de onda conforme a diminuição da quantidade de AMD. Essas observações foram semelhantes às relatadas por CANO e colaboradores (2015), indicando boa miscibilidade entre os componentes.

Figura 17: Espectros de FTIR dos filmes de PVA, AMD e blends PVA/AMD aditivados e sem glicerol.



Fonte: O autor (2023).

Tabela 7: Atribuições de picos nos espectros FTIR dos filmes de PVA puro, AMDp_G e blends PVA/AMD para os dois picos das maiores mudanças de número de onda.

Amostras	Atribuições dos picos	
	Estiramento -OH (cm^{-1})	Alongamento -C-O-C (cm^{-1})
PVA	1656	-
PVA75/AMD25_G	1652	1035
PVA75/AMD25	1648	1022
PVA50/AMD50_G	1649	1033
PVA50/AMD50	1643	1020
PVA25/AMD75_G	1647	1012
PVA25/AMD75	1643	1020
AMDp_G	1643	1012

Fonte: O autor (2023).

É possível observar que muitos picos se apresentaram semelhantes para as blendas. A fim de obter um estudo mais detalhado por meio de uma pequena diferença nas vibrações químicas, foi realizada a análise de componentes principais (PCA) para prever possíveis interações que confirmem a presença do amido, PVA e glicerol nas blendas poliméricas.

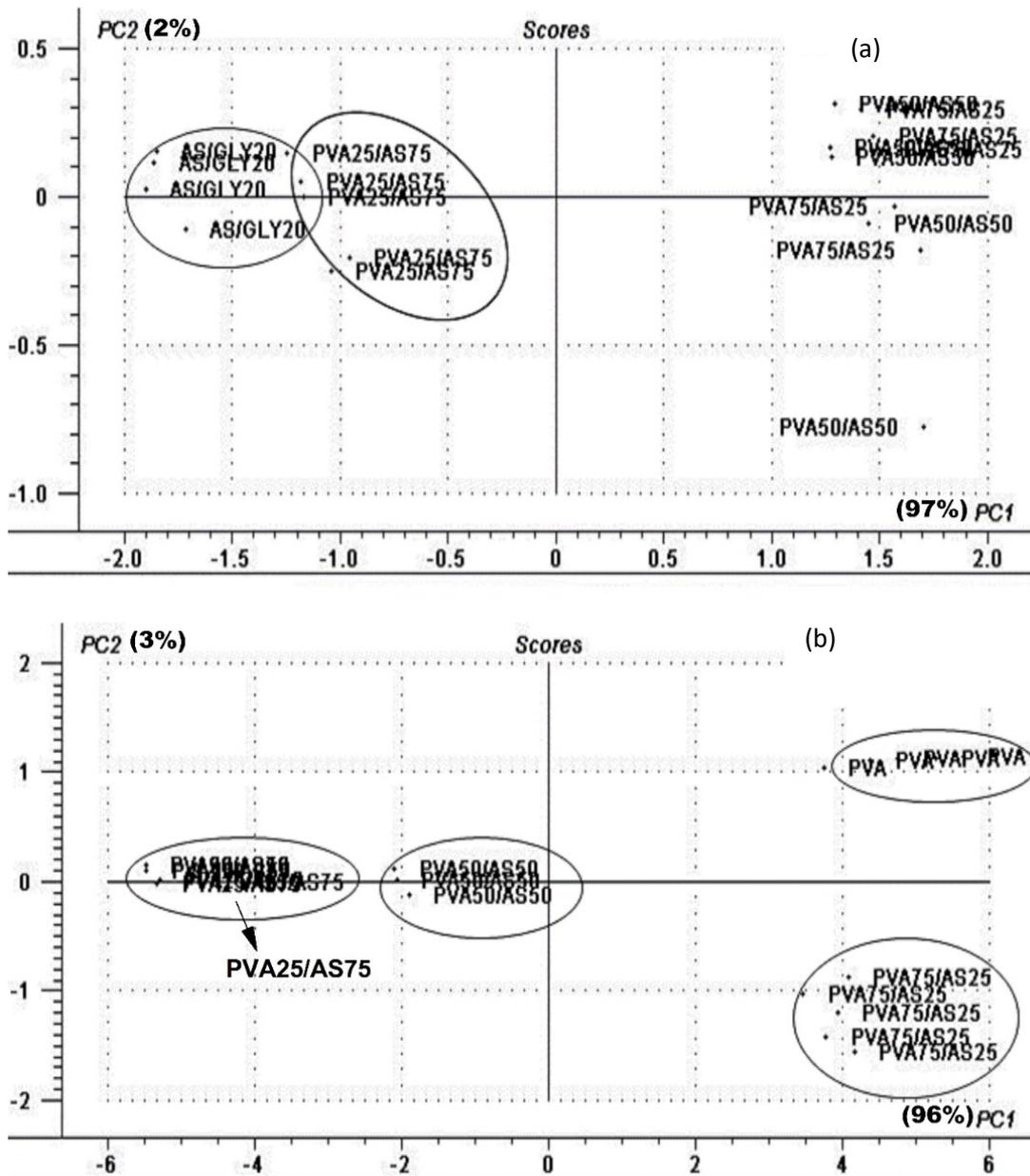
5.1.8.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

Como ferramenta complementar a partir das leituras espectroscópicas dos filmes, foram analisados os componentes para a construção do modelo PCA (Figura 18). Essa análise foi realizada para observar se houve alguma existência na diferenciação das vibrações químicas dos componentes dos filmes puros quando comparados às blendas.

Para as blendas em que o glicerol foi adicionado (Figura 18a), a componente principal 1 (PC1) é responsável por 97% da variabilidade da amostra e a componente principal 2 (PC2) é responsável por outros 2%.

Três agrupamentos distintos podem ser observados: PVA75/AMD25 e PVA50/AMD50 em um grupo, e AMDp_G e PVA25/AMD75 nos outros dois grupos. À medida que a concentração de PVA aumentou, ocorreu uma maior separação de AMDp_G. Isso ocorreu, pois houve uma melhor diferenciação entre as vibrações dos polímeros. A separação completa dos grupos PVA50/AMD50 e PVA75/AMD25 não pôde ser verificada, possivelmente devido à alta concentração de PVA nesses filmes. No caso do filme de PVA puro e das blendas sem glicerol, foi possível agrupar todas as composições das blendas em 4 grupos distintos (Figura 18b). A PC1 (paralela ao eixo x) tende a separar os agrupamentos de PVA25/AMD75 e PVA50/AMD50 das outras formulações, enquanto a PC2 (paralela ao eixo y) foi necessário para observar a separação entre o PVA puro e a blenda PVA75/AMD25.

Figura 18: Scores dos filmes de PVA, AMD e blends PVA/AMD aditivado (a) e sem glicerol (b).



Fonte: O autor (2023).

Na Figura 18b, as porcentagens de variância explicadas pela PC1 e PC2 foram de 96% e 3%, respectivamente. A separação em grupos indica diferenciação química e possíveis interações entre os polímeros de acordo com cada composição. Portanto, a PCA concordou bem com os resultados de FTIR discutidos anteriormente.

5.1.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

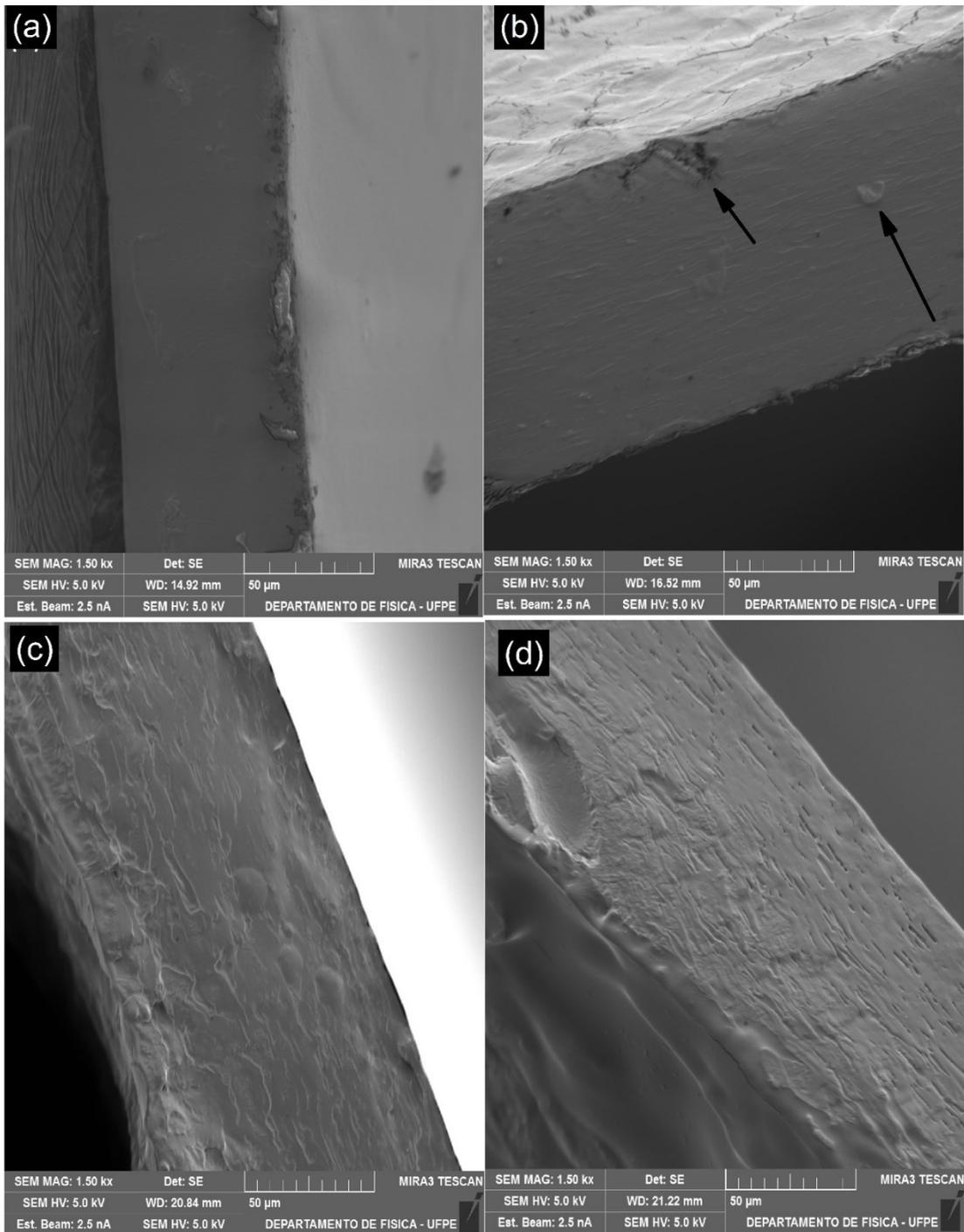
A análise de MEV foi realizada a fim de investigar a homogeneidade dos filmes, bem como a presença de fissuras ou rachaduras. Além disso, é possível correlacionar as propriedades dos filmes com sua estrutura morfológica. As micrografias de fratura dos filmes e blendas com e sem glicerol estão apresentadas na Figura 19.

A análise morfológica dos filmes (Figuras 19 b-d) mostrou que, em geral, as superfícies de fratura das blendas poliméricas PVA/AMD, com e sem glicerol, eram relativamente lisas, compactas e homogêneas, sem poros perceptíveis, descontinuidades, trincas ou bolhas. Isso indicou boa miscibilidade dos componentes, conforme apontado para amostras semelhantes em outros trabalhos (FARIA; VERCELHEZE; MALLI, 2012; CANO *et al.*, 2015).

A micrografia da fratura do filme de PVA (Figura 19a) também mostrou uma morfologia homogênea, lisa e compacta. Para o filme AMDp_G (Figura 19b), observou-se a presença de poucos e pequenos agregados. Provavelmente sejam atribuídos a pequenos grânulos de AMD que não foram totalmente gelatinizados durante o processo de formação do filme.

As blendas com maior teor de AMD, conforme mostrado na Fig. 10c e d para as blendas com 75% de AMD com e sem glicerol, respectivamente, não apresentaram diferenças expressivas em suas morfologias, mas apresentaram superfície de fratura relativamente rugosa. Ou seja, as micrografias das blendas indicaram que houve uma boa interação entre os componentes (BOONSUK *et al.*, 2020). Além disso, pode-se concluir também que a adição de glicerol, como plastificante, favoreceu morfologias homogêneas (com baixa rugosidade), com melhor compatibilidade. Isso está de acordo com as melhorias observadas nas propriedades mecânicas (aumento do alongamento na ruptura) das blendas contendo glicerol.

Figura 19: Micrografias das fraturas dos filmes: PVA (a), AMDp_G (b), PVA25/AMD75_G (c) e PVA25/AMD75 (d).



Fonte: O autor (2023).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA PURA (NP_{chi}) E CONTENDO ÁCIDO ASCÓRBICO (NP_{chi_AA})

5.2.1 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta (PZ)

Avaliando o diâmetro médio e a estabilidade das suspensões de NP_{chi}, é possível inferir que para o sistema quitosana-TPP, vários fatores podem afetar a formação e estabilidade das nanopartículas, sendo uma das mais significativa a presença de um terceiro componente, neste caso o ácido ascórbico (NP_{chi_AA}). Como pode ser observado na Tabela 8, o tamanho e potencial zeta é dependente da presença deste agente ativo.

Tabela 8: Distribuição de tamanho, Potencial Zeta (PZ) e Índice de Polidispersividade (PDI) de NPs.

Amostras	Tamanho (nm)	PDI	Potencial Zeta (PZ)
NP _{chi}	151,28 ± 0,34 ^a	0,25 ± 0,01 ^a	21,60 ± 0,60 ^a
NP _{chi_AA}	247,60 ± 2,42 ^b	0,28 ± 0,01 ^b	29,45 ± 1,32 ^b

Fonte: O autor (2023).

Médias seguidas de letras iguais na vertical não diferem significativamente ($p > 0,05$) pelo teste de Duncan.

Como pode ser visto na Tabela 8, a presença do ácido ascórbico (vitamina C) contribuiu significativamente para o aumento do diâmetro médio das NPs. Porém, como mencionado anteriormente, as propriedades da substância ativa interagida com as NPs influencia grandemente nas características destas (BRITTO *et al.*, 2012). Britto e colaboradores (2014), trabalhando com NPs de quitosana encapsulando vitamina C, o valor encontrado para o tamanho médio foi de 325 nm, esta diferença, quando comparada a este trabalho, pode ser explicada devido às condições de preparação das NPs serem diferentes. Por exemplo, os pesquisadores utilizaram o ácido acético como solvente e maior concentração de TPP, fatores estes que podem influenciar diretamente a formação de NPs.

Quanto ao PDI, que fornece informações sobre a distribuição uniforme nos diâmetros das partículas, as suspensões de NPs apresentaram discreta polidispersão, isso se confirma pelo baixo índice de polidispersividade (PDI = 0,25 e 0,28), pois de acordo com Zhang e Kosaraju (2007), dispersões com PDI abaixo de 0,30 indicam alta homogeneidade no tamanho das partículas presentes no meio. No geral, a análise

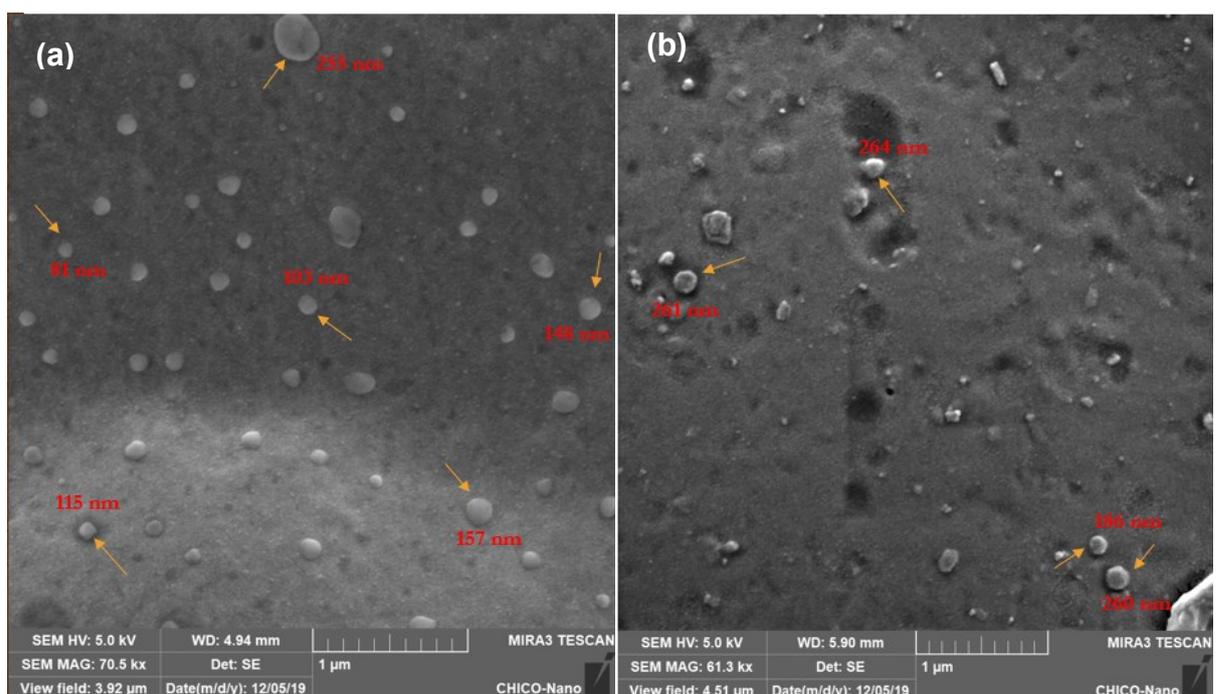
do tamanho de partícula mostrou que as NPs apresentaram tamanho uniforme e um aumento que foi significativo quando na presença de vitamina C.

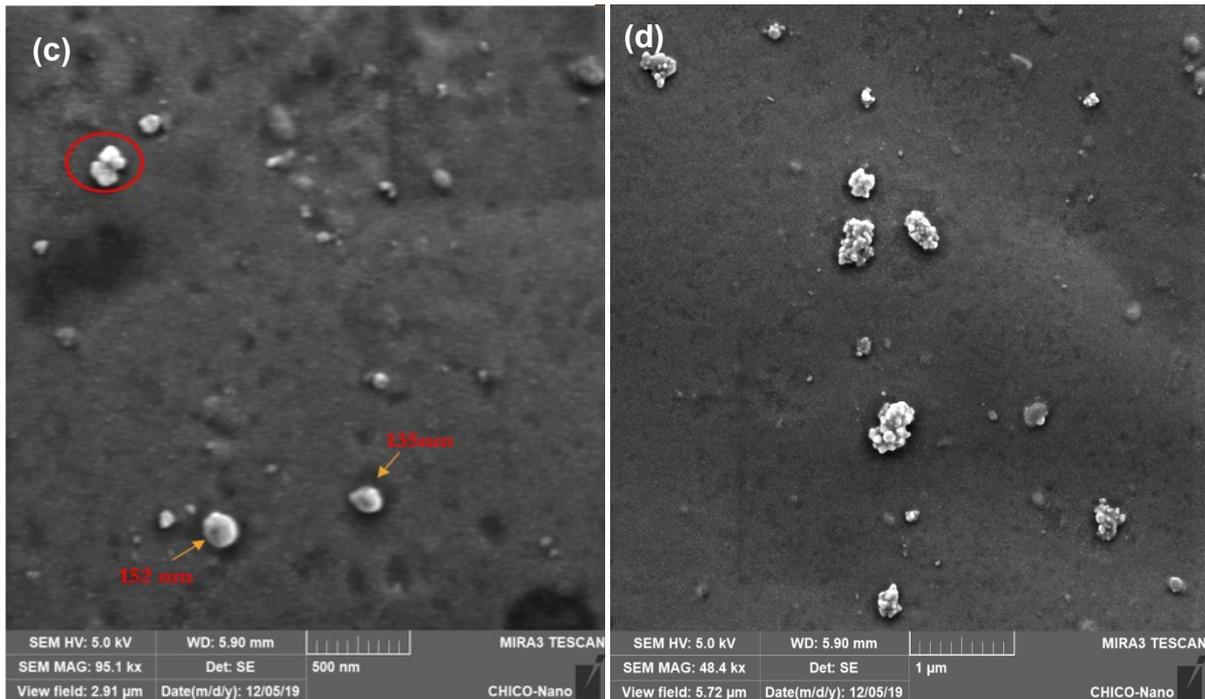
Analisando a estabilidade das suspensões de NPs por meio do potencial zeta (PZ) das NP, observa-se que o valor encontrado, como esperado, foi positivo, devido ao caráter catiônico deste polieletrólito (quitosana). Embora, o diâmetro médio das NP_{chi_AA} ter sido significativamente maior, o PZ, de 29,45 mV (Tabela 8), foi estatisticamente maior do que na suspensão de NP_{chi}, que foi de 21,60 mV. No entanto, valores de PZ próximos ao módulo de 30 mV formam suspensões de NPs mais estáveis, pois as forças repulsivas tendem a prevenir a agregação em função das interações com as NP adjacentes (SCHAFFAZICK *et al.*, 2003). Isto indica que estes sistemas permaneceram estáveis, sem tendência a aglomeração.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Analisando a morfologia através das micrografias obtidas por MEV, mostradas na Figura 20, pode-se observar que as NPs apresentam formato esférico uniformemente distribuído.

Figura 20: Micrografias por MEV das nanopartículas de quitosana, NP_{chi} (a), e encapsulada com ácido ascórbico, NP_{chi_AA}, em diferentes magnitudes (b, c e d).





Fonte: O autor (2023).

Para as NP_{chi} é possível verificar seu carácter nanoparticulado, com nanoestruturas esféricas majoritariamente na ordem de 150 nm (Figura 20a), sem tendência a aglomeração e com aspecto homogêneo. De forma pouco semelhante, as suspensões de NPs aditivadas de vitamina C exibiram uma distribuição regular, porém é possível identificar a dimensão dessas estruturas na ordem próxima de 260 nm (Figura 20b). Em menor escala (Figura 20c), as NP_{chi_AA} apresentaram uma leve tendência a aglomeração. Em suspensão, após a síntese de preparação por gelificação ionotrópica, em pequenas regiões é notada a presença de discretos pontos de agregação como observado na Figura 20d.

No entanto, com base no formato e observação de distribuição dentro das escalas de ampliação, as micrografias são compatíveis com os resultados anteriores obtidos por análise de DLS.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES NANOCOMPÓSITOS (NC)

5.3.1 Atividade antioxidante pelo método 2,2- difenil-1-picrilidrazila (DPPH)

A Tabela 9 apresenta o percentual de inibição dos radicais livres através da utilização da suspensão de NP_{chi_AA} e dos filmes $NC_{6,5\%NP_{chi_AA}}$. Este método se baseia na transferência de elétrons de um composto antioxidante para um radical livre,

o DPPH•, uma vez que os agentes antioxidantes doam um hidrogênio para a molécula de DPPH, capturando o seu radical livre (DUARTE-ALMEIDA *et al.*, 2006; TIVERON, 2010).

Nota-se que a suspensão de NPs aditivada de vitamina C apresentaram alta potencialidade de atividade antioxidante, com percentual de inibição próximo a 92%. Isto indica que o agente ativo utilizado nesse trabalho seja capaz de impedir, retardar e prevenir a oxidação mediada por radicais livres. Segundo BRAND-WILLIAMS (1995), o ácido ascórbico reage rapidamente com o DPPH, fazendo a reação atingir a estabilidade após o seu início. No entanto, ao avaliarmos a atividade antioxidante do filme NC_6,5%NP_{chi_AA}, houve uma diminuição discreta. Isto pode estar relacionado durante o processo de secagem dos filmes, pois, a vitamina C em condições de instabilidade como, presença de luz, temperatura elevada, atmosfera oxidante, dentre outros fatores, ocasiona a perda de suas funções.

Tabela 9: Atividade antioxidante pelo método de DPPH da suspensão de NPs e do filme nanocompósito aditivado de ácido ascórbico.

Amostras	Atividade antioxidante (% inibição)
NP _{chi_AA}	91,73 ± 1,11
NC_6,5%NP _{chi_AA}	85,12 ± 0,81

Fonte: O autor (2023).

Na literatura existem trabalhos que investigam a atividade antioxidante de alimentos ricos em vitamina C, os resultados corroboram os valores obtidos e reforçam a sua capacidade de atuar como agentes antioxidantes naturais (MELO *et al.*, 2008; TIVERON, 2010; SOUSA; VIEIRA; LIMA, 2011)

Diante disso, a grande variedade de efeitos benéficos à saúde humana causados pelo consumo de alimentos ricos em vitamina C, são atribuídos às substâncias que reduzem radicais livres e que possuem alta capacidade antioxidante, destacando-se o ácido ascórbico (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLUCKE, 2005).

5.3.2 Determinação da Atividade Antioxidante Total (ATT) pelo Método de Redução do Ferro (FRAP)

A Tabela 10 mostra o resultado da avaliação da atividade antioxidante da suspensão de NP_{chi_AA} em meio etanólico e do filme NC_6,5%NP_{chi_AA} em meio hidroalcoólico.

Tabela 10: Atividade antioxidante pelo método do FRAP da suspensão de NPs aditivada de ácido ascórbico.

Amostra	Atividade antioxidante ($\mu\text{mol Fe}_2\text{SO}_4/\text{g}$)
NP _{chi_AA}	597,22 \pm 7,52
NC_6,5%NP _{chi_AA}	172,89 \pm 2,22

Fonte: O autor (2023).

Quando comparados aos extratos de plantas, que são considerados como fortes agentes antioxidantes, o valor encontrado para a suspensão de NP_{chi_AA} comprova que o poder antioxidante do ácido ascórbico é bem superior. Cordeiro *et al.*, (2012), determinou a AAT para 24 diferentes tipos de extratos de plantas, dentre elas, destacaram-se o jucá, barbatimão, chá branco, chá verde e orégano, apresentando valores do FRAP 427,11; 343,88; 287,75; 213,56; 182,49 e 170,53 $\mu\text{mol Fe}_2\text{SO}_4/\text{g}$, respectivamente. No entanto, o extrato de cravo-da-índia apresentou uma AAT bem próxima (582,45 $\mu\text{mol Fe}_2\text{SO}_4/\text{g}$), quando comparado ao obtido nesse trabalho. Uma possível explicação para isso estaria nos compostos majoritários presentes nos extratos, que revelam a grande presença de antocianinas. As antocianinas possuem anéis aromáticos e hidroxilas fenólicas, e uma maior quantidade desses grupos conferem capacidade antioxidante mais pronunciada do composto. Pois, haverá maior estabilização, por ressonância, através dos elétrons desemparelhados de radicais livres. Por outro lado, o ácido ascórbico reage facilmente com o O₂ do meio, reduzindo a disponibilidade deste para outras reações de oxidação (RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996; CAO; SOFIC; PRIOR, 1997).

Apesar da AAT do filme NC_6,5%NP_{chi_AA} ter sido reduzida consideravelmente (provavelmente pelo processo de degradação do ácido ascórbico), os resultados obtidos indicaram que o ácido ascórbico como agente ativo interagindo com as NPs e quando incorporado em matrizes filmogênica apresentaram alta atividade para redução dos íons férricos. Tendo grande potencialidade para aplicação em embalagens ativas antioxidantes.

6 CONCLUSÕES

As alterações físico-químicas observadas para blendas poliméricas à base de PVA e AMD foram relacionadas à proporção percentual de cada um. De maneira geral, o AMD conferiu um caráter mais hidrofílico às blendas, conforme demonstrado por WVP e a análise de ângulo de contato. Apesar disso, a solubilidade em água foi menor para amostras com alto teor de AMD. Isso pode estar associado a outros parâmetros físico-químicos peculiares ao PVA, que possui alta capacidade de absorção de água e solubilidade. Essa maior interação foi confirmada por meio da TGA, em que os filmes com maior quantidade de AMD apresentaram maiores valores de energia de ativação (E_a). As superfícies de fratura dos filmes de PVA e AMD, observadas por MEV, exibiram superfícies homogêneas, indicando boa miscibilidade dos componentes.

A adição de glicerol aumentou a flexibilidade das blendas poliméricas, de acordo com o aumento em até 667% na elongação na ruptura, mas diminuiu sua tensão máxima por tração e o grau de cristalinidade. Além disso, contribuiu significativamente para aumentar o caráter hidrofílico do material (com um aumento de cerca de 65%).

A análise de FTIR confirmou a presença de AMD, PVA e glicerol nos filmes, indicando possíveis ligações intermoleculares que poderiam melhorar a miscibilidade entre esses componentes. Além disso, a análise de componentes principais (PCA), a separação por agrupamentos pode ser considerada como um indicativo químico da presença vibracionais dos componentes dos filmes.

A presença de PVA melhorou as propriedades mecânicas das blendas em relação aos filmes constituídos a base apenas de AMD e glicerol (AMDp_G e AMDp_30).

A partir dos resultados obtidos, a blenda polimérica PVA50/AMD50 sem glicerol, foi selecionada para incorporação das NP_{chi_AA} em estudos posteriores na produção de embalagens ativas antioxidantes. Pois, esta blenda apresentou baixa solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água, discreta molhabilidade, propriedades mecânicas intermediárias, estabilidade térmica considerável e morfologia homogênea.

Com relação às NP_{chi} e NP_{chi_AA} , a análise de DLS constatou um aumento significativo no tamanho das partículas ao adicionar o ácido ascórbico, com tamanho

médio de 247 nm, porém indicaram boa estabilidade. Pela análise de MEV, ambas as NPs apresentaram morfologia homogênea e formato esférico uniformemente distribuídas.

Para a atividade antioxidante pelo método de captura dos radicais livres (DPPH) e poder em reduzir o ferro (FRAP) notou-se que a suspensão de NP_{chi_AA} quanto o filme NC apresentaram excelentes percentagens de inibição dos radicais livres, como também, forte poder em reduzir o ferro férrico em ferroso. Diante disso, tornam-se promissores no uso de embalagens ativas antioxidantes.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Z. W.; DONG, Y.; DAVIES, I. J.; BARBHUIYA, S. PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 12, p. 1307-1344, 2017.

ABDULLAH, Z. W.; DONG, Y. Biodegradable and water resistant poly (vinyl) alcohol (PVA)/starch (ST)/glycerol (GL)/halloysite nanotube (HNT) nanocomposite films for sustainable food packaging. **Frontiers in materials**, v. 6, p. 58, 2019.

ABRAL, H.; HARTONO, A., HAFIZULHAQ, F., HANDAYANI, D., SUGIARTI, E.; PRADIPTA, O. Characterization of PVA/cassava starch biocomposites fabricated with and without sonication using bacterial cellulose fiber loadings. **Carbohydrate polymers**, v. 206, p. 593-601, 2019.

ABREU, F. O. M. S.; CAVALCANTE, L. G.; DOUDEMONT, P. V., CASTRO, A. M., NASCIMENTO, A. P. D., MATOS, J. E. Propriedades e características da quitosana obtida a partir do exoesqueleto de caranguejo-uçá utilizando radiação de microondas. **Polímeros**, v. 23, n. 5, p. 630-635, 2013.

AJUN, W.; YAN, S.; LI, G.; HUILI, L. Preparation of aspirin and probucol in combination loaded chitosan nanoparticles and in vitro release study. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n.4, p. 566-574, 2009.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. 1ª ed. Barueri: Manole, 2007. 288 p.

ALCÁZAR-ALAY, S.C.; MEIRELES, M.A.A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, Campinas, 35, 2, 215-236, Abr.-Jun. 2015.

ANTONIOU, J.; LIU, F.; MAJEED, H.; ZHONG, F. Characterization of tara gum edible films incorporated with bulk chitosan and chitosan nanoparticles: A comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 44 p. 309-319, 2015.

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli (álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros**, v. 11, n. 4, p. 174-181, 2001.

ARORA, A., PADUA, G. W. Review: nanocomposites in food packaging. **Journal of Food Science**, 75, R43-R49, 2010.

ASTM - **American Society for Testing and Materials – D6400-12: Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM - **American Society for Testing and Materials – D882-12: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. In: Annual book of ASTM standards, Philadelphia, 2012.

ASTM - **American Society for Testing and Materials - E96-95: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**. ASTM Standards, p. 1–13, 2014.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. de A. F.; AZEREDO, A. M. C. Embalagens ativas para alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 3, p. 1–7, 2000.

AZEREDO, H. M. C de. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, p. 1240-1253, 2009.

BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Polymer Blends and Alloys a Review of Selected Considerations. **Polymer Engineering & Science**, v. 21, n. 15, p. 985-996, 1981.

BERTAN, C. L.; FAKHOURI, M. F.; SIANI, A. C.; GROSSO, F. C. R. Influence of the addition of lauric acid to films made from gelatin, triacetin and a blend of stearic and palmitic acids. **Macromolecular symposia**, v. 229, n. 1, p. 143-149, 2005.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of food engineering**, v. 82, n. 1, p. 17-25, 2007.

BOBBIO, P. A. BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. 2.ed. São Paulo: Varela, 1992. 151p.

BONILLA, E.; FORTUNATI, L.; ATARÉS, A.; CHIRAL, J.M. Kenny, Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films. **Food Hydrocolloids**. v. 35, p. 463-470, 2014.

- BOONSUK, P.; SUKOLRAT, A.; KAEWTATIP, K.; CHANTARAK, S.; KELARAKIS, A.; CHAIBUNDIT, C. Modified cassava starch/poly (vinyl alcohol) blend films plasticized by glycerol: Structure and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 26, p. 48848, 2020.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.-E.; BERSET, C. L. W. T. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT-Food science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.
- BRITTO, D.; CAMPANA-FILHO, S. P. Kinetics of the thermal degradation of chitosan. **Thermochimica acta**, v. 465, n. 1-2, p. 73-82, 2007.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 6.2, p.127-139, 2011.
- BRITTO, D.; De MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H.; ASSIS, O. B. N,N,N-trimethyl chitosan nanoparticles as a vitamin carrier system. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 2, p. 487-493, 2012.
- BRITTO, D.; De MOURA, M. R., AOUADA, F. A., PINOLA, F. G., LUNDSTEDT, L. M., ASSIS, O. B., MATTOSO, L. H. Entrapment characteristics of hydrosoluble vitamins loaded into chitosan and N,N,N-trimethyl chitosan nanoparticles, **Macromolecular Research**. v. 22, n. 12, p.1261-1267, 2014.
- BROIDO, A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. **Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics**, v. 7, n. 10, p. 1761-1773, 1969.
- CAMO, J.; BELTRÁN, J. A.; RONCALÉS, P. Extension of the display life of lamb with an antioxidant active packaging. **Meat Science**, v. 80, n. 4, p. 1086, 2008.
- CAMPANA-FILHO, S. P.; SIGNINI, R.; CARDOSO, M. B. Propriedades e Aplicações de Quitosana. **Processos Químicos**, v. 1, n. 2, p. 9, 2007.
- CAMPOS, A.; SENA NETO, A. R.; RODRIGUES, V. B.; LUCHESI, B. R.; MOREIRA, F. K. V.; CORREA, A. C.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Bionanocomposites produced from cassava starch and oil palm mesocarp cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 330-336, 2017.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciências dos polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros**. 2ª ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, v. 1, 2006. 277 p.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

CANO, A. FORTUNATI E.; CHÁFER M.; KENNY J. M.; CHIRALT A. Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly (vinyl alcohol). **Food Hydrocolloids**, v. 48, p. 84-93, 2015.

CANO, A.; CHÁFER, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Development and characterization of active films based on starch-PVA, containing silver nanoparticles. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, p. 16-24, 2016a.

CAO, G.; SOFIC, E.; PRIOR, R. L. Antioxidant and Prooxidant Behavior of Flavonoids: Structure-Activity Relationships. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 22, p. 749–760, 1997.

CARDOSO, P. C.; TOMAZINI, A. P. B., STRINGHETA, P. C., RIBEIRO, S. M., PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Vitamin C and carotenoids in organic and conventional fruits grown in Brazil. **Food chemistry**, v. 126, n. 2, p. 411-416, 2011.

CAVALLINI, C. M.; FRANCO, C. M. L. Effect of acid-ethanol treatment followed by ball milling on structural and physicochemical characteristics of cassava starch. **Starch/Staerke**, v. 62, n. 5, p. 236–245, 2010.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L., DAIUTO, E. R., DEMIATE, I. M., CARVALHO, L. J. C. B., LEONEL, M., ... & SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 204 p. (Série Culturas de Tubérculos Amiláceas Latino Americanas, 1).

CERVERA, M. F.; HEINÄMÄKI, J.; KROGARS, K.; JÖRGENSEN, A. C.; KARJALAINEN, M.; COLARTE, A. I.; YLIRUUSI, J. Solid-state and mechanical properties of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols. **American Association of Pharmaceutical Scientists PharmSciTech**, v. 5, p.1-6, 2004.

CHANDRA, R. e RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in polymer science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

- CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1-8, 2006.
- CHARLES, A. L.; CATO, K.; HUANG, T. C.; CHANG, Y. H.; CIOU, J. Y.; CHANG, J. S.; LIN, H. H. Functional properties of arrowroot starch in cassava and sweet potato composite starches. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 187–191, 2016.
- CHEN, Y.; CAO, X.; CHANG, P. R.; HUNEULT, M. A. Comparative study on the films of poly (vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly (vinyl alcohol)/native pea starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 1, p. 8-17, 2008.
- CHEN, P.; YU, L.; SIMON, G. P.; LIU, X., DEAN, K.; CHEN, L. Internal structures and phase-transitions of starch granules during gelatinization. **Carbohydrate polymers**, v. 83, n. 4, p. 1975-1983, 2011.
- CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; CORTI, A. Composite films based on waste gelatin: thermal–mechanical properties and biodegradation testing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, n. 3, p. 549-555, 2001.
- COLEMAN, M. M. GRAF, J. F.; PAINTER, P. C. **Specific Interactions and the miscibility of polymer blends Practical guide and designing miscible polymer mixtures**. 1ª ed. Pennsylvania: Technomic Publishing Company. 1991. 491 p.
- COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, 2009.
- CORDEIRO, A. M. T. M. **Desenvolvimento de Bioativos Antioxidantes para Otimização da Estabilidade Oxidativa de Óleos Comestíveis**. 2013. 131f. Tese (Doutorado) – Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2013.
- CORREIA, L. F. M.; FARAONI, A. S.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Efeitos do processamento industrial de alimentos sobre a estabilidade de vitaminas. **Revista Alimentos e Nutrição**. v. 19, n. 1, p. 83-95, 2008.
- COULTATE, T.P. **Alimentos: A química de seus componentes**. 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 368p.
- CUQ, B., GONTARD, N., & GUILBERT, S. Protein as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 1–9, 1998.

- DAINELLI, D.; GONTARD, N.; SPYROPOULOS, D.; ZONDERVAN-VAN DEN BEUKEN, E.; TOBBACK, P. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. SUPPL. 1, 2008.
- DAMIAN, C. M.; OTT, C.; STAN, R.; HANGANU, A.; TRUSCA, R.; BALANUCA, B. Harnessing a byproduct from wastewater treatment to obtain improved starch/poly (vinyl alcohol) composites. **Carbohydrate polymers**, v. 238, p. 115777, 2020.
- DAMODARAN, S; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed., Porto Alegre: Artmed, 900p. 2010.
- DEBIAGI, F., KOBAYASHI, R. K. T., NAKAZATO, G., PANAGIO, L. A., MALIA, SUZANA. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinylalcohol and essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 664–670, 2014.
- DUFRESNE, A.; CASTAÑO, J. Polysaccharide nanomaterial reinforced starch nanocomposites: A review. **Starch - Stärke**, v. 69, n. 1-2, p. 1500307, 2017.
- ESPITIA, P. J. P.; SOARES, N. D. F. F.; TEÓFILO, R. F.; COIMBRA, J. S. D. R.; VITOR, D. M.; BATISTA, R. A.; FERREIRA, S. O.; DE ANDRADE, N. J.; MEDEIROS, E. A. A. Physical–mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 199-208, 2013.
- ESTEVEZ, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- FANG, Z.; ZHAO, Y.; WARNER, R. D.; JOHNSON, S. K. Active and Intelligent Packaging in Meat Industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 61, n. 2, p. 60–71, 2017.
- FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 487-492, 2012.
- FARIAS, M. G.; FAKHOURI, F. M.; CARVALHO, C. W. P. de; ASCHERI, J. L. R. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata D.C.*) Mônica. v. 35, n. 3, p. 546–552, 2012.

- FARIAS, I. F. **Estudo da influência da radiação gama nas propriedades mecânicas e térmicas de elastômeros termoplásticos blends de poli (cloreto de vinila) com poli (vinil butiral)**. 2019. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- FERREIRA, A. O. **Guia prático de farmácia magistral**. Pharmabooks, terceira edição, São Paulo, 2008.
- FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. A importância da vitamina C através dos tempos. **Química nova na escola**, n. 17, 2003.
- FORATO, L. A.; BRITTO, D. D.; SCRAMIN, J. A., COLNAGO, L. A., ASSIS, O. B. Propriedades mecânicas e molhabilidade de filmes de zeínas extraídas de glúten de milho. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 42-48, 2013.
- FRÁGUAS, R. M.; SIMÃO, A. A.; FARIA, P. V.; QUEIROZ, E. de R.; OLIVEIRA JUNIOR, Ê. N. de; ABREU, C. M. P. de. Preparo e caracterização de filmes comestíveis de quitosana. **Polímeros**, v. 25, p. 48–53, 2015.
- FUKUMOTO, L.R.; MAZZA, G. Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, n.8, p.3597-3604, 2000.
- GOMEZ-ESTACA, J., LOPEZ-DE-DICASTILLO, C., HERNANDEZ-MUNOZ, P., CATALA, R., GAVARA, R. Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 35, p. 42-51, 2014.
- GONSALVES, A. D. A.; ARAÚJO, C. R. M., SOARES, N. A., GOULART, M. O. F., & ABREU, F. C. D. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of food science**, v. 57, n. 1, p. 190-195, 1992.
- GREGORY III, J. F. **In Chemical Changes in Food during Processing**; Richardson, T.; Finley J. W., eds. Springer: New York, 1985, cap. 17.
- GUIMARÃES JR, M.; BOTARO, V. R.; NOVACK, K. M.; TEIXEIRA, F. G.; TONOLI, G. H. D. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72-83, 2015.

GUIRGUIS, O. W.; MOSELHEY, M. TH. Thermal and structural studies of poly (vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends. **Natural science**, v. 4, n. 1, 2011.

HAN, J. H.; FLOROS, J. D. Casting Antimicrobial Packaging Films and Measuring Their Physical Properties and Antimicrobial Activity. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 13, n. 4, p. 287–298, 1997.

HASSAN, C. M.; PEPPAS, N. A. Structure and applications of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. **Biopolymers· PVA hydrogels, anionic polymerisation nanocomposites**, p. 37-65, 2000.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253–267, 2001.

HORNUNG, P.; LAZZAROTTO, S. D. S., BARBI, R., LAZZAROTTO, M., RIBANI, R. (2017). Propriedades calorimétricas do biofilme de amido de araruta (*Maranta arundinaceae*) com diferentes concentrações de nanocelulose de *Pinus elliottii*. In *Embrapa Florestas-Artigo em anais de congresso (ALICE)*. In: **SIMPÓSIO DE ANÁLISE TÉRMICA**, 8., 2017, Ponta Grossa. Livro de resumos.[Ponta Grossa: UEPG, 2017].

HOSSEINI, S. F., REZAEI, M., ZANDI, M., & FARAHMANDGHAHI, F. Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 172-182, 2015.

HU, B.; PAN, C.; SUN, Y.; HOU, Z.; YE, H.; HU, B.; ZENG, X. Optimization of fabrication parameters to produce chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for delivery of tea catechins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 16, p. 7451-7458, 2008.

HU, W.; ZOU, Z.; LI, H.; ZHANG, Z.; YU, J.; TANG, Q. Fabrication of highly transparent and multifunctional polyvinyl alcohol/starch based nanocomposite films using zinc oxide nanoparticles as compatibilizers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 204, p. 284-292, 2022.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 53, p. 1841–56, 2005.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013.

IULIANELLI, G. C. V.; DAVID, G. D. S.; DOS SANTOS, T. N., SEBASTIÃO, P. J. O., & TAVARES, M. I. B. Influence of TiO₂nanoparticle on the thermal, morphological and molecular characteristics of PHB matrix. **Polymer Testing**, v. 65, n. November 2017, p. 156–162, 2018.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I., BOWATER, I., CHRISTIE, G. B. Y., LONERGAN, G. T. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. **Polymer testing**, v. 23, n. 1, p. 17-27, 2004.

JOSE, J.; DE, S. K.; ALMA'ADEED, M. A. A.; DAKUA, J. B.; SREEKUMAR, P. A.; SOUGRAT, R.; AL-HARTHI, M. A. Compatibilizing role of carbon nanotubes in poly(vinyl alcohol)/starch blend. **Starch - Stärke**, n. 67, n. 1-2, p. 147-153, 2015.

JUVENCIO, L. R. F. **Preparação e caracterização de filme de PVA/quitosana/colágeno visando a aplicação como curativo cutâneo**. 2017. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências dos Materiais, Departamento de Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

JUNLAPONG, K. BOONSUK P.; CHAIBUNDIT C.; CHANTARAK S. Highly water resistant cassava starch/poly (vinyl alcohol) films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 137, p. 521-527, 2019.

KAHVAND, F.; FASIHI, M. Plasticizing and anti-plasticizing effects of polyvinyl alcohol in blend with thermoplastic starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 140, p. 775-781, 2019.

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

LAGARÓN, J. M.; OCIO, M. J.; LÓPEZ-RUBIO, A. **Antimicrobial Polymers**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Ltda, 2012.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2009.

LAVARDA, L. **Determinação da cinética de degradação térmica da vitamina C em polpa de acerola via aquecimento ôhmico**. 2011. 44f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre – RS, 2011.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 3.ed. São Paulo: Sarvier, 2002. 725p.

LEÓN, J. S. S. **Caracterização química e estabilidade oxidativa de produto reestruturado de frango sob a ação de embalagem ativa adicionada de extratos de resíduos agroindustriais**. 2015. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; SARMENTO, S.B.S. Arrowroot (*Maranta arundinacea*) as a Possible Raw Material for Starch Industries. **Brazilian Journal Food Technology**, 5, 151-155, 2002.

LICCIARDELLO, F., WITTENAUER, J., SAENGERLAUB, S., REINELT, M., STRAMM, C. Rapid assessment of the effectiveness of antioxidant active packaging— Study with grape pomace and olive leaf extracts. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 6, p. 16, 2015.

LIU, Q.; GAO, L.; QIN, Y.; JI, N.; DAI, L.; XIONG, L.; SUN, Q. Incorporation of oxidized debranched starch/chitosan nanoparticles for enhanced hydrophobicity of corn starch films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 35, p. 101032, 2023.

LOPEZ DE DICASTILLO, C., BUSTOS, F., GUARDA, A., GALOTTO, M. J. Cross-linked methyl cellulose films with murta fruit extract for antioxidant and antimicrobial active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 335-344, 2016.

LOREVICE, M. V.; OTONI, C. G.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 732-740, 2016.

LUM, Y. H.; SHAABAN, A.; MITAN, N. M. M.; DIMIN, M. F.; MOHAMAD, N., HAMID, N.; SE, S. M. Characterization of urea encapsulated by biodegradable starch-PVA-glycerol. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, p. 1083-1087, 2013.

LUO, F.; HUANG, Q.; FU, X.; ZHANG, L.; YU, S-j. Preparation and characterization of cross linked waxy potato starch, **Food Chemistry**. v. 115. p. 563-568, 2009.

LUO, X.; LI, J.; LIN, X. Effect of gelatinization and additives on morphology and thermal behavior of corn starch/PVA blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1595-1600, 2012.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificado com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 129–135, 2004.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: Produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 462-473, 2014.

MARTINEZ-TOME, M.; JIMENEZ, A. M.; RUGGIERI, S.; FREGA, N.; STRABBIOLI, R.; MURCIA, M. A. Antioxidant properties of Mediterranean spices compared with common food additives. **Journal of Food Protection**, v.64, n.9, p.1412- 1419, 2001.

MARTUCCI, J. F.; GENDE, L. B.; NEIRA, L. M.; RUSECKAITE, R. A. Oregano and lavender essential oils as antioxidant and antimicrobial additives of biogenic gelatin films. **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 205–213, 2015.

MASSOUMI, B.; JAFARPOUR, P.; JAYMAND, M.; ENTEZAMI, A. A. Functionalized multiwalled carbon nanotubes as reinforcing agents for poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol)/starch nanocomposites: synthesis, characterization and properties. **Polymer International**, v. 64, n. 5, p. 689-695, 2015.

McHUGH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 4, p. 899-903, 1993.

McHUGH, T. H., KROCHTA, J. M. Milk-protein-based edible films and coating. **Food Technology**. v. 48, n. 1, p. 97-103, 1994.

MEHYAR, G. F.; HAN, J. H. Physical and mechanical properties of high-amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. **Journal of food science**, v. 69, n. 9, p. E449-E454, 2004.

MELO, E. D. A.; MACIEL, M. I. S., LIMA, V. L. A. G. D., NASCIMENTO, R. J. D. Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 2, p. 193-201, 2008.

MITTAL, V. **Functional polymer blends: synthesis, properties, and performance**. CRC Press, New York, 2012.

MUPPALLA, S. R., KANATT, S. R., CHAWLA, S.P., SHARMA, A. Carboxymethyl cellulose–polyvinyl alcohol films with clove oil for active packaging of ground chicken meat. **Food packaging and shelf life**, v. 2, p. 51-58, 2014.

MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas depolietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Setor de Tecnologia- Universidade Federal do Paraná.

NASCIMENTO, J. A. D. A.; GOMES, L. K. S., DUARTE, D. S., LIMA, M. A. C. D., BRITTO, D. D. Stability of Nanocomposite Edible Films Based on Polysaccharides and Vitamin C from Agroindustrial Residue. **Materials Research**, v. 22, n. 3, 2019.

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

NOGUEIRA, G. F.; SOARES, C. T., CAVASINI, R., FAKHOURI, F. M., DE OLIVEIRA, R. A. Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization. **Food chemistry**, v. 275, p. 417-425, 2019.

NOGUEIRA, G. F.; FAKHOURI, F. M.; OLIVEIRA, R. A. de. Extraction and characterization of arrowroot (*Maranta arundinaceae L.*) starch and its application in edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 64–72, 2018.

NUNES, M. A. P., MARTINS, S., ROSA, M. E., GOIS, P. M. P., FERNANDES, P. C. B., RIBEIRO, M. H. L. Improved thermostable polyvinyl alcohol electrospun nanofibers with entangled naringinase used in a novel mini-packed bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 208–215, 2016.

OLABISI, L.M. ROBESON, M.T. SHAW. **Polymer-polymer Miscibility**. Academic Press, New York (1979).

OLEYAEI, S. A.; ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; MOAYEDI, A. A. Synergistic reinforcing effect of TiO₂ and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: Thermal, mechanical and barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 253-262, 2016.

OLIVATO, J. B.; MARINI, J; POLLET, E.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; AVEROUS, L. Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nanobiocomposites based on sepiolite clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 250-256, 2015.

OLLIER, R. P.; D'AMICO, D. A., SCHROEDER, W. F., CYRAS, V. P., ALVAREZ, V. A. Effect of clay treatment on the thermal degradation of PHB based nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 146–152, 2018.

OLIVATO, J. B.; MÜLLER, C. M. O., YAMASHITA, F., GROSSMANN, M. V. E., NOBREGA, M. M. Study of the compatibilizer effect in the properties of starch/polyester blends. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 3, p. 346-351, 2013.

ORUE, A.; CORCUERA, M. A.; PEÑA, C.; ECEIZA, A.; ARBELAIZ, A. Bionanocomposites based on thermoplastic starch and cellulose nanofibers. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 29, n. 6, p. 817-832, 2016.

OTHMAN, N.; AZAHARI, N. A.; ISMAIL, H. Thermal properties of polyvinyl alcohol (PVOH)/corn starch blend film. **Malaysian Polymer Journal**, v. 6, n. 6, p. 147-154, 2011.

- PAES, S. S.; YAKIMETS, I.; MITCHELL, J. R. Influence of gelatinization process on functional properties of cassava starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 5, p. 788-797, 2008.
- PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **Glycerol: properties and production**. The future of glycerol, p. 20-21, 2010.
- PARK, H.J.; WELLER, C.L.; VERGANO, R.F. Testin Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible materials. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 6, p. 1361-1364, 1993.
- PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.
- PAUL, D.R., NEWMAN. **Polymers Blends**, vols. I e 11; Academic Press, New York, 1988.
- PELLISSARI, F. M.; ANDRADRE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154-167, 2017.
- PIMENTEL, C. V. M. B.; FRANCKI, V. M.; GOLLÜCKE, A. P. B. **Alimentos funcionais: introdução as principais substâncias bioativas em alimentos**. São Paulo: Ed. Varela, 2005, 95 p.
- POLA, C. C.; MEDEIROS, E. A. A.; PEREIRA, O. L.; SOUZA, V. G. L.; OTONI, C. G.; CAMILLOTO, G. P.; SOARES, N. F. F. Cellulose acetate active films incorporated with oregano (*Origanum vulgare*) essential oil and organophilic montmorillonite clay control the growth of phytopathogenic fungi. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 9, p. 69-78, 2016.
- POPESCU, M. C.; DOGARU, B. I., GOANTA, M., TIMPU, D. Structural and morphological evaluation of CNC reinforced PVA/Starch biodegradable films. **International journal of biological macromolecules**, v. 116, p. 385-393, 2018.
- RAHMAN, W. A. W. A.; SIN, L. S.; RAHMAT, A. R.; SAMAD, A. A. Thermal behaviour and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 805-810, 2010.

RAY, D. ROY P.; SENGUPTA S.; SENGUPTA S. P.; MOHANTY A. K.; MISRA M. A study of dynamic mechanical and thermal behavior of starch/poly (vinylalcohol) based films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 17, p. 49-55, 2009.

RIBEIRO, M.A.; BERNARDO-GIL, M. G., ESQUIVEL, M. M. Melissa officinalis L.: study of antioxidant activity in supercritical residues. **Journal of Supercritical Fluids**, v.21, n.1, p. 51-60, 2001.

RICE-EVANS, C. A.; MILLER, N. J.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 20, p. 933–956, 1996.

RODRÍGUEZ, F. J.; GALOTTO, M. J.; GUARDA, A.; BRUNA, J. E. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 2, p. 262-268, 2012.

ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N. Ascorbic acid destruction in sweet aqueous model systems. **Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie**. v. 30, n. 6, p. 567-572, 1997.

RUFINO, M. D. S. M.; ALVES, R. E.; DE BRITO, E. S., DE MORAIS, S. M., SAMPAIO, C. D. G., PÉREZ-JIMÉNEZ, J., & SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP). **Embrapa Agroindústria Tropical-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2006.

SALAZAR, M. J. C. **Desenvolvimento de nanopartículas de quitosana-gelatina e quitosana-colágeno visando a liberação de fármacos**. 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos – SP. 2015.

SALDAÑA, G. R. **Resposta imune do antígeno de superfície de hepatite B administrado via nasal em nanopartículas de quitosana liofilizadas**. 2015, 122 p. Dissertação de mestrado- Departamento de tecnologia Bioquímico-Farmacêutico. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SANCHEZ-MORENO, C. Review: Methods Used to Evaluate the Free Radical Scavenging Activity in Foods and Biological Systems. **Food Science and Technology International**, v. 8, p. 121–137, 2002.

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

SANTANA, J. S.; DO ROSÁRIO, J. M.; POLA, C. C.; OTONI, C. G.; SOARES, N. F. F.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S. Cassava starch-based nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers extracted from sisal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 12, p. 44637, 2017.

SANTOS, A. M., ORLOSKI, A. R., PEREIRA, M. B., MAZUR, C. E. Doença Celíaca: incidência em crianças e aspectos dietéticos. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.17, n.1, 2016.

SARAZIN, P. LI, G.; ORTS, W. J.; FAVIS, B. D. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. **Polymer**, v. 49, n. 2, p. 599-609, 2008.

SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES, S. S., FREITAS, L. D. L., POHLMANN, A. R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v. 26, p. 276 – 737, 2003.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J. K. V.; JEON, Y. J. Food applications of chitin and chitosans. **Trends in food science & technology**, v. 10, n. 2, p. 37-51, 1999.

SHI, R.; ZHU, A., CHEN, D., JIANG, X., XU, X., ZHANG, L., & TIAN, W. In vitro degradation of starch/PVA films and biocompatibility evaluation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 346-357, 2010.

SHIMAZU, A.A.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. Efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, 8, 1, 79-88, 2007.

SIDDARAMAIAH; RAJ, B.; SOMASHEKAR, R. Structure–property relation in polyvinyl alcohol/starch composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 1, p. 630-635, 2004.

SILVA, H. S. R. C.; DOS SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776, 2006.

SILVA, W.A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C.W.P.; FERRUA, F.Q. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de filmes de diferentes fontes de amido. **Ciência Agrotécnica**, v. 31, n. 1, p. 154-163, 2007.

SILVA, I. D. V. **Estudo de blendas poliméricas constituídas por goma xantana e poli (álcool vinílico) reticuladas com ácido cítrico para aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos**. 2016. 162 f. Dissertação (Dissertação em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SIONKOWSKA, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers s new biomaterials: review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1254-1276, 2011.

SIQUEIRA, D. F.; BRUNS, R. E.; NUNES, S. P. Compatibilização e Otimização de Blendas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, n. 2, p. 15-19, 1993.

SOUSA, M. S. B.; VIEIRA, L. M.; LIMA, A. de. Fenólicos totais e capacidade antioxidante in vitro de resíduos de polpas de frutas tropicais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 3, p. 202-210, 2011.

SREEDHAR, B; SAIRAM, M.; CHATTOPADHYAY, D. K.; RATHNAM, P. S.; RAO, D. M. Thermal, mechanical, and surface characterization of starch–poly (vinyl alcohol) blends and borax-crosslinked films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 4, p. 1313-1322, 2005.

SREEKUMAR, P. A.; AL-HARTHI, M. A.; DE, S. K. Studies on compatibility of biodegradable starch/polyvinyl alcohol blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, n. 10, p. 2167-2172, 2012.

SWEEDMAN, M. C.; TIZZOTTI, M. J.; SCHAFER, C.; GILBERT, R. G. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 905-920, 2013.

TARIQUE, J.; SAPUAN, S.M.; KHALINA. A.; SHERWANI, S. F. K.; YUSUF, J; ILYAS, R.A. Recent developments in sustainable arrowroot (*Maranta arundinacea* Linn) starch biopolymers, fibres, biopolymer composites and their potential industrial applications: A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 13, p. 1191-1219, 2021.

TARIQUE, J.; SAPUAN, S.M.; KHALINA. A.; ILYAS, R.A.; ZAINUDIN, E.S. Thermal, flammability, and antimicrobial properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) fiber

reinforced arrowroot starch biopolymer composites for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 213, p. 1-10, 2022.

TALJA, R. A.; HELEN, H.; ROOS, Y. H.; JOUPPILA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 288-295, 2007.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 7-16, 2011.

THAKUR, R.; SABERI, B.; PRISTIJONO, P.; STATHOPOULOS, C. E.; GOLDING, J. B.; SCARLETT, C. J.; BOWYER, M.; VUONG, Q. V. Use of response surface methodology (RSM) to optimize pea starch-chitosan novel edible film formulation. **Journal of Food Science Technology**, v. 54, n. 8, p. 2270-2778, 2017.

THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR. Parameswaranpillai (Ed.). **Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces**. John Wiley & Sons, 2014.

THONG, C.C., TEO, D. C. L., NG, C. K. Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 172–180, 2016.

TIVERON, A. P. **Atividade antioxidante e composição fenólica de legumes e verduras consumidos no Brasil**. 2010. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

TORRUCO-UCO, J.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical and functional properties of makal (*Xanthosoma yucatanensis*) starch. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1319–1326, 2007.

UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**, Volume 1. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1989.

ÜNLÜ, C. H. TURUTOĞLU S. I.; ATICI O. G.; ECE O. I.; GÜNGÖR N. PVA Nanocomposites of Organoclays Obtained Using Different Cationic

Surfactants. **Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 415-432, 2018.

VANNUCCI, H.; ROCHA, M. M. Funções plenamente reconhecidas de nutrientes: ácido ascórbico (Vitamina C). **International Life Sciences Institute Brasil**, v. 21, p. 12, 2012.

VARGHESE, S.; PULIKKALPARAMBIL, H.; RANGAPPA, S. M.; PARAMESWARANPILLAI, J.; SIENGCHIN, S. Antimicrobial active packaging based on PVA/Starch films incorporating basil leaf extracts. **Materials Today: Proceedings**, v. 72, p. 3056-3062, 2023.

VEIGA-SANTOS, P.; SILVA, L. T., DE SOUZA, C. O., DA SILVA, J. R., ALBUQUERQUE, E. C., & DRUZIAN, J. I. Coffee-cocoa additives for bio-based antioxidant packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 37-41, 2018.

WANG, J.; JIN, Z.; YUAN, X. Preparation of resistant starch from starch–guar gum extrudates and their properties. **Food chemistry**, v. 101, n. 1, p. 20-25, 2007.

WANG, H., ZHANG, R., ZHANG, H., JIANG, S., LIU, H., SUN, M., JIANG, S. Kinetics and functional effectiveness of nisin loaded antimicrobial packaging film based on chitosan/poly(vinyl alcohol). **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 64–71, 2015.

XU, H.; CHEN, L., McCLEMENTS, D. J.; CHENG, H.; LONG, J.; JIN, Z. Development and characterization of active starch-based films incorporating graphene/polydopamine/Cu²⁺ nanocomposite fillers. **Carbohydrate Polymers**, v. 305, p. 120498, 2023.

YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; VEIGA, G. F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 4, p. 335-343, 2005.

YAN, J.; TIAN, H., ZHANG, Y., & XIANG, A. Effect of urea and formamide plasticizers on starch/PVA bioblend sheets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 33, 2015.

YANG, J. H.; YU, J. G.; MA, X. F. A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. **Chinese Chemical Letters**, v. 17, p. 133-136, 2006.

YEBRA-BIURRU M. C. FLOW INJECTION DETERMINATION METHODS OF ASCORBIC ACID. **Talanta**, v. 52, n. 3, p.367, 2000.

YUAN, J. P.; CHEN, F. Degradation of ascorbic acid in aqueous solution. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 12, p. 5078-5082, 1998.

YULIANTI, R.; GINTING, E. Perbedaan Karakteristik fisik edible film Dari umbi-umbian yang. **Dibuat dengan Penambahan Plasticizer**, v. 31, 131-6, 2015.

ZÁRATE, N.A.H.; VIEIRA, M.C. Produção da araruta 'comum' proveniente de três tipos de propágulos. **Ciência e agrotecnologia**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 995-1000, 2005.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols. **Journal of food science**, v. 71, n. 2, p. E109-E118, 2006.

ZHANG, L.; KOSARAJU, S. L. Biopolymeric delivery system for controlled release of polyphenolic antioxidants. **European Polymer Journal**, n. 43, v. 7, p. 2956-2966, 2007.

ZHANG, L.; WANG, H.; JIN, C.; ZHANG, R.; LI, L.; LI, X.; JIANG, S. Sodium lactate loaded chitosan-polyvinyl alcohol/montmorillonite composite film towards active food packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 42, p. 101-108, 2017.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 376-383, 2008.