UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MILHO E PECTINA

MARINA LIMA CREPALDI CHAVES

Maringá
2022

MARINA LIMA CREPALDI CHAVES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MILHO E PECTINA

Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

Maringá

2022

Orientador

Prof. Dr. Elton G. Bonafé

Maringá

2022

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

C512p

Chaves, Marina Lima Crepaldi
Produção e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido de milho e pectina / Marina Lima Crepaldi Chaves. -- Maringá, PR, 2022.
35 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Elton Bonafé.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2022.

1. Filme biodegradável - Caracterização. 2. Amido de milho. 3. Pectina. 4. Biofilme. I. Bonafé, Elton , orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia de Alimentos. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDD 23.ed. 664.09

Elaine Cristina Soares Lira - CRB-9/1202

BIOGRAFIA

MARINA LIMA CREPALDI CHAVES nasceu em 29/06/1993. Na cidade de Presidente Prudente. Possui graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Tem experiência nas áreas de cervejaria, e desenvolvimento de produtos alimentícios, e atualmente atuando no desenvolvimento de biofilmes, principalmente em biofilmes à base de amido.

Dedico essa conquista à Deus,
Minha família, amigos e professores.

AGRADECIMENTOS

AGRADEÇO À DEUS, QUE SEMPRE SE FEZ PRESENTE NOS MÍNIMOS E DIVERSOS DETALHES, MINHA FAMÍLIA E AMIGOS QUE ME APOIARAM E ME INCENTIVARAM SEM DEIXAR QUE EU DESISTISSE NOS MOMENTOS MAIS EXAUSTIVOS, E AOS MEUS PROFESSORES QUE ESTIVERAM PRESENTE EM CADA ENSINAMENTO ACADÊMICO.

MARINA LIMA CREPALDI CHAVES

"PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MILHO E PECTINA".

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Alimentos.

Prof. Dr. Oscar de Oliveira Santos Junior

Profa. Dra. Tais Larissa da Silva

Prof. Dr. Elton Guntendorfer Bonafe **Orientador**

Maringá – 2022

APRESENTAÇÃO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MILHO E PECTINA

Marina Lima Crepaldi Chaves[a], Andressa Rafaella da S. Bruni[a], Ariel C. de Oliveira[c], Elton Guntendorfer Bonafé[ac]

[a]Laboratory of Materials, Macromolecules, and Composites (LaMMAC), Federal University of Technology – Parana (UTFPR), Apucarana, PR 86812-460, Brazil
[b]Analitycal applied in lipids, sterols, and antioxidants (APLE-A), State University of Maringá (UEM), Colombo avenue, Maringá, PR 87020-900, Brazil
[c]Group of Polymeric Materials and Composites (GMPC), Department of Chemistry, State University of Maringá (UEM), 87020-900 Maringá, PR, Brazil

Corresponding author: + 55 44 (99983-9224) e-mail address: marina.lcrepaldi@hotmail.com;
Corresponding author: + 55 44 (98808-0350) e-mail address: eltonbonafe@utfpr.edu.br;

RESUMO

Os filmes biodegradáveis são uma ótima opção para a substituição de materiais plásticos de fontes não renováveis. Neste sentido, vários polissacarídeos de origem natural têm sido investigados, como as pectinas e os diferentes amidos. O amido é um material abundante, de baixo custo e que tem potencial para a formação de biofilmes. As mesmas características também são observadas para a pectina. Diante disso, foram desenvolvidos filmes biodegradáveis a base de amido de milho e pectina (pec-100, pec-75, pec-50, pec-25, pec0), glicerol (20g/100g de polímero) e álcool polivinílico (PVA) (20g/100g de polímero). Propriedade físicas e mecânicas foram avaliadas e todos os filmes apresentaram aspecto regular e homogêneo. A análise de cor e opacidade sugerem um filme sem cores fortes e com boa transparência, podendo ser considerado pontos positivos para o comércio. O teor de umidade esteve entre 10,26 e 11,92%, a solubilidade apontou valores maiores que 70% para todas as amostras e o intumescimento apresentou valores em torno de 220%. A permeabilidade de vapor apresentou resultados de 0,255 a 0,305 g.mm/h.m^2.kPa. Em contrapartida na análise de permeabilidade do óleo não houve transposição do óleo pelo filme. Em relação às propriedades mecânicas resultados indicaram uma tendência crescente a medida em que a concentração de amido diminuía na mistura. Desta forma foi possível produzir filmes biodegradáveis de baixo custo a partir de polímeros comerciais (amido de milho e pectina) que podem ter potencial para aplicações na indústria alimentícia.

PALAVRAS-CHAVE: Biofilmes; Embalagens; Alimentos

ABSTRACT

Biodegradable films are a great option to replace plastic materials from non-renewable sources, taking into account the large consumption of plastics, the development of a material that is biodegradable, biocompatible and of natural origin was encouraged. This type of material can increase the shelf life of the food and save the environment. Starch is an abundant, low-cost material that has the potential to form biofilms. The same characteristics are also observed in pectin, which is a natural polysaccharide. In view of this, biodegradable films were developed based on cornstarch and pectin (pec-100, pec-75, pec-50, pec-25, pec-0), glycerol (20g/100g of polymer) and polyvinyl alcohol (PVA) (20g/100g of polymer). Physical and mechanical properties were evaluated and all films showed regular and homogeneous appearance. The color and opacity analysis suggest a film without strong colors and with good transparency, which can be considered positive points for commerce. The moisture content was between 10.26 and 11.92%, the solubility indicated values higher than 70% for all samples, and the intumescence presented values around 220%. The vapor permeability presented results from 0.255 to 0.305 g.mm/h.m2.kPa. On the other hand, in the oil permeability analysis, there was no transposition of the oil through the film. Regarding the mechanical properties, the results indicated an increasing tendency as the starch concentration decreased in the mixture. Thus, it was possible to produce low cost biodegradable films from commercial polymers (cornstarch and pectin) that may have large applications in the food industry.

KEY WORDS: Biofilms; Packaging; Food

1 INTRODUÇÃO

O petróleo, principal composto utilizado para a fabricação de embalagens, incluindo as alimentícias, é um recurso não renovável e prejudicial ao meio ambiente devido a sua baixa velocidade de degradação [1]. Este fato tem motivado pesquisadores para o desenvolvimento de produtos biodegradáveis. Entretanto, para Abedina et al. apesar de possuir inúmeras características positivas, uma pequena fatia do mercado, entre 5% a 10%, faz uso desta tecnologia [2]. Isso ocorre devido ao maior custo de produção quando comparado as embalagens tradicionais. Neste sentido, novos materiais estão sendo produzidos a partir de matéria prima de baixo custo como celulose, quitosana, amidos, entre outros.

Segundo Zhong et al. o amido é um composto altamente renovável, visto que pode ser encontrado em diversas formas na natureza, além de abundante, ecologicamente correto e ainda possui um baixo custo [3]. O amido é composto pela amilose (parte linear) e amilopectina (parte ramificada) [4,5]. A amilose (10^5 g/mol) é composta por α-1,4 unidades de glicose e a amilopectina (10^6-10^7 g/mol) é formado por unidades de glicose unidas por ligações α-1,4 ligadas e β-1,6. A alta massa molecular da amilopectina reduz a mobilidade das cadeias poliméricas em solução, resultando em alta viscosidade [4]. A proporção entre esses dois polímeros depende exclusivamente da origem do amido. O amido usado no presente estudo (milho) apresenta de 25% a 28% de amilose.

Akhavan et al. expôs que filmes à base de amido possuem propriedades mecânicas frágeis, sendo quebradiços e pouco elásticos[6]. Numa tentativa de melhorar tais propriedades utiliza-se uma mistura com outros polímeros. Estudos publicados por Nouri et al. e Jamróz et al. foi empregado o álcool polivinílico (PVA) como um co-polímero na formulação

de novos produtos [7,8]. Esta macromolécula linear e não tóxica resultou em materiais mais resistentes, flexíveis e com maior estabilidade térmica. Sendo assim, a associação de PVA ao amido pode fornecer resultados importantes em aplicações para embalagens alimentícias.

A mistura pectina e amido tem sido pouco investigada para ser aplicada como um biofilme. No entanto, acordo com Rampino et al. a pectina é um polissacarídeo natural, encontrado na parede celular primária, associadas à celulose e abundantemente encontrada em casca de frutos cítricos [9]. Esse polissacarídeo, é responsável pela resistência mecânica da parede celular, além de ter um papel importante no crescimento das células. A sua utilização é crescente devido à elevada disponibilidade e à não toxicidade, aliadas ao baixo custo da matéria-prima do bioplástico, tendo em vista que o plástico tradicional é extraído do petróleo e este tem tido diversas oscilações no preço do barril, ultrapassando 100 dólares por barril, segundo o WTI (West Texas Intermediate), deixando empreendedores brasileiros em grande desvantagem, pois este custo acaba sendo repassado no produto final, todos estes fatores são características extremamente desejáveis na formação de um biofilme alimentício.

O uso de amido e pectina é aprovado pela FDA (Food and Drug Administration) , e ambos podem ser usados tanto como ingredientes alimentares como em embalagens de alimentos. Neste estudo, produzimos um material biodegradável a base de polissacarídeos comerciais de fácil aquisição e baixo custo, como a pectina e amido de milho com o intuito de reduzir os custos de produção. Esses materiais foram caracterizados a partir de estudos de umidade, solubilidade, capacidade de intumescimento, cor, opacidade aparente, propriedades mecânicas, espectroscopia na região do infravermelho, e permeabilidade ao óleo e ao vapor de água.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Os filmes biodegradáveis foram produzidos a partir da mistura de pectina (GENU®, extraída de cascas de frutas cítricas com grau de *O*-metilação de 56% fornecido gentilmente pela CP Kelco Co., Limeira - SP, (Brasil)), amido de milho (H.L. do Brasil Indústria e Comércio de Produtos alimentícios, Mirassol – SP – Brasil) e álcool polivinílico (PVA, BASF, Germany), ambas comerciais. O glicerol (Dinâmica, Diadema – SP) foi usado como plastificante nas soluções filmogênicas.

2.2 DESENVOLVIMENTO DOS FILMES PECTINA / AMIDO DE MILHO

Os filmes biodegradáveis de pectina/amido foram produzidos a partir do método de fundição como relatado em estudos anteriores [10,11]. Primeiramente, o glicerol e álcool polivinílico (PVA) foram dissolvidos em água destilada utilizando apenas agitação magnética à temperatura ambiente (25°C). Após isso, diferentes misturas de pectina/amido (Tabela 1) foram adicionadas lentamente à solução contendo glicerol e PVA, sob agitação constante por 20 minutos. A solução resultante foi aquecida a 90ºC em constante agitação e mantida por 30 min para a solubilização dos polímeros. A mistura foi transferida para o banho ultrassônico por 10 minutos para remoção das bolhas de ar. A solução desairada foi transferida quantitativamente a uma placa de Petri (forma redonda 150 x 10 mm) e levada para uma estufa a 40ºC por 16 horas para a evaporação do solvente. Cinco formulações com diferentes quantidades de pectina/amido foram produzidas: 100:0, 75:25; 50:50; 25:75; 0:100 (pectina/amido) denominadas como: pec-100, pec-75, pec-50, pec-25, pec-0. As quantidades de glicerol (25% m/m de polímero) e PVA (25% m/m de polímero) foram mantidas constantes em relação a massa de polímero adicionada. Estudos prévios mostraram que proporções de pectina acima de 3g/95,5mL de solução tende a formação de bolhas em excesso, prejudicando a função filmogênica do composto. As amostras produzidas foram transferidas para uma embalagem de papel vegetal e acondicionadas em

um dissecador para evitar alterações nas amostras. E então, serem utilizadas em posteriores análises.

Tabela 1: Formulação para fabricação dos filmes biodegradáveis a base de pectina e amido

Pectina/amido[a]	Água destilada (mL)[b]	Glicerol (g)[c]	PVA (g)[d]	Pectina (g)	Amido (g)
Pec-100	95,5	0,75	0,75	3	-
Pec-75	95,5	0,75	0,75	2,25	0,75
Pec-50	95,5	0,75	0,75	1,5	1,5
Pec-25	95,5	0,75	0,75	0,75	2,25
Pec-0	95,5	0,75	0,75	-	3

a: proporção pectina: amido de milho; b: volume de solução (100 mL / placa de Petri), (D = 150 mm); c: teor total de polímeros em 25% (glicerol - plastificante); d: 25% de teor total de polímeros.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PECTINA / AMIDO

2.3.1 Espessura

Um micrômetro digital eletrônico (0-25 mm com resolução de 0,001 mm / YST tech / modelo YUANLS-H4024) foi utilizado para medir a espessura dos filmes.

2.3.2 Umidade e Solubilidade em Água

O teor de umidade foi medido de acordo com Farhan e Hani [12]. Três pedaços de filme foram cortados em diferentes posições de cada amostra com dimensões de 2cm x 2cm. Os corpos de prova foram adicionados em placas de Petri e condicionados a 103 ºC até peso constante. O teor de umidade foi mensurado através da Eq. (1).

$$\boldsymbol{Umidade}\ (\%) = [\boldsymbol{M_0} - \boldsymbol{M_f}/\boldsymbol{M_0}] * \mathbf{100} \qquad \textbf{(1)}$$

Em que, M_0 e M_f correspondem à massa inicial e final, respectivamente.

A solubilidade em água dos filmes pectina/amido foi realizada de acordo com o método descrito por Farhan e colaboradores [12]. As amostras (2 cm x 2 cm) foram cuidadosamente cortadas e pesadas para obter sua massa inicial (M_0), após secagem a 103 ºC por 24 h. Em seguida, 30 mL de água destilada foram colocados em um tubo plástico (50 mL) contendo os filmes secos e mantidos em agitação constante em um agitador orbital por 24 h. A solução resultante foi filtrada em um papel de filtro previamente pesado. Em seguida, o papel de filtro contendo a amostra residual foi colocado em estufa a 103ºC por 24 h para obter a massa final (M_f). A porcentagem de solubilidade em água será calculada a partir da Eq.(2)

$$\boldsymbol{Solubilidade\ em\ água}\ (\%) = [\boldsymbol{M_0 - M_f / M_0}] * \mathbf{100} \qquad \textbf{(2)}$$

Em que, M_0 e $M_f$correspondem à massa inicial e final, respectivamente.

2.3.4 Medidas de cor e opacidade aparente

As cores dos filmes foram avaliadas utilizando um colorímetro (Minolta Spectrophotometer, CM-3500D, Osaka, Japão) através dos parâmetros de luminosidade/brilho (L*), vermelhidão/verdura (a*) e amarelecimento/azulidade (b*)., calibrado segundo instruções do fabricante. A diferença total de cores (ΔE) e o índice de brancura (WI) foram obtidos através das equações (3) e (4).

$$\boldsymbol{\Delta E} = \sqrt{(\boldsymbol{L^* - L})^2 + (\boldsymbol{a^* - a})^2 + (\boldsymbol{b^* - b})^2} \qquad \textbf{(3)}$$

$$\boldsymbol{WI} = \mathbf{100} - \sqrt{(\mathbf{100} - \boldsymbol{L})^2 + \boldsymbol{a}^2 + \boldsymbol{b}^2} \qquad \textbf{(4)}$$

Em que L^*(92,60), a^*(-0,92) e b^*(-2,24) foram os parâmetros de cor da placa branca. A opacidade aparente foi medida como descrito anteriormente por ShojaeeAliabadi e

colaboradores [13]. As amostras de filmes foram acondicionadas em uma cubeta de quartzo e analisadas a partir de um espectrofotômetro da marca Thermo Fisher Scientific, modelo Genesys 10-S no comprimento de onda de 550 nm. O controle foi realizado com uma cubeta de quartzo sem amostra. A opacidade aparente foi determinada pela Eq. (5)

$$\boldsymbol{Opacidade\ aparente = Abs_{550}/X} \qquad \textbf{(5)}$$

em que, Abs_{550} é a absorbância em 550 nm e X é a espessura em (µm).

2.3.5 Permeabilidade do Óleo

A permeabilidade a passagem de óleo foi realizada conforme descrito por Yan et al [14]. Recortes das amostras dos diferentes filmes (2 x 2cm) foram alocadas no topo de um frasco de polietileno aprisionado por uma tampa com fundo falso contendo 5 mL de óleo de soja. Este tubo foi vertido sobre a superfície de um papel filtro previamente pesado por aproximadamente 48 horas a 25ºC. Ao término do tempo, o papel filtro foi pesado novamente e a permeabilidade do óleo através do material foi determinada através de Eq. (6)

$$P_o = \Delta W * X / A * t \qquad \textbf{(6)}$$

em que, ΔW é a diferença de massa em relação ao papel filtro (g) determinado antes (amostra seca) e após a análise (após o contato com o óleo), X é a espessura do filme (mm), A é a área de exposição (m^2) e t é o tempo de análise (dias).

2.3.6 Permeabilidade do vapor de água (WVP)

Os testes foram realizados usando o método ASTM E-9600 (2000) com modificações [15]. Os filmes foram condicionados a 53 ± 2% UR e 25 ± 2ºC por 48 h. Cada amostra foi fixada na parte superior de uma capsula com abertura circular com área de permeação de aproximadamente 60 mm^2. O interior da célula foi preenchido com solução saturada de cloreto de magnésio (33% UR). Ela foi armazenada a 25 ± 2ºC em um

dessecador contendo uma solução saturada de cloreto de sódio (75% UR) para manter um gradiente de 42% UR ao longo da célula. As capsulas foram pesadas a cada 3 h durante 72 h. As mudanças no peso da célula ou ganho de massa (m) foram plotadas em função do tempo (t). A inclinação de cada linha foi calculada por meio de regressão linear, e a razão de permeação de vapor d'água (WVPR) foi obtida por meio da Eq. 7

$$\boldsymbol{WVPR = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A}} \quad \textbf{(7)}$$

em que $\frac{m}{t}$ corresponde ao coeficiente angular da curva e A área de permeação da amostra.

A WVP foi calculada de acordo com a Eq. 8

$$\boldsymbol{WVP = \frac{WVPR \times st}{sp(RH_1 - RH_2)}} \quad \textbf{(8)}$$

em que onde st é a espessura média da amostra (m), sp é a pressão de saturação do vapor d'água na temperatura do ensaio (Pa), RH_1 é a umidade relativa do dessecador e RH_2 é a umidade relativa no interior da célula de permeação. Os testes foram realizados em triplicata.

2.3.7 Grau de intumescimento e cinética de intumescimento

O grau de intumescimento (SD) foi determinado como descrito em Berton et al. [16]. Cerca de 0,20 g de filme seco foram adicionados a 30 mL de água destilada por 24 h à 25°C e 100 rpm de agitação. O SD% foi determinado em triplicata utilizando a Eq. (9)

$$\boldsymbol{SD\ (\%) = [W_s - W_d / W_d] * 100} \quad \textbf{(9)}$$

em que, W_s e W_d são a massa de amostras intumescidas e secas, respectivamente. Para o intumescimento cinético, foram avaliadas amostras em diferentes intervalos de tempo (1, 10, 30, 60, 120, 180, 300 e 600 min). As curvas do perfil do cinético foram determinadas utilizando o ganho de massa (WG) avaliados em diferentes intervalos de tempo através do Eq. 10

$$\boldsymbol{WG}\ (\%) = [\boldsymbol{W_s} - \boldsymbol{W_d}/\boldsymbol{W_d}] * \mathbf{100} \qquad \textbf{(10)}$$

em que, W_s e W_d são as massas das amostras de filme intumescidas e secos em diferentes tempos t(min), respectivamente.

2.3.8 Propriedades Mecânicas

Para realizar os ensaios mecânicos foi utilizado um texturômetro, modelo TA TX2 plus (Inglaterra) os ensaios foram feitos de acordo com o padrão ASTM D882-02 (2002) com modificações [17,18]. Foi avaliado a força da tração (σ-MPa), alongamento no intervalo (ε - %), e módulo de elasticidade relacionada à rigidez (MPa). Para cada amostra foi feita uma análise em triplicara com dimensões de 6 cm x 0.5 cm em espessura uniforme.

2.3.9 Espectroscopia infravermelha de Fourier (FTIR)

O equipamento utilizado foi espectro infravermelho Agilent (Cary 630, EUA). Para o ensaio as amostras foram congeladas e trituradas em nitrogênio líquido. Para tanto, 3 mg de cada filme foi feito uma pastilha contendo aproximadamente 100 mg de KBr. A análise foi realizada ao longo da faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans.

2.3.10 Análise estatística

Os dados foram analisados usando o software *PAST*, com análise de variância e o teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PREPARAÇÃO E APARÊNCIA DOS FILMES

Filmes biodegradáveis de pectina/amido de milho foram produzidos em diferentes formulações (**Tabela 1**). No entanto, filmes frágeis com baixa resistência mecânica foram produzidos em formulações contendo apenas pectina e amido (estudos preliminares). As interações entre as cadeias dos diferentes polissacarídeos não foram suficientes para manter o sistema estável após a completa homogeneização. A baixa estabilidade desta mistura pode ser devido a forma estrutural destes polissacarídeos. As moléculas de amido são compostas pela amilose e amilopectina. A amilose compreende a parte linear deste polissacarídeo, ela é responsável por facilitar a formação dos filmes pois proporciona um melhor empacotamento com outras macromoléculas [19]. Entretanto, a amilopectina é caracterizada pela presença de ramificações, contribuindo para a perda de linearidade e dificultando a interação entre as cadeias [20]. A pectina também apresenta uma parte linear e ramificada, os ácidos pécticos apresentam estruturas metiléster ligadas em $\alpha(1\rightarrow4)$, além de grupos carregados negativamente (carboxilatos,COO^-) em meio aquoso [21]. Devido às suas propriedades lineares e natureza estereoregulares, as moléculas de celulose formam grandes fibras policristalinas chamadas microfibrilas que possuem ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular. A capacidade de formação de géis, que posteriormente após evaporado o solvente formam filmes, está relacionada à quantidade de grupos polares livres (como as hidroxilas) e à estrutura tridimensional.

Neste sentido, os precursores como glicerol (plastificante) e o álcool polivinílico (co-polímero) foram empregados para melhorar a baixa estabilidade mecânica do material. Isso pode acontecer devido a estabilização dos grupos polares que o glicerol e o PVA fazem nos grupos polares presentes nos polissacarídeos [22–24]. Estudos anteriores mostraram que o PVA foi empregado para melhorar as propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis [14,25] . As concentrações de PVA (25% massa de polímero) e glicerol (25% massa de polímero) foram baseadas em estudo prévio desenvolvido em nosso grupo de pesquisa [19].

As diferentes formulações testadas mantendo a concentração constante de glicerol e PVA geraram filmes visualmente melhores (**Figura 1**). De forma geral, todas as misturas apresentaram boa processabilidade, manipulação e homogeneidade. Entretanto, as imagens apontam que os filmes produzidos apresentaram aspectos diferentes em função das diferentes concentrações dos polímeros. A amostra que continha apenas amido (Pec-0) foi a que apresentou menor estabilidade para o sistema proposto. A Pec-0 era composta apenas pelo amido sem a presença da pectina. O amido apresenta ao longo da sua cadeia grupos hidroxila não ionizados, esses grupos interagem por ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo e Van Der Waals. A introdução do glicerol e PVA ajudaram a melhorar a estabilidade do sistema, mas persistindo um material quebradiço (**Figura 1A**).

A introdução da pectina no sistema contribuiu para a formação de filmes com maior estabilidade. Este polissacarídeo possui grupos carboxilas ($-COOH$, $pK_a \approx 2{,}9\text{-}3{,}2$) que estão carregados negativamente no pH da água destilada ($pH \approx 6{,}8$) [21]. Grupos, estes, que foram identificados através da espectroscopia no infravermelho (tópico 3.7). As cargas negativas no sistema permitem interação íon-dipolo entre as macromoléculas do sistema, nesta interação, o íon se encontra rodeado pelas moléculas da solução, a carga parcial negativa do átomo O da solução é atraída pelo cátion e as cargas parciais positivas dos átomos H são repelidas. Assim, as moléculas de água se aglomeram ao redor do cátion, com os átomos de oxigênio apontados para o interior e os átomos de hidrogênio apontando para o exterior que podem gerar maior estabilidade. Essa pode ser a razão pela qual, filmes mais estáveis foram formados com a adição deste polissacarídeo.

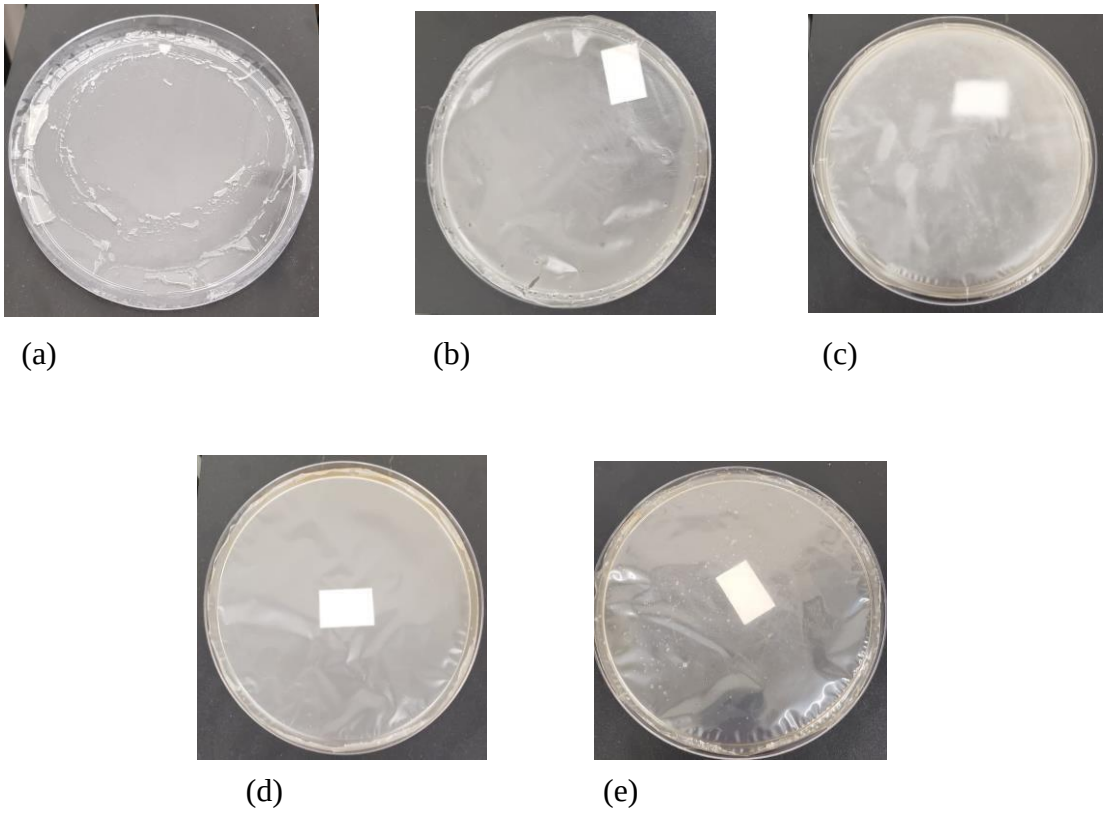

Figura 1. Imagens digitais dos filmes contendo diferentes proporções de pectina/amido. (A) Pec-0; (B) Pec-25; (C) Pec-50; (D) Pec-75; (E) Pec-100.

As medidas da espessura dos diferentes filmes apresentaram valor na faixa de 65 a 82 μm. Esses valores variam significativamente de sistema para sistema. Isso ocorre, pois, este parâmetro é totalmente dependente da composição e do processamento do material [26]. Vários estudos empregando polissacarídeos diferentes obtiveram filmes com espessura menor/maior que 100 μm [25,27,28]. Os valores de espessura normalmente são menores em filmes cujas as cadeias poliméricas apresentam características lineares e maiores com polímeros ramificados. O sistema estudado apresenta pectina e amido que são polissacarídeos mistos (linear/ramificado) e PVA (polímero linear). Isso ocorre, pois, polissacarídeos com cadeias predominantemente linear permitem um empacotamento mais ordenado entre as macromoléculas, reduzindo a espessura do material [25].

3.2 UMIDADE, SOLUBILIDADE, INTUMESCIMENTO E CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO

O teor de umidade dos filmes variou de 10,26 a 11,92% (**Tabela 2**). Não foi observado diferença significativa entre as diferentes formulações com $\rho < 0,05$. A molécula de amido apresenta maior quantidade de grupos hidroxilas ($-OH$ do que a pectina [23,24], que tem características hidrofóbicas devido a presença de grupos metóxidos ($-OCH_3$ presos nas carboxilas esterificadas [29]. A concentração de amido e pectina não foram suficientes para governar as interações da mistura com as moléculas de água e compostos voláteis presentes na blenda pectina/amido.

Esse material também é composto por moléculas de glicerol e PVA. O glicerol apresenta três hidroxilas por mol do plastificante. Além disso, o PVA tem mais uma hidroxila por unidade repetitiva do polímero. Os grupos hidroxila são responsáveis por ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares [25]. Assim, a concentração constante (25% em massa de polímero) de ambos precursores adicionados (glicerol e PVA) governe a quantidade de água e compostos voláteis retidas no material. Este fato também foi observado em estudo anterior. Farhan e Hani relataram teor de umidade variando de 8,8 a 14,5% em filmes de κ-carragenina usando glicerol em diferentes concentrações (20-30%) como plastificante [12].

Os resultados de solubilidade em meio aquoso **(Tabela 2)** foram realizados com as amostras Pec-100, Pec-75, Pec-25. Todas as amostras investigadas apresentaram valores maiores que 70%. Isso é indicativo de que materiais hidrofílicos foram produzidos. Teste estatístico apontou diferença entre as amostras Pec-100 e Pec-25. Como já mencionado anteriormente, o polissacarídeo pectina apresenta quantidade inferior de grupos hidroxila por unidade repetitiva do que o amido e a presença de carga negativa efetiva. As hidroxilas interagem através de ligação de hidrogênio com as moléculas de água. Assim, as moléculas de água conseguem entrar entre as cadeias poliméricas e interagir com os grupos $-OH$. Essas interações enfraquecem a atração entre os polissacarídeos, deixando o sistema instável susceptível ao rompimento. Quanto maior for a presença desses grupos na macromolécula maior será a interação com o solvente causando maior a solubilidade. Fato

este que corrobora com o aumento da solubilidade na mistura mais rica em amido. Esses resultados são importantes para avaliar o comportamento do material em meio aquoso [30].

Tabela 2. Propriedades de resistência da água dos filmes.

Pectina/amido	UMIDADE	SOLUBILIDADE
Pec-100	$11{,}45 \pm 0{,}89^{a}$	$74{,}27 \pm 0{,}40^{b}$
Pec-75	$11{,}92 \pm 1{,}27^{a}$	$74{,}47 \pm 0{,}25^{ab}$
Pec-50	$11{,}46 \pm 0{,}99^{a}$	$74{,}95 \pm 0{,}27^{ab}$
Pec-25	$10{,}26 \pm 0{,}66^{a}$	$75{,}20 \pm 0{,}40^{a}$

Resultados apresentados em (média ± desvio padrão) - N = 3; $^{a, b, c}$ Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \leq 0{,}05$) de acordo com o teste de Tukey.

O ganho de massa em função do tempo foi avaliado para as amostras Pec-100; Pec-75; Pec-25 (**Figura 2**). Os resultados indicaram ganhos expressivos de massa em um curto intervalo de tempo. Esse aumento ficou aproximadamente entre 90 e 270%. Barizão et al. obteve resultados próximos aos encontrados neste estudo, com intumescimento ao redor de 220% em filmes a base de amido de mandioca e κ-carragena. O baixo tempo (5 a 7 min) obtido para o máximo de ganho de massa indica forte atração com moléculas de água. Esse resultado corrobora com o identificado na análise de umidade, ou seja, um material hidrofílico foi preparado. Podemos observar que as amostras Pec-50 e Pec-25 apresentou menor capacidade em expandir sua rede. A presença das hidroxilas nas cadeias de amido é responsável pela ligação de hidrogênio inter- e intramolecular. Essa forte interação pode limitar a expansão da rede polimérica, justificando o menor inchaço para as amostras com maior teor de amido.

Após atingir o pico máximo de intumescimento é observado o início de perda de massa. Segundo, Thawien e Manjeet, que produziram filmes à base de amido e quitosana supõem que a perda de massa esteja atrelada à solubilização dos compostos em solução aquosas [31]. Essa perda ocorreu a partir de 5 min. As amostras com 100, 75 e 50% de amido se desfizeram por completo ao redor de 10 min. Por outro lado, a Pec-100 resistiu até 60 min. A menor concentração de amido na mistura contribuiu para redes mais estáveis. Esse material tem capacidade de expandir sua rede sem o rompimento e perda

de massa por maior tempo. A maior estabilidade deste material foi comprovada pelas imagens apresentadas na **Figura 1**.

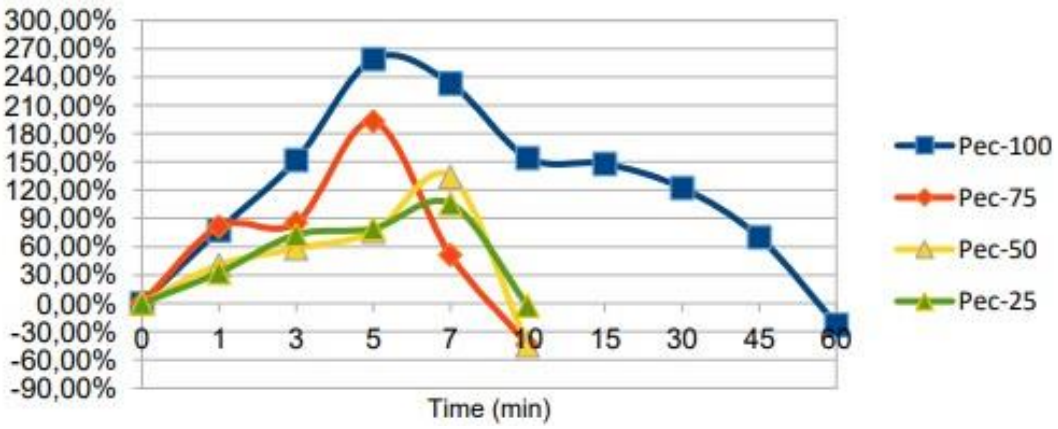

Figura 2. Perfil de intumescimento para as misturas filmogênicas.

3.3 COR E OPACIDADE APARENTE

A determinação da cor dos filmes é importante quando o objetivo é de aplicar em embalagens alimentícias. Ela está diretamente ligada na aceitação do produto final [21,52–54]. Os parâmetros determinados foram claridade/brilho (L*), vermelhidão/esverdeado (a*), amarelo/azul (b*), ΔE e WI das diferentes amostras (**Tabela 3**).

Tabela 3. Parâmetros de cor dos filmes.

Pectina/amido	L*	a*	b*	ΔE	WI	A_{550}
Pec-100	88,59±0,14^{a}	-0,78±0,02^{a}	13,44±0,11^{a}	13,46±0,03^{a}	95,07±0,01^{a}	0,237±0,03^{a}
Pec-75	89,46±0,48^{b}	-0,71±0,02^{b}	11,43±0,64^{b}	7,1±0,03^{a}	94,19±0,02^{a}	0,205±0,02^{b}
Pec-50	89,91±0,38^{b}	-0,76±0,05^{b}	10,33±0,54^{b}	10,35±0,03^{a}	93,58±0,01^{a}	0,212±0,02^{b}
Pec-25	91,34±0,05^{c}	-0,66±0,01^{b}	7,07±0,12^{c}	11,45±0,03^{a}	93,31±0,01^{a}	0,196±0,02^{b}

Resultados apresentados em (média ± desvio padrão) - N = 3; $^{a, b, c}$ Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Todas as amostras não apresentaram cores intensas. Isso pode ser confirmado pelos altos valores dos parâmetros L e WI, e baixos valores de ΔE que sugerem materiais com características incolores. As amostras Pec-75 e Pec-50 foram iguais para o parâmetro L, e diferente das amostras Pec-100 e Pec-25 com $p \leq 0,05$. Os baixos valores dos parâmetros a e b estão de acordo uma vez que o material produzido tem predominância incolor. O filme de embalagem transparente é bem visto pelos consumidores. Além disso, pode ter atividade antimicrobiana [56,57]. Solução filmogênica clara usando amido também foi produzida anteriormente [54]. Ao contrário, filmes de amido empregando outros componentes como óleo essencial de laranja [55] e inulina, e Lactobacillus casei [54] produziram filmes levemente coloridos. Contudo, as colorações dos filmes estão intimamente ligadas com a composição do material.

A opacidade dos filmes variou de 0,196 a 0,237 (Tabela 3). A amostras Pec-75; Pec-50; Pec-25 apresentam resultados de opacidade inferiores a amostra Pec-100, certificado pelo com 95% de confiança. Os baixos valores de absorção indicam que todos os filmes exibiram boa transparência de acordo com Domene-López et al., 2019 que relataram um estudo comparativo sobre as propriedades de diferentes filmes de amido [7]. A transparência das amostras pode estar relacionada à fase amorfa dos polissacarídeos envolvidos na mistura [59]. Portanto, a cor e a opacidade de um filme dependem da composição da mistura e de outros aditivos que podem ser incorporados ao material.

3.4 PROPRIEDADE MECÂNICA

As propriedades mecânicas das diferentes amostras foram determinadas a partir de parâmetros de resistência à tração (σ - MPa), tensão de ruptura (ε - %) e módulo de Young (Σ - MPa) através das curvas de tensão versus deformação (**Tabela 4**). As amostras Pec-100, Pec-50 e Pec-25, não apresentaram diferença significativa para o parâmetro σ. Esses resultados indicaram uma tendência crescente a medida em que a concentração de amido diminuía na mistura. Essa tendência também foi observada para o módulo de Young. Como já discutido anteriormente, filmes mais estáveis e rígidos foram produzidos em concentrações menores de amido, corroborando com os dados obtidos para σ e Σ. Filmes

de κ-carragenina enriquecidos com amido chegaram a conclusões semelhantes, isto é, filmes menos resistentes foram produzidos com o aumento da concentração de amido [10]. Entretanto, amostras mais rígidas normalmente tem a capacidade em se deformar com maior dificuldade, produzindo valores de ε menores. Os menores valores de ε foram encontrados para as amostras com maior concentração de pectina. Como era esperado, uma vez que elas ofereceram maior resistência a tração do material. Portanto, filmes mais flexíveis podem ser obtidos em concentrações maiores de amido. Os dados gerados para as propriedades mecânicas do material são fundamentais para o direcionamento correto da aplicação.

Tabela 4. Propriedades mecânicas e WVP para as diferentes misturas (Pectina:amido)

Amostras	E	σ	Є%	WVP
Pec-100	$2,19 \pm 0,2^{a}$	$0,041 \pm 0,003^{a}$	$1,58 \pm 0,36^{a}$	$0,255 \pm 0,6^{a}$
Pec-25	$1,42 \pm 0,5^{b}$	$0,029 \pm 0,008^{b}$	$1,69 \pm 0,56^{a}$	$0,305 \pm 0,3^{b}$
Pec-50	$1,88 \pm 0,1^{a}$	$0,033 \pm 0,004^{b}$	$2,0 \pm 0,64^{c}$	$0,301 \pm 0,25^{b}$
Pec-75	$2,21 \pm 0,1^{a}$	$0,035 \pm 0,009^{b}$	$2,98 \pm 0,35^{b}$	$0,293 \pm 0,27^{b}$

3.5 PERMEAÇÃO AO VAPOR DE ÁGUA (WVP)

Os valores de WVP variaram de 0,255 a 0,305 g.mm/h.m^2.kPa (**Tabela 4)**. O teste de Tukey indicou que todas as amostras, com exceção da Pec-100, não apresentaram diferença estatística com 5% de significância. Os resultados sugerem que a ausência de amido na mistura dificulta a permeação de moléculas de água através dos filmes. As moléculas de amido interagem através de ligação de hidrogênio com as moléculas de água. Essa maior afinidade pode permitir a passagem deste vapor com maior facilidade. Fato este também foi observado por Garcia e Colaboradores [18]. Eles produziram filmes de amido e poli (butileno adipáteco-tereftalato) com e sem sericina (agente compatibilizante) por abordagem de extrusão. Neste estudo, mostraram que a permeabilidade de vapor aumenta com a adição da sericina. A sericina é uma proteína globular hidrofílica [34] capaz de interagir através de ligações de hidrogênio com moléculas de água assim como o amido. Os resultados indicam que aditivos hidrofílicos tendem a aumentar a permeação do vapor de água.

Além disso, o sistema contendo pectina e amido contribui para que espaços vazios entre as cadeias poliméricas sejam criados. Neste sentido, moléculas pequenas, como a da água, conseguem permear através do material com menor resistência física. De forma contrária, a amostra Pec-100, a blenda é composta por PVA e Pec. O PVA é uma macromolécula linear que gera um empacotamento mais eficiente com a pectina, resultado num material mais compacto. A melhor compactação das macromoléculas produz materiais mais rígidos que podem impor maior resistência física a passagem da água. Esses resultados vão de encontro com os discutidos no tópico 3.4.

Chambi e Grosso (2011), encontraram valores próximos aos obtidos neste estudo. Eles produziram filmes à base de metilcelulose, glucomanana, pectina e gelatina e apresentaram WVP de 0,249 à 0,345 (g.mm/h.m^2.kPa) [35].

3.6 PERMEAÇÃO A PASSAGEM DE ÓLEO

Todas as amostras impuseram resistência a passagem de óleo através do material por 48 h. Segundo Galão et al. o óleo de soja, empregado como fluído na análise, é composto majoritariamente por ácidos graxos de cadeias carbônicas de 18 átomos sem a presença de heteroátomos [36]. Essa característica hidrofóbica do líquido impõe dificuldade a permeação através do filme. Esses resultados estão de acordo com os discutidos no tópico 3.2, onde alta solubilidade foi atribuída a todas as amostras. Farhan e Hani produziram filmes com características semelhantes aos encontrados em nosso estudo. A pesquisa gerou um filme resistente a passagem do óleo [12]. Por outro lado, filmes compostos de amido de milho oxidado e acetilado geraram filmes com baixa resistência a passagem de óleo [14].

3.7 FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

Os espectros de infravermelho para os polissacarídeos na forma *in natura* e após a formação do filme estão apresentados na **Figura 3**. É possível observar regiões características para cada polissacarídeo. Bandas identificadas em 925 cm^{-1} (atribuídas à unidade de repetição de 3,6-galactose-desidratada) relacionadas ao alongamento das

ligações $C-O-C$ do amido. Os picos de absorção em 1018 e 1100 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento das ligações $C-O$ no anel de glicose do amido e $C-O$ e $C-O-H$ para o glicerol e amido, respectivamente [18,19]. Além disso, bandas em 1635 cm^{-1} está relacionado ao grupo $C=O$ do grupo carboxilato e 1385 cm^{-1} aos grupos $C-H$ de grupos *O*-esterificados [37]. A formação do filme é indicada pelo espectro que representa a mistura após a formação do filme. Bandas são reduzidas ao passo que outras são descoladas. Essas alterações são facilmente visualizadas nos espectros da **Figura 3**, principalmente nas regiões de 1200-1000 e 1800-1600 cm^{-1}. As modificações no espectro da mistura evidenciam que novas interações foram formadas na mistura filmogênica, confirmando a formação do material.

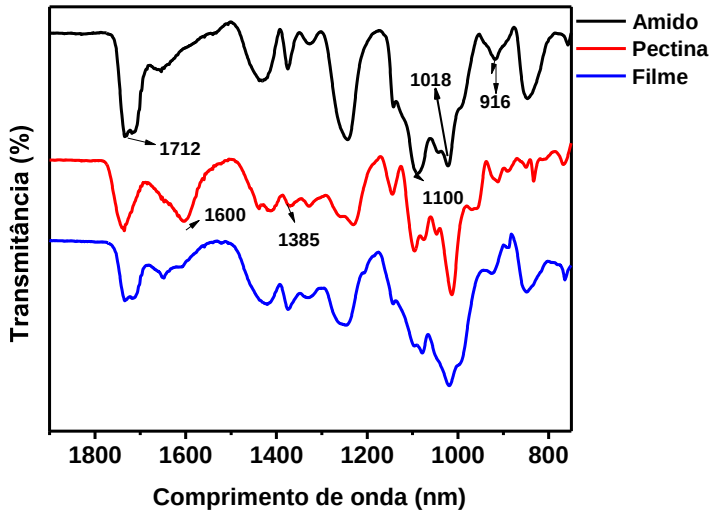

Figura 3. Espectros de infravermelho para os polissacarídeos *in natura* e após a formação do filme.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método é eficiente para a produção de filmes contendo amido e pectina, aliados ao PVA e glicerol, os filmes apresentaram alto teor de permeabilidade de vapor e solubilidade, sendo um material altamente hidrofílico, também apresentaram baixa permeabilidade ao óleo, podendo ser empregado em alimentos gordurosos. O desempenho crítico na propriedade mecânica deixou brecha para novos estudos, podendo ser utilizado como filme para envolver frutas, tendo em vista que é um material com alta transparência, sem cores fortes e altamente solúvel em água, o que é um ponto positivo pois não altera a aparência da fruta e ainda facilitaria a remoção no momento do consumo. Dependendo da finalidade as proporções de pectina e amido poderão ser alteradas para que se adéquem ao produto final.

5 REFERÊNCIAS

Aguirre-Loredo, R. Y., Velazquez, G., Gutierrez, M. C., Castro-Rosas, J., Rangel-Vargas, E., & Gómez-Aldapa, C. A. (2018). Effect of airflow presence during the manufacturing of biodegradable films from polymers with different structural conformation. *Food Packaging and Shelf Life*, *17*, 162–170. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.06.007

Akhavan, A., Khoylou, F., & Ataeivarjovi, E. (2017). Preparation and characterization of gamma irradiated Starch/PVA/ZnO nanocomposite films. *Radiation Physics and Chemistry*, *138*, 49–53. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.02.057

Berton, S. B. R., de Jesus, G. A. M., Sabino, R. M., Monteiro, J. P., Venter, S. A. S., Bruschi, M. L., … Bonafé, E. G. (2020). Properties of a commercial κ-carrageenan food ingredient and its durable superabsorbent hydrogels. *Carbohydrate Research*, *487*, 107883. https://doi.org/10.1016/j.carres.2019.107883

Bourtoom, T., & Chinnan, M. S. (2008). Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Science and Technology*, *41*(9), 1633–1641. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.10.014

Castanha, N., Matta Junior, M. D. da, & Augusto, P. E. D. (2017). Potato starch modification using the ozone technology. *Food Hydrocolloids*, *66*, 343–356. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.12.001

Chai, W.-L., Chow, J.-D., Chen, C.-C., Chuang, F.-S., & Lu, W.-C. (2009). Evaluation of the Biodegradability of Polyvinyl Alcohol/Starch Blends: A Methodological Comparison of Environmentally Friendly Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, *17*(2), 71–82. https://doi.org/10.1007/s10924-009-0123-1 de Lima Barizão, C., Crepaldi, M. I., Junior, O. de O. S., de Oliveira, A. C., Martins, A. F., Garcia, P. S., & Bonafé, E. G. (2020). Biodegradable films based on commercial κ-carrageenan and cassava starch to achieve low production costs. *International Journal of Biological Macromolecules*, *165*, 582–590. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.150

de Moraes, J. O., Scheibe, A. S., Sereno, A., & Laurindo, J. B. (2013). Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. *Journal of Food*

Engineering, *119*(4), 800–808. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.07.009 Domene

López, D., Delgado-Marín, J. J., Martin-Gullon, I., García-Quesada, J. C., & Montalbán, M. G. (2019). Comparative study on properties of starch films obtained from potato, corn and wheat using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate as plasticizer. *International Journal of Biological Macromolecules*, *135*, 845–854. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.004

dos Santos Caetano, K., Almeida Lopes, N., Haas Costa, T. M., Brandelli, A., Rodrigues, E., Hickmann Flôres, S., & Cladera-Olivera, F. (2018). Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. *Food Packaging and Shelf Life*, *16*, 138–147. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.03.006

Farhan, A., & Hani, N. M. (2017). Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. *Food Hydrocolloids*, *64*, 48–58. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.034

Galão, O. F., Carrão-Panizzi, M. C., Gontijo Mandarino, J. M., Santos Júnior, O. O., Maruyama, S. A., Figueiredo, L. C., … Visentainer, J. V. (2014). Differences of fatty acid composition in Brazilian genetic and conventional soybeans (Glycine max (L.) Merrill) grown in different regions. *Food Research International*, *62*, 589–594. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.04.025

Garcia, P. S., Baron, A. M., Yamashita, F., Mali, S., Eiras, D., & Grossmann, M. V. E. (2018). Compatibilization of starch/poly(butylene adipate *-co-* terephthalate) blown films using itaconic acid and sodium hypophosphite. *Journal of Applied Polymer Science*, *135*(33), 46629. https://doi.org/10.1002/app.46629

Garcia, P. S., Turbiani, F. R. B., Baron, A. M., Brizola, G. L., Tavares, M. A., Yamashita, F., … Grossmann, M. V. E. (2018). Sericin as compatibilizer in starch/ polyester blown films. *Polímeros*, *28*(5), 389–394. https://doi.org/10.1590/0104-1428.05117

Gómez-Aldapa, C. A., Velazquez, G., Gutierrez, M. C., Rangel-Vargas, E., Castro-Rosas, J., & Aguirre-Loredo, R. Y. (2020). Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. *Materials Chemistry and Physics*, *239*, 122027. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122027

Jaiswal, L., Shankar, S., & Rhim, J.-W. (2019). Carrageenan-based functional hydrogel film reinforced with sulfur nanoparticles and grapefruit seed extract for wound healing

application. *Carbohydrate Polymers*, *224*, 115191. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115191

Jiang, T., Duan, Q., Zhu, J., Liu, H., & Yu, L. (2020). Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, *3*(1), 8–18. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.003

Junlapong, K., Boonsuk, P., Chaibundit, C., & Chantarak, S. (2019). Highly water resistant cassava starch/poly(vinyl alcohol) films. *International Journal of Biological Macromolecules*, *137*, 521–527. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.223

Kanatt, S. R. (2020). Irradiation as a tool for modifying tapioca starch and development of an active food packaging film with irradiated starch. *Radiation Physics and Chemistry*, *173*, 108873. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108873

Kaur, L. (2004). Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydrate Polymers*, *55*(2), 211–223. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.09.011

La Fuente, C. I. A., de Souza, A. T., Tadini, C. C., & Augusto, P. E. D. (2019). Ozonation of cassava starch to produce biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, *141*, 713–720. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.028

Lavorgna, M., Piscitelli, F., Mangiacapra, P., & Buonocore, G. G. (2010). Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, *82*(2), 291–298. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.054

Liu, J., Meng, C., Liu, S., Kan, J., & Jin, C. (2017). Preparation and characterization of protocatechuic acid grafted chitosan films with antioxidant activity. *Food Hydrocolloids*, *63*, 457–466. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.035

Liu, Y., Qin, Y., Bai, R., Zhang, X., Yuan, L., & Liu, J. (2019). Preparation of pH-sensitive and antioxidant packaging films based on κ-carrageenan and mulberry polyphenolic extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, *134*, 993–1001. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.175

Lopes, A. P., Souza, P. R., Bonafé, E. G., Visentainer, J. V., Martins, A. F., & Canesin, E. A. (2019). Purified glycerol is produced from the frying oil transesterification by

combining a pre-purification strategy performed with condensed tannin polymer derivative followed by ionic exchange. *Fuel Processing Technology*, *187*, 73–83. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.01.014

Luchese, C. L., Garrido, T., Spada, J. C., Tessaro, I. C., & de la Caba, K. (2018). Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. *International Journal of Biological Macromolecules*, *106*, 834–839. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.083

Martins, J. G., de Oliveira, A. C., Garcia, P. S., Kipper, M. J., & Martins, A. F. (2018). Durable pectin/chitosan membranes with self-assembling, water resistance and enhanced mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, *188*, 136–142. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.112

Medina Jaramillo, C., Gutiérrez, T. J., Goyanes, S., Bernal, C., & Famá, L. (2016). Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, *151*, 150–159. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.025

Meng, X., Shi, L., Yao, L., Zhang, Y., & Cui, L. (2020). Fe (III) clusters modified Bi12O17Cl2 nanosheets photocatalyst for boosting photocatalytic performance through interfacial charge transfer effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *594*, 124658. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124658

Nguyen, A. T., Parker, L., Brennan, L., & Lockrey, S. (2020). A consumer definition of eco-friendly packaging. *Journal of Cleaner Production*, *252*, 119792. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119792

Nordin, N., Othman, S. H., Rashid, S. A., & Basha, R. K. (2020). Effects of glycerol and thymol on physical, mechanical, and thermal properties of corn starch films. *Food Hydrocolloids*, *106*, 105884. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105884

Orozco-Parra, J., Mejía, C. M., & Villa, C. C. (2020). Development of a bioactive synbiotic edible film based on cassava starch, inulin, and Lactobacillus casei. *Food Hydrocolloids*, *104*, 105754. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105754

Oun, A. A., & Rhim, J.-W. (2017). Carrageenan-based hydrogels and films: Effect of ZnO and CuO nanoparticles on the physical, mechanical, and antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids*, *67*, 45–53. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.12.040

Pellá, M. C. G., Silva, O. A., Pellá, M. G., Beneton, A. G., Caetano, J., Simões, M. R., & Dragunski, D. C. (2020). Effect of gelatin and casein additions on starch edible biodegradable films for fruit surface coating. *Food Chemistry*, *309*, 125764. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125764

Rindlav-Westling, Å., Stading, M., & Gatenholm, P. (2002). Crystallinity and Morphology in Films of Starch, Amylose and Amylopectin Blends. *Biomacromolecules*, *3*(1), 84–91. https://doi.org/10.1021/bm010114i

Roy, S., & Rhim, J.-W. (2019). Carrageenan-based antimicrobial bionanocomposite films incorporated with ZnO nanoparticles stabilized by melanin. *Food Hydrocolloids*, *90*, 500–507. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.056

Saedi, S., Shokri, M., & Rhim, J.-W. (2020). Preparation of carrageenan-based nanocomposite films incorporated with functionalized halloysite using AgNP and sodium dodecyl sulfate. *Food Hydrocolloids*, *106*, 105934. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105934

Saurabh, C. K., Gupta, S., Variyar, P. S., & Sharma, A. (2016). Effect of addition of nanoclay, beeswax, tween-80 and glycerol on physicochemical properties of guar gum films. *Industrial Crops and Products*, *89*, 109–118. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.003

Shahbazi, M., Majzoobi, M., & Farahnaky, A. (2018). Physical modification of starch by high-pressure homogenization for improving functional properties of κcarrageenan/starch blend film. *Food Hydrocolloids*, *85*, 204–214. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.07.017

Shahbazi, M., Rajabzadeh, G., Ettelaie, R., & Rafe, A. (2016). Kinetic study of κcarrageenan degradation and its impact on mechanical and structural properties of chitosan/κ-carrageenan film. *Carbohydrate Polymers*, *142*, 167–176. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.037

Silva, O. A., Pellá, M. G., Pellá, M. G., Caetano, J., Simões, M. R., Bittencourt, P. R. S., & Dragunski, D. C. (2019). Synthesis and characterization of a low solubility edible

film based on native cassava starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, *128*, 290–296. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.132

Silva-Pereira, M. C., Teixeira, J. A., Pereira-Júnior, V. A., & Stefani, R. (2015). Chitosan/corn starch blend films with extract from Brassica oleraceae (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. *LWT - Food Science and Technology*, *61*(1), 258–262. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.041

Souza, A. C., Benze, R., Ferrão, E. S., Ditchfield, C., Coelho, A. C. V., & Tadini, C. C. (2012). Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology*, *46*(1), 110–117. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.10.018

Šuput, D., Lazić, V., Pezo, L., Markov, S., Vaštag, Ž., Popović, L., … Popović, S. (2016). Characterization of Starch Edible Films with Different Essential Oils Addition. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, *66*(4), 277–285. https://doi.org/10.1515/pjfns-2016-0008

Tang, X., & Alavi, S. (2011). Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers*, *85*(1), 7–16. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030

Tian, H., Yan, J., Rajulu, A. V., Xiang, A., & Luo, X. (2017). Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: Effect of composition and humidity. *International Journal of Biological Macromolecules*, *96*, 518–523. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.067

Travalini, A. P., Lamsal, B., Magalhães, W. L. E., & Demiate, I. M. (2019). Cassava starch films reinforced with lignocellulose nanofibers from cassava bagasse. *International Journal of Biological Macromolecules*, *139*, 1151–1161. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.115

Xie, H., Xiang, C., Li, Y., Wang, L., Zhang, Y., Song, Z., … Fang, W. (2019). Fabrication of ovalbumin/κ-carrageenan complex nanoparticles as a novel carrier for curcumin delivery. *Food Hydrocolloids*, *89*, 111–121. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.10.027

Yuan, C., Sang, L., Wang, Y., & Cui, B. (2018). Influence of cyclodextrins on the gel properties of kappa-carrageenan. *Food Chemistry*, *266*, 545–550. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.060

Yuan, C., Xu, D., Cui, B., & Wang, Y. (2019). Gelation of κ-carrageenan/Konjac glucommanan compound gel: Effect of cyclodextrins. *Food Hydrocolloids*, *87*, 158–164. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.07.037

Zavareze, E. da R., Pinto, V. Z., Klein, B., El Halal, S. L. M., Elias, M. C., PrenticeHernández, C., & Dias, A. R. G. (2012). Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. *Food Chemistry*, *132*(1), 344–350. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.090

Zhang, B., Xie, F., Shamshina, J. L., Rogers, R. D., McNally, T., Wang, D. K., … Chen, L. (2017). Facile Preparation of Starch-Based Electroconductive Films with Ionic Liquid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *5*(6), 5457–5467. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00788

Zia, K. M., Tabasum, S., Nasif, M., Sultan, N., Aslam, N., Noreen, A., & Zuber, M. (2017). A review on synthesis, properties and applications of natural polymer based carrageenan blends and composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, *96*, 282–301. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.095