

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES E REVESTIMENTOS DE κ-CARRAGENINA/AMIDO DE MANDIOCA COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL AOS PRODUTOS A BASE DE PETRÓLEO

JOICE CAMILA MARTINS DA COSTA

Maringá 2025

JOICE CAMILA MARTINS DA COSTA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES E REVESTIMENTOS DE κ-CARRAGENINA/AMIDO DE MANDIOCA COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL AOS PRODUTOS A BASE DE PETRÓLEO

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências para obtenção do título de doutorado em Ciência de Alimentos.

Maringá 2025 Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

 Costa, Joice Camila Martins da
Produção e caracterização de filmes e revestimentos de k-carragenina/amido de mandioca como alternativa sustentável aos produtos a base de petróleo / Joice Camila Martins da Costa. -- Maringá, PR, 2025. 110 f. : il. color., tabs.
Orientador: Prof. Dr. Elton Guntendorfer Bonafé. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2025.
1. Partícula de cobre. 2. Óleo de palma. 3. Embalagens ativas. 4. Embalagens biodegradáveis. I. Bonafé, Elton Guntendorfer, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

Síntique Raquel de C. Eleutério - CRB 9/1641

JOICE CAMILA MARTINS DA COSTA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES E REVESTIMENTOS DE κ-CARRAGENINA/AMIDO DE MANDIOCA COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL AOS PRODUTOS A BASE DE PETRÓLEO

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Maringá, como parte das exigências para obtenção do título de doutorado em Ciência de Alimentos.

Oscar de 10

Prof. Dr. Oscar Oliveira Santos Júnior

Penlo Ruedo Le Soya

Prof. Dr. Paulo Ricardo de Souza

andressa Rafaella da Silva Bruni Profa. Dra. Andressa Rafaella da S. Bruni

Profa. Dra. Tatiana La Blanca Schreiner

Better G. bond'

Prof. Dr. Elton Guntendorfer Bonafé Orientador

Maringá 2025

BIOGRAFIA

Joice Camila Martins da Costa, nascida em 03 de novembro de 1993 na cidade de Manaus – Amazonas. Graduada em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e mestre em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Maringá. Tem experiência na área de Tecnologia de Alimentos, com ênfase em Engenharia de Alimentos atuando principalmente no desenvolvimento de filmes biodegradáveis.

Dedicatória

A minha mãe (Maria Francisca), irmão (João Carlos) e minha tia (Maria Janeth)!

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo cuidado, graça e imenso amor que Ele tem pela minha vida durante estes anos.

À minha família, Maria Francisca (mãe) e João Carlos (irmão), que sempre me deram todo apoio e suporte, não mediram esforço e acreditaram que eu fosse mais longe, em busca de novos conhecimentos e experiências. Por todo amor, carinho e atenção que me dão.

A meu orientador Elton G. Bonafé, pela experiência compartilhada, auxílio e oportunidade de trabalhar e aprender com ele.

Aos professores e o Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (PPC) pela oportunidade de realizar esta etapa da vida acadêmica.

Aos amigos da minha cidade natal - Manaus, em especial a Juliana Pereira, que mesmo distante sempre ajuda.

Aos meus amigos Eloize, Rafaella e Talita companheiras de pesquisa e parceria do doutorado.

Aos colegas de turma: Anderson, Bruno, Matheus e Wanderley, pela ajuda e amizade durante o curso.

Aos membros do grupo de pesquisa APLE-A pelo apoio e acolhimento.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UFTPR) – Apucarana, pela parceria e análises, especialmente ao laboratório multiusuário de Apucarana (LAMAP) e Londrina (Labmulti-LD).

Ao Complexo de Centrais em Apoio as Pesquisas (COMCAP) – UEM, pelo auxílio nas análises.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

E por último, mas não menos importante, a família Batista Peniel e a minha amiga Nadine Gama, pelo acolhimento desde o meu mestrado até aqui.

Ninguém vence sozinho. A todos, os meus sinceros agradecimentos!

APRESENTAÇÃO

Essa tese de doutorado será apresentada na forma de dois artigos científicos:

 Autores: Joice Camila Martins da Costa, Andressa Rafaella da Silva Bruni, Eloize Silva Alves, Oscar de Oliveira Santos Júnior, Elton Guntendorfer Bonafé.
Título: Enhancing fresh pear preservation with UV-blocking film coatings based on κcarrageenan, cassava starch and copper oxide particles
Revista: Journal of Food Engineering
Situação: Publicado
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2023.111853

2. Autores: Joice Camila Martins da Costa, Eloize da Silva Alves, Talita Aparecida Ferreira Campos, João Carlos Martins da Costa, Oscar de Oliveira Santos Júnior, Elton Guntendorfer Bonafé.

Título: Efeitos do óleo de palma nas propriedades antioxidantes e de barreira de filmes de κ -carragenina-amido de mandioca para uso de embalagens ativas

Revista: Química nova Situação: Submetido DOI:

GENERAL ABSTRACT

INTRODUCTION. The growing concern about the environmental impacts caused by the production of food packaging made of petroleum-derived materials has aroused interest in the use of natural polymeric materials. The combination of polymers has been explored to obtain more resistant and flexible biodegradable materials, where different combinations show promise, as it suggests a reform of the macromolecular structure. In this way, it is recognized that κ -carrageenan can act in the fortification and protection of molecules, such as cassava starch, trapping it in its structure, consequently improving the physical, mechanical and barrier properties of films. Nanoparticles or inorganic metal particles such as copper oxide particles (CuOPs), exhibit the potential to offer mechanical and thermal reinforcement and water vapor barrier to biopolymer composite materials, thus providing stability to the films. Therefore, evidence points to results regarding copper, silver and selenium particles, which have stood out due to their stability, low cost and safety for use in food. In addition, the incorporation of essential oils and vegetable oils has also been a promising strategy in the polymeric matrix, which can generate increased water resistance and gas permeability due to its hydrophobic behavior. Palm oil, for example, becomes a potential alternative, since it has antioxidant properties and may have advantages over adding these compounds to the product, such as the use of a lower concentration of bioactive compounds.

AIMS. Article 1 – Produce and characterize biodegradable films based on κ -carrageenan/cassava starch with the addition of CuOPs and apply them as a coating on fresh pears. The materials were widely characterized and evaluated for their physical, mechanical, barrier properties, among others. In addition, they were applied as coatings on fresh pears and monitored through digital images for a period of 30 days at room temperature. Article 2 – Produce and characterize biodegradable films based on κ -carrageenan/cassava starch with the addition of CuOPs and apply them as a coating on fresh pears. The materials were widely characterized and evaluated for their physical, mechanical, barrier properties, among others. In addition, they were applied as coatings on fresh pears. The materials were widely characterized and evaluated for their physical, mechanical, barrier properties, among others. In addition, they were applied as coatings on fresh pears and monitored through digital images for a period of 30 days at room temperature.

MATERIAL AND METHODS. Article 1 - Copper oxide particles (CuOPs) were synthesized by chemical precipitation with a copper nitrate solution and characterized for surface morphology observed by scanning electron microscopy (SEM), and by measurement of Zeta potential and size distribution using a dynamic light scattering analyzer (DLS). The films and coatings were produced by means of the casting method, in which polyvinyl alcohol (PVOH), glycerol, cassava starch and k-carrageenan were dissolved in water, followed by the addition of different concentrations of CuOPs, named based on the content of κ -carrageenan and CuOPs, such as κ 25-0, κ 25-1, κ 25-1.5, κ 25-2; к50-0, к50-1, к50-1, 5, к50-2; and к75-0, к75-1, к75-1.5 and к75-2. The formed films were observed by digital images and characterized for thickness using a digital micrometer. Instrumental color on the L* a* and b* scales were measured by a digital colorimeter and then the difference in total color (ΔE) and whiteness index (Wi) was calculated. The functional groups of the samples were evaluated using Fourier transform infrared (FTIR) spectra. X-ray diffraction was performed using an X-ray diffractometer (XRD). Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TGA) analysis were employed to evaluate the thermal stability of the material. The surface morphology of the films was analyzed using a scanning electron microscope (SEM). The chemical composition of the elements was determined by X-ray fluorescence (XRF). The

mechanical properties were performed using a texturometer to evaluate tensile strength (σ), elongation at break (ϵ) and Young's modulus (Σ). Contact angle measurements (WCA) were taken to evaluate the hydrophobicity of the surface. Apparent opacity (550 nm) and barrier (280 nm) measurements were performed in a spectrophotometer. Barrier property such as oil permeability (PO) and water vapor permeability (PVA), calculated by the mass of water permeated through the film, thickness, area, time, and the water vapor pressure difference between the two sides of the films. Moisture content was calculated through the initial mass and final mass of the films after drying in a 105 °C oven, in addition to the solubility in water by the immersion of the dry film in distilled water (25 °C/24 h), and its degree of swelling and swelling kinetics of the films evaluating the total water retained in the timed time of 135 min. Finally, the coatings were applied to fresh pears purchased in local shops in the city of Maringá-PR, and their performance was evaluated throughout storage through digital images, weight change, acidity, total soluble solids and hydrogen potential in the samples, involving uncoated pears (C), pears coated with different compounds (κ 75-0, κ 75-1, κ 75-1.5 and κ 75-2) and a commercial material of polyvinyl chloride - PVC. The results were submitted to analysis of variance (ANOVA) and Tukey's and/or Ducan test for comparison of means (p < 0.05) using the Statistic 7.0 software. Article 2 – The films were produced from the *casting* technique in which cassava starch, k-carrageenan, glycerol were dissolved in water, followed by the addition of different concentrations of palm oil and Tween 80, named based on the palm oil content, as κ -0, κ -0.5, κ -1 and κ -1.5. The forming solution was characterized by measuring size distribution and Zeta potential using a dynamic light scattering (DLS) analyzer. The films and coatings were observed by digital images and characterized for thickness using a digital micrometer. Instrumental color on the L* a* and b* scales were measured by digital colorimeter and then the difference in total color (ΔE) and whiteness index (Wi) was calculated. Apparent opacity (550 nm) and barrier (280 nm) measurements were performed in a spectrophotometer. Barrier property such as water vapor permeability (PVA) calculated by the mass of water permeated through the film, thickness, area, time, and the water vapor pressure difference between the two sides of the films. The mechanical properties were performed using a texturometer to evaluate tensile strength (σ), elongation at break (ϵ) and Young's modulus (Σ). Moisture content was calculated through the initial mass and final mass of the films after drying in a 105 °C oven, in addition to the degree of swelling of the films. Contact angle measurements (WCA) were taken to evaluate surface hydrophobicity and oil permeability (PO). The functional groups of the samples were evaluated using Fourier transform infrared (FTIR) spectra. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TGA) analysis were employed to evaluate the thermal stability of the material. X-ray diffraction was performed using an X-ray diffractometer (XRD). The surface morphology of the films was analyzed using a scanning electron microscope (SEM). The total carotenoid (TC) content in the films was analyzed by reading the absorbance in a spectrophotometer. The results were submitted to analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test for comparison of means (p < 0.05) using the Statistic 7.0 software.

RESULTS AND DISCUSSION. Article 1 - In this study, CuOPs resulted in structures of regular semispherical shapes with some agglomerations. The Zeta potential could confirm the colloidal stability of the CuOPs, indicated by the negative charge suggesting electrostatic repulsion, in addition to the particle sizes presenting a normal distribution curve with an average diameter of 933 nm. To obtain the films, the digital images showed that κ 25-0, κ 25-1, κ 25-1.5, κ 25-2, κ 50-0, κ 50-1, κ 50-1.5, κ 50-2, κ 75-0, κ 75-1, κ 75-1.5 and κ 75-2 resulted in transparent, flexible, homogeneous and crack-free materials. In addition, the thickness was shown not to

be affected by the addition of CuOPs, however it can be observed that the concentration of polysaccharides used in the mixture shows a follow-up in terms of the increase in thickness and the instrumental color showed changes in the incorporation of CuOPs in the films. The FTIR spectra allowed us to demonstrate that the characteristic functional groups of the components used in the films confirmed the incorporation of CuOPs in the K75-1, K75-1.5 and K75-2 biocomposites. XRD indicated greater crystallinity with the addition of CuOPs (x75-1, κ 75-1.5, κ 75-2), suggesting a better organization in the polymer matrix. DSC and TGA revealed greater thermal stability to the incorporation of CuOPs in the κ 75-1, κ75-1.5 and κ75-2 biocomposites. SEM-determined micrographs showed that the surface morphology of κ 75-1, κ 75-1.5 and κ 75-2 films became uniform with CuOPs dispersed in the matrix. XRF confirmed the absence of Cu for the control biocomposite as expected, and the other formulations showed increasing Cu concentration in the mixtures, where κ 75-1, κ 75-1.5 and κ 75-2 showed amounts of 3, 5.25 and 6.15 %, respectively. In the mechanical property analysis, it is understood that the CuOPs certifies the restriction of the movement of the polymeric chains, i.e., the addition of CuOPs in the material reduces tensile strength and elongation capacity, while the κ 75-2 film exhibited greater resistance to deformation. WCA measurements indicate hydrophilic surfaces for all compounds, taking on a hydrophobic tendency as the concentration of CuOPs in the matrix increases, because the amount of hydroxyl groups available on the polysaccharide surface is reduced. In addition, the increase in apparent opacity was promoted from the formulations more concentrated in NPs (2%, w/w); 7.20 $(\kappa 25-2)$; 6.44 ($\kappa 50-2$); 10.12 ($\kappa 75-2$). Likewise, the UV barrier of the composite materials was significantly improved after the enrichment of the CuOPs in the matrix, where also the higher concentrations of NPs (2%, w/w) offered greater potential to the UV light barrier. The films showed water vapor permeability (PVA), ranging from 2.90×10^{-11} and 0.97×10^{-11} g.m/Pa.m². s⁻¹, where the presence of CuOPs was suggested that the interactions of polymers and nanoparticles formed a decrease in hydrophilic properties, which is desirable for coatings applications on fruits. The PO ranged from 0.35 to 2.38 mm m²d⁻¹, where the addition of the CuOPs resulted in statistically different measurements with κ 75-1.5 showing the highest oil permeability, followed by κ 75-2, κ 75-0 and κ 75-1 element. According to the results, the moisture content decreases with the addition of CuOPs in the κ 75-1.5 and κ 75-2 samples in relation to the κ 75-0 sample, and the addition of the particles in the material reduced the solubility of the control film from 86.13% (w/w) to 36.05 % (w/w) with 1.5% of CuOPs, showing more hydrophobic due to the reduction of hydroxyl in the material. On the other hand, the degree of swelling of the films was reduced with the addition of CuOPs, where the values of the samples with 1 to 2% of CuOPs showed values between 2514 and 3514 %, while the film without particles showed 3847.10%, indicating a lower capacity of water absorption in the polymeric network due to the macromolecular organization of the system, as shown in the previous reviews. Formulations with CuOPs exhibit stable swelling kinetics in aqueous solutions for more than 90 minutes, where the additions of CuOPs tend to reduce the degree of swelling, due to the strong interaction of the particles with the polymer matrix, which prevents the expansion of their network. Finally, the evaluation of the film coatings showed through the images the samples κ 75-2, κ 75-1.5 and κ 75-2 preserved the fruits, even after 30 days of exposure to room temperature. Pears coated with κ 75-0 and PVC had lower protection during storage. The uncoated pears (C) were more due to the storage conditions, showing traces of degradation after 15 days. During the 30 days of storage, mass reduction increased with storage time but is minimized in fruits coated especially with κ 75-2. The lowest solids content was also found in the κ 75-2 film

coating. The κ 75-2 and PVC coatings have the best values. In the pH measurement, the best results were attributed in fruits coated with κ 75-2 film and PVC. Thus, the results are directed to the coatings most concentrated in CuOPs (κ 75-2), making them promise for food packaging applications. Article 2 – The particle sizes in the filmogenic emulsions varied on average between 339.1 (κ -0) and 610.04 nm (κ -0.5) and the Zeta potential averaged from -48.3 mV (κ -0) to -64 mV (κ -1.5), defining negative surface charges. The digital images of the films (κ -0, κ -0.5, κ -1 and κ -1.5) showed a homogeneous and smooth surface. The films containing palm oil showed a coloration that ranged from slightly yellowish (κ -0.5) to more intense (κ -1.0 and κ -1.5), while the control film (κ -0) was transparent and colorless. The incorporation of OP influenced an opaquer appearance and reduced light transmission (UV barrier). The increase in the thickness of the films was also influenced by the addition of OP, ranging on average from 130 to 160 μ m. The samples showed mechanical properties such as TS of 1.00 to 1.70 MPa and EAB of 23.38 to 43.18 % according to the addition of OP, in addition it can be noted that the concentration of 1.5 % reduced the WVP values compared to the control film. The incorporation of OP slightly reduced moisture content from 20.14 % (κ -0) to 17.32 % (κ -1.5) as well as in the degree of swelling that reduced from 357.86 % (k-0) to 220.09 % (k-0.5). The contact angle indicates that only the κ -0.5 film presented hydrophobic character, with a WCA of 96.67°. The κ -0.5 film showed the highest oil permeability, followed by κ -0, κ -1.0 and κ -1.5. The spectra of the control films and those with the addition of OP exhibited similar peaks (1035 cm⁻¹), corresponding to the OH group. The thermogravimetric curve showed a gradual reduction from 236 $^{\circ}$ C (κ -0) to 234, 223 and 216 °C with the incorporation of 0.5, 1.0 and 1.5% palm oil. The inflection points of the composite DTG curves occurred at 238 °C (κ -0), 231 °C (κ -0.5) and 239 °C (κ -1.0 and κ -1.5). The XRD patterns exhibited peaks that remained unchanged between the κ -0 to κ -1.5 films, indicating that OP did not modify the crystal structure of the matrix. Through SEM, it was possible to observe that the surface of the κ -0 film was smoother and more homogeneous than those found in the films embedded with OP (κ -0.5, κ -1 and κ -1.5). The total carotenoid content varied and increased with the addition of OP from 0.05 mg/100 g (κ -0) to 0.4, 1.21, 1.00 mg/100 g. In the application of the films as coatings, κ -1.5 kept the cherry tomatoes in good condition for consumption, even after 10 days. In addition, there was an increase in weight loss and hydrogen potential, and a reduction in acidity over the storage time at controlled temperature and humidity.

CONCLUSIONS. In this study, we sought to produce, characterize and apply an active UV barrier based on biodegradable coatings on fresh pears. Films with 75% κ -carrageenan were chosen for analysis, with κ 75-2 showing the best results. This coating maintained the quality of the pears for more than 30 days in real consumption conditions. Thus, the composite film showed promises for extending the shelf life of fresh pears. However, the addition of oils had an impact on the properties of the ecological films composed of κ -carrageenan-starch. OP-embedded films also showed better mechanical and UV barrier properties than control film. Thus, the potential of OP as an alternative to synthetic compounds in improving the physical, mechanical and water barrier characteristics of k-carrageenan-starch films.

Keywords: Copper particle, palm oil, active packaging, biodegradable films and coatings.

RESUMO GERAL

INTRODUÇÃO. A crescente preocupação com os impactos ambientais causados pela produção de embalagens de alimentos feitas de materiais derivados do petróleo, despertam o interesse para a utilização de materiais poliméricos naturais. A combinação de polímeros tem sido explorada a fim de obter materiais biodegradáveis mais resistentes e flexíveis, onde diferentes combinações demonstram-se promissoras, pois sugere uma reforma da estrutura macromolecular. Desta forma, é reconhecido que ĸ-carragenina pode atuar na fortificação e proteção de moléculas, como a do amido de mandioca, aprisionando-a na sua estrutura, consequentemente assim aprimorando as propriedades físicas, mecânicas e de barreira de filmes. As nanopartículas ou partículas metálicas inorgânicas como as partículas de óxido de cobre (CuOPs), exibem potencial para oferecer reforço mecânico, térmico e barreira ao vapor de água aos materiais compostos por biopolímero, conferindo assim estabilidade aos filmes. Logo, evidencias apontam resultados referentes às partículas de cobre, prata e selênio, têm se destacado devido a sua estabilidade, baixo custo e segurança para uso em alimentos. Além disso, a incorporação de óleos essenciais e óleo vegetais também tem sido uma estratégia promissora a matriz polimérica, podendo gerar o aumento da resistência a água e a permeabilidade a gases devido ao seu comportamento hidrofóbico. O óleo de palma por exemplo, se torna uma alternativa potencial visto que possui propriedades antioxidantes e podendo possuir vantagens ao adicionar em produtos.

OBJETIVOS. Artigo 1 – Produzir e caracterizar filmes biodegradáveis a base de κ carragenina/amido de mandioca com adição de CuOPs e aplicá-los como revestimento em peras frescas. Os materiais foram amplamente caracterizados e avaliados quanto as suas propriedades físicas, mecânicas, de barreira, entre outras. Além disso, foram aplicados como revestimentos em peras frescas e monitorado por meio de imagens digitais sua integridade por um período de 30 dias em temperatura ambiente. Artigo 2 – Desenvolver filmes biodegradáveis a base de κ carragenina/amido de mandioca com a incorporação de óleo de palma (0, 0,5, 1,0 e 1,5 %), avaliando as propriedades físico-químicas, mecânicas, de resistência a água, barreiras a gases e antioxidantes.

MATERIAL E METODOS. Artigo 1 - As partículas de óxido de cobre (CuOPs) foram sintetizadas por meio da precipitação química com uma solução de nitrato de cobre e caracterizadas quanto a morfologia de superfície observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e por medida do potencial Zeta e distribuição de tamanho usando em um analisador de espalhamento dinâmico de luz (DLS). Os filmes e revestimentos foram produzidos por meio do método de fundição, em que o álcool polivinílico (PVOH), glicerol, amido de mandioca e κ -carragenina foram dissolvidos em água, seguido pela adição de diferentes concentrações de CuOPs, nomeados com base no conteúdo de ĸcarragenina e CuOPs, como k25-0, k25-1, k25-1,5, k25-2; k50-0, k50-1, k50-1,5, κ 50-2; e κ 75-0, κ 75-1, κ 75-1,5 e κ 75-2. Os filmes foram observados por imagens digitais e caracterizados quanto à espessura utilizando um micrômetro digital. A cor instrumental nas escalas L* a* e b* foram medidas por colorímetro digital e posteriormente calculou-se a diferença de cor total (ΔE) e índice de brancura (Wi). Os grupos funcionais das amostras foram avaliados através dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A difração de raios X foi realizada usando um difratômetro de raios X (DRX). A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TGA) foram empregadas para avaliar a estabilidade térmica do material. A morfologia da superfície dos filmes foi analisada utilizando um microscópio

eletrônico de varredura (MEV). A composição química dos elementos foi determinada pela fluorescência de raios X (FRX). As propriedades mecânicas foram realizadas utilizando um texturômetro para avaliar a resistência a tração (σ), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo de Young (Σ). Foram feitas medições do ângulo de contato (WCA) para avaliar a hidrofobicidade da superfície. Medidas de opacidade aparente (550 nm) e barreira (280 nm) foram realizadas em um espectrofotômetro. Propriedades de barreira como permeabilidade ao óleo (PO) e permeabilidade ao vapor de água (PVA), calculada pela massa de água permeada através do filme, espessura, área, tempo e a diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados dos filmes. Teor de umidade foi calculado através da massa inicial e massa final dos filmes após secagem em estufa à 105 °C, além da solubilidade em água pelo mergulho do filme seco em água destilada (25 °C/24 h), e seu grau de intumescimento e cinética de intumescimento dos filmes avaliando o total da água retida no tempo de 135 min cronometrado. Por fim, os revestimentos foram aplicados em peras frescas adquiridas em comércio local da cidade de Maringá-PR, e seu desempenho foi avaliado ao longo do armazenamento através de imagens digitais, mudança de massa, acidez, sólidos solúveis totais e potencial hidrogênio nas amostras, envolvendo peras não revestidas (C), peras revestidas com diferentes compostos (κ75-0, κ 75-1, κ 75-1,5 e κ 75-2) e um material comercial de poli (cloreto de vinila) - PVC. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey e/ou Ducan para comparação de médias (p < 0.05) utilizando o software Statistic 7.0.

Artigo 2 – Os filmes foram produzidos a partir da técnica de *casting* em que o amido de mandioca, k-carragenina, glicerol foram dissolvidos em água, seguido pela adição de diferentes concentrações óleo de palma (OP) e Tween 80, nomeados com base no conteúdo de óleo de palma, como κ-0, κ-0,5, κ-1 e κ-1,5. A solução formadora foi caracterizada por medida de distribuição de tamanho e potencial Zeta usando em um analisador de espalhamento dinâmico de luz (DLS). Os filmes e revestimentos foram observados por imagens digitais e caracterizados quanto à espessura utilizando um micrômetro digital. A cor instrumental nas escalas L* a* e b* foram medidas por colorímetro digital e posteriormente calculou-se a diferença de cor total (ΔE) e índice de brancura (Wi). Medidas de opacidade aparente (550 nm) e barreira (280 nm) foram realizadas em um espectrofotômetro. Propriedade de barreira como permeabilidade ao vapor de água (PVA) calculada pela massa de água permeada através do filme, espessura, área, tempo e a diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados dos filmes. As propriedades mecânicas foram realizadas utilizando um texturômetro para avaliar a resistência a tração (TS), alongamento na ruptura (EAB) e módulo de Young (YM). Teor de umidade foi calculado através da massa inicial e massa final dos filmes após secagem em estufa à 105 °C, além do grau de intumescimento dos filmes. Foram feitas medições do ângulo de contato (WCA) para avaliar a hidrofobicidade da superfície e a permeabilidade ao óleo (PO). Os grupos funcionais das amostras foram avaliados através dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimétrica (TGA) foram empregadas para avaliar a estabilidade térmica do material. A difração de raios X foi realizada usando um difratômetro de raios X (DRX). A morfologia da superfície dos filmes foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV). O conteúdo total de carotenoides (CT) nos filmes foi analisado através da leitura a absorbância em um espectrofotômetro. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey para comparação de médias (p < 0.05) utilizando o software Statistic 7.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO. Artigo 1 - Neste estudo, as CuOPs resultaram em estruturas de formas semiesféricas regulares com algumas aglomerações. O potencial

Zeta pôde confirmar a estabilidade coloidal das CuOPs, indicada pela carga negativa sugerindo repulsão eletrostática, além dos tamanhos de partícula apresentam uma curva de distribuição normal com um diâmetro médio de 933 nm. Para obtenção dos filmes, as imagens digitais mostraram que resultaram em materiais transparentes, flexíveis, homogêneos e isentos de rachadura. Além disso, a espessura demonstrou-se não ser afetada pela adição das CuOPs, entretanto pode-se observar que a concentração de polissacarídeos utilizados na mistura exibe seguimento quanto ao aumento da espessura e a cor instrumental demonstrou alterações quanto a incorporação das CuOPs nos filmes. Os espectros de FTIR permitiram demonstrar que os grupos funcionais característicos dos componentes utilizados nos filmes confirmaram a incorporação de CuOPs nos filmes κ 75-1, κ 75-1.5 e κ 75-2. A DRX indicou maior cristalinidade com a adição de CuOPs (κ 75-1, κ 75-1.5, κ 75-2), sugerindo uma melhor organização na matriz polimérica. A DSC e TGA revelaram maior estabilidade térmica à incorporação de CuOPs nos filmes κ 75-1, κ 75-1.5 e κ 75-2. As micrografias determinadas por MEV mostraram que a morfologia da superfície dos filmes κ 75-1, κ75-1.5 e κ75-2 tornaram-se uniforme com CuOPs dispersas na matriz. A FRX confirmou a ausência de Cu para o filme controle como esperado, e as demais formulações apresentam concentração crescente de Cu nas misturas, onde k75-1, k75-1.5 e κ75-2 exibiram quantidades de 3, 5,25 e 6,15 %, respectivamente. Na análise de propriedade mecânica, compreende-se que a as CuOPs certifica a restrição do movimento das cadeias poliméricas, ou seja, a adição das CuOPs no material reduz à resistência a tração e à capacidade de alongamento, enquanto o filme x75-2 exibiu maior resistência à deformação. As medições de WCA indicam superfícies hidrofílicas para todos os compostos, tomando tendência hidrofóbica ao decorrer do aumento da concentração das CuOPs na matriz. Ainda, o aumento da opacidade aparente foi promovido a partir das formulações mais concentradas em NPs (2%, m/m); 7,20 (x25-2); 6,44 (x50-2); 10,12 (κ 75-2). Do mesmo modo, a barreira UV dos materiais compósitos foram melhorados significativamente após o enriquecimento das CuOPs na matriz, onde também as maiores concentrações de NPs (2%, m/m) ofereceram maior potencial a barreira a luz UV. Os filmes apresentaram permeabilidade ao vapor de água (PVA), variando entre 2,90 × 10^{-11} a 0.97 × 10^{-11} g.m/Pa.m². s⁻¹, onde a presença de CuOPs ficou sugerido que as interações de polímeros e nanopartículas se formaram uma diminuição nas propriedades hidrofílicas, o que é desejável para aplicações de revestimentos em frutas. A PO variou entre 0,35 e 2,38 mm m²d⁻¹, onde a adição das CuOPs resultou em medidas estatisticamente diferentes com κ 75-1.5 apresentando a maior permeabilidade ao óleo, seguido por κ 75-2, κ 75-0 e κ 75-1. De acordo com os resultados o teor de umidade diminui com adição de CuOPs nas amostras $\kappa75-1.5$ e $\kappa75-2$ em relação a amostra $\kappa75-0$, e a adição das partículas no material reduziu a solubilidade do filme controle de 86.13% (m/m) para 36,05 % (m/m) com 1.5% de CuOPs, mostrando-se mais hidrofóbicos devido redução de hidroxilas no material. Já o grau de intumescimento dos filmes foi reduzido com a adição das CuOPs, onde os valores das amostras com 1 a 2% de CuOPs exibiram valores entre 2514 e 3514 %, enquanto o filme sem partículas exibiu 3847,10 %, indicando uma menor capacidade de absorção de água na rede polimérica diante a organização macromolecular do sistema, conforme mostradas nas análises anteriores. As formulações com as CuOPs exibem cinéticas de intumescimento estáveis em solução aquosa por mais de 90 minutos, onde as adições de CuOPs tende a reduzir o grau de intumescimento, devido à forte interação das partículas com a matriz polimérica, o que impede a expansão de sua rede. Por fim, a avaliação dos revestimentos de filmes mostrou através das imagens as amostras κ75-2, κ75-1,5 κ75-2 preservaram as frutas, mesmo após 30 dias de exposição a temperatura ambiente. As peras revestidas com κ 75-0 e PVC teve

uma menor proteção durante o armazenamento. As peras sem revestimentos (C) foram as que mais se degradaram durante o armazenamento, mostrando traços de degradação após 15 dias. Durante os 30 dias de armazenamento, a redução de massa aumentou com o tempo de armazenamento, mas é minimizada em frutas revestidas especialmente com κ 75-2. O menor teor de sólidos também foi encontrado no revestimento de filme κ 75-2. Os revestimentos k75-2 e PVC apresentam os melhores valores. Na medição do pH, os melhores resultados foram atribuídos em frutas revestidos com o filme κ75-2 e PVC. Artigo 2 – Os tamanhos das partículas nas emulsões filmogênicas variaram em média entre 339,1 (κ -0) e 610,04 nm (κ -0.5) e o potencial Zeta em média de -48,3 mV (κ -0) a -64 mV (κ -1,5), definindo cargas negativas superficial. As imagens digitais dos filmes (κ -0, κ -0,5, κ -1 e κ -1,5), apresentaram uma superfície homogênea e lisa. Os filmes contendo óleo de palma exibiram uma coloração que variou de levemente amarelada (x-0,5) a mais intensa (κ -1,0 e κ -1,5), enquanto o filme controle (κ -0) se mostrou transparente e incolor. A incorporação de OP influenciou para uma aparência mais opaca e reduziu a transmissão da luz (barreira UV). O aumento a espessura dos filmes também foi influenciado pela adição de OP, variando em média a 130 e 160 µm. As amostras apresentaram propriedades mecânicas como TS de 1,00 a 1,70 MPa e EAB de 23,38 a 43,18 % conforme a adição de OP, além disso pode-se notar que a concentração de 1,5 % reduziu os valores de WVP em comparação com o filme controle. A incorporação de OP reduziu ligeiramente valores umidade de 20,14 % (κ -0) a 17,32 % (κ -1,5) assim como no grau de intumescimento que reduziu de 357, 86 % (k-0) a 220,09 % (k-0,5). O ângulo de contato indica que apenas o filme κ-0.5 apresentou caráter hidrofóbico, com WCA de 96,67°. O filme κ-0.5 mostrou a maior permeabilidade ao óleo, seguido κ-0, κ-1.0 e κ-1.5. Os espectros dos filmes controle e com os adicionados de OP exibiram picos semelhantes (1035 cm⁻¹), correspondendo ao grupo OH. A curva termogravimétrica apresentou uma redução gradual de 236 °C (κ-0) para 234, 223 e 216 °C com a incorporação de 0,5, 1,0 e 1,5% de óleo de palma. O ponto de inflexão das curvas DTG compostas ocorreu a 238 °C (κ-0), 231 °C (κ -0.5) e 239 °C (κ-1,0 e κ-1,5). Os padrões de DRX exibiram picos que mantiveram inalterados entre os filmes κ -0 a κ -1,5, indicando que OP não modificou a estrutura cristalina da matriz. Através do MEV, foi possível observar que a superfície do filme κ -0 era mais lisa e homogênea do que as encontradas nos filmes incorporados com OP (κ -0,5, κ -1 e κ -1.5). O teor de carotenoides totais variou e aumentou com a adição de OP de 0,05 mg/100 g (κ -0) para 0,4, 1,21, 1,00 mg/100 g. Na aplicação dos filmes como revestimentos, o κ-1,5 manteve os tomates cerejas em boas condições para consumo, mesmo após 10 dias. Além disso houve um crescimento de perda de massa e potencial de hidrogênio, e redução de acidez ao longo do tempo de armazenamento em temperatura e umidade controlada.

CONCLUSÕES. Neste estudo buscou-se produzir, caracterizar e aplicar uma barreira UV ativa à base de revestimentos biodegradáveis em peras frescas. Os filmes com 75% de κ -carragenina foram escolhidos para análise, com o κ 75-2 apresentando os melhores resultados. Esse revestimento manteve a qualidade das peras por mais de 30 dias em condições reais de consumo. Assim, o filme composto mostrou-se promissor para prolongar a vida útil das peras frescas. No entanto, a adição de óleos teve impacto nas propriedades dos filmes ecológicos composto por κ -carragenina-amido. Os filmes incorporados com OP também apresentaram melhores propriedades mecânicas e de barreira UV do que o filme de controle. Desta forma, o potencial do OP como alternativa aos compostos sintéticos nas melhorias das características físicas, mecânicas e de barreira a água dos filmes de k-carragenina-amido

Palavras-chave: Partícula de cobre, óleo de palma, embalagens ativas, embalagens biodegradáveis.

ARTIGO 1

Melhorando a preservação de peras frescas com revestimentos de filmes bloqueadores de UV baseados em κ-carragenina, amido de mandioca e partículas de óxido de cobre

Joice Camila Martins da Costa^{a*}, Andressa Rafaella da Silva Bruni^a, Guilherme Augusto Moraes de Jesus^b, Eloize da Silva Alves^a, Oscar de Oliveira Santos Júnior^a, Alessando F. Martins^{b,c}, Elton Guntendorfer Bonafé^{a,b*}

^aAnalítica Aplicada em Lipídios, Esteróis e Antioxidantes (APLE-A), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR 87020-900, Brasil ^bLaboratório de Materiais, Macromoléculas e Compósitos (LaMMAC), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Apucarana, PR 86812-460, Brasil ^cDepartamento de Química e Biotecnologia, Universidade de Wisconsin-River Falls (UWRF), River Falls, EUA

Corresponding author:

*Elton Guntendorfer Bonafé

Laboratory of Materials, Macromolecules, and Composites (LaMMAC), Federal University of Technology – Parana (UTFPR), Apucarana, PR 86812-460, Brazil. e-mail: eltonbonafe@utfpr.edu.br

Resumo

As embalagens de materiais renováveis têm sido uma alternativa aos produtos tradicionais à base de petróleo. Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver um revestimento ativo e biodegradável à base de κ -carragenina/amido contendo partículas de óxido de cobre (CuOPs) para peras frescas. O material compósito foi extensivamente caracterizado. Imagens digitais dos revestimentos sugeriram materiais estáveis e altamente transparentes. Os compósitos apresentaram manuseabilidade e flexibilidade. No entanto, apenas os filmes κ75 preparados na proporção 75:25 κ -carragenina/massa de amido contendo 0, 1, 1,5 e 2% (m/m) de CuOPs em relação ao teor de polissacarídeos demonstraram aplicabilidade como revestimentos de superfície para peras frescas. A permeação ao vapor de água, a resistência à tração e o alongamento na ruptura variaram de 1,14 x10⁻¹⁰ a 11,59 x10⁻¹⁰ Pa.m².s⁻¹, 26,19 a 101,67 MPa e 6,73 a 17,05 % em massa, respectivamente. As micrografias mostraram filmes compósitos com leve rugosidade e superfícies homogêneas exibindo características hidrofílicas suportadas por medidas de ângulo de contato com a água (71-84°). Os filmes foram duráveis por aproximadamente 90 min em solução aquosa, com capacidade de expandir sua massa em até 3847% (amostra κ75-0). Os materiais foram testados como revestimentos em peras frescas em condições de consumo. O filme K75-2 conservou a fruta para consumo durante 30 dias, apresentando melhores resultados do que a embalagem comercial de poli (cloreto de vinila). O material compósito à base de κ-carragenina/amido contendo CuOPs, especialmente o compósito κ 75-2 a 2,0% (m/m) de CuOPs, pode ser aplicado como revestimento de superfície para peras frescas.

Palavras-chaves: Embalagem de alimentos; Filmes biodegradáveis; Revestimentos ativos, Peras frescas.

1. Introdução

Os impactos no ecossistema e na saúde humana gerados pelas embalagens de alimentos derivados do petróleo têm sido destacados na literatura (Li et al., 2021). Dadas as características não renováveis e não biodegradáveis dos combustíveis fósseis e a preocupação das indústrias com o desenvolvimento de embalagens ecologicamente corretas, os filmes e revestimentos à base de polissacarídeos vêm se tornando uma alternativa aos materiais plásticos convencionais (Morin-Crini et al., 2019).

Dentre os polissacarídeos, o amido é o mais promissor para a produção de filmes biodegradáveis devido à sua não toxicidade, custo-benefício e propriedades formadoras de fibras. De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) (2019), a produção mundial de fécula de mandioca atingiu aproximadamente oito milhões de toneladas em 2018. Sua produção deve ultrapassar dez milhões de toneladas em 2024, explicando por que tem gerado interesse na indústria alimentícia para produzir plásticos ecologicamente corretos. No entanto, apenas o amido nas películas resulta em matérias fracas e quebradiças. Portanto, misturas de polissacarídeos têm sido usadas para resolver esses problemas, resultando em materiais biodegradáveis, duráveis e flexíveis (Barizão et al., 2020). Nayak relatou que as misturas à base de polissacarídeos mostraram propriedades mecânicas e estabilidade aprimoradas, suportando redes estáveis que exibem propriedades únicas em comparação com componentes isolados (Nayak et al., 2022).

Vários filmes envolvendo diferentes tipos de amido foram relatados, incluindo amido de arroz/iota-carragenina (Thakur et al., 2016), amido/proteína de tapioca (Soukoulis et al., 2016), amido de inhame roxo/quitosana (Costa et al., 2020), e amido de araruta/iota-carragenina (Abdillah & Charles, 2021). Esses estudos relacionaram melhorias nas propriedades mecânicas e de barreira dos materiais misturados. No entanto, filmes à base de amido/κ-carragenina ainda são pouco explorados, e poucos estudos descrevem a incorporação de nanopartículas metálicas dentro dos filmes.

κ-carragenina é um polissacarídeo sulfatado de alto peso molecular obtido de algas vermelhas. É amplamente utilizado na indústria alimentícia como agente espessante e gelificante (Shahbazi et al., 2018). A capacidade de formação de filme da κ-carragenina surge da agregação de hélices duplas durante a evaporação do solvente (Sandhu et al., 2020). Além disso, sua estrutura linear predominante permite o acoplamento eficaz com amilose no amido de mandioca, resultando em materiais com propriedades físicas, mecânicas e de barreira aprimoradas (Thakur et al., 2016).

Por outro lado, os filmes à base de polissacarídeos geralmente exibem proteção restrita contra a radiação ultravioleta. Para superar essa desvantagem, estudos têm explorado a incorporação de materiais inorgânicos como cobre (Cu), prata (Ag) e selênio (Se) em filmes ativos. As partículas metálicas aumentam a proteção UV e melhoram a resistência mecânica, a estabilidade térmica e as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes de polissacarídeos (Kanmani e Rhim, 2014; Shankar e Rhim, 2014a; Shankar et al., 2017). Da Silva Bruni e colaboradores (2023) relataram um filme composto de bloqueio de UV mais rígido e eficaz ao incorporar ZnOPs na mistura κ-carragenina/amido/poli (álcool vinílico) (PVA).

As partículas de óxido de cobre (CuOPs) são destacadas devido ao seu baixo custo, atividade antimicrobiana, capacidade de blindagem UV e estabilidade térmica, que promovem a estabilidade do filme e melhoram a vida útil dos produtos embalados (Shankar e Rhim, 2014a). Além disso, as CuOPs são conhecidas como seguros para ingestão humana (Skocaj et al., 2011). Estudos anteriores demonstraram que revestimentos incorporados com CuOPs aplicados em tomates (Sooch e Mann, 2021; Yang et al., 2014) e morangos (Gvozdenko et al., 2022) aumentaram a vida útil dos alimentos. No entanto, não há dados sobre filmes à base de κ-carragenina/ amido de mandioca comercial contendo CuOPs aplicados em peras frescas.

O revestimento de κ-carragenina/amido de mandioca incorporado com CuOPs pode ter aplicações potenciais em alimentos, como frutas. O período de pós-colheita e o transporte geram perdas significativas de frutas, principalmente culturas climatéricas como a pera (Dilucia et al., 2020). As peras são mais sensíveis a condições adversas durante o transporte e armazenamento do que as maçãs (Pathare & Al-Dairi, 2021). Portanto, o desenvolvimento de revestimentos resistentes e de baixo custo pode ser uma alternativa para proteger produtos sensíveis durante a distribuição (Maringgal et al., 2020).

Portanto, este estudo mostra o desenvolvimento de revestimentos de filme biodegradáveis para peras à base de κ-carragenina, amido de mandioca e CuOPs pela primeira vez. Os materiais foram extensivamente caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX), análises térmicas (TGA/DSC), medições de ângulo de contato com a água (WCA) e propriedades mecânicas. As propriedades dos filmes foram avaliadas, como cor, opacidade, barreira UV, permeação de óleo, capacidade de permeabilidade ao vapor de água, umidade, solubilidade em água e inchaço. Os filmes foram aplicados em peras, e as frutas revestidas foram monitorados (imagens digitais) durante 30 dias em temperaturas entre 20 e 23 °C e umidade relativa de 42 %. O ajuste da concentração de polissacarídeos e CuOPs resultou em revestimentos que melhoraram a vida útil das peras.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O nitrato de cobre e hidróxido de sódio (99,5 %) foram adquiridos da Merck, Brasil. Os revestimentos de filmes foram produzidos a partir de polissacarídeos comerciais κ-carragenina doados pelo CP Kelco (Limeira-SP, Brasil) e amido de mandioca fornecido pela Indemil (Paranavaí-PR, Brasil). O agente de reforço poli (álcool vinílico) (PVA) foi obtido da BASF

(Alemanha) e o plastificante glicerina da Dinâmica (Brasil). As peras *Cervi* com um estágio de maturação verde foram adquiridas no mercado local em Maringá e usadas conforme recebidas.

2.2. Síntese das CuOPs

As CuOPs foram sintetizadas conforme descrito por Oun & Rhim (2017). A solução de nitrato de cobre (100 mL) a 0,1 M foi agitada (30 min) até a ebulição. Em seguida, 40 mL de hidróxido de sódio (5 M) foram transferidos para a solução salina e aquecidos a 80 °C por 2 h. Um precipitado levemente esverdeado indicou a formação de CuOPs. O sólido foi separado por centrifugação e lavado com água destilada (3×) e etanol (2×). Finalmente, foi seco a 70 °C por 6 h e armazenado em embalagens herméticas.

2.3 Caracterização dos CuOPs

2.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram colocadas nas superfícies do amostrador (*stub*), revestidas com uma fina camada de ouro e armazenadas em um dessecador para análise de MEV. A morfologia do pó de CuOPs foi avaliada usando um microscópio eletrônico de varredura, Quanta 250 (Fisher Scientific-FEI, República Tcheca) a 5 kV.

2.3.2. Analisador de espelhamento de luz dinâmica (DLS)

As medições do potencial Zeta e da distribuição de tamanho de CuOPs foram realizadas por um analisador de espalhamento de luz dinâmica (LiteSizer 500, Anton Paar, Áustria) a 25 °C. Antes das medições de DLS, as partículas foram dispersas em água deionizada usando um banho ultrassônico (42 Hz) por 1 min.

2.4. Produção dos revestimentos κ-carragenina/amido/CuOP

Os filmes de k-carragenina/amido contendo CuOPs foram criados usando o método de fundição adaptado de da Silva Bruni (2023). Amido de mandioca e κ-carragenina (0,75, 1,5 e 2,25% em m/v) foram dissolvidos em água destilada (100 mL) sob agitação constante (500 rpm) por 20 min. Em seguida, glicerol (0,75% em m/v) e PVA (0,75% em m/v) foram dissolvidos nas soluções prévias de amido de mandioca/k-carragenina (100 mL). A mistura foi aquecida a 80 ± 2 °C por 15 min em agitação mecânica até a solubilização. Em seguida, diferentes teores de CuOPs (1,0, 1,5 e 2,0 % m/m) em relação a massa total do polissacarídeo na solução foram adicionados à mistura e tratados por ultrassom (ELMA, Elmasonic P) por 10 min a 40 °C para remover bolhas. Alíquotas da solução (80 mL) foram transferidas para placas de polipropileno (150 \times 150 mm) e secas em estufa a 40 \pm 2 °C por 16 h. Os revestimentos de filme compostos de κ -carragenina, amido e CuOPs foram chamados de κ 25-0, κ 25-1, κ 25-1,5, κ25-2; κ50-0, κ50-1, κ50–1,5, κ50-2; e κ75-0, κ75-1, κ75–1,5 e κ75-2. O número antes do traço está associado à porcentagem relativa de κ-carragenina (25, 50 e 75% em massa) em relação ao amido, enquanto o número após o traço atribui à concentração de CuOP (0, 1,0, 1,5 e 2,0% m/m) em relação a massa do polissacarídeo (κ-carragenina mais amido) na solução antes da fundição.

2.5. Caracterização dos revestimentos

2.5.1 Espessura

A espessura dos revestimentos foi medida usando um micrômetro digital de tecnologia YST (YUANLS-H4024) com precisão de 0,001 mm e resolução de 0–25 mm. Os resultados foram expressos como média ± desvio padrão de quinze medidas aleatórias.

2.5.2 Análise instrumental de cor

As cores dos materiais compósitos foram avaliadas por meio de um colorímetro (Konica Minolta, CR-400, Japão) dos parâmetros CIE de brilho (L*), vermelhidão/verde (a*) e amarelo/azul (b*). O equipamento foi calibrado (manual do fabricante). Os valores foram coletados em triplicata. A diferença de cor (ΔE) e o índice de brancura (WI) foram obtidos a partir de Equações 1 e 2.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2}$$
(1)
WI = 100 - $\sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2}$ (2)

Onde L* (93,83), a*(-0,67) e b* (4,00) foram os parâmetros de cor da placa branca.

2.5.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR foram registrados em um Cary 360, operado no modo de reflectância total atenuada (ATR). A aquisição dos dados foi realizada de 4000 a 400 cm⁻¹ (64 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹).

2.5.4. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X dos filmes e CuOPs foram realizadas usando um difratômetro DRX (XDR-600, Japão). Os filmes $(2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2)$ e o pó de CuOPs foram depositados em uma lâmina circular de vidro. Os difratograma de DRX foram registrados usando radiação-K α a 0,154 nm e onda de filtro monocromador de níquel a 40 kV e 30 mA. Os padrões DRX foram coletados usando ângulos de difração de 20 (30-80°) a uma taxa de varredura de 0,4°-1.

2.5.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um Shimadzu

(DSC60 Plus, Japão) a 10 °C/min, de 20 a 300 °C, sob uma purga de argônio de 50 mL/min.

2.5.6. Análises termogravimétricas (TGA)

A termogravimetria dos filmes foi realizada utilizando-se um aparelho termogravimétrico (Shimadzu TGA-50, Japão), operado de 25 a 650 °C a 10 °C/min e fluxo de argônio de 50 mL/min.

2.5.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos filmes foi observada usando uma microscopia eletrônica de varredura Quanta 250 (Fisher Scientific-FEI, República Tcheca). Os materiais foram previamente preparados e fixados em um porta-amostras (*stubs*) com fita de carbono e metalizados com uma fina camada de ouro-paládio. Micrografias das amostras foram registradas aleatoriamente na superfície do material.

2.5.8. Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química dos elementos principais foi realizada por um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (EDS), modelo Epsilon 1 da Malvern PANalytical. As amostras de filme foram cuidadosamente seladas com um filme plástico fino em um amostrador de plástico (25 mm de diâmetro interno e 20 mm de altura). Foram utilizados frascos de raios X com ânodo de prata (Ag) e gerador de 50 Kv. Os resultados foram expressos como uma porcentagem normalizada.

2.5.9. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas de acordo com a American Society for Testing Material (ASTM) D882-02 (2002) com modificação (Barizão et al., 2020). A resistência à tração (σ , MPa) e o alongamento na ruptura (ϵ , %) foram determinadas a partir de um texturômetro (Stable Micro Systems®, TA. XT Plus, Inglaterra). Os corpos de prova (7 x 1 cm) foram avaliados a 1 mm/s para 30 mm. Os parâmetros mecânicos foram determinados em triplicata.

2.5.10. Ângulo de contato com água (WCA)

A partir de dez pontos aleatórios, as medidas do WCA foram realizadas por meio de um medidor de ângulo de contato (Tantec Inc., modelo Cam-Plus, EUA). Os filmes foram cortados $(2\times2 \text{ cm})$ e colocados sobre a superfície metálica do equipamento. Posteriormente, aproximadamente 3 µL de água destilada foram depositados por meio de uma microseringa na superfície do material, possibilitando os valores de WCA por meio da reflexão da imagem projetada no gráfico de ângulos de referência.

2.6. Opacidade aparente e barreira UV

Os filmes (4x1 cm) foram transferidos para uma cubeta de quartzo e analisados em espectrofotômetro (Thermo Fisher Scientific, modelo Genesys 10-S) a 550 nm (opacidade) e 280 nm (barreira UV) em triplicata. A opacidade foi calculada a partir da Equação 3:

$$Opacity = \frac{Abs_{550}}{X}$$
(3)

Onde, Abs_{550} é a absorbância 550 nm e X é a espessura do filme (µm).

2.7. Permeabilidade ao óleo

As amostras de filme foram cortadas e colocadas em cima de um frasco de vidro preso como uma tampa de fundo falso contendo 5 mL de óleo de soja. Em seguida, o frasco foi virado com um papel de filtro (previamente pesado) e movido no dessecador a 25 °C por 48 h. Ao final, o papel de filtro foi pesado e a permeabilidade do óleo através do filme foi determinada pela Equação 4.

Permeabilidade ao óleo
$$= \frac{\Delta W \times X}{A \times t}$$
 (4)

Onde ΔW é a diferença de massa do papel de filtro (antes e depois da análise), X é a espessura do filme (mm,) A é a área de exposição (m²), e *t* é o tempo de análise (dias).

2.8. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

As medidas de PVA foram realizadas de acordo com a ASTM E96-95 (1995) com modificações (Roy et al., 2021). Inicialmente, os materiais foram cortados em forma circular (d = 60 mm) e acondicionados em recipiente fechado com nitrato de magnésio ($53 \pm 2\%$ de umidade relativa - UR) a 25 ± 2 °C por 48 h. Em seguida, o material foi fixado no topo da célula de permeação de abertura circular contendo uma solução de cloreto de cálcio anidro (2% UR). A cápsula foi armazenada a 25 °C em um dessecador (53% UR, solução de nitrato de magnésio), e seu ganho de massa foi monitorado gravimetricamente a cada hora por 24 h. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada a partir da Equação 5:

$$PVA = \frac{w \times L}{A \times t \times \Delta P}$$
(5)

Onde *w* é a massa de água permeada pelo filme (g), *L* é a espessura do filme (mm), *A* é a área de permeação (m²), *t* é o tempo de permeação (h), e ΔP a diferença de pressão de vapor de água entre dentro e fora das células de permeação (Pa).

2.9. Umidade e solubilidade em água

O teor de umidade foi determinado de acordo com da Silva Bruni et al. (2023). Amostras $(2 \times 2 \text{ cm})$ foram cortados aleatoriamente dos materiais compósitos, pesado (M_1) , e adicionado em cadinhos de porcelana previamente calcinados. Eles foram transferidos para um forno circulante a 103 ± 2 °C por 24 horas ou até massa constante M_2 . O teor de umidade (% em massa) foi determinado usando a Equação 6.

Umidade (%) =
$$\frac{(M_1 - M_2)}{M_1} \times 100$$
 (6)

Onde M_1 é a massa inicial e M_2 é a massa final da amostra.

A solubilidade em água dos filmes foi realizada de acordo com o da Silva Bruni et al. 2023). Os filmes secos (W_1) foram pesados e imersos em tubos Falcon contendo 30mL de água destilada com 24 h a 25 °C. A solução resultante foi filtrada em papel de filtro previamente pesado. Em seguida, a amostra retida no papel de filtro foi colocada na estufa a 103 ± 2 °C durante 24 h (W_2). A solubilidade em água (% em massa) foi calculado usando a Equação 7.

$$S(\%) = \frac{(W_1 - W_2)}{W_1} \times 100$$
 (7)

Onde W_1 é a massa seca inicial (g), d W_2 é a massa seca final (g) das amostras.

2.10. Grau de intumescimento (GI) e Cinética de intumescimento (CI)

O GI dos filmes foi determinado por Berton et al., (2020). Amostras secas (2×2 cm) foram previamente pesadas (massa inicial, M_0). Em seguida, foram imersas em tubos Falcon contendo 30 mL de água destilada por 24 h sob agitação. As amostras foram retiradas e pesadas para determinar o ganho de massa do material M_f (n = 3). Os resultados foram calculados usando a Equação 8:

$$GI(\%) = \frac{M_f - M_0}{M_f} \times 100$$
 (8)

Onde M_f a massa da amostra está inchada, e M_0 é a massa da amostra seca.

A CI dos filmes fora avaliada adaptando-se o protocolo experimental de da Silva Bruni et al. (2023). Amostras (2 ×2 cm) foram secas (103 °C por 24 h), pesadas (W_0), e imersas em 30 mL de água destilada (25 °C por 24 h). A cinética de intumescimento foi avaliada a partir de medidas de massa ($W_{\rm f}$) até 135 min.

2.11. Aplicação dos filmes de κ-carragenina/amido/CuOP

2.11.1. Revestimentos para frutas de peras

Os filmes foram aplicados como revestimentos, depositando-os em peras frescas obtidas de um mercado local em Maringá-PR, Brasil (23°25' 30" S, 51° 56' 20" O). As peras foram revestidas seguindo o método descrito em outro lugar(Salama & Abdel Aziz, 2020). Inicialmente, as frutas foram classificadas com base no tamanho, cor, forma e condição física. Em seguida, as peras foram desinfetadas por imersão em solução de hipoclorito de sódio 0,1 g/L por 10 min. As frutas foram enxaguadas (água) e secas. Os revestimentos foram depositados sobre as frutas imergindo-os na solução filmogênica por aproximadamente 30 s e movendo-os em bandejas plásticas para secagem. As peras revestidas foram armazenadas em condições ambiente (23 ± 2 °C e umidade relativa de 78 %). No entanto, testes experimentais mostraram que apenas as amostras $\kappa75$, $\kappa75$ -1, $\kappa75$ -1,5 e $\kappa75$ -2 exibiram aplicabilidade prática como revestimentos. Portanto, o teste de armazenamento envolveu peras não revestidas (controle) e peras revestidas com diferentes filmes (x75-0, x75-1, x75-1,5 e x75-2). Além disso, a capacidade de revestimento foi comparada com a capacidade de revestimento comercial suportada pelo filme comercial de poli (cloreto de vinila). As alterações fisiológicas nas peras durante o armazenamento foram baseadas na mudança de massa, sólidos solúveis totais, acidez e medidas de pH. Além disso, a degradação visual da fruta foi monitorada por meio de imagens digitais. Todas as medidas foram coletadas após 1, 15 e 30 dias de análise.

2.11.2. Mudança de massa

As frutas revestidas e não revestidas foram pesadas em diferentes intervalos após 1, 15 e 30 dias. As medidas foram realizadas em triplicata. A perda de massa foi calculada de acordo com a Equação 9.

Mudança de massa (%) =
$$\frac{W_0 - W_f}{W_0} \times 100$$
 (9)

Onde W_0 indica a massa inicial e W_f a massa final.

2.11.3. Acidez

Para análise da acidez total, 10 g de polpa foram pesadas e diluídos em 100 mL de água destilada. Após a diluição, 25 mL foram pipetados e três gotas do indicador fenolftaleína foram adicionadas. Em seguida, a solução foi titulada com NaOH 0,1 mol/L e o desfecho foi marcado pela mudança de cor. A titulação foi realizada em triplicata, e a acidez foi medida de acordo com a Equação 10.

$$Acidez (\%) = \frac{Vol_{NaOH} \times N_{NaOH} \times P \times Weq}{W} \times 100$$
(10)

onde P é o número de diluições da amostra, *W*eq é a massa equivalente do ácido cítrico, NaOH é a normalidade do NaOH, e W é a massa amostral.

2.11.4. Sólidos solúveis totais

Um refratômetro digital de bancada de leitura (Hanna) calibrado com água destilada foi utilizado para determinar os sólidos solúveis totais em triplicata. Os resultados foram expressos em °Brix.

2.11.5. Potencial de hidrogênio (pH)

Para medir o pH, 5 g de peras foram esmagadas e analisadas usando um medidor de pH de bancada (LUCA-210 P). Os ensaios foram realizados em triplicata.

2.12. Análise estatística

Os dados obtidos foram tratados no software STATISTICA versão 7.0 (STATSOFT

Inc., São Paulo, Brasil). A análise de variância (ANOVA) entre as amostras foi realizada pelos testes de Duncan e Tukey a 5%.

3. Resultados e discussões

3.1. Caracterização das CuOPs

A morfologia das CuOPs foi observada por meio de micrografias realizadas por MEV (Figura 1). CuOPs sintetizados pelo método de precipitação química com hidróxido de sódio resultam em CuOPs de forma semiesférica regular, com a formação de alguns aglomerados. Os tamannhos sugerem CuOPs variando de 130 a 450 nm. A morfologia não uniforme foi relatada por Yang et al., (2014), avaliação de CuOPs sintetizadas por precipitação química modificada por micro-ondas e subsequente calcinação em alta temperatura que pode promover a aglomeração de partículas.



Figura 1. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos CuOPs.

Os resultados do MEV sugerem uma ampla alteração no tamanho do CuOP. Os achados do DLS corroboram com os resultados do MEV, indicando heterogeneidade do tamanho das partículas. No entanto, os tamanhos de partícula apresentam uma curva de distribuição normal com um diâmetro médio de 933 nm e um índice de polidispersão de 0,21 (Material Suplementar). Os resultados do Potencial Zeta suportam que as CuOPs exibem uma carga superficial média negativa variando de -19,3 a -19,8 mV. Partículas com potencial Zeta inferior a -30 mV ou superior a +30 mV apresentam maior estabilidade contra agregação devido à repulsão entre elas. Isso explica por que os agregados de CuOPs ocorrem nas imagens de MEV. A estabilidade coloidal das partículas é alcançada ajustando o potencial Zeta da suspensão coloidal (Bhattacharjee, 2016; Nabila & Kannabiran, 2018; Shankar & Rhim, 2014).

3.2. Produção, aparência e espessura dos revestimentos ĸ-carragenina/amido/CuOP

Inicialmente, foram produzidos materiais de filme à base de κ-carragenina/amido. No entanto, testes preliminares contendo apenas polissacarídeos resultaram em materiais quebradiços e difíceis de aplicar. Nesse sentido, foram adicionados reagentes auxiliares para melhorar a processabilidade e a estabilidade do produto. Vários estudos relataram a adição de poli (álcool vinílico) e glicerol como agentes formadores de filme (Barizão et al., 2020; Kochkina & Lukin, 2020; Lee et al., 2020; Yan et al., 2021). O PVA é um polímero sintético, biodegradável e linear que interage principalmente com água, glicerol e polissacarídeos por meio de ligações de hidrogênio, melhorando as propriedades mecânicas dos filmes. O glicerol é uma molécula de baixa massa molar amplamente utilizada como plastificante em filmes (Gómez-Aldapa et al., 2020). A concentração de PVA, glicerol e polissacarídeos nos filmes foi otimizada a partir de um estudo anterior publicado por nosso grupo de pesquisa (Barizão et al., 2020; da Silva Bruni et al., 2022). As concentrações dos precursores do filme são apresentadas na Tabela 1.

Filmes	Glicerol	PVA (g) ^a	к-carragenina ^b	Amido ^b	CuOPs	Espessura ^d
	$(g)^a$		(g)	(g)	(g) ^c	(mm)
к25-0	0,75	0,75	0,75	2,25	-	$0,124 \pm 0,007^{a}$
к25-1	0,75	0,75	0,75	2,25	0,03	$0,111 \pm 0,012^{bc}$
к25-1.5	0,75	0,75	0,75	2,25	0,045	$0,104 \pm 0,009^{\circ}$
к25-2	0,75	0,75	0,75	2,25	0,06	$0,\!091\pm0,\!014^{d}$
к50-0	0,75	0,75	1,50	1,50	-	$0,\!120\pm0,\!003^{ab}$
к50-1	0,75	0,75	1,50	1,50	0,03	$0{,}121\pm0{,}004^{ab}$
к50-1.5	0,75	0,75	1,50	1,50	0,045	$0,125 \pm 0,005^{a}$
к50-2	0,75	0,75	1,50	1,50	0,06	$0,103 \pm 0,011^{\circ}$
к75-0	0,75	0,75	2,25	0,75	-	$0{,}080\pm0{,}008^{\mathrm{d}}$
к75-1	0,75	0,75	2,25	0,75	0,03	$0,053 \pm 0,014^{\rm e}$
к75-1.5	0,75	0,75	2,25	0,75	0,045	$0,\!112\pm0,\!003^{\text{bc}}$
к75-2	0,75	0,75	2,25	0,75	0,06	$0,106 \pm 0,011^{\circ}$

Tabela 1. Condições experimentais usadas para criar revestimentos de filme κ -carragenina/amido/CuOP.

^a 0,75% em m/v em 100 mL de solução (PVA ou glicerina).

^b 3,0% em m/v em 100 mL (κ-carragenina mais amido).

° 0, 1, 1,5, e 2% (m/m) na solução. A concentração de CuOP foi estabelecida em relação ao teor de polissacarídeos completos.

Imagens digitais dos materiais de filmes produzidos são mostradas na Figura 2. Os filmes são incolores, apresentando processabilidade, flexibilidade e homogeneidade, mesmo após secagem a 40 °C por 16 h. Os materiais com e sem CuOPs apresentam cores levemente amarelo-esverdeadas e espessura que variam de 0,053 a 0,125 mm (Tabela 1). As CuOPs não afetam a espessura dos filmes, que é influenciada pela concentração dos precursores do polímero (Aguirre-Loredo et al., 2018).



Figura 2. Imagens digitais dos filmes a base de κ-carragenina/amido/CuOPs: A) κ25-0; B) κ25-1; C) κ25-1,5; D) κ25-2; G) κ50-0; H) κ50-1; I) κ50-1,5; J) κ50-2; K) κ75-0; L) κ75-1, M) κ75-1,5; N) κ75-2.

Saravanakumar e coatores (2022), produziram filmes compósitos homogêneos e transparentes à base de alginato, celulose, CuONPs e glicerol. Além disso, as misturas de alginato (concentração entre 1 e 3 em massa), nanowhisker de celulose (0,5 em massa) e CuOPs (teor entre 1 e 5 m) resultaram em filmes homogêneos sem poros. Hasheminya et al., (2018) filmes compósitos à base de kefirano/carboximetilcelulose (50/50 em massa/massa) relatados contendo CuOPs em 1, 1,5 e 2% em massa e glicerol (50% em massa) em relação à massa de carboximetilcelulose na solução. Além disso, soluções de carboximetilcelulose e PVA (50/50 em massa/massa) contendo CuOPs (0,3, 0,6 e 0,9% em massa/volume) exibiram compatibilidade, proporcionando superfícies lisas e dispersão homogênea de CuOP dentro da matriz do filme (Youssef et al., 2020).

3.3. Cor, opacidade aparente e capacidade de barreira UV

A cor da embalagem influencia na aparência do alimento e na aceitação do consumidor final (Abdel Aziz & Salama, 2022). A cor predominante do filme foi determinada a partir do espaço CIELAB através da luminosidade (L*); verde-vermelho (a*); azul-amarelo (b*); a diferença de cor (Δ E); parâmetros do índice de brancura (WI) Tabela 2.

Filmes	L*	a*	b*	ΔΕ	WI	Opacidade	T ₂₈₀ (%)
к25-0	92,54±0,02 ^b	-0,31±0,02 ^a	5,25±0,00 ^h	1,83±0,01 ^h	90,88±0,01 ^b	2,18±0,00 ⁱ	33,00 ±0,27 ^b
к25-1	91,51±0,06°	-2,51±0,10 ^d	6,85±0,14 ^e	4,11±0,10 ^g	88,81±0,06 ^{cd}	6,59±0,04 ^d	7,62±0,10 ^{efg}
к25-1.5	91,50±0,06°	-2,77±0,03 ^{ef}	6,33±0,03 ^f	3,91±0,02 ^g	89,05±0,02°	5,56±0,01 ^f	12,42±0,08 ^d
к25-2	89,02±0,07 ^e	-4,66±0,03 ⁱ	8,32±0,05 ^d	7,60±0,08 ^b	85,46±0,08 ^h	7,20±0,00°	9,83±0,00 ^e
к50-0	91,08±0,01 ^{cd}	-0,55±0,02 ^b	6,94±0,01°	4,03±0,04 ^g	88,68±0,01 ^d	1,61±0,03 ^j	34,08±1,52 ^b
к50-1	90,80±0,25 ^{ed}	-2,57±0,02 ^d	8,10±0,01 ^d	5,45±0,13 ^f	87,47±0,17 ^e	4,48±0,20g	14,89±0,81°
к50-1.5	90,58±0,01 ^{ef}	-2,95±0,05 ^{fg}	8,31±0,02°	5,86±0,03°	87,10±0,02 ^f	4,07±0,01 ^h	14,48±0,00 ^{cd}
к50-2	90,11±0,41 ^f	-3,74±0,20 ^h	8,25±0,03 ^{cd}	6,44±0,14 ^d	85,46±0,08 ^h	6,44±0,00 ^d	9,74±0,07 ^e
к75-0	93,39±0,02ª	-0,53±0,02 ^b	5,62±0,01 ^g	1,68±0,01 ^h	91,31±0,02 ^a	$1,66\pm0,02^{j}$	41,1±0,00 ^a
к75-1	89,38±0,04 ^{gh}	-1,94±0,07°	9,50±0,06 ^b	7,19±0,08°	85,62±0,08 ^g	10,10±0,07 ^b	8,53±0,31 ^{ef}
к75-1.5	89,52±0,16 ^g	-3,14±0,01 ^g	9,59±0,02 ^b	7,48±0,08 ^b	85,45±0,10 ^h	6,00±0,01°	5,81±0,06 ^g
к75-2	86,95±0,20 ⁱ	$-4,67\pm0,04^{i}$	11,53±0,08 ^a	10,96±0,06ª	81,97±0,09i	10,12±0,01 ^a	6,60±0,75 ^{fg}

Tabela 2. Parâmetros de cor, opacidade e capacidade de barreira UV dos revestimentos.

Resultados apresentados em média \pm desvio padrão (n = 3).

L*: Luminosidade/brilho, a*: Vermelhidão/esverdeamento, b*: Amarelecimento/azul. ΔE : mudança de cor, índice de brancura *WI*

 $^{a,\ b,c...}$ Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p \leq 0,05) de acordo com o teste de Ducan.

Os resultados indicam que a adição de CuOPs aumentou o a*, b* e ΔE , mas diminuiu os valores de L* e WI em comparação com os filmes sem as partículas (Ps). Assim, a cor levemente esverdeada característica dos CuOPs influenciou a coloração final do material.
Filmes à base de kefirano/carboximetilcelulose exibiram propriedades semelhantes após a associação de CuOP (Hasheminya et al., 2018). Saravanakumar et al., (2020) também relataram a mesma tendência no compósito celulose/alginato/CuONPs. A leve coloração esverdeada causada pelos CuOPs nos filmes pode estar associada ao efeito de ressonância plasmônica das partículas metálicas (Hasheminya et al., 2019).

A opacidade aparente dos materiais foi obtida a partir da absorbância em 550 nm (Tabela 2). Filmes sem partículas suportam uma baixa opacidade, indicando valores de absorbância de 1,66 (κ 75-0), 1,61 (κ 50-0) e 2,18 (κ 25-0). Por outro lado, filmes com baixa transparência (materiais opacos) foram produzidos pela adição dos CuOPs. Os valores medidos de absorbância alcançaram 7,20 (κ 25-2), 6,44 (κ 50-2) e 10,12 (κ 75-2) a 2,0 % em massa/massa de CuNPs. Este resultado é justificado pelo efeito de impedimento contra a passagem de luz imposta pelas partículas tão dispersas ao longo dos filmes (Kanmani & Rhim, 2014). Além disso, os CuOPs absorvem a luz visível, aumentando a opacidade do filme (Renuga et al., 2020).

A barreira UV dos materiais compósitos foi significativamente melhorada após a adição das CuOPs na solução de filme de κ-carragenina/amido. As medições de transmitância (%) foram realizadas a 280 nm (T₂₈₀). Os resultados sugerem que as formulações ricas em CuOPs promovem proteção UV. A barreira UV foi de materiais compósitos de ágar foram melhorados após a associação CuOP (Shankar & Rhim, 2014). Filmes compostos à base de ágar, alginato, carrageninas, quitosana e carboximetilcelulose incorporados com CuOPs apresentaram características semelhantes (Shankar et al., 2017). A capacidade de absorção de UV depende da distribuição das partículas metálicas na matriz do filme e da opacidade do filme. Filmes mais opacos apresentam alta barreira UV contra a luz UV, sendo adequados para embalagens de alimentos, pois evitam a oxidação e a descoloração dos alimentos (Sahraee et al., 2017)

3.4. Caracterização dos revestimentos de filme ĸ-carragenina/amido/CuOP

Os *espectros* FTIR de CuOPs, glicerol, PVA, amido, κ-carragenina, filmes compostos e peras revestidas e não revestidas são mostrados na Figura 3. Os espectros FTIR dos precursores do filme (Fig. 3A) mostram bandas largas entre 3300 e 3400 cm⁻¹ atribuídas ao alongamento O–H (de Jesus et al., 2023; da Silva Bruni et al., 2023). Com exceção do espectro CuOP, as bandas de 2930 a 2900 cm⁻¹ vibrações simétricas (os átomos se movem de maneira coordenada) e assimétricas (não coordenada) do –CH₂ correspondem aos grupos e –CH₃, respectivamente (Hasheminya et al., 2019).



Figura 3. Espectros FTIR de precursores (A), filmes (B) e peras com e sem revestimentos (C).

O espectro FTIR de CuOP exibe um sinal característico a 860 cm⁻¹ atribuído à vibração Cu–O (Shafiey Dehaj & Zamani Mohiabadi, 2019). O espectro de glicerol mostra bandas em 1410 e 1030 cm⁻¹ associadas aos modos de vibração de alongamento e deformação das ligações -CH e C-C/C-O, respectivamente (Kachel-Jakubowska et al., 2017).

O espectro FTIR do PVA apresenta bandas em 1700, 1410, e 1080 cm⁻¹ atribuído ao alongamento de C=O e em grupos acetato C–O, vibração de flexão C–H, e alongamento C–O–C, respectivamente (Mansur et al., 2008). O espectro FTIR do amido mostra bandas relacionadas a moléculas de água limitadas (1630 cm⁻¹), –OH (1337 cm⁻¹), e C–O alongamento de –C–OH e grupos C–O–C (intervalo entre 1140 e 990 cm⁻¹).

O espectro FTIR da κ -carragenina exibe bandas em 925 e 845 cm⁻¹ atribuído ao C–O– C alongamento e –OSO₃ alongamento, respectivamente (Lee et al., 2020; Roy et al., 2021). A banda em 1240 cm⁻¹ atribuído ao sítio do sulfato (ligações de S=O) em κ -carragenina (da Silva Bruni et al., 2023).

A Fig. 3B apresenta os espectros FTIR dos filmes κ 75-0, κ 75-1, κ 75-1.5 e κ 75-2 antes de revestir a fruta pera. A adição de CuOPs altera os perfis do espectro FTIR, resultando em mudanças de sinal em comparação com os espectros κ 75-0 e FTIR precursor. As alterações espectrais são mais perceptíveis entre 3000 e 2700 cm⁻¹ (–CH vibração), e 1700 e 1500 cm⁻¹ (modos vibracionais de água limitada). Esses achados indicam a formação de filmes de κ -carragenina/PVA/amido plastificados com glicerol.

A Fig. 3B também apresenta os espectros FTIR dos compósitos do filme. Os filmes contendo os CuOPs exibem espectros FTIR com mudanças significativas em comparação com o espectro FTIR κ 75-0. As bandas em 1715 e 1640 cm⁻¹ no espectro FTIR κ 75-0 muda para 1725 e 1652 cm⁻¹ em espectros FTIR compostos (Fig. 3B). Grupos acetato em PVA podem interagir através de íon-dipolo com os CuOPs. A banda em 2930 cm⁻¹ muda para 2940 cm⁻¹ nos espectros FTIR compostos. Resultados semelhantes foram relatados em um estudo anterior relatando filmes compostos à base de kefiran, carboximetilcelulose e CuOPs (Hasheminya et al., 2018).

A Fig. 3C mostra os espectros FTIR da fruta de pera não revestida (controle) e revestida

com κ 75-0, κ 75-2 e PVC comercial. Os espectros FTIR mostram perfís semelhantes em comparação com o FTIR não revestido do fruto da pera. Eles mostram duas bandas largas de 3600 a 3000 cm⁻¹ e 3000 a 2700 cm⁻¹, mas a intensidade e o número de onda das bandas são diferentes. O processo de revestimento altera a intensidade das bandas em 3352 e 2897 cm⁻¹. Bandas mais largas parecem ocorrer em 3328 e 1640 cm⁻¹ após o revestimento composto. Os revestimentos de filme compreendem água em suas estruturas, promovendo bandas mais amplas em 3328 cm⁻¹ devido ao alongamento fornecido por moléculas de água –OH. Além disso, os filmes compósitos compreendem sítios carbonila, o que pode aumentar a intensidade da banda em 1640 cm⁻¹ após o revestimento. As bandas em 2897 cm⁻¹ após o revestimento composto FTIR do fruto não revestido (Fig. 3C). Outra banda com intensidade aumentada nos espectros FTIR após o revestimento é a banda que aparece em 1050 cm⁻¹. Os revestimentos compósitos apresentam ligações C–O que absorvem luz na região de 1140 e 990 cm⁻¹, suportando o aumento da intensidade após o processo de revestimento.

Os difratogramas de DRX de filmes e CuOPs são apresentados na Fig. 4. A natureza cristalina dos CuOPs é suportada por picos agudos característicos em 32 °, 38 ° e 53 °, que correspondem aos planos cristalográficos (110), (111) e (020) do óxido de cobre puro (Alishah et al., 2017). A ausência de picos estreitos de difratograma e o aparecimento de picos largos nos perfis de DRX do filme indicaram estruturas amorfas sem CuOPs e estruturas semicristalinas com CuOPs a 2,0% em m/m. A característica amorfa ocorre com o filme sem CuOPs. Os filmes compósitos apresentam perfis DRX com características semicristalinas devido à presença de CuOP(da Silva Bruni et al., 2023). As CuOPs suportam os domínios cristalográficos (110), (111) e (020) nos difratogramas compostos de DRX (κ 75-1,5 e κ 75-2). Além disso, a presença de CuOP induziu um novo e amplo pico entre 25° e 30°, atribuído à

automontagem das cadeias poliméricas causada por CuOPs. Hasheminya e autores (2018) relataram que o aumento da concentração de CuOP melhorou a cristalinidade dos compósitos de kefiran/carboximetilcelulose.



Figura. 4. Difratogramas de DRX dos filmes e CuOPs.

As curvas DSC para os filmes e material de controle são mostradas na Figura 5. A principal diferença nas curvas de DSC é observada acima de 200 °C. Os CuOPs resultam em mudanças significativas no comportamento térmico dos materiais. As curvas DSC de filme composto exibem picos endotérmicos estreitos e intensos a 217 °C (κ 75-1,5) e 219 °C (κ 75-1 e κ 75-2), características de materiais mais organizados (Hasheminya et al., 2018). A curva DSC de κ 75-0 não mostra picos endotérmicos na mesma faixa de temperatura. Este resultado concorda com os achados do DRX, confirmando que as CuOPs aumentaram a cristalinidade do filme, suportando filmes semicristalinos. As CuOPs podem atuar como agentes físicos de

reticulação em direção às cadeias aniônicas e κ-carrageninas adjacentes, apoiando a automontagem das macromoléculas e filmes mais organizados (da Silva Bruni et al., 2022).



Figura 5. Curvas DSC dos filmes.

A estabilidade térmica dos filmes foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA). Os termogramas (TG) e sua primeira derivada (DTG) são mostrados na Figura 6. Três estágios de degradação foram observados. O primeiro evento térmico (40 °C a 100 °C) corresponde à perda de água livre e compostos voláteis (Gurler et al., 2020). O segundo estágio térmico (entre 220 e 250 °C) está relacionado à degradação das cadeias poliméricas e glicerol (Ferreira et al., 2021). O terceiro estágio é atribuído à oxidação e degradação dos subprodutos. No entanto, as curvas DTG apresentam pequenas alterações em relação à temperatura associada à taxa máxima de degradação. O ponto de inflexão nas curvas DTG compostas ocorre a 236 °C, enquanto o ponto de inflexão na curva DTG de κ75-0 ocorre a 235 °C. Esses achados concordam com

outros resultados. Shankar et al., (2017) mostraram que os CuOPs aumentaram a estabilidade térmica dos filmes compósitos de κ-carragenina/ágar.



Figura 6. Curvas TG e DTG dos filmes κ75-0 (A), κ75-1(B), κ75-1,5 (C) e κ75-2 (D).

Imagens MEV dos filmes κ 75-0, κ 75-1, κ 75–1.5 e κ 75-2 são mostradas na Fig. 7. As micrografias indicam superficies homogêneas e sem fissuras, mesmo no filme κ 75-2 contendo a maior concentração de CuOP. Filmes compostos homogêneos à base de celulose e ZnOPs a 5,0% foram relatados por Jebel & Almasi, (2016). O mesmo comportamento foi exibido por filmes ativos à base de ágar incorporados com nanopartículas de prata (0,5, 1, 1,5 e 2% em massa) (Shankar et al. (2017) e compósitos kefiran/CMC contendo CuOPs a 2 % (Hasheminya et al. 2019).



Figura 7. Imagens MEV dos filmes κ75-0 (A), κ75-1(B), κ75-1,5(C) e κ75-2(D).

A Tabela 3 exibe a análise qualitativa de FRX dos principais elementos na superfície do filme com/sem CuOPs. Os espectros de FRX para o material de controle indicam os elementos Ca, K e S e a ausência de Cu. A não detecção de cobre era esperada porque não foi adicionado à mistura κ 75-0. Por outro lado, S (SO₄⁻² em κ -carragenina), Ca, e K contém todos os materiais porque compreendem a formulação original da κ -carragenina comercial usada (Genugel). Berton & colaboradores (2020) caracterizaram a κ -carragenina comercial fornecida pela CP Kelco e mostraram que ela compreende Ca e K.

Elementos (%)	Cu	Р	S	Cl	K	Fe
к75-0	-	0,47	57,29	0,43	23,90	0,02
к75-1	3,0	0,22	31,68	2,50	36,53	0,05
к75-1,5	5,25	0,27	33,13	3,25	34,33	0,07
к75-2	6,15	0,28	31,10	3,54	34,71	0,08

Tabela 3. Composição elementar nas superfícies dos filmes

Cobre, P: Fósforo, S: Enxofre; Cl: Cloro, K: Potássio, Fe: Ferro.

Os resultados da permeabilidade ao vapor de água avaliam a capacidade das embalagens de bloquear a passagem de fluidos entre os alimentos e o ambiente circundante (Abdel Aziz & Salama, 2022). De acordo com Quiles-Carrillo et al., (2019), filmes com baixa resistência à barreira de água limitam sua aplicação para embalagens devido à deterioração física e química dos alimentos. Nesse sentido, todas as formulações exibiram uma barreira útil contra o vapor d'água (Tabela 4). O WVP varia de $1,14 \times 10^{-10}$ a $1,59 \times 10^{-10}$ g.m/Pa.m². s⁻¹. O teste de Tukey indica que não há diferença estatística entre os valores de WVP para as amostras avaliadas. A natureza hidrofílica dos polímeros suporta os baixos valores de WVP. Materiais compósitos produzidos com gelatina e CuOPs dopados com titânio exibiram WVP entre 0,47 e $0,27 \times 10^{-10}$ g.m/Pa.m². s⁻¹. Este resultado foi semelhante ao obtidos neste estudo.

	WVP (10 ⁻¹⁰)	σ (MPa)	ε (%)	Σ (MPa)
Filmes	(g.m/(Pa.m ² . s) ⁻¹) ±			
	$\mathbf{DP} \times 10^{-11}$			
к75-0	$1,17 \pm 0,84^{a}$	$26,19 \pm 2,09^{\circ}$	$17,05 \pm 0,40^{a}$	$0,6 \pm 0,01^{\circ}$
к75-1	$1{,}59\pm0{,}64^{a}$	$86,33 \pm 3,21^{b}$	$8,30 \pm 0,20^{b}$	$1,52 \pm 0,02^{b}$
к75-1,5	$1,52 \pm 0,47^{a}$	$87,33 \pm 6,81^{b}$	$8,97 \pm 0,45^{b}$	$1,66 \pm 0,08^{ab}$
к75-2	$1,14 \pm 1,04^{a}$	$101,67 \pm 2,89^{a}$	$6,73 \pm 0,31^{\circ}$	$1,69 \pm 0,04^{a}$

Tabela 4. Medições de WVP e propriedade mecânica dos filmes.

Resultados apresentados em (média \pm desvio padrão); n = 3.

WVP: permeabilidade ao vapor de água; σ (MPa): Resistência à tração; ε (%): Alongamento na ruptura;

DP: desvio padrão.

^{a, b, c, d} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \le 0.05$) de acordo com o teste de Tukey.

A Tabela 4 apresenta as propriedades mecânicas dos filmes, incluindo a resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (ε %), e módulo de Young (MPa). O κ 75-1 (σ =86,33 MPa, ε = 8,30%, módulo de Young =1,52 MPa), κ 75–1,5 (σ =87,33 MPa, ε =8,97%, Módulo de Young =1,66 MPa), e κ 75-2 (σ =101,67 MPa, ε =6,73%, Módulo de Young = 1,69 MPa) mostram maior resistência à tração e módulo de Young e menor alongamento na ruptura do que o filme (κ 75-0) criado sem CuOPs (σ = 26,19 MPa, ε =17,05%, Módulo de Young = 0,6 MPa). A presença de CuOP produz materiais mais rígidos, e o filme κ 75-2 mostra aumento na resistência à tração e o módulo de Young. Esses resultados concordam com os achados de DSC e DRX, enquanto estruturas mais organizadas e semicristalinas foram criadas após a incorporação do CuOP. Os CuOPs nos filmes suprimem o movimento dos segmentos da cadeia polimérica, aumentando a rigidez (Salarbashi et al., 2016). Shankar & Rhim (2014) relataram resultados semelhantes avaliando filmes compostos à base de ágar contendo CuOPs sintetizados a partir de precipitação alcalina.

Superfícies com ângulo de contato com água entre 0 e 10 ° são superhidrofílicas, WCA

entre 10 ° e 89 ° são hidrofílicas, WCA maiores que 90 ° mas menores que 150 ° são hidrofóbicas e WCA entre 150 e 180 ° são superhidrofóbicas. As medidas do WCA para os filmes variam de 78 ° a 84 ° (Tabela 5). As CuOPs a 1,0 e 2,0 % causaram uma mudança significativa (p < 0,05) nos resultados de WCA. Entretanto, apesar dos CuOPs a 2,0 % aumentarem o caráter hidrofóbico dos compósitos, todos os filmes são de caráter hidrofílico dos compósitos. A concentração de CuOP de 2% promoveu o filme mais rígido. Isso deve reduzir a capacidade de absorção do filme em direção à gota de água, aumentando a WCA.

Tabela 5. Teor de umidade (U), solubilidade em água (S), grau de intumescimento (GI), ângulo de contato com a água (WCA) e permeabilidade ao óleo (Po) para os filmes.

Filmes	U (%)	S (%)	GI (%)	WCA (°)	PO (mm.m ⁻² .
					d ⁻¹)
к75-0	$14,22 \pm 0,57^{b}$	$86,13 \pm 9,32^{a}$	$3847,19 \pm 1706,19^{a}$	$78,00 \pm 0,00^{b}$	$0,46 \pm 0,01^{\circ}$
к75-1	$10,54 \pm 0,94^{d}$	$76,53 \pm 6,82^{b}$	$2514,\!58\pm545,\!06^{b}$	$71,33 \pm 1,15^{\circ}$	$0,35 \pm 0,04^{\circ}$
к75-1,5	$15,07 \pm 2,62^{a}$	$36,05 \pm 9,61^{d}$	$3414,38 \pm 253,67^{ab}$	$78,00 \pm 2,00^{b}$	$2,87 \pm 0,20^{a}$
к75-2	$12,61 \pm 1,96^{\circ}$	$56,87 \pm 7,17^{\circ}$	$2661,37 \pm 119,90^{b}$	$84,00 \pm 2,00^{a}$	$1,63 \pm 0,28^{b}$

Resultados apresentados em média \pm desvio padrão; (n = 3). ^{a, b, c, d} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p ≤ 0.05) de acordo com o teste de Tukey.

3.5. Permeabilidade ao óleo

A Tabela 5 apresenta os resultados da permeabilidade ao óleo variando de 0,35 a 2,87 mm m²d⁻¹ (p < 0,05). O κ 75-1.5 exibe a maior permeabilidade ao óleo, seguido pelos filmes κ 75-2 e κ 75-0/ κ 75-1. O caráter hidrofóbico dos CuOPs pode ter facilitado a passagem do óleo pelos materiais κ 75-1,5 e κ 75-2, uma vez que esses filmes apresentam altas relações de massa CuOP/polissacarídeo. A natureza hidrofílica dos filmes explica a baixa interação com

moléculas apolares (Luchese et al., 2018; Pandey et al., 2020; Sapiee et al., 2023). Por outro lado, Lin e colegas de trabalho (2020) produziram filmes compostos de fibra alimentar okara/carboximetilcelulose/pectina/óleo essencial de tomilho com alta permeabilidade ao óleo, alcançando 78,15 mm m²d⁻¹. A permeabilidade ao óleo pode ser ajustada controlando as propriedades de superfície e volume dos filmes. No geral, os filmes compostos de materiais hidrofílicos apresentam alta permeabilidade ao óleo e baixo WVP.

3.6. Umidade, solubilidade em água, grau de intumescimento e cinética de intumescimento

Os resultados de umidade, solubilidade em água e grau de inchaço estão descritos na Tabela 5. O teor de umidade refere-se às moléculas de água ou compostos voláteis na matriz polimérica removida por evaporação a 105 °C. Esses valores variam de 10,54 e 15,07 % em massa. A adição de CuOP diminuiu o teor de umidade das misturas κ 75-1,5. As CuOPs podem interagir com as hidroxilas livres em κ -carragenina, amido, PVA e glicerol, reduzindo a interação entre filmes e moléculas de água e κ 75-2 em comparação com o material controle (κ 75-0) (Hasheminya et al., 2019).

O mesmo comportamento foi observado para os resultados de solubilidade em água. Os CuOPs reduzem a solubilidade do filme de 86,13 % para 36,05 % à medida que 1,5 % de CuOPs é adicionado. O CuOP deve atuar como um agente de "reticulação física" em direção às cadeias poliméricas. Esses resultados são apoiados pelos resultados de WCA e permeabilidade ao óleo. Resultados semelhantes foram encontrados por Hasheminya et al., (2018) que desenvolveram filmes compostos de cetofilano/carboximetilcelulose com 1,0, 1,5 e 2,0 % de CuOPs.

O grau de intumescimento dos filmes atingiu 3847,10 % (κ 75-0) e variou de 2514 a 3514 % para os compósitos. Materiais mais rígidos absorvem baixo teor de água devido à baixa flexibilidade das cadeias poliméricas nos filmes e à capacidade reduzida de expandir as redes de filmes. Apesar dos diferentes graus de inchaço entre os materiais, as curvas cinéticas de

intumescimento (Fig. 8) mostram filmes duráveis em água durante 90 minutos de imersão. De acordo com Bruni e colegas de trabalho (2023), as CuOPs diminuem o grau de inchaço devido à forte interação dos NPs com a matriz polimérica, o que impede a expansão da rede. Este achado concorda com Abdillah & Charles (2021), que revelaram filmes comestíveis a partir de raiz de flecha/iota-carragenina/amido, e Barizão et al., (2020) que mostraram filmes de κ-carragenina/amido de mandioca.



Figura 8. Curvas de cinética de intumescimento dos filmes κ75-0, κ75-1, κ75-1,5, κ75-2.

3.7 Revestimentos de filme depositados em frutas de pera

Os revestimentos depositados em peras frescas foram monitorados por 30 dias em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \,^{\circ}$ C) (Figure 9). Os revestimentos de filme compreendem κ 75-0, κ 75-1, κ 75-1,5, κ 75-2 e cloreto de polivinila (PVC) comercial. As imagens digitais mostram que a aparência visual das frutas da pera depende do revestimento depositado, que influencia a coloração das frutas. Os revestimentos de filme κ 75-2, κ 75-1,5 e κ 75-1 preservam as frutas, mantendo-as adequadas para consumo, mesmo após 30 dias de exposição à temperatura

ambiente. As peras revestidas com o κ75-0 e PVC não preservaram as frutas contra degradação após 30 dias de exposição.



Figura 9. Imagens digitais de peras: sem revestimento (C), revestidas com diferentes filmes (κ 75-0, κ 75-1, κ 75–1,5 e κ 75-2) e PVC comercial.

Por outro lado, as frutas não revestidas são os mais afetados devido às condições de armazenamento, apresentando vestígios de degradação após 15 dias. Os resultados indicam que os revestimentos de filme composto preservam as frutas e podem ser aplicados para aumentar a vida útil dos alimentos. O desempenho de proteção é excelente em comparação com o PVC comercial, um filme não biodegradável.

As frutas foram monitoradas por meio da mensuração da redução de massa, teor de sólidos solúveis, acidez e pH ao longo de 30 dias de armazenamento (Tabela 6). A redução de massa aumenta ao longo do período de armazenamento. Esse efeito é reduzido nas frutas

revestidas, principalmente quando o revestimento é depositado no fruto em níveis aceitáveis para consumo. Os revestimentos de superfície também reduziram a perda de massa de frutas embaladas (Kowalczyk et al., 2017).

Análise	Tratamento	Medidas		
		Depois do dia	Depois do dia	Depois do dia
		1	15	30
Perda de	Não revestido	-	8,88±0,64 ^b A	15,53±0,40 ^a A
massa (%)				
	PVC	-	5,92±0,64 ^b E	10,64±0,49ªF
	к75-0	-	$7,88{\pm}0,24^{b}B$	14,21±0,06 ^a B
	к75-1	-	$7,34\pm0,30^{b}C$	13,92±0,09ªC
	к75-1,5	-	6,80±0,12 ^b D	13,83±0,03ªD
	к75-2	-	5,73±0,16 ^b E	12,68±0,30ªE
Sólidos	Não revestido	11,0±0,0°A	13,00b±0,0 ^b A	14,67±0,29ªA
solúveis				
(Brix°)				
	PVC	11,00±0,00°A	$12,00\pm0,00^{b}B$	12,67±0,29ªC
	к75-0	11,17±0,29°A	13,00±0,00 ^b A	14,33±0,29 ^a AB
	к75-1	11,00±0,00°A	$12,00\pm0,00^{b}B$	14,00±0,00ªB
	к75-1,5	$10,00\pm0,00^{a}B$	12,33±0,29 ^b AB	13,00±0,00 ^a C
	к75-2	9,17±0,29°C	11,33±0,29 ^b C	12,72±0,00 ^a D
Acidez	Não revestido	0,20±0,00°C	$0,13\pm0,00^{b}B$	$0,10\pm0,00^{b}D$
	PVC	$0,21\pm0,00^{a}B$	$0,15\pm0,00^{b}A$	$0,15\pm0,00^{b}A$
	к75-0	0,14±0,00 ^a F	$0,11\pm0,00^{b}D$	$0,11\pm0,00^{b}C$
	к75-1	$0,24{\pm}0,00^{a}A$	$0,12\pm0,00^{b}C$	$0,11\pm0,00^{\circ}C$
	к75-1,5	0,16±0,00ªD	$0,11\pm0,00^{b}D$	0,11±0,00 ^b C
	к75-2	0,15±0,0ªE	$0,13{\pm}0,00^{b}B$	0,13±0,00°B
рН	Não revestido	5,24±0,0ªC	4,87±0,0 ^b D	4,34±0,00°D

Tabela 6. Análise físico-química das peras revestidas e não revestidas.

PVC	4,83±0,00 ^a D	4,67±0,00 ^b E	4,67±0,00 ^b C
к75-0	5,22±0,00 ^a C	4,95±0,00 ^b C	4,81±0,00 ^b B
к75-1	5,33±0,00ªB	5,04±0,00 ^b B	4,63±0,00°C
к75-1,5	5,38±0,00ªAB	5,03±0,00 ^b B	4,70±0,00°C
к75-2	5,45±0,00ªA	5,11±0,00 ^b A	5,04±0,00°A

^{a, b, c, d} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \le 0.05$) entre os dias de acordo com o teste de Duncan.

 $^{A, B, C, D}$ Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (p \leq 0,05) entre os grupos de acordo com o teste de Duncan.

O maior teor de sólidos foi registrado para a amostra não revestida após 30 dias, e o menor valor foi alcançado com o revestimento de filme κ 75-2. O aumento do teor de sólidos das frutas revestidas durante o armazenamento pode estar associado à hidrólise do amido (Khaliq et al., 2019). De acordo com Kowalczyk e coautores (2017), os polissacarídeos são degradados durante o processo de amadurecimento enquanto o teor de açúcar aumenta.

Por outro lado, a acidez diminui ao longo do armazenamento. Os revestimentos κ75-2 e PVC apresentaram os melhores valores em relação ao tratamento controle ao longo de 30 dias. Durante o armazenamento, a redução da acidez titulável pode ocorrer devido à transformação de ácidos orgânicos em açúcares e seus derivados ou seu uso no processo respiratório (Dave et al., 2017). Assim, os revestimentos podem ter um efeito notável na inibição da respiração e na preservação do teor de ácido titulável. Esse resultado corroborou a alteração no teor de sólidos solúveis.

A medição de pH também mostra valores reduzidos durante o período de armazenamento. Como na análise anterior, os melhores resultados foram atribuídos ao fruto revestido com o filme κ 75-2 e PVC. Eles mantiveram a menor variação de pH durante todo o período de armazenamento. Os ácidos orgânicos são a principal fonte de íons de hidrogênio, reduzindo o pH em frutas verdes. Esse fenômeno diminui à medida que a fruta amadurece (Nandane et al., 2017).

Um estudo de revestimentos comestíveis com quitosana e partículas de cobre aplicados em morangos por 20 dias mostrou controle significativo na massa e na taxa respiratória por três semanas. Morangos embalados com filmes carregados de cobre evitaram a decomposição fúngica da fruta durante o armazenamento em comparação com amostras não revestidas (Eshghi et al., 2014). Ainda, Saravanakumar et al. (2020) demonstraram o aumento da vida útil da pimenta minimamente processada usando revestimentos de filme de biopolímero à base de celulose, alginato de sódio e CuOPs. Abdel Aziz & Salama (2022) também relataram um aumento na vida útil do tomate até 16 dias com um revestimento à base de alginato contendo aloe vera e ZnOPs.

4. Conclusões

Este estudo produziu, caracterizou e aplicou uma barreira UV ativa à base de revestimentos compósitos biodegradáveis em peras frescas. Os revestimentos compostos compreenderam principalmente κ -carragenina, amido e CuOPs. Os filmes contendo 75 % de κ -carragenina (κ 75-0; κ 75-1; κ 75-1,5; κ 75-2) foram selecionados para análise posterior com base em sua aplicabilidade prática como revestimentos em peras frescas. O revestimento de filme κ 75-2 suportou os melhores resultados. Esse segmento manteve a qualidade da fruta ao longo de 30 dias de armazenamento em condições reais de consumo, promovendo melhores resultados do que o filme comercial de PVC, um material não biodegradável. Assim, o filme compósito promete ser depositado como revestimento para peras frescas, prolongando sua vida útil.

Declaração de contribuição de autoria de crédito

Joice C.M. da Costa: Curadoria de dados, Investigação. Metodologia. Visualização. Análise formal. Funções/Redação do rascunho original. Andressa R.S. Bruni: Visualização.

Investigação. Guilherme A.M Jesus: Análise formal, Metodologia. Eloize S. Alves: Análise formal. Redação - revisão e edição Oscar de Oliveira S. Júnior: Análise formal, Metodologia. Alessandro F. Martins: Redação - revisão e edição. Elton G. Bonafê: Conceitualização, Curadoria de dados, Administração do projeto, Supervisão, Redação - rascunho original, Redação - revisão e edição.

Declaração de conflitos de interesses

Nenhum potencial conflito de interesse foi relatado pelos autores.

Agradecimentos

Os autores agradecem à agência CAPES (Brasil) pela bolsa de doutorado destinada a Joice Camila Martins da Costa e Rafaella da Silva Bruni. O Prof. Elton G. Bonafe agradece ao CNPq pelo apoio financeiro (protocolos 307643/2020-4). Os autores agradecem à Fundação Araucária, Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo apoio no Laboratório Multiusuário LAMAP, Universidade Estadual de Maringá (COMCAP), e ao Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Londrina - pelas análises realizadas. Além disso, os autores agradecem à CPKelco pelas doações dos polissacarídeos utilizados.

Apêndice A. Dados suplementares

Dados suplementares a este artigo podem ser encontrados online em https://doi. org/10.1016/j.jfoodeng.2023.111853.

Disponibilidade de dados

Nenhum dado foi utilizado para a pesquisa descrita no artigo.

Referências

- Abdel Aziz, M.S., Salama, H.E., 2022. Development of alginate-based edible coatings of optimized UV-barrier properties by response surface methodology for food packaging applications. Int J Biol Macromol 212, 294–302. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.107
- Abdillah, A.A., Charles, A.L., 2021. Characterization of a natural biodegradable edible film obtained from arrowroot starch and iota-carrageenan and application in food packaging. Int J Biol Macromol 191, 618–626. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.141
- 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 Packag Shelf Life 17, 162–170. https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2018.06.007
- Alishah, H., Pourseyedi, S., Ebrahimipour, S.Y., Mahani, S.E., Rafiei, N., 2017. Green synthesis of starch-mediated CuO nanoparticles: preparation, characterization, antimicrobial activities and in vitro MTT assay against MCF-7 cell line. Rendiconti Lincei 28, 65–71. https://doi.org/10.1007/S12210-016-0574-Y/FIGURES/6
- Arfat, Y.A., Benjakul, S., Prodpran, T., Sumpavapol, P., Songtipya, P., 2014. Properties and antimicrobial activity of fish protein isolate/fish skin gelatin film containing basil leaf essential oil and zinc oxide nanoparticles. Food Hydrocoll 41, 265–273. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.023
- Barizão, C. de L., 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 κcarrageenan and cassava starch to achieve low production costs. Int J Biol Macromol 165, 582–590. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.150

Berton, S.B.R., de Jesus, G.A.M., Sabino, R.M., Monteiro, J.P., Venter, S.A.S., Bruschi,

M.L., Popat, K.C., Matsushita, M., Martins, A.F., Bonafé, E.G., 2020. Properties of a commercial κ -carrageenan food ingredient and its durable superabsorbent hydrogels. Carbohydr Res 487, 107883. https://doi.org/10.1016/j.carres.2019.107883

- Bhattacharjee, S., 2016. DLS and zeta potential What they are and what they are not? Journal of Controlled Release 235, 337–351. https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2016.06.017
- da Silva Bruni, A.R., de Souza Alves Friedrichsen, J., de Jesus, G.A.M., da Silva Alves,
 E., da Costa, J.C.M., Souza, P.R., de Oliveira Santos Junior, O., Bonafe, E.G., 2023.
 Characterization and application of active films based on commercial polysaccharides incorporating ZnONPs. Int J Biol Macromol 224, 1322–1336.
 https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.219
- Eshghi, S., Hashemi, M., Mohammadi, A., Badii, F., Mohammadhoseini, Z., Ahmadi, K.,
 2014. Effect of Nanochitosan-Based Coating With and Without Copper Loaded on
 Physicochemical and Bioactive Components of Fresh Strawberry Fruit (Fragaria x ananassa Duchesne) During Storage. Food Bioproc Tech 7, 2397–2409.
 https://doi.org/10.1007/s11947-014-1281-2
- Farhan, A., Hani, N.M., 2017. Characterization of edible packaging films based on semirefined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. Food Hydrocoll 64, 48–58. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.034
- Ferreira, R.R., Souza, A.G., Quispe, Y.M., Rosa, D.S., 2021. Essential oils loadedchitosan nanocapsules incorporation in biodegradable starch films: A strategy to improve fruits shelf life. Int J Biol Macromol 188, 628–638. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.046
- Flores Fidelis, J.C., Marchi, L.B., Scapim, M.R.S., Gobetti, N.D., Yamashita, F., Giriboni Monteiro, A.R., 2022. Development of biodegradable films containing pomegranate

peel extract and potassium sorbate. LWT 160, 113302. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113302

- 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. Mater Chem Phys 239, 122027. https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122027
- Gürler, N., Paşa, S., Hakkı Alma, M., Temel, H., 2020. The fabrication of bilayer polylactic acid films from cross-linked starch as eco-friendly biodegradable materials: Synthesis, characterization, mechanical and physical properties. Eur Polym J 127, 109588. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109588
- Hasheminya, S.M., Mokarram, R.R., Ghanbarzadeh, B., Hamishekar, H., Kafil, H.S., Dehghannya, J., 2019. Influence of simultaneous application of copper oxide nanoparticles and Satureja Khuzestanica essential oil on properties of kefiran–carboxymethyl cellulose films. Polym Test 73, 377–388. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.12.002
- Hasheminya, S.-M., Rezaei Mokarram, R., Ghanbarzadeh, B., Hamishekar, H., Kafil, H.S., 2018. Physicochemical, mechanical, optical, microstructural and antimicrobial properties of novel kefiran-carboxymethyl cellulose biocomposite films as influenced by copper oxide nanoparticles (CuONPs). Food Packag Shelf Life 17, 196–204. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.07.003
- Kanmani, P., Rhim, J.-W., 2014. Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay. Food Hydrocoll 35, 644–652. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.08.011
- Kochkina, N.E., Lukin, N.D., 2020. Structure and properties of biodegradable maize starch/chitosan composite films as affected by PVA additions. Int J Biol Macromol

157, 377-384. https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.04.154

- Lee, H., You, J., Jin, H.J., Kwak, H.W., 2020. Chemical and physical reinforcement behavior of dialdehyde nanocellulose in PVA composite film: A comparison of nanofiber and nanocrystal. Carbohydr Polym 232, 115771. https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.115771
- Lin, D., Zheng, Y., Wang, X., Huang, Y., Ni, L., Chen, X., Wu, Z., Huang, C., Yi, Q., Li, J., Qin, W., Zhang, Q., Chen, H., Wu, D., 2020. Study on physicochemical properties, antioxidant and antimicrobial activity of okara soluble dietary fiber/sodium carboxymethyl cellulose/thyme essential oil active edible composite films incorporated with pectin. Int J Biol Macromol 165, 1241–1249. https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.10.005
- Lin, L., Qiu, P., Cao, X., Jin, L., 2008. Colloidal silver nanoparticles modified electrode and its application to the electroanalysis of Cytochrome c. Electrochim Acta 53, 5368–5372. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.02.080
- 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. Int J Biol Macromol 134, 993–1001. https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.05.175
- Luchese, C.L., Benelli, P., Spada, J.C., Tessaro, I.C., 2018. Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films.J Appl Polym Sci 135, 46564. https://doi.org/10.1002/APP.46564
- Martins da Costa, J.C., Lima Miki, K.S., da Silva Ramos, A., Teixeira-Costa, B.E., 2020. Development of biodegradable films based on purple yam starch/chitosan for food application. Heliyon 6. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03718

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. Carbohydr Polym 188, 136–142. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.112

- Pandey, V.K., Upadhyay, S.N., Niranjan, K., Mishra, P.K., 2020. Antimicrobial biodegradable chitosan-based composite Nano-layers for food packaging. Int J Biol Macromol 157, 212–219. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.149
- Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Lagaron, J.M., Balart, R., Torres-Giner, S., 2019. In Situ Compatibilization of Biopolymer Ternary Blends by Reactive Extrusion with Low-Functionality Epoxy-Based Styrene–Acrylic Oligomer. J Polym Environ 27, 84–96. https://doi.org/10.1007/S10924-018-1324-2/TABLES/3
- Sahraee, S., Ghanbarzadeh, B., Milani, J.M., Hamishehkar, H., 2017. Development of Gelatin Bionanocomposite Films Containing Chitin and ZnO Nanoparticles. Food Bioproc Tech 10, 1441–1453. https://doi.org/10.1007/S11947-017-1907-2/FIGURES/5
- Salama, H.E., Abdel Aziz, M.S., 2020. Optimized alginate and Aloe vera gel edible coating reinforced with nTiO2 for the shelf-life extension of tomatoes. Int J Biol Macromol 165, 2693–2701. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.108
- Salarbashi, D., Mortazavi, S.A., Noghabi, M.S., Fazly Bazzaz, B.S., Sedaghat, N., Ramezani, M., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., 2016. Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporating ZnO nanoparticles. Carbohydr Polym 140, 220–227. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.043
- Sapiee, N.H., Mat Saufi, M.H., Abu Bakar, N.F., Adam, F., 2023. Fabrication and characterization of electrospun κ-carrageenan based oral dispersible film with vitamin C. Mater Today Proc. https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2023.04.030

- Saravanakumar, K., Sathiyaseelan, A., Mariadoss, A.V.A., Xiaowen, H., Wang, M.H., 2020. Physical and bioactivities of biopolymeric films incorporated with cellulose, sodium alginate and copper oxide nanoparticles for food packaging application. Int J Biol Macromol 153, 207–214. https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.02.250
- Shahmohammadi Jebel, F., Almasi, H., 2016. Morphological, physical, antimicrobial and release properties of ZnO nanoparticles-loaded bacterial cellulose films. Carbohydr Polym 149, 8–19. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.089
- Shankar, S., Rhim, J.-W., 2014. Effect of copper salts and reducing agents on characteristics and antimicrobial activity of copper nanoparticles. Mater Lett 132, 307–311. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.014
- Shankar, S., Wang, L.-F., Rhim, J.-W., 2017. Preparation and properties of carbohydratebased composite films incorporated with CuO nanoparticles. Carbohydr Polym 169, 264–271. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.025
- Yan, J., Li, M., Wang, H., Lian, X., Fan, Y., Xie, Z., Niu, B., Li, W., 2021. Preparation and property studies of chitosan-PVA biodegradable antibacterial multilayer films doped with Cu2O and nano-chitosan composites. Food Control 126, 108049. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108049
- Yang, C., Xiao, F., Wang, J., Su, X., 2014. Synthesis and microwave modification of CuO nanoparticles: Crystallinity and morphological variations, catalysis, and gas sensing.
 J Colloid Interface Sci 435, 34–42. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2014.08.044
- Youssef, A.M., Assem, F.M., El-Sayed, H.S., El-Sayed, S.M., Elaaser, M., Abd El-Salam,
 M.H., 2020. Synthesis and evaluation of eco-friendly carboxymethyl
 cellulose/polyvinyl alcohol/CuO bionanocomposites and their use in coating
 processed cheese. RSC Adv 10, 37857–37870.
 https://doi.org/10.1039/D0RA07898K

Material Suplementar



Suplementar 1. Curvas DLS de CuOPs.

Efeitos do óleo de palma nas propriedades físico-química e antioxidantes de filmes de κ-carragenina-amido de mandioca para uso de embalagens ativas

Joice Camila Martins da Costa^{a*}, Eloize da Silva Alves^a, Talita Aparecida Ferreira de Campos^a, João Carlos Martins da Costa^c, Oscar de Oliveira Santos Júnior^a, Elton Guntendorfer Bonafé^{a, b*}

 ^aPrograma de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá-PR, Brasil
 ^bDepartamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 86812-460 Campus Apucarana - PR, Brasil
 ^cPrograma de Pós-Graduação de Química, Universidade Federal do Amazonas, 69080-

900 Manaus-AM, Brasil

*e-mail: joicecamilamart@gmail.com.

ORCID - Joice Camila Martins da Costa: https://orcid.org/0000-0003-2175-7494

Resumo

Os filmes biodegradáveis são elaborados a partir de polímeros naturais, renováveis e não tóxicos, proporcionando uma alternativa segura as embalagens plásticas convencionais utilizadas em alimentos. Apesar dos avanços nas pesquisas, os filmes a base de biopolímeros ainda não apresentam qualidade suficiente para substituir integralmente os materiais sintéticos de embalagem no mercado. Desta forma, este estudo investigou os efeitos de diferentes concentrações de óleo de palma (OP) na matriz polimérica de κcarragenina-amido de mandioca, analisando suas propriedades físico-química, mecânicas, de barreira, antioxidantes e sua eficácia como revestimentos em tomates cerejas. Os resultados indicaram que os filmes incorporados com OP (0, 0,5, 1,0 e 1,5 % v/m) apresentaram coloração que variou de levemente amarelada (κ -0,5) a mais intensa (κ-1 e κ-1,5), mostrando uma aparência mais opaca e resistente a radiação UV em comparação ao filme controle (κ -0). Além disso, observou-se um aumento na espessura dos filmes, que se tornaram menos rígidos e mais flexíveis. O alongamento na ruptura aumentou significativamente (p < 0,05) com a adição de OP (κ -0,5 a κ -1,5). A concentração de 1,5 % reduziu os valores de permeabilidade ao vapor de água. O teor total de carotenoides nos filmes também aumentou e variou conforme a quantidade de OP incorporado, em relação ao filme controle. Quando aplicados como revestimento, a amostra κ-1,5 manteve os tomates em boas condições para consumo, mesmo após 10 dias de armazenamento em temperatura e umidade controlada. Em suma, a incorporação de OP melhorou as características físicas, mecânicas e de barreira água nos filmes.

Palavras-chave: óleo vegetal; polissacarídeos; filmes biodegradáveis.

1. Introdução

As embalagens de alimentos desempenham papel fundamental no armazenamento e na distribuição de produtos. Nos últimos anos, com a crescente preocupação ambiental em relação ao descarte inadequado de plásticos não biodegradáveis, aumentou o interesse aos materiais de embalagem biodegradáveis e comestíveis, valorizando embalagens produzidas por polímeros naturais, como proteínas, polissacarídeos e lipídios (Almasi et al., 2020; Hasheminya and Dehghannya, 2021; Zhang et al., 2021)

Entre estes materiais naturais, os polissacarídeos se destacam por serem mais estáveis, levando em consideração que não são irreversivelmente desnaturados por aquecimento (Abdul Khalil et al., 2019). Diante isso, o amido se distingue por ser amplamente utilizado, não tóxico e de baixo custo, composto por cadeias lineares (amilose) e ramificadas (amilopectina) que conferem excelentes propriedades formadora de filmes (Zhu et al., 2017). No entanto, filmes biodegradáveis a base de amido apresenta limitações como baixa resistência à água e fragilidade mecânica devido a sua natureza hidrofílica que limita as funcionalidades (Jiang et al., 2020). Para superar essas deficiências, o amido é frequentemente combinado com outros biopolímeros.

A κ-carragenina, um polissacarídeo sulfatado, se destaca diante a estrutura linear, oferecendo uma estratégia eficaz para o acoplamento da amilose do amido de mandioca. Este material é extraído de algas marinhas vermelhas, possui alto peso molecular e excelente capacidade de formação de filme, que ocorre por meio de agregação de hélices duplas durante a evaporação do solvente. Resultado certificam que este material reforça a integridade do filme e melhora propriedades físicas, mecânicas e de barreira aprimoradas (da Costa et al., 2024). Por outro lado, filmes baseados em polissacarídeos frequentemente apresentam propriedades hidrofílicas muito fortes, o que restringe sua

aplicação.

Dessa forma, uma estratégia promissora é a incorporação de lipídios a formulação filmogênica, onde podem se responsabilizar pelo aumento da resistência a água e a permeabilidade aos gases devido ao seu comportamento hidrofóbico (Cerqueira et al., 2012). De acordo com (Tongnuanchan et al., 2015), filmes biodegradáveis à base de gelatina com óleo de palma contribuíram para a conservação de alimentos.

O óleo de palma é um candidato eficiente, visto que possui alta produtividade em comparação a outros óleos vegetais comestíveis do mundo (Mba et al., 2015; Xiao et al., 2016). Extraído dos frutos maduros de palmeiras de *Elaeis guineensis*, o óleo apresenta coloração avermelhada e uma composição equilibrada entre ácidos graxos saturados e insaturados. Ele apresenta propriedades antioxidantes devido seu alto teor de carotenoides e podendo possuir vantagens sobre adição desses compostos no produto como utilização de compostos bioativos, liberação controlada durante o armazenamento e interações significativas com a superfície do produto, uma vez que a deterioração em alimentos sólidos é predominante na superfície do produto (Oliveira Filho et al., 2022; Stoll et al., 2019). Aproximadamente 90% de sua produção é destinada à indústria alimentícia, o que favorece seu uso em filmes comestíveis (Edem, 2002; Nurul Syahida et al., 2020). Os óleos vegetais e essenciais são eficazes no transporte de substâncias funcionais, devido à sua rica composição em ésteres de glicerol, ácidos graxos de diferentes cadeias, pigmentos, polifenóis e outros componentes menores (Moeini et al., 2022).

Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar os efeitos de diferentes concentrações de óleo de palma (0, 0,5, 1,0 e 1,5 % v/v) em formulações filmogênicas à base de κ -carragenina e amido de mandioca, avaliando suas propriedades físico-químicas, mecânicas, de barreira e antioxidantes.

2. Experimental

2.1. Matéria-prima

Os materiais formadores de filme usados foram a κ-carragenina doada pela CP Kelco (Limeira, Brasil), amido de mandioca cedido pela Indemil (Paranavaí, Brazil), e adquiridos o glicerol da Dinâmica (São Paulo, Brazil), polissorbato (Tween 80 da Sigma-Aldrich, USA), e óleo de palma da Cepêra Alimentos (Salvador, Brazil). Os demais produtos químicos eram de grau analítico, utilizados para a caracterização da permeabilidade ao vapor de água o nitrato de magnésio (Inlab, São Paulo, Brazil), cloreto de cálcio anidro (Êxodo científica, São Paulo, Brazil). Tomates cerejas foram adquiridos no mercado local em Maringá e usadas conforme recebidas.

2.2. Preparação dos filmes

Os filmes foram produzidos a partir da técnica de *casting* de acordo com trabalho anterior do grupo Barizão et al., (2020). As proporções de cada reagente são descritas na Tabela 1. Inicialmente, o amido de mandioca (1 % m/m) e o glicerol (50 % m/m) foram dissolvidos em água ultrapura por agitação. Em seguida a κ -carragenina (2 % em m) foi adicionada sob agitação constante (500 rpm) por 15 min. A mistura foi aquecida a 80 °C por 15 min sob agitação magnética até a completa solubilização dos polissacarídeos. Posteriormente, para preparar o filme, diferentes concentrações de óleo de palma (0, 0,5, 1, 1,5%, em relação a concentração de materiais polissacarídeos) em conjunto com Tween 80 (10% v/v, em relação ao óleo de palma) foram introduzidas a solução filmogênica com agitação usando Dispersor Extratur (Quimis, Q262-28, Brazil) por 5 min a 12000 rpm. As soluções filmogênicas preparadas foram transferidas para placas de polipropileno (150 x 150 mm) e secas em estufa a 40 ± 2 °C por 16 h. Os filmes foram nomeados a partir das proporções de κ -carragenina e níveis de óleo de palma em cada mistura (κ -0, κ -0,5, κ -1, κ -1,5), onde o filme controle não teve adição do óleo de palma e tween 80. Imagens digitais foram registradas das formulações desenvolvidas usando um smartphone SAMSUNG (A52S, Brazil).

Formulação	Água	Glicerol	к-carragenina (g)	Amido	Óleo de	Tween 80
	(mL)	(g) ^a		(g)	palma (mL) ^b	(mL) ^c
к-0	100	1,50	2,25	0,75	0	0
к-0,5	100	1,50	2,25	0,75	0,5	0,05
к-1	100	1,50	2,25	0,75	1,0	0,10
к-1,5	100	1,50	2,25	0,75	1,5	0,15

Tabela 1. Formulações dos filmes de κ-carragenina/amido/óleo de palma

a: 50% do teor total de polissacarídeos (% da massa seca).

b: 0,0,5,1 e 1,5% do teor total de polissacarídeos (m/v).

c: 10% o teor total de óleo de palma (v/v).

2.3.

Caracterização da emulsão

formadora filme

2.3.1. Distribuição do tamanho de gota e Potencial Zeta

Medições da distribuição de tamanho das gotículas e Potencial Zeta em diferentes concentrações de óleo de palma em emulsão na solução filmogênica foram realizadas utilizando um analisador de espalhamento de luz dinâmico (DLS) com analisador Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Panalytical, UK). Para garantir dispersão homogênea, as partículas foram previamente suspensas em água deionizadas (1:1 v/v) e submetidas a um banho ultrassônico com frequência de 42 Hz por 1 min, antes de iniciar as medições de DLS.

2.4. Caracterização dos filmes

2.4.1. Medidas colorimétricas

As cores dos filmes foram avaliadas por um colorímetro digital (Minolta, CR-400, Japão) através dos parâmetros estabelecidos pela Comission Internatiolane de l'Eclairage – CIE (Manual do Fabricante), de luminosidade/brilho (L*), vermelhidão/verde (a*) e amarelo/azul (b*). O equipamento foi calibrado seguindo o manual de fabricante, e as medidas foram conduzidas em triplicata. O índice de brancura (WI), índice de amarelamento (Yi) e diferença de cor total (Δ E) foram obtidos através das equações 1, 2 e 3.

WI =
$$100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2}$$
 (1)
Yi = $(\frac{142.6*b}{L})$ (2)
 $\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2}$ (3)

Em que, L* (97,54), a*(-0,03) e b* (1,79) foram os parâmetros de cor da placa branca

2.4.2. Opacidade e barreira de luz UV

Os filmes foram cortados em dimensões de 4x1 cm e analisados em triplicata com um espectrofotômetro (Thermo Fisher Scientific, Genesys 10-S) nos comprimentos de onda de 550 nm para determinar a opacidade e 280 nm para barreira de luz UV. A opacidade foi calculada a partir da equação 4:

$$Opacidade = \frac{Abs_{550}}{X}$$
(4)

Onde Abs_{550} é a absorção no comprimento de onda de 550 nm e X é a espessura do filme μ m.

2.4.3. Espessura

Um micrômetro digital YST tech (YUANLS-H4024) com precisão de 0,001 mm e resolução de 0-25 mm foi utilizado para as medidas de espessura dos filmes. Os resultados foram calculados a partir de quinze medições aleatórias, expressos em média \pm desvio padrão.

2.4.4. Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

As medições de WVP foram realizadas seguindo a norma ASTM E-96 (2000) com modificações (do Nascimento et al., 2024). Inicialmente, os materiais foram cortados em formato circular (d = 60 mm) e acondicionadas por 48 h em um recipiente fechado a 25 \pm 2 °C com sistema de umidade relativa (UR) a 53 \pm 2% usando nitrato de magnésio. Em seguida, o material foi fixado no topo de uma célula de permeação com abertura circular, preenchido com cloreto de cálcio anidro (2% de UR) mantendo gradiente de 51% UR entre sistema do dessecador e cápsula. A taxa de transmissão de vapor d'água (WVPR) foi calculada pelo ganho de massa em função do tempo gerada pela regressão linear ($\frac{m}{t}$) a partir das variações monitoradas por 24 h. A WVPR e WVP foram calculados com base na equação 5 e 6:

WVPR
$$= \frac{\Delta m}{Ax \cdot \Delta t}$$
 (5)
WVP $= \frac{WVPR \cdot \times}{AP}$ (6)

Onde Δm é mudança na massa ao logo do tempo (*t*), Ax é a área de permeação (m²), × é a espessura do filme (mm) e ΔP é a diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados do filme (Pa).

2.4.5. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram avaliadas conforme metodologia da Costa et al., (2024). Utilizou-se um texturômetro (Stable Micro Systems, TA. XT Plus, Inglaterra) para medir a resistência à tração na ruptura (TS - MPa), o alongamento na ruptura (EB -%) e módulo de Young (YM - Mpa). As amostras com dimensões de 7 cm x 1 cm foram testadas com velocidade de 1 mm/s por uma distância máxima de 100 mm. Os parâmetros mecânicos foram determinados com base em cinco repetições de teste.

2.4.6. Teor de umidade

O teor de umidade foi realizado de acordo com da Silva Bruni et al., (2023). Amostras com dimensões de 2 cm x 2 cm foram cortados dos filmes, pesados (M_1) e adicionados em cadinhos de porcelana previamente calcinados com massa constante. Em seguida, foram transferidos para uma estufa com circulação de ar a 103 ± 2 °C até massa constante (M_2) . A umidade (%) foi determinada através da Equação 7.

Umidade (%) =
$$\frac{(M_1 - M_2)}{M_1} x \, 100$$
 (7)

Em que M_1 é a massa inicial, e M_2 é a massa final da amostra.

2.4.7. Grau de intumescimento (GI)

O grau de intumescimento foi determinado de acordo com Berton et al., (2020), com adaptações. Inicialmente foi determinado a massa de filmes seco (M_d) com medidas 2 cm x 2 cm. Em seguida, as amostras foram imersas em tubos Falcon contendo 30 mL de água destilada por 24 h sob agitação (100 rpm). Após esse período, as amostras foram removidas e pesadas para registrar o ganho de massa (M_i). O grau de intumescimento foi calculado de acordo a equação 9.

$$SD(\%) = \frac{M_d - M_i}{M_i} \times 100$$
 (9)

Onde, Mi é a massa da amostra intumescida em cada intervalo medido, e M_d é a massa da amostra seca.

2.4.8. Ângulo de contato

As medições do ângulo de contato com a água (WCA) foram realizadas usando um medidor de ângulo de contato (Cam-Plus Micro, Tantec, EUA). Foi medida a reflexão de imagem projetada de uma gota de água (3 µL) depositada na superfície do material disposto no equipamento. O perfil de ajuste no gráfico angular de referência indica o WCA. Para cada amostra, cinco ensaios foram realizados em diferentes pontos.

2.4.9. Permeabilidade ao óleo (Po)

A permeabilidade ao óleo foi determinada conforme descrito por da Silva Bruni et al., (2023). As amostras dos filmes foram cortadas com base na área do topo de um frasco de vidro, e posicionadas usando tampa de fundo falso contendo 5 mL de óleo de soja. Os frascos foram vertidos sobre a superfície de um papel filtro previamente pesado e mantidos em um dessecador a 25 °C por 48 h. Ao término desse período, o papel filtro foi novamente pesado e a permeabilidade do óleo através do filme foi calculada utilizando a equação 10.

$$Po = \frac{\Delta W x X}{A x t}$$
(10)

Sendo, ΔW a diferença de massa do papel filtro (antes e após análise), X é a espessura do filme (mm), A é a área de exposição (m²) e *t* é o tempo de análise (dias).

2.4.10. Análise infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR dos filmes foram obtidos utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) modelo Cary 360 (Agilent Technologies, USA), operando no modo de reflectância total atenuada (ATR), com o objetivo de identificar as bandas de absorção específicas dos filmes. Os dados foram coletados em uma faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com 64 varreduras e uma resolução de 4 cm⁻¹.

2.4.11. Propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos filmes foram analisadas utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC) (Shimadzu DSC60 Plus, Japão) e um equipamento termogravimétrico (Shimadzu TGA-50, Japão). A análise DSC foi realizada com aquecimento de 20 a 300 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo constante de argônio de 50 mL/min. As curvas termogravimétrias (TGA) e a termogravimetria derivada (DTG) foram obtidas conduzindo os ensaios na faixa de temperatura de 25 a 650 °C, também com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo contínuo de argônio de 50 mL/min.

2.4.12. Análise de difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X dos filmes foi realizada utilizando um difratômetro DRX Shimadzu, modelo 7000, Japão. Os difratogramas foram obtidos utilizando radiação Cu-Kα com comprimento de onda de 0,154 nm, com uma voltagem
de aceleração de 40 kV a uma corrente de 30 mA. A coleta dos padrões de difração foi realizada em ângulos de 2 θ , variando entre 10° e 80° na taxa de varredura de 5 °/min.

2.4.13. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia de superfície foi visualizada usando um Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (JEOLIT, modelo 500 HR, Japan). As amostras foram montadas em um porta-amostra circular de alumínio metalizado com uma fina película de ouro para promover condutividade. As micrografías foram capturadas em uma voltagem de aceleração de 5 kV, com a distância de trabalho de 11 mm, sendo que todas as amostras foram analisadas nas mesmas escalas e magnitudes.

2.5. Propriedade antioxidante/Conteúdo total de carotenoides

O conteúdo total de carotenoides foi determinado para expressar a atividade antioxidante dos filmes com diferentes concentrações de óleo de palma, empregando o método proposto por Jagannath et al., (2006), com adaptações. Amostras de filmes (5 g) foram preparadas através de lavagens com solventes (15 mL de álcool isopropílico e 5 mL de hexano). A mistura foi conduzida ao agitador magnético por 5 minutos e transferida para um balão de decantação com 85 mL de água destilada. Após 30 minutos, a mistura foi separada em duas fases, a inferior foi descartada e a superior lavado com 85 mL de água destilada por mais duas vezes. O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL contendo 5 ml de acetona e completado com hexano. A leitura da absorbância das amostras foi realizada em espectrofotômetro (Genesys 10-S UV/Vis, Rochester, USA) à 450 nm. A solução do branco foi preparada com acetona e hexano (1:9). O conteúdo total de carotenoides (mg/100g) foi calculado de acordo com a equação

$$CT (mg/100g) = \frac{Abs450nm*100}{250*a*b}$$
(11)

Onde, "a" é a largura da cubeta (cm) e "b" é o quociente entre a amostra inicial (5 g) e o volume final da diluição (50 mL).

2.6. *Aplicação dos filmes como revestimentos*

Os filmes foram avaliados como revestimentos, aplicando-os em tomates cerejas frescas que estavam em um estágio uniforme de maturação (pré-maturação), adquiridas em um mercado local em Maringá-PR, Brasil (23° 25′ 30″ S, 51° 56′ 20″ O). Os tomates foram inicialmente classificados de acordo com tamanho, forma e condição física. Após a higienização (imersão em uma solução de hipoclorito de sódio a 0,1 g/L por 10 minutos), as frutas foram enxaguadas e secas com toalhas de papel. Em seguida, os revestimentos foram aplicados por imersão dos tomates na solução filmogênica por cerca de 30 segundos, sendo depois colocadas em grades plásticas para secagem. Os tomates revestidos foram armazenados em uma incubadora de demanda bioquímica de oxigênio (B.O.D) (SolidSteel, São Paulo, Brasil) sob temperatura (25 ± 0.5 °C) e umidade relativa (66%) controladas. Os testes mostraram que as formulações κ -0 e κ -1,5 foram selecionados a partir dos seus resultados preliminares de propriedade mecânica e permeabilidade ao vapor de água obtidos para aplicação como revestimento. Portanto, o teste de armazenamento incluiu tomates cerejas não revestidos (controle) e tomates revestidos com as formulações κ -0 e κ -1,5.

As mudanças fisiológicas dos tomates cerejas durante o armazenamento foram baseadas na perda de massa, acidez e ensaios de potencial hidrogênio (pH) conforme o trabalho do grupo da Costa et al., (2024). Além disso, a degradação visível da fruta foi monitorada por meio de imagens digitais das superfícies. Todas as medições foram coletadas em 1, 3, 7 e 10 dias.

2.7. Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância (ANOVA) entre as amostras e teste *Tukey* a um nível de significância de 5% (p < 0,05) para comparação das médias, usando o software STATISTICA versão 7.0 (STATSOFT Inc., São Paulo, Brasil).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização das emulsões formadora dos filmes

O tamanho das gotículas e o potencial Zeta são considerados parâmetros importantes para a estabilidade da emulsão e para características do filme. Os tamanhos das partículas foram, 339,1, 610,04, 542,6 e 369,1 nm em κ -0, κ -0,5, κ -1,0 e κ -1,5, respectivamente. Emulsões, com gotículas menores que 500 nm, foram descritas como sistemas eficientes (Mendes et al., 2020). Durante a produção de filmes de emulsão a base de gelatina e óleo de palma direcionaram que o tamanho das gotículas na emulsão está intimamente relacionado ao surfactante usado, natureza do óleo e energia mecânica aplicada no desenvolvimento da emulsão (Xiao et al., 2016).

Concentrações baixas de surfactante não são completamente adsorvidas pela interface óleo-água para formar filmes, causando agregação de gotículas e dispersão incompleta na emulsão. Em altas concentrações, o surfactante domina a interface e estabiliza o filme através do mecanismo de Gibbs-Marangoni ou repulsão eletrostática fraca, reduzindo a tensão interfacial entre o óleo e a água, e minimizando a agregação de gotículas (Monteschio et al., 2021).

O Potencial Zeta determina o potencial elétrico que existe no plano hidrodinâmico de cisalhamento ao redor de uma partícula carregada (Carneiro-da-Cunha et al., 2011). Os resultados do potencial Zeta foram em média -48,3 mV (κ -0), -59 mV (κ -0,5), -60,2 mV (κ -1,0) e -64 mV (κ -1,5), definindo cargas negativas superficial. Partículas com potencial Zeta acima de +30 mV ou abaixo de -30 mV tendem a apresentar maior estabilidade coloidal devido à forte repulsão eletrostática entre elas, enquanto valores próximos de zero favorecem a agregação (da Costa et al., 2024). No geral, a carga elétrica das gotículas é controlada pela carga de surfactantes adsorvidos ao redor das gotículas de óleo, que podem ser moléculas de natureza aniônicas, catiônicas ou não iônicas. As emulsões preparadas neste estudo continham materiais de ação emulsificantes não iônicos (Tween 80) e aniônico (κ -carragenina). Portanto, a quantidade de κ -carragenina em 75% na formulação determinou o estado do sistema de caráter negativo e de dispersão estável (Shamsuri and Md. Jamil, 2020; Sun et al., 2020).

3.2. Obtenção e aparência dos filmes

A fim de aprimorar as propriedades dos filmes à base de κ -carragenina e amido de mandioca desenvolvidos em trabalhadores anteriores (Barizão et al., 2020; da Costa et al., 2024; da Silva Bruni et al., 2023), novos materiais foram elaborados utilizando um sistema de emulsão de filme incorporando óleo de palma. A Figura 1 apresenta imagens digitais dos filmes desenvolvidos à base de produzidos κ -carragenina-amido contendo óleo de palma.



Figura 1. Imagens digitais dos filmes à base de κ-carragenina-amido (A) e incorporados de óleo de palma (B, C e D)

Os filmes mostraram uma superfície homogênea, sem presença de bolhas ou rachaduras visíveis após a secagem, sugerindo que todas as formulações foram eficientes na formação dos filmes. De acordo com Xiao et al., (2016), filme controle exibe uma superfície mais homogênea e lisa em comparação com filmes enriquecidos com óleo de palma. A literatura aponta que a adição de partículas lipídicas tende a promover uma estrutura de rede mais desordenada e tortuosa, o que ocorre devido à presença de uma fase dispersa e hidrofóbica, criando um caminho tortuoso que desorganiza a rede do filme e aumenta os espaços na interface polímero-lipídio, facilitando a transmissão de vapor de água (Fabra et al., 2011). A análise de MEV confirmou esse comportamento na literatura em relação a superfície dos filmes com óleo de palma.

Por outro lado, a estabilização dos filmes com a adição de Tween 80, um surfactante não iônico, mostrou-se eficiente à medida que o óleo de palma foi incorporado. O Tween 80, ao reduzir a tensão interfacial, facilitou a emulsificação e a estabilização do sistema (Kralova and Sjöblom, 2009; Yang et al., 2024).

Além disso, os filmes contendo óleo de palma exibiram uma coloração que variou de levemente amarelada (κ -0,5) a mais intensa (κ -1,0, κ -1,5). Embora a alteração na aparência transparente e incolor do filme controle seja evidente, a incorporação do óleo de palma confere propriedades de barreira UV, beneficiando a proteção contra a deterioração oxidativa de alimentos fotossensíveis, conforme observado por Nurul Syahida et al., (2020) em um estudo sobre os efeitos da cera de palma em filme de gelatina. A transparência e a intensidade de espalhamento de luz dos filmes são influenciadas pelo tamanho das partículas da fase dispersa. O aumento do tamanho das gotículas de óleo na rede do filme intensificou o espalhamento de luz, resultando em maior opacidade e menor transparência dos filmes(Nur Hanani and Aelma Husna, 2018).

3.3. Parâmetros de cor, opacidade e barreira UV

A propriedade ótica de um filme ou revestimento é um importante fator de qualidade, pois contribui para a aparência dos produtos alimentícios e, portanto, pode afetar a aceitabilidade pelo consumidor (Nurul Syahida et al., 2020). Neste estudo, as propriedades de cor dos filmes, opacidade e barreira UV dos filmes foram investigados (Tabela 2).

Parâmetros	к-0	к-0.5	к-1	к-1.5
L*	$83,\!39\pm0,\!74^a$	$81,13 \pm 0,13^{b}$	77,87±0,56°	$77,01 \pm 0,78^{cd}$
a*	$-0,48 \pm 0,09^{d}$	$-7,51 \pm 0,09^{bc}$	$-8,77 \pm 0,19^{a}$	$\textbf{-7,84} \pm 0,\!64^{\texttt{b}}$
b*	$4,\!53\pm\!0,\!35^d$	$33,\!02\pm0,\!64^{c}$	$55.27\pm0,\!59^b$	$59,\!47 \pm 0,\!18^{a}$
WI	$82,77 \pm 0,71^{a}$	$61,\!23\pm0,\!50^{\text{b}}$	$\textbf{39,82} \pm 0,58^{c}$	$\textbf{35,75} \pm 0,\!27^d$
Yi	$7{,}74\pm0{,}60^{d}$	$58,05 \pm 1,05^{\circ}$	$101,\!21\pm1,\!37^{b}$	$110,13 \pm 1,20^{a}$
ΔE	$14,\!42\pm0,\!72^d$	$36,07 \pm 0,52^{\circ}$	$57,65\pm0,\!58^{\mathrm{b}}$	$61,\!73\pm0,\!26^a$
Opacidade aparente	$0,\!96 \pm 0,\!01^{d}$	1,13±0,01°	$1,\!23\pm0,\!00^{\text{b}}$	$1,\!24 \pm 0,\!29^{a}$
Barreira UV (T ₂₈₀ %)	$\textbf{42,} 51 \pm 0,\!07^{a}$	$28,\!55{\pm}0,\!45^{\mathrm{b}}$	8,13±0,19°	$6,18 \pm 0,33^{d}$

Tabela 2. Parâmetros de cor e opacidade aparente de filmes por diferentes concentrações de filmes à base de κ -carragenina/amido/óleo de palma

Resultados apresentados em média \pm desvio padrão; n = 3.

T_{280 %} = absorbância no comprimento de onda de 280 nm

 $^{a,\,b,\,c,\,d}$ Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p \leq 0,05) de acordo com o teste de Tukey.

Conforme mencionado anteriormente, o filme controle (κ -0) apresentou aparência com coloração mais clara, de aspecto incolor e transparente, diferente dos demais. Deste modo, os resultados mostraram-se consistentes com os valores significativamente superior para os parâmetros de branco (L^*) e índice de brancura (WI), com L*= 83,39 ± 0,74 e WI= 82,77 ± 0,71 na amostra κ -0.

No entanto, os filmes contendo óleo de palma exibiram uma aparência mais opaca, com L* variando de 77,01 \pm 0,78 (κ -1,5) a 81,13 \pm 0,13 (κ -0,5), e apresentaram uma tonalidade amarelada refletida nos valores de b* entre 33,02 \pm 0,64 (κ -0,5) a 59,47 \pm 0,18 (κ -1,5), além do YI entre 58,05 \pm 1,05 (κ -0,5) a 110,13 \pm 1,20 (κ -1,5). Essa coloração amarelada deve-se a alta concentração de carotenoides no óleo de palma (da Silva e Silva et al., 2021; Tongnuanchan et al., 2015). Assim, a presença do óleo de palma afetou diretamente a cor dos filmes, tornando um potencial interessante, uma vez que filmes ativos com carotenoides podem retardar a oxidação e ser utilizado como bioindicadores naturais de mudanças no pH, corroborando com a manutenção da qualidade dos alimentos (de Oliveira Filho et al., 2024).

Do mesmo modo, observou-se que as diferentes concentrações do óleo de palma impactaram diretamente a cor dos filmes, o que pode ser um fator relevante para aceitação do consumidor quando usados como embalagem. O ΔE , que indica a diferença total de cor, mostrou uma redução na homogeneidade, com os valores mais altos de ΔE correspondendo a maiores diferenças perceptíveis entre as cores. Os resultados de ΔE obtidos nos filmes com óleo foram de $36,07 \pm 0,52$ (κ -0,5) a $61,73 \pm 0,26$ (κ -1,5). Indicado que valores superiores a 12 representam uma diferença de cor significativa, facilmente detectável por qualquer observador, mesmo sem treinamento específico (Gao et al., 2022).

A opacidade do filme é uma característica fundamental servindo com um indicador eficaz do tamanho das partículas dispersas em uma matriz polimérica. Partículas maiores que o comprimento de onda visível bloqueiam o caminho da luz, aumentando assim a opacidade do filme (Sánchez-González et al., 2010). Com a adição do óleo de palma, observou-se pela Tabela 2 um aumento contínuo de 17% (κ -0,5), 28% (κ -1,0) e 29% (κ -1,5) na opacidade. No estudo de Pagno et al., (2016), filme a base de amido de mandioca ativo com nanocápsulas corantes de bixina derivada do óleo de girassol afetou positivamente a homogeneidade, aumentando 40% na opacidade quando formulados com 10% de bixina. Este fenômeno pode estar associado ao óleo formar uma fase hidrofóbica no filme, causando desordem estrutural e gerando espaços na interface do filme, o que resulta em espalhamento de luz (Fabra et al., 2011; López-Palestina et al., 2019; Saberi et al., 2017).

A barreira UV dos filmes com corantes incorporados é determinada pela de

transmitância de luz. A menor transmitância na região visível do UV pode reduzir o efeito da oxidação lipídica induzida pela luz, melhorando a proteção contra radiação UV (N et al., 2024). Na Tabela 2, a transmissão de luz (T₂₈₀) mostrou que todos os filmes incorporados com óleo de palma apresentaram valores de UV significativamente menores (p < 0.05) em comparação ao filme controle (κ -0), cujo valor foi de 42,51 \pm 0.07. As reduções na transmissão de luz resultaram a $28,55\pm0,45$ (κ -0,5) a $6,18\pm0,33$ (κ -1,5). A presença de óleo de palma, composto por fases dispersas e não miscíveis, reduziu a transmissão da luz devido aos diferentes índices de refração entre essas fases (Rodrigues et al., 2014). A intensidade de espalhamento de luz foi afetada nos filmes devido gotículas de óleo na rede do filme, indicando que à medida que tamanhos de partícula da fase dispersa foram capazes de aumentar o espalhamento de luz (Nur Hanani and Aelma Husna, 2018). Isso resulta em um filme mais opaco. Assim, o aumento na quantidade de OP na matriz do filme intesifica o efeito de dispersão da luz visível nos filmes (Kowalczyk and Baraniak, 2014; Nurul Syahida et al., 2020; Santos et al., 2017). Portanto, apesar de perder a aparência transparente e incolor do filme à base de ĸcarragenina/amido, a incorporação do óleo de palma aprimorou suas propriedades de barreira UV, o que pode ser benéfico para prevenir a deterioração oxidativa de produtos alimentícios fotossensíveis (Hosseini et al., 2013).

3.4. Espessura, propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água

A espessura dos filmes está apresentada na Tabela 3. Apesar de terem sido moldadas em volume fixo, houve um aumento significativo (p<0,05) na espessura dos filmes quando incorporados com óleo de palma. Isso se justifica pelo aumento da concentração de sólidos que permearam a estrutura interna do filme, que aumentaram o tamanho das gotículas de óleo (Tongnuanchan et al., 2014; Zhang and Chen, 2023). De

acordo com as orientações, filmes com espe,,ssuras de 80 a 200 μ m são apropriados como embalagens ou revestimentos (do Nascimento et al., 2024). Dessa forma, todas as formulações atendem critérios de aplicações variando de 100 ± 0,10 (k-0) a 160 ± 0,10.

Além disso, a espessura dos filmes plásticos comerciais normalmente varia entre 15 e 250 µm para o polietileno de baixa densidade (LDPE) e entre 12 e 125 µm para o polipropileno (PP), conforme Piringer and Baner, (2008). Como os filmes (0,5 a 1,5%) produzidos neste estudo apresentaram espessuras entre 100 e 160 µm, esses valores ainda são considerados adequados para fins comerciais.

 Tabela 3. Caracterização dos filmes por espessura, propriedades mecânicas e

 permeabilidade ao vapor de água.

Análises	к-0	к-0.5	к-1	к-1.5
Espessura (µm)	$100 \pm 0, 10^{d}$	$130 \pm 0,10^{\circ}$	$150\pm0,\!00^{\mathrm{b}}$	$160 \pm 0,10^{a}$
TS (MPa)	$1,10 \pm 0,01^{\circ}$	$1,\!00\pm0,\!00^{\rm c}$	$1,70 \pm 0,00^{a}$	$1,\!20\pm\!0,\!00^{\mathrm{b}}$
EAB (%)	$\textbf{23,38} \pm \textbf{1,18}^{d}$	$34{,}39\pm1{,}11^{\text{c}}$	$37,\!40\pm\!2,\!94^{b}$	$43,\!18\pm\!4,\!31^a$
YM (MPa)	$\textbf{0,002} \pm \textbf{0,00^{b}}$	$0,003 \pm 0,00^{a}$	$0,003 \pm 0,00^{a}$	$0,001 \pm 0,00^{\circ}$
PVA (10 ⁻¹¹)(g.m ⁻	$8,27 \pm 1,04^{c}$	$9,62 \pm 1,22^{a}$	$\textbf{9,}01\pm1,\!17^{b}$	$6{,}70\pm1{,}72^{d}$
¹ . s ⁻¹ .Pa)				

Resultados apresentados em (média \pm desvio padrão); n = 3.

^{a, b, c, d} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \le 0.05$) de acordo com o teste de Tukey.

Para um material de embalagem eficiente é essencial resistir ao estresse externo e preservar a integridade estrutural do alimento durante transporte e armazenamento (Nurul Syahida et al., 2020). As propriedades mecânicas mais avaliadas incluem a resistência à tração (TS), alongamento na ruptura (EAB) e módulo de Young (YM). A TS representa a máxima tensão antes do rompimento, o EAB reflete o aumento percentual no comprimento inicial, e o YM mede a rigidez do material. Os resultados de TS, EAB e YM dos filmes são mostrados na Tabela 3. As amostras apresentaram TS de 1,00 a 1,70 MPa e EAB de 23,38 a 43,18 %, com elevada deformação atribuída à adição de óleo de palma (0,5 a 1,5%). Portanto, o óleo reduziu ligeiramente a TS, aumentou o EAB e diminuiu o YM, indicando efeito plastificante no material (Shi et al., 2016). Agentes plastificantes são associados ao glicerol, agentes de reticulação, emulsificantes e lipídios, oferecendo maior flexibilidade a sistema de filmes (Kong et al., 2022). Adicionalmente, o agente tensoativo (Tween 80) desenvolve interações com glicerol e moléculas de água, intensificando a mobilidade e facilitando o deslizamento das cadeias (Saberi et al., 2017). O aumento na ruptura da matriz polimérica também destaca a adição de óleo, atuando como um lubrificante. O papel plastificante do óleo em matrizes hidrocoloides é amplamente documentado na literatura, destacando sua contribuição para maior maleabilidade (Carpiné et al., 2015; Galus, 2018; Galus and Kadzińska, 2016).

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) refere-se à capacidade de difusão das moléculas de água através da estrutura da matriz do filme (Ma et al., 2012). O controle da transferência de umidade entre o alimento e o ambiente externo é uma das principais funções das embalagens alimentares, assim retardando reações de deterioração ^{48,49}. Por essa razão, a WVP é uma das características mais pesquisadas em filmes de embalagem ³². Com base nos resultados da Tabela 3, pode-se observar que o aumento da concentração (1,5%) reduziu os valores de WVP em comparação com o filme controle. Esse resultado pode ser atribuído a redução dos grupos hidroxila, decorrente da interação entre o óleo e demais componentes da matriz do filme.

3.5. Teor de umidade, grau de intumescimento, ângulo de contato com água e permeabilidade ao óleo

A afinidade do filme com a água é representada pela sua umidade, potencial de inchamento e barreira à água (Singh et al., 2015). A Tabela 4, apresenta valores de umidade (U) (%) obtidos para os filmes produzidos. Como esperado, o filme controle teve maior U devido à natureza hidrofílica da κ -carragenina-amido. A incorporação de 0,5 a 1,5% de OP reduziu ligeiramente os valores de U, embora não os afetou significativamente (p > 0,05). Isso pode ser atribuído a concentração relativamente baixa da fase oleosa de 1 a 1,5%. À medida que a concentração de OP aumentou (1,5%), o U do filme controle (0) diminui, o que pode estar relacionado a características hidrofóbica do OP, levando uma redução na capacidade do filme κ -carragenina-amido de absorver água. Esses resultados estão em conformidade com o teste de inchamento (GI), indicando uma melhoria constante com o aumento da concentração de OP. Materiais com adição de óleo tendem a absorver menores quantidades de água. O grau de intumescimento (GI) dos filmes alcançou 357, 86% no filme κ 75-0, enquanto os demais variaram entre 220,09 e 280,26%.

Tabela 4. Propriedades indrotobicas dos filmes

Análises	к-0	к-0.5	к-1	к-1.5
U (%)	20,14±1,81ª	19,37±1,85 ^b	17,02±0,63 ^{cd}	17,32±2,00°
GI (%)	357,86±54,80 ^a	220,09±1,79 ^{cd}	280,26±27,9 ^b	227,19±8,68°
WCA (°)	79,33±1,15°	96,67±5,77 ^a	73,00±9,57 ^d	81,33±1,15 ^b
PO (g.mm.m ⁻² .d ⁻¹)	0,33±0,12 ^b	0,39±0,04ª	$0,07{\pm}0,02^{\circ}$	0,04±0,01°

U (%): teor de umidade; GI (%): grau de intumescimento (%); WCA (°): ângulo de contato; PO (g.mm.m⁻ ².d⁻¹): permeabilidade ao óleo.

Resultados apresentados em média \pm desvio padrão; n = 3.

^{a, b, c, d} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \le 0.05$) de acordo com o teste de Tukey.

O ângulo de contato com água (WCA) é um parâmetro essencial para avaliar a molhabilidade de filmes em contato com água. Na Tabela 4, os ângulos de contato indicam que apenas o filme κ -0,5 apresentou caráter hidrofóbico, com WCA de 96,67 \pm 5,77°, enquanto os demais variaram entre 73,00° e 81,33°, valores insuficientes para caracterização como hidrofóbicos (WCA > 90°) (Hebbar et al., 2017). A hidrofobicidade dos filmes pode ser atribuída à presenca de moléculas livres do tensoativo hidrofílico (Tween 80) em formulações com óleo de palma. O comportamento observado está relacionado à capacidade dos surfactantes de se adsorverem nas interfaces, reduzindo a tensão superficial ou interfacial (Pires et al., 2011; Tongnuanchan et al., 2015). Assim, apesar da natureza hidrofóbica do óleo, o tensoativo promove maior interação com a fase aquosa, equilibrando as propriedades de superfície e otimizando a resistência à molhabilidade do filme. No entanto, a variação dos valores dos ângulos de contato sugere que essa propriedade não é influenciada apenas pela hidrofobicidade, mas também pela característica da superfície como mostrado no MEV. Esses fatores estruturais podem afetar a forma como a água interage com a superfície do filme, contribuindo para a variação no ângulo de contato.

Os resultados de permeabilidade ao óleo (PO) apresentaram valores variando de 0,04 a 0,39 g.mm.m⁻².d⁻¹. O κ -0,5 mostrou a maior permeabilidade ao óleo, seguido pelos filmes κ -0, κ -1,0 e κ -1,5. Isso demonstra que a superfície do filme κ -0,5 possui disposição estrutural para permear, enquanto κ -1,0 e κ -1,5 demonstram caráter contrário. A permeabilidade ao óleo pode ser ajustada por meio do controle das propriedades de superfície e da estrutura interna dos filmes (Lin et al., 2020).

Os espectros de FTIR fornecem uma visão detalhada dos grupos funcionais presentes nos precursores utilizados na formação dos filmes, permitindo a caracterização da estrutura química dos materiais, como mostrado na Figura 2. Dessa forma, foi possível identificar as interações intermoleculares entre os componentes através das intensidades em números de onda específicos.



Figura 2. Espectros de FTIR. (A) precursores formadores de película; (B) filmes à base de κ-carragenina e amido incorporado com óleo de palma

Na Figura 2A, os espectros dos precursores como amido de mandioca, κ carragenina, glicerol e Tween 80 exibiram uma banda larga entre 3000 cm⁻¹ e 3650 cm⁻¹ atribuída ao estiramento de grupos OH, característica de interações entre grupos hidroxila (da Costa et al., 2024). As bandas na faixa de 1662 cm⁻¹ a 1540 cm⁻¹ nos espectros do amido e κ -carragenina foram associadas aos grupos C–O, relacionados às interações polímero-água (do Nascimento et al., 2024; Rodrigues et al., 2016). O pico intenso a cerca de 1110 cm⁻¹ no espectro do Tween-80⁻¹ sugeriu a presença de interações covalentes, oferecidas pelo material (Li et al., 2020). Essas características tiveram exceção para o espectro de FTIR do óleo de palma, devido suas propriedades hidrofóbicas.

Em contrapartida, o espectro FTIR do óleo de palma exibiu intensidades abordando a região de 2800-3000 cm⁻¹, indicando alongamento alifático correspondente às vibrações –CH (Erdoğan and Gökçe, 2021; Patil et al., 2024). Esse comportamento também foi observado com alta intensidade no espectro do Tween 80, representando as ligações –CH₂ da cadeia do ácido graxo. Isso reflete o seu poder surfactante, caracterizado por porções hidrofóbicas, que geram uma banda intensa mesmo em concentrações baixas (Joshi et al., 2016). Outras intensidades foram mostradas no espectro do óleo de palma na faixa de 1650–1800 cm⁻¹, atribuídas ao alongamento da ligação C=O (Fatehi et al., 2020).

Na Figura 2B, os espectros dos filmes de controle e dos filmes com óleo de palma exibiram picos principais semelhantes. Contudo, as amplitudes desses picos variam conforme a concentração de óleo de palma incorporado. O pico situado na faixa de número de onda de 1035 cm⁻¹ foi identificado em todos os filmes, correspondendo ao grupo OH, proveniente principalmente do glicerol utilizado como plastificante (Tongnuanchan et al., 2015). Nos filmes contendo óleo de palma, houve um aumento na intensidade de banda entre 2750-3000 cm⁻¹, associada ao estiramento assimétrico e simétrico do C–H alifáticas nos grupos CH₂ e CH₃, comuns de lipídios e substâncias hidrofóbicas. Vibrações de estiramento simétrico =C–H em cis, características de óleos vegetais, também foram observadas nessa mesma região.

Além disso, nas proximidades de 1713 cm⁻¹, foram identificadas vibrações de estiramento do éster e do C=O (Mustapha et al., 2022; Rodrigues et al., 2016). Na região 1540-1825 cm⁻¹ foi identificado um aumento na formação da banda à medida que a concentração de óleo de palma aumentava, atribuído à absorção da carbonila da ligação éster dos triglicerídeos. Essas características também foram corroboradas em outro estudo sobre propriedades estruturais de filme de emulsão à base de gelatina e óleo de palma

3.7. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise DSC fornece informações sobre as propriedades térmicas durante transições endotérmicas ou exotérmicas, bem como sobre as alterações estruturais relacionadas ao comportamento termodinâmico (Figura 3) (Chen et al., 2014). Estudos anteriores indicam que as transições térmicas estão associadas as mudanças no estado físico dos materiais em resposta a variação de temperatura (Ghanbarzadeh and Oromiehi, 2008). Em materiais comestíveis, as transições de primeira ordem geralmente incluem processos como fusão, cristalização, gelatinização e mudanças entre estados polimórficos de lipídios, enquanto as transições de segunda ordem relacionam à transição vítrea (Tg), típica de materiais amorfos ou parcialmente amorfos (Tongnuanchan et al., 2015).



Figura 3. Curvas de calorimetria diferencial de varredura dos filmes

Na Figura 3, não foram observados picos endotérmicos nas temperaturas analisadas, mesmo abaixo de 200 °C. Isto pode ser devido à formação de uma rede estrutural altamente interligada entre κ -carragenina, amido e outros componentes do filme, uma característica que exige temperaturas mais altas para promover fusão ou degradação significativa (Thakur et al., 2017). Estudos anteriores corroboram que altos teores de κ -carragenina aumentam a estabilidade térmica e a resistência da matriz, inibindo a formação de picos endotérmicos, mesmo em condições de aquecimento prolongado (Barizão et al., 2020; da Costa et al., 2024; Huang et al., 2020). No entanto, a T_g apresentou uma redução gradual de 236 °C (κ -0) para 234, 223 e 216 °C com a incorporação de 0,5, 1,0 e 1,5% de óleo de palma, respectivamente. Essa tendência indica que o óleo de palma agiu como um agente plastificante na matriz do filme, reduzindo a rigidez estrutural e aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas. O efeito plastificante é evidente na redução da T_g, pois a presença do lipídio interfere nas interações intermoleculares entre κ -carragenina e amido, diminuindo a coesão da matriz (Tongnuanchan et al., 2015).

Além disso, em condições de alta temperatura, a diminuição do Δ H (entalpia de fusão) foi observada, sugerindo que a rede formada por κ -carragenina e amido é mais robusta na ausência de óleo de palma. A adição do lipídio enfraquece essas interações devido à sua capacidade de introduzir uma fase mais fluida na matriz, reduzindo a energia necessária para romper os pontos de interação entre os polímeros (Thakur et al., 2017). Esse comportamento também foi relatado em estudos que destacam que a adição de lipídios, como óleo de palma, compromete a estabilidade térmica e a rigidez estrutural da matriz polimérica, levando a uma menor T_g e Δ H (Tongnuanchan et al., 2015). Portanto, a diminuição da T_g com o aumento do teor de óleo de palma confirma o impacto do lipídio

na estrutura, promovendo maior mobilidade das cadeias poliméricas e resultando em menor estabilidade térmica.

3.8. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes foi avaliada por análise termogravimétrica, mostrando na Figura 4 os termogramas (TG) e sua primeira derivada (DTG). Com base nas características de perda de massa nas curvas DTG, a degradação térmica dos filmes pode ser dividida em três estágios. A degradação térmica foi composta por desidratação (50 - 150 °C), degradação térmica (200 - 300 °C) e etapa de carbonização (350 - 500 °C). O primeiro estágio (etapa de desidratação 50 - 150 °C), associada a uma pequena perda de massa por evaporação de umidade, plastificante e moléculas de água(Hasan et al., 2019). O segundo estágio de degradação rápida (200 – 300 °C), atribuída a decomposição térmica das cadeias de polímeros do filme e seus subprodutos resultantes (Pavoni et al., 2019). No entanto, as curvas DTG apresentam alterações em relação a temperatura associadas a taxa máxima de degradação. O ponto de inflexão das curvas DTG compostas ocorreu a 238 °C (κ-0), 231 °C (κ -0,5) e 239 °C (κ-1,0 e κ-1,5). No terceiro estágio de degradação (350-500 °C) foram observadas perdas de massa, correspondendo à degradação dos segmentos mais complexos das cadeias moleculares dos polímeros(Javaid et al., 2020). Conforme relatado por (Tongnuanchan et al., 2015), a incorporação de óleo de palma promoveu um aumento da hidrofobicidade dos filmes. Essa característica pode ser atribuída à redução da quantidade de água retida na matriz do filme, devido à natureza apolar do óleo de palma, que diminui a capacidade de interação da matriz polimérica com moléculas de água.



Figura 4. Curvas TG e DTG dos filmes к-0 (А), к-0,5 (В), к-1,0 (С) е к-1,5 (D)

3.9. Difração de raios X (DRX)

Para melhor compreender a estrutura dos filmes compostos, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX). Os padrões DRX dos filmes de κ -carragenina-amido com diferentes concentrações de óleo de palma, apresentados na Figura 5, exibiram picos agudos nos ângulos 20 de 37°, 44°, 64° e 77°, característicos de regiões cristalinas. Esses picos mantiveram-se inalterados entre os filmes κ -0, κ -0,5, κ -1,0 e κ -1,5, indicando que a adição de óleo de palma não modificou a estrutura cristalina da matriz. Adicionalmente, o pico amplo em 20 = 21° reflete a presença de regiões amorfas e semicristalinas.

Embora a adição de óleo de palma não tenha gerado novos picos de difração, foi observada uma diminuição na intensidade e um aumento na largura dos picos existentes com o aumento de sua concentração. Esse comportamento sugere que o óleo de palma interfere nas interações intermoleculares entre κ-carragenina e amido, promovendo automontagem das cadeias poliméricas e maior desordem estrutural. O índice de cristalinidade dos filmes indica predominância da fração cristalina sobre a amorfa, favorecendo propriedades como rigidez e estabilidade térmica (Ajayi et al., 2023). Contudo, a redução na intensidade dos picos com a incorporação de óleo de palma sugere a formação de micro domínios hidrofóbicos, que diminuem a compactação das cadeias poliméricas e aumentam a heterogeneidade estrutural. Dessa forma, o óleo de palma influencia a organização da matriz sem alterar sua estrutura cristalina principal, modulando as propriedades funcionais dos filmes.



Figura 5. Difratogramas DRX dos filmes

3.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens do MEV são apresentadas na Figura 6, revelando diferenças morfológicas notáveis na superfície dos filmes de emulsão. A superfície do filme κ -0 (sem óleo de palma incorporado) apresentou ser mais lisa, homogênea e menos ásperas do que as outras amostras incorporadas com óleo de palma (κ -0,5, κ -1 e κ -1,5). Durante

a formação do filme, algumas gotículas não foram completamente integradas à rede polimérica, migrando para a superfície, o que resulta na irregularidade observada (Zhou et al., 2021).

Embora a maior parte do óleo de palma tenha sido distribuída internamente na matriz, sua presença influenciou a microestrutura do filme, criando micro domínios hidrofóbicos. Essas gotículas hidrofóbicas, além de alterarem a topografia superficial, podem atuar como barreiras físicas que reduzem a adsorção e a migração de vapor de água, conforme relatado por Tongnuanchan et al., (2015). Esse efeito contribui para melhorar as propriedades de barreira dos filmes, sendo uma característica desejável para aplicações em embalagens alimentícias.



Figura 6. *Imagens MEV dos filmes к-0 (А), к-0,5 (В), к-1,0 (С) е к-1,5 (D)*

3.11. Teor de carotenoides totais

A ação antioxidante de filmes foi atribuída ao teor de carotenoides totais determinado (Figura 5). Os filmes foram produzidos com óleo de palma como fonte antioxidante natural. Os carotenoides são presentes em frutas e vegetais, considerados pigmentos lipossolúveis com propriedades antioxidantes bem estabelecidas (Roy et al., 2023). Considerando a grande escala de produção de óleo de palma, este é uma das principais fontes de carotenoides, apresentando concentrações que variam entre 55 e 280 mg/100 g, dependendo dos fatores envolvidos no processo de produção (Abd Rashid et al., 2021; Perazzo et al., 2014). No presente estudo, o teor de carotenoides totais de filmes aumentou com a adição de óleo de palma, passando de 0.05 mg/100 g (κ -0) para 0.4, 1.21, 1,00 mg/100 g (κ -0,5, κ -1,0 e κ -1,5, respectivamente). As variações no teor de carotenoides totais refletem as interações na matriz polimérica, já que os carotenoides possuem características apolares e afinidade limitada com as estruturas hidrofílicas da matriz. Como exemplo, a formação de complexos entre amido e óleo de palma é influenciada por fatores como a proporção de amilose e lipídio, o tipo de amido utilizado e as condições do processo de gelatinização (Nurdin et al., 2024). Além disso, perdas de OP no processo de produção dos filmes pode ter influenciado a variações no teor de carotenoides.

A adição de carotenoides aos filmes ativos contribui para a melhoria da vida útil de alimentos embalados, uma vez que impede o crescimento de microrganismos deteriorantes e limita a oxidação lipídica. Além disso, os carotenoides oferecem múltiplas funcionalidades, como coloração natural, proteção antioxidante e ação como bloqueadores de radiação UV em filmes de embalagem (Roy et al., 2023). Os componentes α -caroteno e β -caroteno, em particular, destacam-se por sua capacidade de eliminar radicais livres e atuar como supressores eficazes de oxigênio singleto (Nagendran et al., 2000; Perazzo et al., 2014).

Estudos anteriores evidenciaram que filmes ativos de amido contendo óleo de palma reduziram a taxa de oxidação lipídica em manteiga, quando comparados a embalagens convencionais, associando ao conteúdo antioxidante dos carotenoides (Perazzo et al., 2014).

Os carotenoides formam um extenso grupo de pigmentos naturais que possuem natureza apolar, sendo solúveis em solventes apolares (Sun et al., 2009). A Figura 5 mostra o conteúdo de carotenoides nos filmes com adição do óleo de palma (0,4–1,21 mg/g), está dentro do faixa relatada por outros estudos (0,25–3,04 mg/g) (Canelli et al., 2022; Najafí and Kahyaoglu, 2024). Devido às suas características apolares, os carotenoides presentes nos filmes de emulsão com óleo de palma podem apresentar diferentes níveis de interação na matriz polimérica. No filme controle, foi detectada uma quantidade baixa de carotenoides, mas observou-se um aumento no conteúdo total de carotenoides conforme a concentração de óleo de palma aumentava.



Figura 7. Carotenoides totais em filmes

3.12. Revestimentos de filmes em tomates

Preservar a qualidade das frutas e vegetais durante o armazenamento é essencial, pois a deterioração após a colheita pode impactar de forma significativa a economia e todas as partes envolvidas na cadeia de fornecimento de alimentos (Rasouli et al., 2019). A vida útil dos tomates cerejas foram investigados por 10 dias em temperatura controlada $(25 \pm 0,5 \text{ °C})$. A Figura 8 revelou que a aparência visual de tomates varia conforme o tipo de revestimento aplicado na fruta, o que afeta sua coloração. O estudo comparou tomates sem revestimento (C) com os tomates revestidos (κ -0 e κ -1,5). A amostra κ -1,5 manteve os tomates em boas condições para consumo, mesmo após 10 dias. Por outro lado, os tomates revestimentos (C) não conseguiram proteger os frutos da degradação nesse mesmo período. Isso acontece porque os revestimentos funcionam como uma proteção contra a troca de gases e umidade. Dessa forma, os processos de respiração e oxidação das frutas são diminuídos, o que faz com que as frutas envolvidas nos filmes se decomponham mais devagar (Kerch, 2015).



Figura 8. Imagens digitais dos tomates cerejas: controle e revestidas κ -0 e κ -1,5

A maior durabilidade e a melhor qualidade dos tomates cerejas cobertas com revestimentos a base κ -carragenina-amido sem e com óleo de palma são confirmadas ainda mais pelos resultados de perda de massa apresentados na Tabela 5. A taxa de transferência de umidade entre os tomates revestidos (κ -1,5) e o ambiente foi diminuída devido à propriedade hidrofóbica do lipídio, que interage com a rede de polimérica dos filmes a base de κ -carragenina-amido. Essa característica pode reduzir os espaços livres disponíveis para a passagem das moléculas de água.

Tabela 5. Análises físico-químicas dos tomates revestidos e o controle

Parâmetros	Tratamento	Medidas			
		1	3	7	10
Perda de	Controle	16,77±0,68 ^b A	16,45±0,71°A	15,69±0,78°B	15,33±0,81 ^b B
massa (%)					

	к-0	19,02±1,29 ^a A	18,45±1,19 ^a AB	17,63±1,04 ^b B	17,22±0,96 ^{ab} B
	к-1.5	19,92±1,43ªA	19,51±1,44ªA	18,28±1,36 ^a B	18,28±0,30 ^a B
Acidez	Controle	1,69±0,04°A	1,58±0,04°B	1,52±0,04 ^a C	1,30±0,04 ^{bc} D
	к-0	1,90±0,04 ^b A	$1,77\pm0,10^{b}B$	1,26±0,10°C	1,26±0,13 ^b C
	к-1.5	2,39±0,07ªA	2,11±0,10 ^a B	1,39±0,07 ^b C	1,39±0,10°C
рН	Controle	4,31±0,01 ^b	4,31±0,02°C	4,36±0,02°B	4,46±0,03 ^b A
	к-0	4,26±0,04 ^{bc} C	4,41±0,01 ^a B	$4,\!40\!\pm\!0,\!02^{ab}B$	4,52±0,04ªA
	к-1.5	4,35±0,03ªC	4,40±0,01ªB	4,42±0,02ªA	4,42±0,02°A

^{a, b, c, d} Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \le 0.05$) entre os dias de acordo com o teste de Tukey.

 $^{\rm A,\ B,\ C,\ D}$ Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (p $\leq 0,05)$ entre os grupos de acordo com o teste de Tukey.

As reações de síntese e degradação que ocorrem durante o amadurecimento dos frutos, mediadas pelos processos de metabolismo do etileno e da respiração, causam alterações nas propriedades físicas e químicas dos frutos (Hussein et al., 2019). As maiores diminuições de acidez foram observadas nos tomates revestidos (κ -1,5), seguido dos tratamentos κ -0 e controle. Uma das mudanças mais notáveis é a redução da acidez titulável, resultante da degradação de ácidos orgânicos, como ácido cítrico (Almeida et al., 2024).

Por outro lado, o pH dos tomates analisados aumentou tanto nos frutos sem revestimento quanto nos revestidos. A maior oscilação de pH ocorreu nos frutos κ -0, que também registraram os maiores valores de pH ao final do período de armazenamento. Os frutos com revestimentos κ -1,5 exibiram as menores variações de pH durante todo o período de armazenamento.

No geral, essas características sofreram alterações ao longo do tempo de

armazenamento; algumas delas aumentaram (como a perda de massa e o pH), enquanto outras reduziram (como a acidez titulável), o que é um processo esperado devido ao metabolismo natural da fruta.

4. Conclusão

A adição de óleo teve impacto nas propriedades dos filmes ecológicos composto por κ-carragenina-amido. No geral, os filmes incorporados com OP apresentaram melhores propriedades mecânicas e de barreira água do que o filme de controle. Além disso, os filmes com OP era opacos e resistente a radiação UV. A combinação de todas estas propriedades vitais revelou o potencial do OP como alternativa verde aos compostos sintéticos na melhoria das características físicas, mecânicas e de barreira a água dos filmes de κ-carragenina-amido.

Mais estudos sobre o aprimoramento das características funcionais dos filmes PO são necessários para maximizar totalmente o seu potencial para melhorar a vida útil dos produtos alimentícios e, portanto, reduzir os problemas de desperdício de alimentos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Programa de Aperfeiçoamento (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Universidade Estadual de Maringá (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP), à Universidade do Estado do Amazonas (Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos CMABio), e ao Instituto Federal do Amazonas (Campus Manaus Distrito Industrial-CMDI) pela parceria durante análises.

Referências

- Abd Rashid, S.N.A., Ab. Malik, S., Embi, K., Mohd Ropi, N.A., Yaakob, H., Cheng, K.K., Sarmidi, M.R., Leong, H.Y., 2021. Carotenoids and antioxidant activity in virgin palm oil (VPO) produced from palm mesocarp with low heat aqueous-enzyme extraction techniques. Mater Today Proc 42, 148–152. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.616
- Abdillah, A.A., Charles, A.L., 2021. Characterization of a natural biodegradable edible film obtained from arrowroot starch and iota-carrageenan and application in food packaging.
 Int J Biol Macromol 191, 618–626. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.141
- Abdul Khalil, H.P.S., Chong, E.W.N., Owolabi, F.A.T., Asniza, M., Tye, Y.Y., Rizal, S., Nurul Fazita, M.R., Mohamad Haafiz, M.K., Nurmiati, Z., Paridah, M.T., 2019.
 Enhancement of basic properties of polysaccharide-based composites with organic and inorganic fillers: A review. J Appl Polym Sci 136. https://doi.org/10.1002/app.47251
- Ajayi, S.M., Olusanya, S.O., Sodeinde, K.O., Didunyemi, A.E., Atunde, M.O., Fapojuwo, D.P., Olumayede, E.G., Lawal, O.S., 2023. Hydrophobic modification of cellulose from oil palm empty fruit bunch: Characterization and application in Pickering emulsions stabilization. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications 5, 100282. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100282
- Almasi, H., Azizi, S., Amjadi, S., 2020. Development and characterization of pectin films activated by nanoemulsion and Pickering emulsion stabilized marjoram (Origanum majorana L.) essential oil. Food Hydrocoll 99, 105338. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105338
- Almeida, M.F., Silva, G.L., Gondim, G.D., Alves, C.E.F., Silva, M.C., de Andrade Braga Mendes, B., dos Anjos, D.A., São José, A.R., Veloso, C.M., 2024. Maintenance of postharvest quality of 'Palmer' mango coated with biodegradable coatings based on

cassava starch and emulsion of lemongrass essential oil. Int J Biol Macromol 277, 134323. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.134323

- Barizão, C. de L., 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. Int J Biol Macromol 165, 582–590.
 https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.150
- Berton, S.B.R., de Jesus, G.A.M., Sabino, R.M., Monteiro, J.P., Venter, S.A.S., Bruschi, M.L.,
 Popat, K.C., Matsushita, M., Martins, A.F., Bonafé, E.G., 2020. Properties of a commercial κ-carrageenan food ingredient and its durable superabsorbent hydrogels.
 Carbohydr Res 487, 107883. https://doi.org/10.1016/j.carres.2019.107883
- Canelli, G., Tevere, S., Jaquenod, L., Dionisi, F., Rohfritsch, Z., Bolten, C.J., Neutsch, L., Mathys, A., 2022. A novel strategy to simultaneously enhance bioaccessible lipids and antioxidants in hetero/mixotrophic Chlorella vulgaris as functional ingredient. Bioresour Technol 347, 126744. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126744
- Carneiro-da-Cunha, M.G., Cerqueira, M.A., Souza, B.W.S., Teixeira, J.A., Vicente, A.A., 2011. Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean diameter hydrodynamic of edible polysaccharide solutions envisaged for multinanolayered films production. Carbohydr Polym 85, 522-528. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.001
- Carpiné, D., Dagostin, J.L.A., Bertan, L.C., Mafra, M.R., 2015. Development and Characterization of Soy Protein Isolate Emulsion-Based Edible Films with Added Coconut Oil for Olive Oil Packaging: Barrier, Mechanical, and Thermal Properties. Food Bioproc Tech 8, 1811–1823. https://doi.org/10.1007/s11947-015-1538-4
- Cerqueira, M.A., Souza, B.W.S., Teixeira, J.A., Vicente, A.A., 2012. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films A comparative study.

Food Hydrocoll 27, 175-184. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.07.007

- Chen, Y., Zou, H., Liang, M., Cao, Y., 2014. Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends. Thermochim Acta 586, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.04.007
- da Costa, J.C.M., Bruni, A.R.S., Jesus, G.A.M., Alves, E.S., de Oliveira S. Júnior, O., Martins, A.F., Bonafe, E.G., 2024a. Enhancing fresh pear preservation with UV-blocking film coatings based on κ-carrageenan, cassava starch, and copper oxide particles. J Food Eng 368, 111853. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2023.111853
- da Silva Bruni, A.R., de Souza Alves Friedrichsen, J., de Jesus, G.A.M., da Silva Alves, E., da Costa, J.C.M., Souza, P.R., de Oliveira Santos Junior, O., Bonafe, E.G., 2023.
 Characterization and application of active films based on commercial polysaccharides incorporating ZnONPs. Int J Biol Macromol 224, 1322–1336. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.219
- da Silva e Silva, N., de Souza Farias, F., dos Santos Freitas, M.M., Pino Hernández, E.J.G., Dantas, V.V., Enê Chaves Oliveira, M., Joele, M.R.S.P., de Fátima Henriques Lourenço, L., 2021. Artificial intelligence application for classification and selection of fish gelatin packaging film produced with incorporation of palm oil and plant essential oils. Food Packag Shelf Life 27, 100611. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100611
- de Oliveira Filho, J.G., Bertolo, M.R.V., Fernandes, S.S., Lemes, A.C., da Cruz Silva, G., Junior, S.B., de Azeredo, H.M.C., Mattoso, L.H.C., Egea, M.B., 2024. Intelligent and active biodegradable biopolymeric films containing carotenoids. Food Chem 434, 137454. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137454
- do Nascimento, W.J., da Costa, J.C.M., Alves, E.S., de Oliveira, M.C., Monteiro, J.P., Souza,
 P.R., Martins, A.F., Bonafe, E.G., 2024. Zinc oxide nanoparticle-reinforced pectin/starch
 functionalized films: A sustainable solution for biodegradable packaging. Int J Biol

Macromol 257, 128461. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128461

- Edem, D.O., 2002. Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological and toxicological aspects: A review. Plant Foods for Human Nutrition 57, 319–341. https://doi.org/10.1023/A:1021828132707
- Erdoğan, Ü., Gökçe, E.H., 2021. Fig seed oil-loaded nanostructured lipid carriers: Evaluation of the protective effects against oxidation. J Food Process Preserv 45. https://doi.org/10.1111/jfpp.15835
- Fabra, M.J., Pérez-Masiá, R., Talens, P., Chiralt, A., 2011. Influence of the homogenization conditions and lipid self-association on properties of sodium caseinate based films containing oleic and stearic acids. Food Hydrocoll 25, 1112–1121. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.10.008
- Fatehi, P., Baba, A.S., Eh suk, V.R., Misran, M., 2020. Preparation and characterization of palm oil in water microemulsion for application in the food industry. British Food Journal 122, 3077–3088. https://doi.org/10.1108/BFJ-01-2020-0018
- Galus, S., 2018. Functional properties of soy protein isolate edible films as affected by rapeseed oil concentration. Food Hydrocoll 85, 233–241. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.07.026
- Galus, S., Kadzińska, J., 2016. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. Food Hydrocoll 52, 78–86. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.06.013
- Gao, L., Liu, P., Liu, L., Li, S., Zhao, Y., Xie, J., Xu, H., 2022. κ-carrageenan-based pHsensing films incorporated with anthocyanins or/and betacyanins extracted from purple sweet potatoes and peels of dragon fruits. Process Biochemistry 121, 463–480. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2022.07.019
- Ghanbarzadeh, B., Oromiehi, A.R., 2008. Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein: Barrier, mechanical properties and AFM analysis. Int J Biol Macromol

43, 209–215. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.05.006

- Hasan, M., Zulfadli, Nazar, M., F.I. Rahmayani, R., Fajri, G., Fansuri, H., 2019.
 THERMOMECHANICAL AND MORPHOLOGY OF BIODEGRADABLE FILM
 MADE OF TARO STARCH AND CHITOSAN PLASTICIZED BY CASTOR OIL.
 Rasayan Journal of Chemistry 12, 1390–1398.
 https://doi.org/10.31788/RJC.2019.1235326
- Hasheminya, S.-M., Dehghannya, J., 2021. Development and characterization of novel edible films based on Cordia dichotoma gum incorporated with Salvia mirzayanii essential oil nanoemulsion. Carbohydr Polym 257, 117606. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117606
- Hebbar, R.S., Isloor, A.M., Ismail, A.F., 2017. Contact Angle Measurements, in: Membrane Characterization. Elsevier, pp. 219–255. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00012-7
- Hosseini, S.F., Rezaei, M., Zandi, M., Ghavi, F.F., 2013. Preparation and functional properties of fish gelatin–chitosan blend edible films. Food Chem 136, 1490–1495. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.081
- Huang, X., Luo, X., Liu, L., Dong, K., Yang, R., Lin, C., Song, H., Li, S., Huang, Q., 2020.
 Formation mechanism of egg white protein/κ-Carrageenan composite film and its application to oil packaging. Food Hydrocoll 105, 105780.
 https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105780
- Hussein, Z., Fawole, O.A., Opara, U.L., 2019. Bruise damage susceptibility of pomegranates (Punica granatum, L.) and impact on fruit physiological response during short term storage. Sci Hortic 246, 664–674. https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.11.026
- Jagannath, J.H., Nanjappa, C., Gupta, D. Das, Bawa, A.S., 2006. Studies on the stability of an edible film and its use for the preservation of carrot (*Daucus carota*). Int J Food Sci

Technol 41, 498–506. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.01038.x

- Javaid, M.A., Zia, K.M., Zafar, K., Khosa, M.K., Akram, N., Ajmal, M., Imran, M., Iqbal, M.N., 2020. Synthesis and molecular characterization of chitosan/starch blends based polyurethanes. Int J Biol Macromol 146, 243–252. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.234
- 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, 8–18. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.003
- Joshi, A.S., Gahane, A., Thakur, A.K., 2016. Deciphering the mechanism and structural features of polysorbate 80 during adsorption on PLGA nanoparticles by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. RSC Adv 6, 108545–108557. https://doi.org/10.1039/C6RA07699H
- Kerch, G., 2015. Chitosan films and coatings prevent losses of fresh fruit nutritional quality:
 A review. Trends Food Sci Technol 46, 159–166. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.10.010
- Kong, I., Degraeve, P., Pui, L.P., 2022. Polysaccharide-Based Edible Films Incorporated with Essential Oil Nanoemulsions: Physico-Chemical, Mechanical Properties and Its Application in Food Preservation—A Review. Foods 11, 555. https://doi.org/10.3390/foods11040555
- Kowalczyk, D., Baraniak, B., 2014. Effect of candelilla wax on functional properties of biopolymer emulsion films – A comparative study. Food Hydrocoll 41, 195–209. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.004
- Kralova, I., Sjöblom, J., 2009. Surfactants Used in Food Industry: A Review. J Dispers Sci Technol 30, 1363–1383. https://doi.org/10.1080/01932690902735561

Li, X., Tu, Z., Sha, X., Ye, Y., Li, Z., 2020. Flavor, antimicrobial activity, and physical

properties of composite film prepared with different surfactants. Food Sci Nutr 8, 3099–3109. https://doi.org/10.1002/fsn3.1526

- Lin, D., Zheng, Y., Wang, X., Huang, Y., Ni, L., Chen, X., Wu, Z., Huang, C., Yi, Q., Li, J., Qin, W., Zhang, Q., Chen, H., Wu, D., 2020. Study on physicochemical properties, antioxidant and antimicrobial activity of okara soluble dietary fiber/sodium carboxymethyl cellulose/thyme essential oil active edible composite films incorporated with pectin. Int J Biol Macromol 165, 1241–1249. https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.10.005
- López-Palestina, C.U., Aguirre-Mancilla, C.L., Raya-Pérez, J.C., Ramirez-Pimentel, J.G., Vargas-Torres, A., Hernández-Fuentes, A.D., 2019. Physicochemical and antioxidant properties of gelatin-based films containing oily tomato extract (*Solanum lycopersicum* L.). CyTA - Journal of Food 17, 142–150. https://doi.org/10.1080/19476337.2018.1564793
- Moeini, A., Pedram, P., Fattahi, E., Cerruti, P., Santagata, G., 2022. Edible Polymers and Secondary Bioactive Compounds for Food Packaging Applications: Antimicrobial, Mechanical, and Gas Barrier Properties. Polymers (Basel) 14, 2395. https://doi.org/10.3390/polym14122395
- Mustapha, S.N.H., Md Nizam, M.N., Mohamad Isa, M.I., Roslan, R., Mustapha, R., 2022.
 Synthesis and characterization of hydrophobic properties of silicon dioxide in palm oil based bio-coating. Mater Today Proc 51, 1415–1419.
 https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.636
- Nagendran, B., Unnithan, U.R., Choo, Y.M., Sundram, K., 2000. Characteristics of Red Palm Oil, a Carotene- and Vitamin E–rich Refined Oil for Food Uses. Food Nutr Bull 21, 189– 194. https://doi.org/10.1177/156482650002100213

Najafi, Z., Kahyaoglu, L.N., 2024. Biodegradable active films based on Chlorella biomass and

cellulose nanocrystals isolated from hemp stalk fibers. Food Biosci 62, 105142. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.105142

- Nur Hanani, Z.A., Aelma Husna, A.B., 2018. Effect of different types and concentrations of emulsifier on the characteristics of kappa-carrageenan films. Int J Biol Macromol 114, 710–716. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.163
- Nurdin, S.U., Nurdjanah, S., Triyandi, R., Nurhadi, B., 2024. Antioxidant Activity, Glycemic Response, and Functional Properties of Rice Cooked with Red Palm Oil. J Nutr Metab 2024, 1–10. https://doi.org/10.1155/2024/3483292
- Nurul Syahida, S., Ismail-Fitry, M.R., Ainun, Z.M.A., Nur Hanani, Z.A., 2020a. Effects of palm wax on the physical, mechanical and water barrier properties of fish gelatin films for food packaging application. Food Packag Shelf Life 23, 100437. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100437
- Oliveira Filho, J.G. de, Bertolo, M.R.V., Rodrigues, M.Á.V., Silva, G. da C., Mendonça, G.M.N. de, Bogusz Junior, S., Ferreira, M.D., Egea, M.B., 2022. Recent advances in the development of smart, active, and bioactive biodegradable biopolymer-based films containing betalains. Food Chem 390, 133149. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133149
- Pagno, C.H., de Farias, Y.B., Costa, T.M.H., Rios, A. de O., Flôres, S.H., 2016. Synthesis of biodegradable films with antioxidant properties based on cassava starch containing bixin nanocapsules. J Food Sci Technol 53, 3197–3205. https://doi.org/10.1007/s13197-016-2294-9
- Patil, S.P., Bhalerao, S.A., Rajput, Y.N., Pratap, A.P., 2024. Production of Rhamnolipids using WFSO and its application in the development of antifungal nanoemulsion using Hydnocarpus Wightiana, Garcinia Cambogia - Seed oils. Ind Crops Prod 219, 118885. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118885

- Pavoni, J.M.F., Luchese, C.L., Tessaro, I.C., 2019. Impact of acid type for chitosan dissolution on the characteristics and biodegradability of cornstarch/chitosan based films. Int J Biol Macromol 138, 693–703. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.089
- Perazzo, K.K.N.C.L., Conceição, A.C. de V., Santos, J.C.P. dos, Assis, D. de J., Souza, C.O., Druzian, J.I., 2014. Properties and Antioxidant Action of Actives Cassava Starch Films Incorporated with Green Tea and Palm Oil Extracts. PLoS One 9, e105199. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0105199
- Pires, C., Ramos, C., Teixeira, G., Batista, I., Mendes, R., Nunes, L., Marques, A., 2011. Characterization of biodegradable films prepared with hake proteins and thyme oil. J Food Eng 105, 422–428. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.036
- Piringer, O.G., Baner, A.L., 2008. Platic packaging: interactions with food and pharmaceuticals.
- Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Lagaron, J.M., Balart, R., Torres-Giner, S., 2019. In Situ Compatibilization of Biopolymer Ternary Blends by Reactive Extrusion with Low-Functionality Epoxy-Based Styrene–Acrylic Oligomer. J Polym Environ 27, 84–96. https://doi.org/10.1007/S10924-018-1324-2/TABLES/3
- Rasouli, M., Koushesh Saba, M., Ramezanian, A., 2019. Inhibitory effect of salicylic acid and Aloe vera gel edible coating on microbial load and chilling injury of orange fruit. Sci Hortic 247, 27–34. https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.12.004
- Rodrigues, D.C., Caceres, C.A., Ribeiro, H.L., de Abreu, R.F.A., Cunha, A.P., Azeredo, H.M.C., 2014. Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based films. Food Hydrocoll 38, 147–151. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.010
- Rodrigues, D.C., Cunha, A.P., Brito, E.S., Azeredo, H.M.C., Gallão, M.I., 2016. Mesquite seed gum and palm fruit oil emulsion edible films: Influence of oil content and sonication.
Food Hydrocoll 56, 227-235. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.12.018

- Roy, S., Deshmukh, R.K., Tripathi, S., Gaikwad, K.K., Das, S.S., Sharma, D., 2023. Recent Advances in the Carotenoids Added to Food Packaging Films: A Review. Foods 12, 4011. https://doi.org/10.3390/foods12214011
- Saberi, B., Chockchaisawasdee, S., Golding, J.B., Scarlett, C.J., Stathopoulos, C.E., 2017. Development of biocomposite films incorporated with different amounts of shellac, emulsifier, and surfactant. Food Hydrocoll 72, 174–184. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.05.042
- Sánchez-González, L., Cháfer, M., Chiralt, A., González-Martínez, C., 2010. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on Penicillium italicum. Carbohydr Polym 82, 277–283. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.047
- Santos, F.K.G. dos, Silva, K.N. de O., Xavier, T.D.N., Leite, R.H. de L., Aroucha, E.M.M., 2017. Effect of the Addition of Carnauba Wax on Physicochemical Properties of Chitosan Films. Materials Research 20, 479–484. https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1010
- Shahmohammadi Jebel, F., Almasi, H., 2016. Morphological, physical, antimicrobial and release properties of ZnO nanoparticles-loaded bacterial cellulose films. Carbohydr Polym 149, 8–19. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.089
- Shamsuri, A.A., Md. Jamil, S.N.A., 2020. Functional Properties of Biopolymer-Based Films Modified with Surfactants: A Brief Review. Processes 8, 1039. https://doi.org/10.3390/pr8091039
- Shi, W.-J., Tang, C.-H., Yin, S.-W., Yin, Y., Yang, X.-Q., Wu, L.-Y., Zhao, Z.-G., 2016. Development and characterization of novel chitosan emulsion films via pickering emulsions incorporation approach. Food Hydrocoll 52, 253–264.

https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.008

- Singh, T.P., Chatli, M.K., Sahoo, J., 2015. Development of chitosan based edible films: process optimization using response surface methodology. J Food Sci Technol 52, 2530– 2543. https://doi.org/10.1007/s13197-014-1318-6
- Stoll, L., Rech, R., Flôres, S.H., Nachtigall, S.M.B., de Oliveira Rios, A., 2019. Poly(acid lactic) films with carotenoids extracts: Release study and effect on sunflower oil preservation. Food Chem 281, 213–221. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.100
- Sun, T., Simon, P.W., Tanumihardjo, S.A., 2009. Antioxidant Phytochemicals and Antioxidant Capacity of Biofortified Carrots (Daucus carota L.) of Various Colors. J Agric Food Chem 57, 4142–4147. https://doi.org/10.1021/jf9001044
- Sun, X., Pan, C., Ying, Z., Yu, D., Duan, X., Huang, F., Ling, J., Ouyang, X., 2020.
 Stabilization of zein nanoparticles with k-carrageenan and tween 80 for encapsulation of curcumin. Int J Biol Macromol 146, 549–559.
 https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.053
- Thakur, R., Pristijono, P., Golding, J.B., Stathopoulos, C.E., Scarlett, C.J., Bowyer, M., Singh, S.P., Vuong, Q. V., 2017. Amylose-lipid complex as a measure of variations in physical, mechanical and barrier attributes of rice starch- ι -carrageenan biodegradable edible film. Food Packag Shelf Life 14, 108–115. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.10.002
- Tongnuanchan, P., Benjakul, S., Prodpran, T., 2014. Structural, morphological and thermal behaviour characterisations of fish gelatin film incorporated with basil and citronella essential oils as affected by surfactants. Food Hydrocoll 41, 33–43. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.03.015
- Tongnuanchan, P., Benjakul, S., Prodpran, T., Nilsuwan, K., 2015. Emulsion film based on fish skin gelatin and palm oil: Physical, structural and thermal properties. Food Hydrocoll 48, 248–259. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.02.025

- Xiao, J., Wang, W., Wang, K., Liu, Y., Liu, A., Zhang, S., Zhao, Y., 2016. Impact of melting point of palm oil on mechanical and water barrier properties of gelatin-palm oil emulsion film. Food Hydrocoll 60, 243–251. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.03.042
- Yang, Q., Zheng, F., Chai, Q., Li, Z., Zhao, H., Zhang, J., Nishinari, K., Zhao, M., Cui, B., 2024. Effect of emulsifiers on the properties of corn starch films incorporated with Zanthoxylum bungeanum essential oil. Int J Biol Macromol 256, 128382. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128382
- Zhang, M., Chen, H., 2023. Development and characterization of starch-sodium alginatemontmorillonite biodegradable antibacterial films. Int J Biol Macromol 233, 123462. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123462
- Zhang, X., Ismail, B.B., Cheng, H., Jin, T.Z., Qian, M., Arabi, S.A., Liu, D., Guo, M., 2021. Emerging chitosan-essential oil films and coatings for food preservation - A review of advances and applications. Carbohydr Polym 273, 118616. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118616
- Zhou, X., Zong, X., Wang, S., Yin, C., Gao, X., Xiong, G., Xu, X., Qi, J., Mei, L., 2021. Emulsified blend film based on konjac glucomannan/carrageenan/ camellia oil: Physical, structural, and water barrier properties. Carbohydr Polym 251, 117100. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117100
- Zhu, J., Zhang, S., Zhang, B., Qiao, D., Pu, H., Liu, S., Li, L., 2017. Structural features and thermal property of propionylated starches with different amylose/amylopectin ratio. Int J Biol Macromol 97, 123–130. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.033