

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

GUILHERME AUGUSTO MORAES DE JESUS

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS, A BASE DE
CARRAGENA, COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2021

GUILHERME AUGUSTO MORAES DE JESUS

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS, A BASE DE
CARRAGENA, COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao curso superior de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Elton Guntendorfer Bonafé

APUCARANA

2021



Ministério da Educação
**Universidade Tecnológica Federal do
Paraná**
Câmpus Apucarana
COLIQ – Coordenação do Curso Superior de
Licenciatura em Química



TERMO DE APROVAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS, A BASE DE CARRAGENA,
COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES

por

Guilherme Augusto Moraes de Jesus

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado aos 25 dias do mês de Agosto do ano de 2021, às 19 horas, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química, linha de pesquisa Ciência de Materiais, do Curso Superior de Licenciatura em Química da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela banca examinadora composta pelos professores/servidores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Elton Guntendorfer Bonafé – ORIENTADOR

Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins – EXAMINADOR

Dr^a Sharise Beatriz Roberto Berton – EXAMINADORA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais por tudo que fizeram por mim até hoje, pelos ensinamentos, compreensão e por todo apoio durante a jornada acadêmica.

Agradeço de coração ao meu orientador Elton Guntendorfer Bonafé, além de professor, se tornou um grande amigo, várias vezes me aconselhou sobre coisas além da universidade, e pela humildade acredito que não tem nem noção de como me ajudou e mudou minha vida.

Agradeço a todos os professores da universidade por seus ensinamentos e o incentivo de continuar a jornada acadêmica, em especial os professores do grupo de pesquisa LaMMAC por todo o suporte e desenvolvimento no laboratório.

Agradeço aos meus amigos, que a universidade me presenteou, que se tornaram verdadeiros irmãos, pela amizade e companheirismo desde o início do curso, que vou levar para sempre comigo e sempre um torcendo pelo sucesso do outro, graças a eles a graduação se tornou algo mais divertido.

Agradeço a todos os companheiros de laboratório pela paciência e pela ajuda, que sempre mostraram a maneira correta e mais fácil de fazer as coisas. Muito obrigado a Universidade Tecnológica Federal do Paraná por me proporcionar todos esses momentos e cruzar com diversas pessoas que nem imaginam, mas fizeram a diferença na minha vida.

RESUMO

JESUS, Guilherme Augusto Moraes de. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis, a base de carragena, com propriedades antioxidantes**. 2021. 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2021.

A carragena já vem sendo utilizada em alimentos, como bebidas lácteas, carnes, e em pesquisas utilizado como hidrogel físico. Visto sua utilização com hidrogéis, vale a tentativa da produção de filmes com esse material. Atualmente, os filmes biodegradáveis têm se mostrado uma ótima alternativa em relação às fontes não renováveis devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, além disso, vem sendo estudados para diferentes aplicações, como curativos, na produção de embalagens alimentares, assim como a parte ecológica, já que são biodegradáveis, não gerando resíduos excessivos, como derivados de polímeros sintéticos. Nesse sentido, buscamos produzir filmes biodegradáveis a base de kappa-carragena, que já vem sendo amplamente utilizada por não apresentar custos elevados, com adição de ácido gálico, conferindo ao material propriedade antioxidante. O ácido gálico foi empregado na tentativa de produzir uma embalagem ativa, já que os antioxidantes, quando presente em baixas concentrações em comparação com uma de significância maior, retardam ou inibem a oxidação do substrato, aumentando a vida útil do alimento. A produção do novo material, em triplicata, foi com κ -carragena, álcool polivinílico, glicerol e enriquecidos com ácido gálico. As características do novo material foram avaliadas pela solubilidade em água, cinética de intumescimento, diâmetro, opacidade, permeabilidade de óleo (PO) e avaliado a capacidade antioxidante, por meio da captura do radical livre DPPH e determinado a quantidade de compostos fenólicos (fenólicos totais). Os filmes apresentaram atividade antioxidante comprovada, independentemente de sua formulação, se mostraram impermeáveis ao óleo, solúveis em água, com boa processabilidade, homogeneidade definida e facilidade de manuseamento.

Palavras-chave: Ácido gálico, Biopolímeros, Fenólicos totais.

ABSTRACT

JESUS, Guilherme Augusto Moraes de. **Development of biodegradable films, a carrageenan base, with antioxidant properties** 2021. 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2021.

Carrageenan has already been used in food, such as dairy drinks, meat, and in research used as a physical hydrogel. Given its use with hydrogels, it is worth trying to produce films with this material. Currently, biodegradable films have been shown to be a great alternative to non-renewable sources due to their biocompatibility and biodegradability, in addition, they have been studied for different applications, such as dressings, in the production of food packaging, as well as the ecological part, already that are biodegradable, not generating excessive waste, such as synthetic polymer derivatives. In this sense, we sought to produce biodegradable films based on kappa-carrageenan, which has already been widely used for not presenting high costs, with the addition of gallic acid, giving the material an antioxidant property. Gallic acid was used in an attempt to produce an active package, since antioxidants, when present in low concentrations compared to one of greater significance, delay or inhibit substrate oxidation, increasing the shelf life of the food. The production of the new material, in triplicate, was with κ - carrageenan, polyvinyl alcohol, glycerol and enriched with gallic acid. The characteristics of the new material were evaluated by water solubility, swelling kinetics, diameter, opacity, oil permeability (PO) and the antioxidant capacity was evaluated by capturing the free radical DPPH and determined the amount of phenolic compounds (total phenolics). The films showed proven antioxidant activity, regardless of their formulation, were oil-impermeable, soluble in water, with good processability, defined homogeneity and easy handling.

Keywords: Gallic acid, Biopolymers, Total phenolics.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1**– Espessura e opacidade dos filmes produzidos a base de κ -carragena (κ) com concentrações variando de 3, 2.5 e 2% e adicionado ácido gálico (AG) nas concentrações de 10 e 6.25%..... 31
- Tabela 2** Grau de intumescimento em água dos filmes produzidos a base de κ -carragena (κ) com concentrações variando de 3, 2.5 e 2% e adicionado ácido gálico (AG) nas concentrações de 10 e 6.25%. 32
- Tabela 3** – Permeabilidade ao óleo e solubilidade em água dos filmes produzidos a base de κ -carragena (κ) com concentrações variando de 3, 2.5 e 2% e adicionado ácido gálico (AG) nas concentrações de 10 e 6.25%..... 34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura do monômero da unidade repetitiva do polímero de celulose.....	16
Figura 2 Estrutura molecular do glicerol.....	18
Figura 3 Estrutura molecular da unidade repetitiva do polímero de kappa carragena	20
Figura 4 Mudança de conformação da carragena de aleatória para dupla hélice.....	21
Figura 5 Estabilização do radical DPPH, onde AOH= antioxidante.....	23
Figura 6 Reação do ácido gálico com molibdênio (Mo+6), componente do reagente de Folin-Ciocalteu.....	25
Figura 7 Gráfico de cinética de intumescimento dos filmes frente as concentrações de 3, 2.5 e 2% de κ -carragena(K) e adicionado ácido gálico (AG) nas concentrações de 10 e 6.25%.....	33
Figura 8 Atividade Antioxidante dos filmes nas diferentes formulações frente captura do radical livre DPPH e a determinação de compostos fenólicos totais (FT).....	36

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS.....	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. JUSTIFICATIVA.....	13
4. REFERENCIAL TEÓRICO	15
4.1 POLÍMEROS	15
4.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	16
4.3 CARRAGENA	19
4.5 METODO DPPH.....	23
4.6 FENÓLICOS TOTAIS	24
5. METODOLOGIA	26
5.1 PREPARO DOS FILMES	26
5.2 ESPESSURA E OPACIDADE	26
5.3 INTUMESCIMENTO E SOLUBILIDADE EM ÁGUA.....	27
5.4 PERMEABILIDADE AO ÓLEO.....	28
5.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE.....	28
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
6.1 DESENVOLVIMENTO DOS FILMES.	30
6.2 ESPESSURA E OPACIDADE DOS FILMES.	30
6.3 INTUMESCIMENTO.	31
6.4 CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO.	32
6.5 RESISTÊNCIA DOS FILMES À ÁGUA E PERMEABILIDADE AO ÓLEO.....	33
6.6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.	35
7. CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

Carragenas são polissacáridos lineares sulfatados de D-galactose e de 3,6-anidro-D-galactose extraídos de algas vermelhas da classe Rhodophyceae. Comercialmente, os subtipos mais utilizados da carragena são o Iota (ι), Kappa (κ) e Lambda (λ). A carragena utilizada nesse estudo é predominante do tipo kappa-carragena. Ela é obtida por extração das algas tropicais *Kappaphycus alvarezii*, conhecida no comércio como *Eucheuma cottonii* (ou simplesmente *cottonii*) (RUDOLPH, 2010).

Estes materiais vêm sendo amplamente utilizados na indústria alimentícia, devido às suas propriedades físicas funcionais, como espessante, habilidade de estabilizante, gelificação, para o controle de textura e viscosidade em produtos lácteos, e como ligantes e estabilizantes em indústria de beneficiamento de carnes (MCHUGH, 2003). Além disso, as carragenas são utilizadas em vários produtos não alimentares, como na indústria farmacêutica, cosmética, impressão e formulações têxteis (IMESON, 2000).

Em meio científico, a carragena vem sendo utilizada para produção de hidrogéis físicos, assim como mostram estudos de (Berton et al., 2020), devido à alta estabilidade apresentada pela carragena em hidrogéis é válido a ideia da utilização deste material em filmes biodegradáveis. Atualmente, os filmes biodegradáveis têm sido uma ótima alternativa em comparação com fontes não renováveis, devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade. No entanto, o ponto negativo relatado são os altos custos de produção (BERTON, 2020).

Grande quantidade de plástico é consumida e descartada todos os dias, gerando resíduo, que ocupam um enorme volume em aterros sanitários. Podendo se destacar as embalagens de alimentos, que tem se tornado indispensável para a sociedade, por desempenharem diversas funções importantes tanto para garantia da qualidade do produto, quanto para vendê-lo. Os polímeros biodegradáveis estão sendo estudados como alternativa para a redução da utilização excessiva de plásticos provenientes de fontes petrolíferas. Devido à alta disponibilidade a custo relativamente baixo, às propriedades mecânicas que permitem o fácil manuseio com aquecimento controlado, no entanto são derivados de fontes não renováveis como petróleo, a principal desvantagem, é de não serem biodegradáveis, gerando problemas ambientais, em relação ao gerenciamento de resíduos (THARANATHAN, 2003).

Uma alternativa para minimizar a quantidade de plásticos no meio ambiente seria a incineração, porém a queima inadequada desses materiais pode trazer sérios prejuízos às pessoas e ao meio ambiente, pois alguns tipos de plástico, ao serem queimados, geram gases tóxicos (PRATES, 2010). A dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas disponíveis têm incentivado pesquisas nacionais e internacionais no sentido de desenvolver materiais biodegradáveis, por apresentarem propriedades mecânicas bem próximas aos filmes plásticos sintéticos. Dessa forma, o desenvolvimento de material biodegradável para embalagem é uma abordagem utilizada na tentativa de reduzir o impacto ambiental provocado pela degradação lenta das embalagens de polímeros sintéticos. Apesar das características positivas dos filmes e revestimentos biodegradáveis, eles representam apenas 5 a 10% do mercado atual. Isso ocorre devido aos altos custos de produção (JIANG, 2020).

Nas últimas décadas, diversos sistemas de embalagem têm sido desenvolvidos com o objetivo de interagir de forma desejável com o alimento, as chamadas embalagens ativas, que surgem como uma saída para disponibilizar, ao mesmo tempo, um produto mais saudável e com maior vida útil. Baseadas na liberação gradual de substâncias, elas conferem ao alimento a manutenção da qualidade com menos conservantes químicos, indo ao encontro das expectativas do consumidor (AZEREDO, 2000).

Além da utilização de filmes poliméricos biodegradáveis na indústria de embalagens para conservação de alimentos, também vem sendo utilizado na indústria farmacêutica, como curativos, para tratamento de machucados, feridas e queimaduras, fazendo a liberação controlada de medicamentos (SOUZA, 2013). Os compostos antioxidantes são moléculas capazes de inibir e/ou retardar a oxidação causada pelo ataque de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio, podendo intervir tanto no organismo quanto nos alimentos e, portanto são alvo de pesquisas devido aos benefícios a saúde (LAGUERRE, 2015).

Diante do exposto, surge a necessidade do desenvolvimento do filme biodegradável a base de carragena e antioxidantes, caracterizando suas propriedades mecânicas, bem como suas características físico-químicas, nesse sentido o objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar filmes biodegradáveis a base de carragena e antioxidante, sem o uso de agentes reticulantes, e avaliar suas características físico-químicas, como a espessura, permeabilidade ao óleo (PO), grau de intumescimento, perfil de ganho de massa, julgar sua atividade antioxidante pelo método de captura do radical livre DPPH·, e determinar o teor de compostos fenólicos totais.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar filmes biodegradáveis a base de carragena e antioxidante, sem o uso de agentes reticulantes, e avaliar suas características físico-químicas, como a espessura, permeabilidade ao óleo (PO), grau de intumescimento, perfil de ganho de massa, julgar sua atividade antioxidante pelo método de captura do radical livre DPPH·, e determinar o teor de compostos fenólicos totais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Produzir filmes com diferentes concentrações de κ -carragena, sem utilizar agentes reticulantes, e adicionar ácido gálico, em diferentes concentrações, como antioxidante.

Avaliar o comportamento do ácido gálico no filme, por meio da curva analítica para os métodos DPPH· e Fenólicos Totais.

Analisar o grau de ganho de massa dos filmes, cineticamente, quanto ao seu intumescimento em água. Determinar a permeabilidade ao óleo e solubilidade em água, em suas diferentes formulações.

Determinar a espessura com um micrometro digital, e a opacidade dos filmes por meio da absorbância medida em um espectrofotômetro.

Determinar as condições otimizadas e qual melhor aplicação do material, frente aos testes aplicados.

Avaliar as diferenças estatísticas, dos experimentos, conforme o teste de Tukey.

3. JUSTIFICATIVA

Um impacto importante da tecnologia da engenharia moderna sobre a vida cotidiana tem sido causado por uma classe de materiais conhecida como polímeros, um nome alternativo para essa categoria é plásticos, que descreve a grande facilidade de modelagem de muitos polímeros durante a fabricação, um ramo especial da química orgânica.

O primeiro produto plástico desenvolvido pelo homem, totalmente sintético, foi o baquelite, por volta de 1910. Essa resina surgiu pela reação de fenol e formaldeído, sob pressão e altas temperaturas, o material apresentava ótima estabilidade química e propriedades isolante, fazendo que a utilização do material fosse muito ampla com rádios, telefones, brinquedos, utensílios domésticos e muito mais, ou seja, desde a descoberta do baquelite que o plástico tem influencia em nossa vida. No entanto o material apresenta grande dificuldade de degradação e reciclagem, o que faz os pesquisadores buscar cada vez mais materiais que apresentem boa processabilidade e propriedades, que não prejudiquem o meio ambiente, e/ou com maior facilidade de reciclagem.

Com o avanço da tecnologia e o uso desenfreado de produtos plásticos, desde a sua descoberta, a pouco mais de um século, outra preocupação surgiu, em tornar os produtos mais sustentáveis, ou seja, após descobrir os danos ao meio ambiente e a poluição causada pelos plásticos em geral, o termo sustentável vem sendo bastante utilizado, na preocupação de reutilizar esses materiais ou até mesmo que não permaneçam tanto tempo no meio ambiente, aumentando a velocidade de degradação.

Os filmes biodegradáveis vêm sendo desenvolvido há algum tempo e são de extrema importância devido a sua aplicação nos diversos campos de pesquisa, bem como na agricultura, na área farmacêutica como curativos, na produção de embalagens alimentares, conferindo propriedades desejadas, assim como a parte ecológica que não gera quantidades absurdas de lixo, como polímeros sintéticos buscando em alguns casos substituir materiais sintéticos, que possuem maior dificuldade de reciclagem e degradação.

A carragena por ser um polímero natural, extraído de algas, já utilizado em produtos alimentares, não oferece risco a saúde, podendo incorporar materiais de interesse, tanto na área da saúde, quanto na agricultura, e até mesmo nos alimentos, mas como embalagens ativas, fornecendo maior segurança e qualidade do mesmo, sem gerar poluentes.

Nos últimos anos, vem ocorrendo um grande interesse pelo desenvolvimento de biofilmes comestíveis ou degradáveis biologicamente, em razão das preocupações ambientais

sobre o descarte dos materiais não renováveis das embalagens para alimentos e das oportunidades para criar novos mercados para as matérias-primas formadoras de filme, assim a caracterização do material é de suma importância, sendo realizada pela avaliação de propriedades como mecânicas, físicas e de barreira.

A utilização de produtos de origem natural para o desenvolvimento de uma embalagem biodegradável com ação antioxidante se trata de uma embalagem que traz benefícios para o alimento e para o meio-ambiente. Diversos estudos têm desenvolvido novos sistemas de embalagens, utilizando matrizes biodegradáveis, principalmente o amido, e aditivos naturais, geralmente planejadas para corrigir deficiências das embalagens passivas, portanto chamadas de embalagens biodegradáveis ativas.

Sendo assim a importância das embalagens ativas, aquelas enriquecidas com antioxidante, tem a função de proteger os alimentos e diminuir a degradação oxidativa, combatendo os radicais livres, aumentando assim sua vida útil ou melhorando as atividades sensoriais, além de exercerem suas funções tecnológicas, com proteção aos alimentos, ainda atende as demandas de proteção ao ambiente.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 POLÍMEROS

Os polímeros são macromoléculas composta por muitas (dezena de milhares), unidades de repetição, denominada como *meros*, ligadas por ligação covalente, sendo que cada monômero deve ser capaz de se ligar com outros dois monômeros, no mínimo, para ocorrer à reação de polimerização. Dependendo da estrutura química e tipo de monômero, do número médio de *meros* por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras (CANEVAROLO, 2002).

As propriedades físicas variam muito de acordo com a massa molar, consequentemente com seu tamanho, como há uma grande faixa de valores de massa molar com os polímeros, é de se esperar muitas variações em suas propriedades, contudo com o aumento do tamanho das moléculas essas alterações vão diminuindo, sendo que para polímeros as diferenças ainda existem, mas são pequenas, o que auxilia muito na produção comercial para cada necessidade particular de certa aplicação ou técnica de processamento (CANEVAROLO, 2002).

Para que ocorra à produção comercial de polímeros ou sua utilização, são analisadas inicialmente, suas propriedades, e principalmente o custo, que depende do processo de polimerização e da disponibilidade do monômero. Os polímeros então podem ser sintéticos, sendo produzidos em laboratório, em geral, de produtos derivados de petróleo como exemplo temos o Policloreto de Vinila (PVC), Polietileno Tereftalato (PET), teflon, náilon, e diversos mais (JIANG et al., 2020).

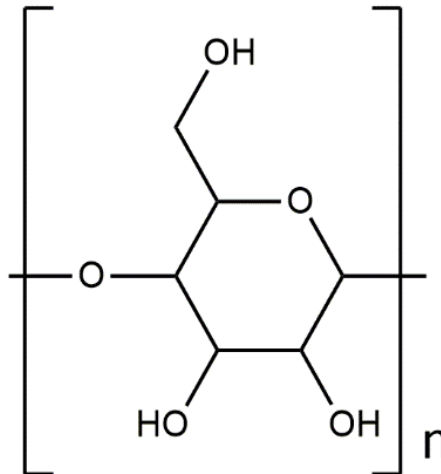
Podem ser também naturais, sendo encontrado na natureza, assim como o látex, amido, celulose, a própria carragena que será tratada com mais detalhes nesse trabalho.

Os polímeros naturais, provenientes de macromoléculas encontradas na natureza, que com algumas modificações, se prestam a produção para seu uso comercial de maneira mais viável. Para melhor entendimento vamos usar como exemplo a celulose (figura 1), que é um carboidrato presente em quase todos os vegetais, em que sua longa cadeia é formada por meio de muitas unidades de glicose se ligando pelos átomos de oxigênio.

Os grupos (OH) presentes na estrutura da molécula intensificam as interações entre as cadeias, o que influencia na temperatura de fusão e mantém as cadeias poliméricas próximas entre si. Assim como ocorre nos polímeros em geral, os monômeros se ligam por

meio de alguma molécula, e os grupos funcionais das unidades se atraem para formarem as ligações secundárias, que é a atração entre as cadeias poliméricas.

Figura 1 Estrutura do monômero da unidade repetitiva do polímero de celulose



FONTE: Autoria própria, gerada com o software Chemdraw Pro 12.0.

A polimerização consiste na reação química de uma substância de baixa massa molar, o monômero, em outra de massa molar elevada, o polímero, durante a polimerização, um ou mais monômeros podem ser polimerizados ao mesmo tempo, produzindo a homopolimerização (quando apenas um monômero é envolvido), copolimerização (dois) e terpolimerização (três diferentes) (CANEVAROLO, 2002).

No entanto há certa complicação no processamento do polímero para sua utilização, o fluxo e a viscosidade das cadeias são afetados (no estado fundido), devido à interação entre elas, ou seja, é como se ocorresse um entrelaçamento entre as cadeias, atrapalhando a mobilidade, o que torna necessário o conhecimento de sua massa molar, que pode ser facilmente resolvido solubilizando o polímero com solvente adequado, separando assim as cadeias, que posteriormente servirá para auxiliar com sua conformação, e já adiantando que na presença de um bom solvente seu volume hidrodinâmico tende aumentar (CANEVAROLO, 2002).

4.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS

Para que ocorra a formação do filme biodegradável é necessário que o polímero (natural) seja misturado com algum solvente, plastificantes para melhorar a maleabilidade do

filme, aquecimento para sair do estado cristalino e resfriamento lento para as cadeias se organizarem e solidificarem. Alguns fatores podem influenciar as propriedades mecânicas do polímero, dependendo basicamente do tipo de solvente, temperatura e massa molar, quanto menor a massa molar maior será a solubilidade. (SHLEMMER SALES; RESCK 2010).

A solubilidade é o que irá auxiliar na mobilidade das cadeias poliméricas, a mobilidade determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro e frágil, borracho e tenaz ou um fluido viscoso, a agitação dos átomos, que determina como será a mobilidade, é diretamente proporcional à temperatura (CANEVAROLO, 2002).

Posteriormente um aquecimento é necessário para que o polímero atinja sua temperatura vítrea (T_g), isso permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação, até que o aquecimento atinja a temperatura de fusão cristalina (T_m), neste ponto a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido), formando uma solução homogênea. (CANEVAROLO, 2002).

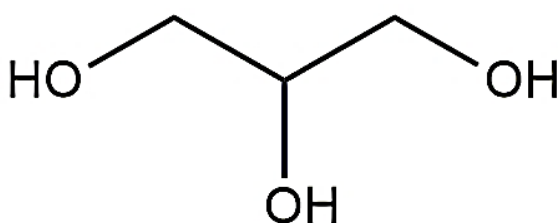
Plastificantes e outros ingredientes são combinados com os biopolímeros de formação de filme para modificar as propriedades físicas ou para adicionar funcionalidade para filmes. Plastificantes são agentes de baixo peso molecular incorporados em materiais formadores de filmes de polímero para aumentar a flexibilidade e processabilidade do filme. Eles causam um aumento no volume livre da estrutura do polímero ou a mobilidade molecular de um polímero matriz e uma diminuição na proporção de regiões cristalinas para a região amorfa e uma diminuição da temperatura de transição vítrea. Às vezes, outros ingredientes, como antioxidantes, antimicrobianos, nutracêuticos, sabores e corantes são adicionados nas soluções de formação de filme para alcançar funções de embalagens ativas (CANEVAROLO, 2002).

Segundo os estudos de Daniela Shlemmer (2010), plastificantes são aditivos muito empregados em alguns tipos de materiais poliméricos para melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. São substâncias com massa molecular menor em relação ao polímero, em geral, trata-se uma molécula pequena, de baixa volatilidade e de natureza química similar à do polímero usado na sua constituição, geralmente líquidos, que quando adicionados ao polímero formam um material aparentemente homogêneo, mais macio, flexível e mais fácil de processar do que o respectivo polímero. Plastificantes aumentam a

flexibilidade do material devido a sua habilidade de reduzir as ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas. Os plastificantes mais indicados para serem empregados em filmes são os polióis, como o glicerol e o sorbitol (SCHLEMMER; SALES; RESCK 2010).

Como exemplo temos o glicerol (figura 2) que é adicionado aos filmes poliméricos como plastificante, se alojando entre as cadeias poliméricas, afastando-as umas das outras. Este afastamento reduz as forças de atração intermolecular secundária, aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja, lubrificando-as.

Figura 2 Estrutura molecular do glicerol



FONTE: A autoria própria, gerada com o software Chemdraw Pro 12.0

Assim como Canevarello (2002), que fala sobre o processo de plastificação e se relaciona do plastificante como a molécula de baixa massa molar.

Plastificação: neste caso, a transformação é obtida a partir da adição de moléculas de baixa massa molar miscível no polímero. A molécula ocupa fisicamente um espaço entre as cadeias poliméricas afastando-as e, portanto, reduzindo as forças secundárias. Isto conduz à formação de uma mistura (polímero + plastificante) com resistência mecânica menor (redução no módulo elástico de tração ou flexão e dureza) e alongação na ruptura maior, mas com maior resistência ao impacto e facilidade de processamento. (CANAVARELLO, p 222, 2002).

Após a mistura homogênea do polímero, em que as cadeias se apresentam com maior mobilidade e em estado fundido, com o resfriamento ocorre a cristalização em que o polímero, agora com os plastificantes e solventes homogêneo, volta ao seu estado sólido, que se distribuído de maneira correta em algum recipiente, terá a formação do filme.

Seguindo a mesma linha de raciocínio e estudos de Jong-Whan Rhim (2010), os materiais de embalagem fornecem proteção física e criam condições físico-químicas adequadas, para produtos essenciais com a obtenção de um prazo de validade satisfatório. O sistema de embalagem, com base na escolha adequada dos materiais de embalagem fornecidos com propriedades mecânicas adequada, evita a deterioração do produto devido a

fatores físico-químicos ou biológicos e mantém a qualidade geral durante o armazenamento e manuseio. Após sua vida útil, é desejável para os materiais de embalagem degradar em um período de tempo razoável sem causar problemas de resíduos ambientais (RHIM, 2010).

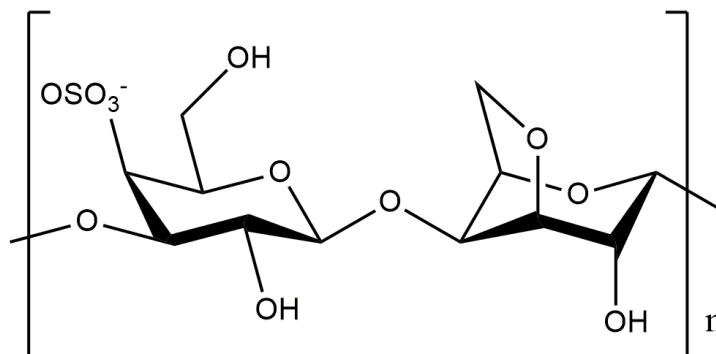
Nesse sentido, os materiais de embalagem à base de biopolímero têm algumas propriedades benéficas como materiais de embalagem para melhorar a qualidade dos alimentos e estender a vida de prateleira por meio da minimização de microrganismos crescentes no produto. Eles podem servir não apenas como barreiras para umidade, vapor d'água, gases e solutos, mas também servem como transportadores de algumas substâncias ativas. Filmes de biopolímero também podem servir como barreiras de gás e soluto e complementam outros tipos de embalagens, melhorando a qualidade e estendendo a vida útil de alimentos (RHIM, 2010).

4.3 CARRAGENA

A carragena foi descoberta em 1785, no norte da Irlanda na cidade de Carragheen, onde as algas eram utilizadas para aumentar a viscosidade do leite consumido pela população. As carragenas são polissacarídeos aniônicos lineares sulfatados naturais que estão presentes na estrutura celular de algas do tipo *Rodophyceae*. As principais variedades utilizadas para a extração de carragena são as *Gigartina*, *Chondrus* e *Iridaea*. As *Gigartinaceae* produzem carragenas do tipo kappa (κ) e lambda (λ), o conteúdo e a distribuição dos grupos éster sulfato nestas moléculas são, responsáveis pelas diferenças primárias entre os diversos tipos frequentemente classificados como carragenas kappa (κ), iota (ι) e lambda (λ) (RUDOLPH, 2000; MCHUGH, 2003).

A κ -carragena é formada por unidades alternadas de α (1 \rightarrow 3) -D-galactose-4-sulfatada e β - (1 \rightarrow 4) -3,6-anidro-D-galactose. Assim como na figura 3, que mostra a estrutura molecular do monômero da κ -carragena que é diferenciada pelo seu grupo éster sulfato. Ela contém um grupo sulfato por unidade dissacarídica no carbono 2 dos 1,3 unidades de galactose.

Figura 3 Estrutura molecular da unidade repetitiva do polímero de kappa carragena



FONTE: Autoria própria, gerada com o software Chemdraw Pro 12.0

Ambos κ e ι -carragena têm sido amplamente utilizados para a produção de hidrogéis físicos devido à sua resposta à temperatura e ao pH. A κ -carragena tem um grupo sulfato por cada unidade polissacarídica repetitiva, enquanto ι -carragena apresenta dois sítios sulfato. Níveis maiores de éster sulfato propiciam uma força menor de geleificação e baixa temperatura de solubilização. Assim, a carragena do tipo κ fornece hidrogéis físicos mais estáveis e consistentes do que ι -carragena, o que geralmente dá estruturas de hidrogel frágeis devido à sua maior densidade de carga negativa (SANTOS, 2018).

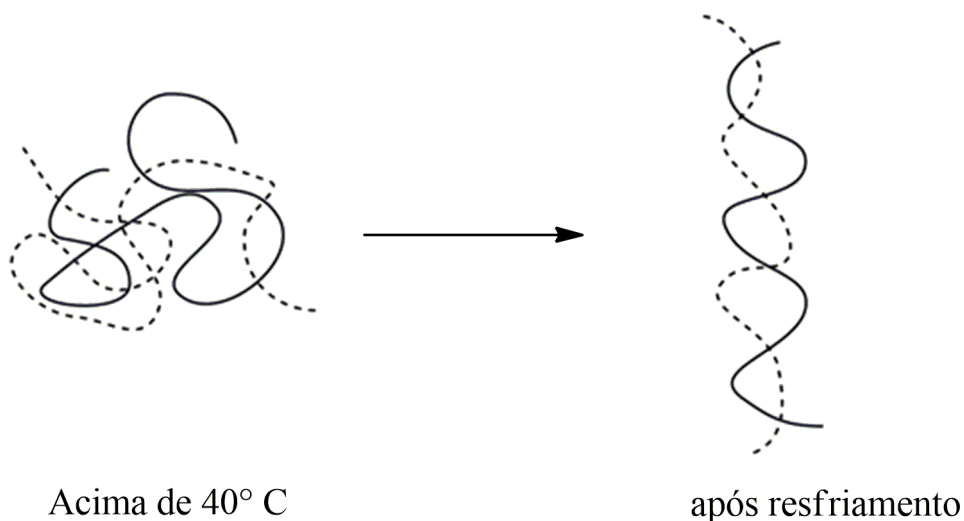
Com solventes miscíveis em água: álcool, propileno glicol, glicerina e solventes similares, podem ser incorporados a soluções de carragena. As carragenas são solúveis em água quente. Amplitude normal de temperaturas é de 40 a 70° C, dependendo da concentração e da presença de cátions. A quantidade de solvente tolerado depende do tipo e peso molecular da carragena presente, do equilíbrio de cátions e do método empregado para incorporar o solvente. Esses solventes miscíveis em água representam excelentes dispersantes para a carragena e outros hidrocoloides quando o pó é primeiramente disperso no solvente, antes de sua adição à água (SANTOS, 2018).

A empresa CP Kelco está produzindo κ -carragena comercial para aplicações na indústria alimentícia. No Brasil, a CP Kelco chama esta carreta comercial de κ -carragena como carragena GENUGEL®. Na alimentação, a carragena GENUGEL® é amplamente comercializada como agente espessante, estabilizante, gelificante e texturizante (GADENNE, 2013).

Soluções quentes (entre 40 e 70° C) de carragenas kappa e iota possuem a habilidade de formar géis termorreversíveis, com o resfriamento da solução, estes polímeros tendem a mudar a sua conformação aleatória, para a formação de uma estrutura de dupla hélice. Para

obter a máxima funcionalidade das carragenas é importante uma boa dispersão no meio de forma a facilitar a dissolução e evitar a formação de grumos (Kappa Carragena 2021). Como mostrado na figura 4, a mudança de conformação aleatória para dupla hélice por conta do aquecimento da carragena.

Figura 4 Mudança de conformação da carragena de aleatória para dupla hélice



FONTE: Autoria própria, gerada com o software Chemdraw Pro 12.0

Uma rede tridimensional de polímeros é formada durante o resfriamento da solução, onde os pontos de junção das cadeias poliméricas são constituídos pelas duplas hélices. O resfriamento adicional causa a agregação dos pontos de junção para formar a estrutura de gel tridimensional. O tipo e posição dos grupos de éster sulfato têm efeitos importantes nas propriedades de gelificação, por esse motivo as carragenas do tipo lambda não tem a tendência de formar gel, devido ao seu alto grau de sulfatação, contudo é a que apresenta maior grau de solubilidade a frio (LIU; LI, 2016).

Estes materiais são utilizados na indústria alimentícia, devido suas excelentes propriedades físicas funcionais, tais como espessamento, habilidades de gelificação e estabilização. Sendo também usados para melhorar a textura de queijos, para controlar a viscosidade e textura de pudins e sobremesas lácteas, e como ligantes e estabilizantes em indústria de transformação de carne (DAMODARAN; PARKIN, 2018).

As carragenas, além disso, são utilizadas em vários produtos não alimentares, como na indústria farmacêutica, cosmética. A carragena provou ser útil como excipiente de comprimidos devido à boa compatibilidade, alta robustez e viscoelasticidade persistente do

comprimido durante a compressão. Estas propriedades interessantes indicaram que elas são adequadas excipientes para formulações de liberação prolongada (LIU; LI, 2016).

4.4 ANTIOXIDANTES

Os compostos antioxidantes são moléculas capazes de inibir e/ou retardar a oxidação causada pelo ataque de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio, podendo intervir tanto no organismo quanto nos alimentos, portanto é alvo de pesquisas devido aos benefícios a saúde. Quando alimentos ricos em antioxidantes são adicionados a um a dieta balanceada, também ocorre a inibição de radicais livres no corpo, o que retarda o processo de envelhecimento, bem como a redução significativa do desenvolvimento de doenças cardiovasculares. (MARTELLI; NUNES, 2014; GÜLÇIN, 2012; KUMAR; GOEL, 2019).

Duas classificações básicas são conferidas aos antioxidantes, os chamados sintéticos e os naturais. Os sintéticos são largamente utilizados pelas indústrias e adicionados aos alimentos propositalmente, com a intenção de diminuir a oxidação dos mesmos, aumentando sua vida de prateleira. Os sintéticos geralmente são mais utilizados pelas indústrias alimentícias, devido principalmente a sua maior eficiência com relação aos naturais (FATTAH, 2014). Porém, estudo recente (CALEJA et al., 2017) demonstra semelhança no desempenho de produtos onde o BHA (2,3-terc-butil-4-hidroxianisol) foi substituído por compostos fenólicos extraídos de plantas (CALEJA, 2017).

Dentre as substâncias que apresentam potencial antioxidante, os compostos fenólicos (compostos bioativos com propriedades antioxidantes), compreendem uma grande diversidade de elementos, entre os quais as várias classes de flavonóides e não flavonóides (ácidos fenólicos) são normalmente distinguidos, sendo que aproximadamente dois terços dos compostos antioxidantes encontrados em frutas e vegetais pertencem à classe dos flavonóides; e o outro terço corresponde aos ácidos fenólicos e demais substâncias. Estes compostos mostram a grande diversidade de estruturas, que vão desde moléculas simples até polímeros complexos (fenóis simples, ácidos fenólicos, flavonóides, estilbenos, cumarinas, isocumarinas, taninos e caroteóides) (BOROSKI, 2015).

Os ácidos fenólicos podem ser divididos em derivados de ácido benzóico e derivados de ácido cinâmico (LIU, 2004). Já os flavonóides são divididos em subgrupos de flavonóis, flavonas, flavonóis (catequinas), flavanonas, antocianidinas e isoflavonóides. Há diversas fontes de antioxidantes naturais e também sintéticos que são estudados, e este poder

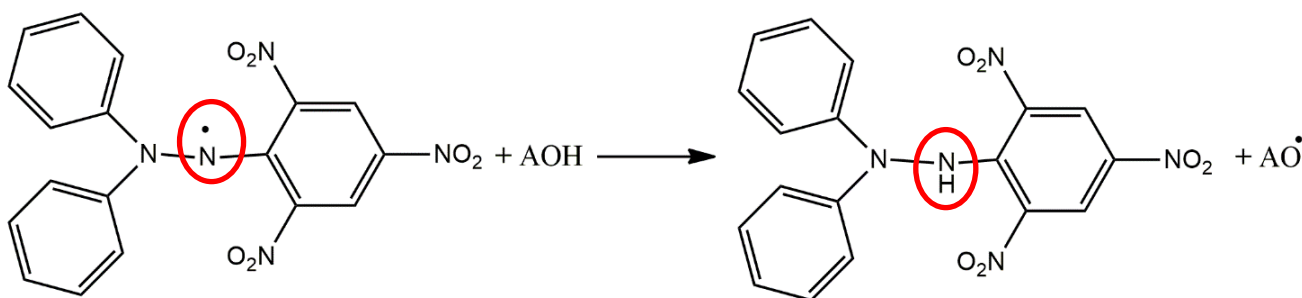
antioxidante pode ser atribuído basicamente ao seu conteúdo de compostos fenólicos, onde estes fenóis são compostos biologicamente ativos com forte capacidade antioxidante (BOROSKI, 2015).

Existem vários métodos analíticos utilizados para determinação de antioxidantes em matrizes alimentares e não alimentares com diferentes mecanismos de atuação (MARECEK et al., 2017). No entanto, os métodos mais utilizados para determinar a capacidade antioxidante *in vitro* são DPPH, ABTS⁺ e FRAP. Estes ensaios recebem o nome do agente cuja absorção será atenuada numa medida espectrofotométrica, pela ação de um composto com capacidade antioxidante, como no ensaio de captura do radical livre DPPH[·] (RUFINO et al., 2010).

4.5 METODO DPPH[·]

Este método implica na captura do radical livre DPPH[·] (2,2-difenil-1-picril-hidrazila), que após a sua redução muda a coloração de violeta/purpura para uma coloração amarelada, com isso torna-se possível a determinação da capacidade antioxidante de compostos, pela redução na absorbância que o radical apresenta após a sua redução pelo antioxidante, ou seja, os compostos antioxidantes conseguem inibir a ação deste radical livre, por meio da molécula de nitrogênio que apresenta elétron desemparelhado conforme mostra Figura 5. (RUFINO et al., 2010).

Figura 5 Estabilização do radical DPPH, onde AOH= antioxidante.



FONTE: Autoria própria, gerada com o software Chemdraw Pro 12.0.

A mudança na coloração permite o monitoramento da absorbância com absorção máxima na região de 517nm, necessitando assim, apenas de um espectrofotômetro, o que provavelmente explica sua disseminação e grande uso (GÜLÇİN, 2012). O método de DPPH[·] é geralmente avaliado utilizando compostos orgânicos como etanol ou metanol, monitorando

então a diminuição da absorvância (515-528nm) até a mesma se manter constante. Entretanto, a utilização de metanol como meio orgânico não é preferida devido as suas propriedades tóxicas (GÜLÇIN, 2012).

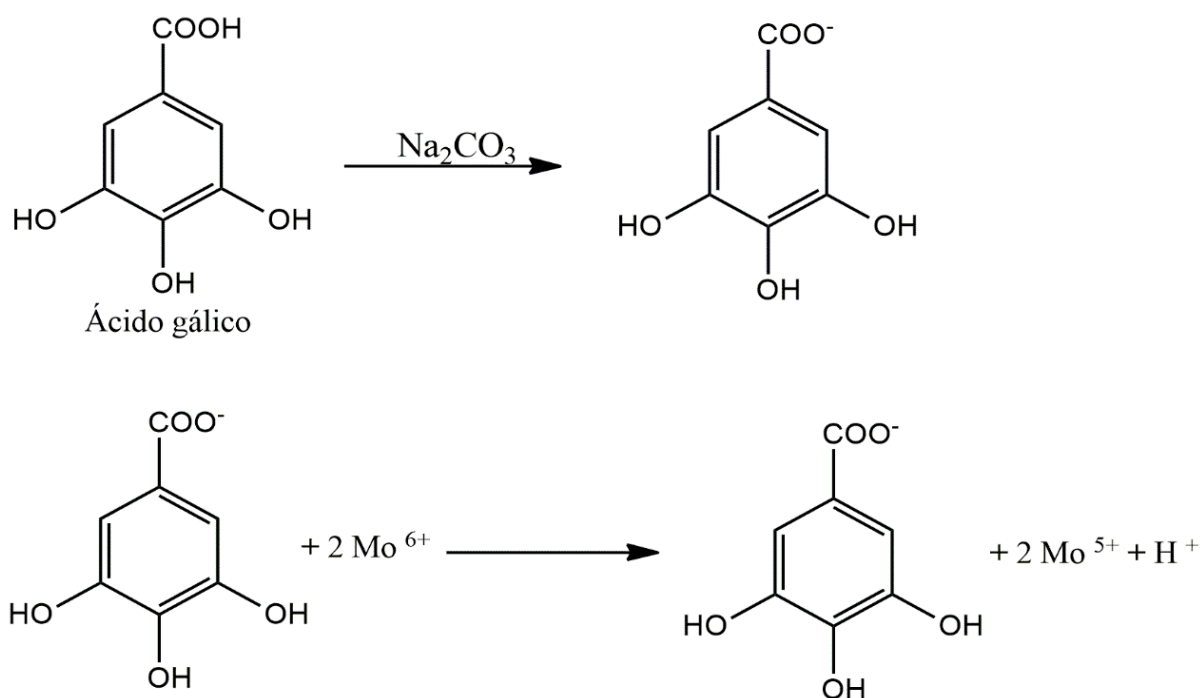
A adição de um antioxidante resulta em uma diminuição da absorvância proporcional à concentração e atividade antioxidante do próprio composto. Este método apresenta a vantagem de usar um radical livre estável e disponível comercialmente e têm sido amplamente aplicado no estudo de atividade antioxidante de alimentos, como azeite, frutas, sucos e vinhos (RUFINO et al., 2010).

4.6 FENÓLICOS TOTAIS

Os compostos fenólicos apresentam diversas propriedades no que diz respeito à estabilidade, reatividade, suscetibilidade às variáveis ambientais e influências sobre outros constituintes dos alimentos. Então, alguns parâmetros como variação de pH, temperatura, tempo de exposição à luz, presença de oxigênio, presença de metais, entre outros, são fatores que interferem na estabilidade destes compostos (DAMODARAN; PARKIN, 2018). Para a determinação da capacidade antioxidante destes compostos, são utilizadas técnicas analíticas consolidadas como Fenólicos Totais, Flavonóides, Poder de Redução, Habilidade Quelante, Beta-caroteno, entre outras (BOROSKI, 2015; SUI, 2014).

O teor de fenólicos totais implica na capacidade de uma amostra em reduzir o reagente Folin-Ciocalteu, que é formado pelo ácido fosfotúngstico-fosfomolibdico, em meio alcalino, que inicialmente é ajustado por meio de alguma base até pH 10. Quando ocorre a reação compostos fenólicos com o reagente de Folin-Ciocalteu há a formação de um complexo de molibdenio, que possui uma coloração azulada, e por meio da mudança dessa coloração que a reação apresenta, torna-se possível a quantificação de compostos fenólicos com a leitura da absorvância. (HUANG; OU; PRIOR, 2005).

Figura 6 Reação do ácido gálico com molibdênio (Mo⁺⁶), componente do reagente de Folin-Ciocalteu.



FONTE: Autoria própria, gerada com o software Chemdraw Pro 12.0.

Porém, estudos apontam que o reagente Folin-Ciocalteu não mede somente compostos fenólicos, como também pode reagir com qualquer substância redutora. Sendo assim, este mede a capacidade de redução total de uma amostra, e não apenas dos compostos fenólicos, como por exemplo, vitaminas A, C e E, carotenoides (β -caroteno e licopeno) e flavonoides. Estes antioxidantes absorvem os radicais livres inibindo a cadeia de iniciação ou podem interromper a cadeia de reações oxidativas de lipídeos ou outras moléculas pelos radicais (MENEZES et al., 2018).

5. METODOLOGIA

5.1 PREPARO DOS FILMES

Os filmes foram preparados, em triplicatas, com a κ -carragena, que foi graciosamente doado pela empresa CP Kelco, Limeira-SP (Brasil), utilizada em pó, (sem passar por nenhum tratamento inicial), juntamente com 600 μ L de glicerol, utilizado como plastificante, 0.6 g de álcool polivinílico (PVA), para melhor processabilidade do filme, e acrescentado 70 mL de água destilada, sendo a massa de κ -carragena com 2,0; 2,5 e 3,0% em relação ao volume da solução.

Essa solução foi submetida a um aquecimento de 65° C, sob agitação magnética, para a homogeneização do material, que durou cerca de 30 minutos, em seguida a solução foi submetida ao banho ultrassônico por 8 minutos para a remoção das bolhas formadas durante a agitação.

Para a adição do ácido gálico, primeiramente uma solução tampão de SGF (conhecido como Flúido Gástrico Simulado), a um pH 1,2 que foi preparada antecipadamente, adicionado 2.0g de cloreto de sódio em 7,0 mL de uma solução de ácido clorídrico concentrado (37°C m.v⁻¹) e o volume de 1L foi completado com água destilada. O ácido gálico foi diluído em 10 ml de uma solução de SGF/álcool etílico 1:1, sendo adicionado nas proporções de 6,25 e 10%, em relação à massa inicial de carragena em cada formulação (2,0; 2,5 e 3,0%), obtendo um total de seis amostras, com agitação branda e com uma temperatura pouco inferior, cerca de 40 °C, para que não ocorra a degradação do antioxidante. A adição da solução com o antioxidante foi antes do filme entrar no estado gel, ou seja, quando a solução filmogênica ainda apresentava-se como líquido viscoso.

Por fim para a formação do filme, a solução, já com o ácido gálico, foi vertida em uma placa de Petri de poliestireno, (16 ×16 ×0.3cm), para a gelificação, sair do estado líquido viscoso para gel, e colocada na estufa por 36h em temperatura de 40 °C, para secagem do filme, evaporação da água da solução.

Os filmes foram retirados manualmente das placas de Petri, após a secagem, e armazenados a temperatura ambiente com a proteção feita por envelopes de papel manteiga.

5.2 ESPESSURA E OPACIDADE

A espessura foi determinada com o auxílio de um micrometro digital (0 - 25 mm com resolução de 0,001 mm / YST tech / modelo YUANLS-H4024), sendo a média de 10 medições aleatórias de cada amostra. Os valores médios de espessura dos filmes foram utilizados para cálculos de opacidade e algumas propriedades mecânicas.

Para medir a opacidade, os filmes foram cortados na dimensão de uma cubeta, utilizada como padrão, em seguida a absorbância foi medida em um espectrofotômetro infravermelho próximo (NIRS) (do inglês ‘*Near-Infrared Spectroscopy*’) a 550 nm. A opacidade será determinada por meio da absorbância em relação à espessura, conforme mostra a equação a seguir.

$$\text{opacidade} = \frac{\text{absorbancia (550 nm)}}{\text{Espessura (mm)}} \quad (1)$$

5.3 INTUMESCIMENTO E SOLUBILIDADE EM ÁGUA

O grau de intumescimento foi determinado de acordo com os estudos de Berton et al. (2020). As amostras cortadas (2,0 x 2,0) previamente pesadas foram imersas em 30 mL de água destilada e colocado em um shacker nas seguintes condições: 100 rpm, 25 °C por 24h. Posteriormente foi calculado o grau de intumescimento, avaliando o ganho de massa das amostras com o decorrer do tempo, pela seguinte equação.

$$\text{GI\%} = \left[\frac{(M_i - M_s)}{M_s} \right] \times 100 \quad (2)$$

Em que o grau de intumescimento (GI%) é dado em porcentagem, visto que a massa da amostra intumescida é apresentada como (Mi) e a sua massa seca aparece como (Ms).

Para avaliar a solubilidade em água foi utilizado outro calculo, variando apenas a equação utilizada.

$$\text{Solubilidade em água (\%)} = \left[\frac{(M_o - M_f)}{M_o} \right] \times 100 \quad (3)$$

Onde M_0 e M_f correspondem à massa inicial e final dos filmes, respectivamente.

O estudo da cinética de intumescimento foi determinado nas mesmas condições, com as amostras secas, cortadas (2 x 2 cm) e imersas em 30 mL de água destilada (100 rpm, 25 °C

por 24h), com a aferição da massa dos filmes em diferentes tempos, com menor intervalo de tempo no início para maior quantidade de pontos e aumentando o tempo gradativamente até as amostras mostrar certo equilíbrio (massa constante, ou sem muita variação aumentando seu valor), em relação a sua massa intumescida, conforme Lavorgna, Piscitelli, Mangiacapra e Buonocore (2010). O comportamento cinético dos filmes com relação a ganho de água foi calculado pela seguinte equação.

$$CF (\%) = \left[\frac{(F_i - F_s)}{F_s} \right] \times 100 \quad (4)$$

Onde F_i e F_s simbolizam a massa dos filmes intumescidos (inchados) e secos, respectivamente.

5.4 PERMEABILIDADE AO ÓLEO

A permeabilidade ao óleo (PO) foi avaliada de acordo com a metodologia proposta por Yan, Hou, Guo & Dong, (2012), as amostras do filme foram cortadas e colocadas firmemente no topo de um tubo falcon com óleo de soja. Posteriormente o tubo foi virado de cabeça para baixo sobre papel de filtro (previamente pesado) e mantido esticado por 48 horas à 25 °C, em seguida calculado a permeabilidade pela seguinte equação.

$$PO = \frac{(\Delta W \times X)}{(A \times t)} \quad (5)$$

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

5.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

As leituras espectrais foram registradas em um Espectrofotômetro modelo Agilent Cary 60, feixe simples com suporte para 12 células. Uma única cubeta de quartzo, caminho ótico 10 mm e volume de 3,5 mL foi utilizada para a leitura de absorção na região do Visível.

Para a determinação da atividade antioxidante os filmes foram cortados (2,0 x 2,0 cm) e colocados em 30 mL de água destilada (24h, 25 ° C, 100 rpm), e posteriormente a retirada de alíquotas para a avaliação da capacidade antioxidante, quanto a sua liberação em

meio aquoso.

A atividade antioxidante foi avaliada, por meio de alíquotas, de acordo com Brand-Williams et al., (1995). Nesse método alíquotas de 50 μ L da solução dos filmes reagiram com 4,00 mL de uma solução de etanol e DPPH \cdot , na concentração de $6,25 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$, e após 30 minutos, que é o tempo para o radical agir com a amostra, foi medido a absorbância em 517 nm, contra o branco (etanol).

Para determinar os compostos fenólicos totais foi utilizado o reagente Folin Ciocalteu conforme a metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965), onde 250 μ L das alíquotas das soluções dos filmes reagiram com 250 μ L do reagente Folin Ciocalteu (diluído 1:1 em água destilada), 500 μ L de uma solução saturada de Na $_2$ CO $_3$ e 4,00 mL de água destilada. Essa solução foi mantida em repouso por 25 minutos, que é o tempo de reação, e em seguida centrifugado por 10 minutos e medido a absorbância em 725 nm, contra o branco que foi preparado da mesma maneira, trocando os 250 μ L de solução das amostras por 250 μ L de etanol.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 DESENVOLVIMENTO DOS FILMES.

Em testes preliminares, os filmes de κ -carragena apresentaram baixa resistência mecânica e dificuldade de liberação do suporte. Em seguida, o PVOH (polímero biodegradável) foi usado para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes. Em geral, todos os filmes de κ -carragena apresentaram boa processabilidade, facilidade de manuseamento e homogeneidade.

O banho de ultrassom desempenhou um papel significativo na remoção de bolhas dos filmes. No entanto, mesmo após o tratamento, poucas e pequenas bolhas permaneceram nas soluções com maior concentração de carragena. Isso ocorre porque a κ -carragena a 3% (m/v) gera soluções de alta viscosidade, dificultando a fuga das bolhas da solução filmogênica.

A boa estabilidade observada em todas as formulações está relacionada à associação intermolecular e intramolecular entre a cadeia do polímero, por meio de ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, interações eletrostáticas e hidrofóbicas. Essas propriedades são aprimoradas pela adição de íons metálicos. A κ -carragena comercial gentilmente doada pela Cp Kelco-Brasil, em estudos anteriores, determinou a concentração real de sódio, potássio, magnésio e cálcio neste κ -carragena. Esses íons podem funcionar como agentes reticulantes, estabilizando o sulfato e outros grupos polares, facilitando a aproximação das cadeias poliméricas, promovendo melhor estabilidade (BERTON et al., 2020).

6.2 ESPESSURA E OPACIDADE DOS FILMES.

Quanto à espessura dos filmes, conforme mostra a tabela 1, variam de 95 a 122 μm . As moléculas de κ -carragena e PVOH consistem em polímeros biodegradáveis com estruturas predominantemente linear. Valores baixos e altos de espessura dos filmes podem estar relacionados a estruturas poliméricas lineares e não lineares, respectivamente. Estruturas lineares podem ser arranjadas de forma mais organizada, diminuindo a espessura do material final, a incorporação de diferentes concentrações de κ -carragena e ácido gálico não afetou significativamente ($p > 0.05$) a espessura do filme resultante.

Tabela 1– Espessura e opacidade dos filmes produzidos a base de κ -carragena (κ) com concentrações variando de 3, 2.5 e 2% e adicionado ácido gálico (AG) nas concentrações de 10 e 6.25%.

Amostras de filmes	Espessura (μm)	Opacidade
$\kappa 3/AG10$	101 ± 12^b	$2,130 \pm 0,034^a$
$\kappa 3/AG6,25$	122 ± 7^a	$1,678 \pm 0,095^d$
$\kappa 2.5/AG10$	$105 \pm 5^{a,b}$	$1,923 \pm 0,030^c$
$\kappa 2.5/AG6,25$	96 ± 3^b	$1,672 \pm 0,073^d$
$\kappa 2/AG10$	95 ± 4^b	$1,830 \pm 0,025^{c,d}$
$\kappa 2/AG6,25$	$106 \pm 2^{a,b}$	$1,380 \pm 0,085^b$

FONTE: Autoria própria. Os resultados são expostos como médias \pm desvio padrão. a, b, c, d Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

A opacidade (oposta à transparência) dos filmes varia de 1,380 a 2,130 (Tabela 1) quanto menor a opacidade, maior o grau de transparência do filme. Os filmes com 10% de ácido gálico apresentam resultados de opacidade mais altos em comparação com os filmes com 6,25% de ácido gálico na mesma proporção de κ -carragena ($p < 0,05$), isso mostrou que maiores concentrações de ácido gálico promovem maior opacidade nos filmes, o que pode ser relacionado com a mobilidade da cadeia polimérica, com o glicerol estar mais disponível com concentrações menores de ácido gálico (Tong, Xiao, & Lim, 2013). Contudo, todos os filmes exibiram boa transparência, a cor e a opacidade de um filme dependem da composição da mistura e de outros aditivos que podem ser incorporados.

6.3 INTUMESCIMENTO.

O grau de intumescimento (tabela 2) foi realizado em pH neutro. Os resultados variaram aproximadamente de 920 a 1700%. Os filmes com 10% de ácido gálico apresentam maior grau de intumescimento em comparação aos filmes com 6,25% de ácido gálico na mesma proporção de κ -carragena. Os grupos hidroxila que estão presentes nas moléculas de ácido gálico podem interagir por ligações de hidrogênio com a água, essa forte interação pode dificultar a solubilidade, aumentando a resistência dos filmes e permitindo a maior absorção de água, nas amostras com maior teor de ácido gálico na mesma proporção de κ -carragena.

Tabela 2 Grau de intumescimento em água dos filmes produzidos a base de κ -carragena (κ) com concentrações variando de 3, 2.5 e 2% e adicionado ácido gálico (AG) nas concentrações de 10 e 6.25%.

Amostras de filmes	Grau de intumescimento (%)
κ 3/AG10	1666,252 \pm 1,047 ^a
κ 3/AG6.25	1452,567 \pm 0,800 ^d
κ 2.5/AG10	989,1219 \pm 0,308 ^c
κ 2.5/AG6.25	926,8102 \pm 0,422 ^{c,d}
κ 2/AG10	966,4962 \pm 0,233 ^b
κ 2/AG6.25	935,0375 \pm 0,255 ^{b,c}

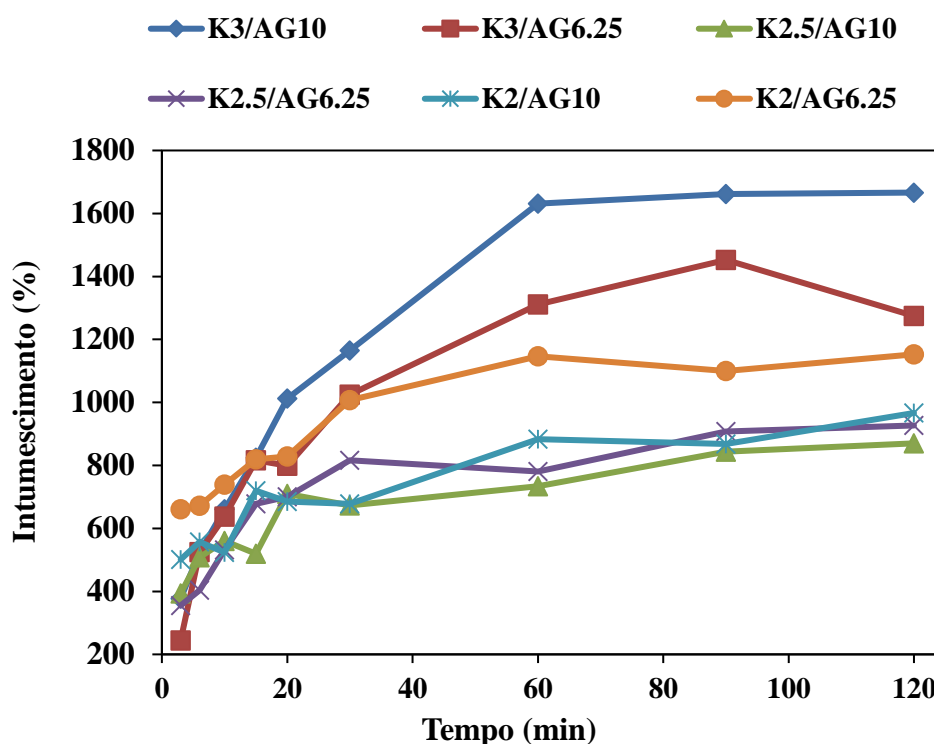
FONTE: Autoria própria. Os resultados são expostos como médias \pm desvio padrão. a, b, c, d Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Valores mais altos para o grau de intumescimento foram relatados no filme κ 3/AG10 devido à presença de cargas negativas dos grupos sulfato, que são estabilizados pela interação eletrostática entre $-\text{OSO}_3^-$ e contra íons de sódio (Na^+) e potássio (K^+), conforme mostraram os estudos de Berton (2020) a presença desses íons na carragena comercial. Portanto, a imersão da amostra em solução aquosa resulta na movimentação dos contra íons e entrada de água causando o intumescimento. Então, a adição de ácido gálico de certa maneira funciona como “contra íons”, fortalecendo as interações na rede polimérica de κ -carragena, dificultando o rompimento da rede com a expansão pela entrada de água, o que permite um maior intumescimento dos filmes.

6.4 CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO.

O perfil do ganho de água versus o tempo (min) foi avaliado a 25°C, com agitação constante para os filmes de κ -carragena / ácido gálico, como mostrado na figura 7. Os resultados mostraram que os filmes se mantiveram estáveis em meio aquoso entre os 60 e 90 minutos.

Figura 7 Gráfico de cinética de intumescimento dos filmes frente as concentrações de 3, 2.5 e 2% de κ -carragena(K) e adicionado ácido gálico (AG) nas concentrações de 10 e 6.25%.



FONTE: Autoria própria.

A absorção máxima de água foi do filme com maior quantidade de κ -carragena (3% m/v) e maior quantidade de ácido gálico (10% em relação a massa de carragena), alcançando aproximadamente 3,8 g de água, em porcentagem atingiu cerca de 1700% da massa do filme seco, pois forma uma rede estável devido às interações hidrofílicas e hidrofóbicas. Todos os filmes permaneceram estáveis, mesmo após o pico máximo de ganho de água no tempo médio em torno de 120 min. Após o tempo de equilíbrio, observou-se uma pequena perda de massa, que ocorreu devido à solubilização de monômeros, o que é justificável pela absorção de água que favorece o afastamento das cadeias poliméricas.

6.5 RESISTÊNCIA DOS FILMES À ÁGUA E PERMEABILIDADE AO ÓLEO.

A solubilidade em água (S_a) é um parâmetro crucial para avaliar a integridade dos filmes em sistemas aquosos. A variação dos filmes deste estudo variou de 49 a 75% (Tabela 3). Onde os filmes κ 2/AG6.25, κ 2.5/AG10 e κ 2.5/AG6.25 apresentam S_a mais alto que para κ 2/AG10, κ 3/AG10 e κ 3/AG6.25. A kappa carragena é um biopolímero aniônico a pH da

água destilada, ou seja, contém uma carga negativa real (figura 3). A repulsão de carga geralmente diminui quando o ácido gálico é adicionado à mistura. A redução na concentração de ácido gálico aumenta os locais de interação da κ -carragena com a água. Isso pode explicar por que o aumento na concentração de ácido gálico diminui os valores de S_a dos filmes. Nesse sentido, a interação entre cadeias de polímeros é reduzida, favorecendo a solubilização nos filmes com menor concentração de κ -carragena.

Tabela 3 – Permeabilidade ao óleo e solubilidade em água dos filmes produzidos a base de κ -carragena (κ) com concentrações variando de 3, 2.5 e 2% e adicionado ácido gálico (AG) nas concentrações de 10 e 6.25%.

Amostras de filmes	Permeabilidade ao óleo (g mm m ⁻² d ⁻¹)	Solubilidade em água (%)
κ 3/AG10	3,167 ± 0,246 ^a	49.976 ± 0.912 ^a
κ 3/AG6.25	4,662 ± 1,867 ^a	62.392 ± 0.387 ^c
κ 2.5/AG10	2,714 ± 0,989 ^a	75.392 ± 1.255 ^b
κ 2.5/AG6.25	3,714 ± 1,962 ^a	66.776 ± 0.891 ^{b,c}
κ 2/AG10	2,273 ± 0,441 ^a	60.557 ± 2.077 ^c
κ 2/AG6.25	2,081 ± 0.817 ^a	73.094 ± 4.875 ^b

FONTE: Autoria própria. Os resultados são expostos como médias ± desvio padrão. a, b, c, d Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Os valores de permeabilidade ao óleo (PO) variaram de 2,273 a 4,662 g.mm.m⁻².d⁻¹ no entanto todas as formulações foram idênticas $p \geq 0,05$ - teste de Tukey. A presença da alta quantidade de grupos hidroxila no glicerol, PVOH e ácido gálico dificulta a passagem de moléculas de óleo através do filme devido à fraca interação entre eles. Isso acontece porque a composição dos filmes é polar e o óleo possui uma cadeia apolar. (FARHAN & HANI, 2017). O óleo de soja é composto por ácidos graxos com uma média de 18 átomos de carbono. Os átomos de carbono e os grupos hidroxila interagem preferencialmente com moléculas hidrofóbicas e hidrofílicas, respectivamente, resultando em uma baixa permeabilidade ao óleo. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na solubilidade em água, onde os filmes apresentam solubilidade significativa.

6.6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.

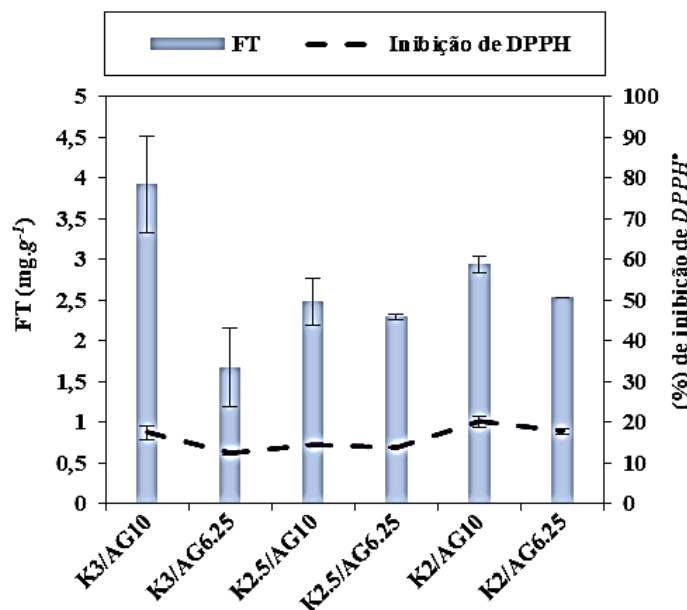
Os compostos fenólicos atuam na inibição ou no retardo das reações de oxidação provocadas pelas espécies reativas tanto de oxigênio quanto de nitrogênio. É caracterizado por um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula, que oferecem as propriedades antioxidantes.

O ensaio de Fenólicos Totais mede então a capacidade de redução de uma amostra, onde o reagente de Folin-Ciocalteu que consiste do ácido fosfotúngstico-fosfomolibdico, quando reage com os compostos fenólicos, ocorre à dissociação de um próton fenólico levando à formação do ânion fenolato. Esse ânion é capaz de reduzir o reagente, formando um complexo azul de molibdênio (SINGLETON; ROSSI, 1965).

Contudo o método de fenólicos totais é caracterizado como um método não específico, pois se baseia em reações de oxirredução, detectando a presença de todos os grupos possíveis desta reação, logo carboidratos e minerais podem participar da reação como interferentes. Assim como Berton et al., (2020) detectou, por meio da espectrometria de absorção atômica de chama, um alto conteúdo de metais (K^+ , Na^+ e Ca^{2+}), presentes na k-carragena, que podem participar da reação.

Dessa maneira o filme com as maiores proporções de k-carragena e ácido gálico (K3/AG10) apresentou maior quantidade, cerca de $4,0 \text{ mg.g}^{-1}$, de compostos fenólicos frente ao método, conforme mostra a figura 8. No entanto o filme com maior quantidade de k-carragena, mas agora com menor proporção de ácido gálico, (K3/AG6.25) apresentou menor quantidade de compostos fenólicos, próximo a $1,7 \text{ mg.g}^{-1}$. Já os filmes com 2,5 e 2% de k-carragena (m/v), variaram suas quantidades de compostos fenólicos entre aproximadamente 2,3 e $2,9 \text{ mg.g}^{-1}$ (figura 8).

Figura 8 Atividade Antioxidante dos filmes nas diferentes formulações frente captura do radical livre DPPH e a determinação de compostos fenólicos totais (FT).



FONTE: Autoria própria.

De modo geral, quanto maior a porcentagem de ácido gálico adicionado no filme, maior a atividade antioxidante, e também maior a capacidade de inibir o radical *DPPH*. Estes valores estão de acordo com Guo et al., (2020). No método de captura do radical livre *DPPH* de coloração violeta/púrpura o radical é reduzido e a espécie antioxidante oxidada, nesse caso o ácido gálico presente no filme, mudando a coloração da solução para amarelo, dessa maneira foi possível avaliar a capacidade antioxidante dos filmes pela leitura da diferença de absorvância do radical livre sozinho e do radical com o filme (BRAND-WILLIAMS et al., 1995).

Com isso o filme que apresentou maior inibição de *DPPH* foi o filme com menor porcentagem de k-carragena e maior proporção de ácido gálico (K2/AG10), com pouco mais de 20% de inibição. No entanto o filme com maior quantidade de k-carragena e menor proporção de ácido gálico (K3/AG6.25) apresentou menor inibição do radical livre, cerca de 12% de inibição de *DPPH*. No entanto, apesar dos valores apresentados serem relativamente baixos, a concentração de amostra utilizada para a realização do teste foi 10 vezes menor que o utilizado no trabalho de Guo et al., (2020), indicando que o biofilme apresenta uma alta atividade antioxidante.

7. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram a ausência de coloração nos filmes, baixa opacidade, com medida de espessura satisfatório, homogêneo e de fácil processabilidade. com facilidade de manuseamento.

A propriedade liofóbica, analogamente hidrofílica mostrou que há possibilidade da utilização do filme em embalagens de alimentos oleosos, esta oleosidade não será transpassada através do filme, sem que haja degradação. Bem como a capacidade antioxidante, que apesar de apenas cerca de 20% de inibição do radical livre DPPH apresentado nesse trabalho, a concentração de antioxidantes utilizada em outros trabalhos, verificado na literatura, são 10 vezes maiores.

Os ensaios de intumescimento e ganho de massa mostraram a alta capacidade de absorção d'água que o material apresentou o que pode favorecer na aplicação dos filmes como cicatrizantes, com adição de outros materiais, e abre um leque para novos estudos da capacidade antimicrobiana e bactericida.

REFERÊNCIAS

- Azeredo, H. M. C. D., Faria, J. D. A. F., & Azeredo, A. M. C. D. (2000). Embalagens ativas para alimentos. *Food Science and Technology*, 20, 337-341.
- Berton, S. B., de Jesus, G. A., Sabino, R. M., Monteiro, J. P., Venter, S. A., Bruschi, M. L., ... & Bonafé, E. G. (2020). Properties of a commercial κ -carrageenan food ingredient and its durable superabsorbent hydrogels. *Carbohydrate research*, 487, 107883.
- Boroski, M., Visentainer, J. V., Cottica, S. M., & Morais, D. R. (2015). Antioxidantes: princípios e métodos analíticos. *Curitiba: Appris*, 141.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. L. W. T. (1995). Uso de um método radical livre para avaliar a atividade antioxidante. *Lwt-Food Science and Technology*, 28(1), 25-30.
- Caleja, C., Barros, L., Antonio, A. L., Oliveira, M. B. P., & Ferreira, I. C. (2017). A comparative study between natural and synthetic antioxidants: Evaluation of their performance after incorporation into biscuits. *Food chemistry*, 216, 342-346.
- Canevarolo Jr, S. V. (2002). Ciência dos polímeros. *Artiber editora, São Paulo*, 110-115.
- Damodaran, S., & Parkin, K. L. (2018). *Química de alimentos de Fennema*. Artmed Editora.
- de Menezes Filho, A. C. P., de Oliveira Filho, J. G., Christofoli, M., & de Souza, C. F. (2018). Atividade antioxidante, conteúdo de fenólicos totais, carotenoides e provitamina A em extratos vegetais do Cerrado goiano. *UNICIÊNCIAS*, 22(1), 28-32..
- Farhan, A., & Hani, N. M. (2017). Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. *Food Hydrocolloids*, 64, 48-58.
- Fattah, I. R., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Hazrat, M. A., Masum, B. M., Imtenan, S., & Ashraful, A. M. (2014). Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 356-370.
- Gadonne, V., Lebrun, L., Jouenne, T., & Thebault, P. (2013). Antiadhesive activity of ulvan polysaccharides covalently immobilized onto titanium surface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 112, 229-236.
- Grajeda-Iglesias, C., Salas, E., Barouh, N., Baréa, B., Panya, A., & Figueroa-Espinoza, M. C. (2016). Antioxidant activity of protocatechuates evaluated by DPPH, ORAC, and CAT methods. *Food Chemistry*, 194, 749-757.
- Gülçin, I. (2012). Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of toxicology*, 86(3), 345-391.
- Guo, Z., Wu, X., Zhao, X., Fan, J., Lu, X., & Wang, L. (2020). An edible antioxidant film of

Artemisia sphaerocephala Krasch. gum with sophora japonica extract for oil packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 24, 100460.

Huang, D., Boxin, O.U., Prior, Ronald L. A química por trás dos ensaios de capacidade antioxidante. *Jornal de química agrícola e alimentar*, v. 53, n. 6, 2005.

Imeson, A. (2000). Carrageenan In GO Phillips and PA Williams (eds) *Handbook of Hydrocolloids*.

Jiang, T., Duan, Q., Zhu, J., Liu, H., & Yu, L. (2020). Materiais biodegradáveis à base de amido: desafios e oportunidades. *Pesquisa Avançada de Polímeros Industriais e de Engenharia*, 3 (1), 8-18.

Kappa Carragena <https://agargel.com.br/carragena/#propriedades> (acesso em 24 de abril de 2021)

Kumar, N., & Goel, N. Phenolic acids: natural versatile molecules with promising therapeutic applications. *Biotechnology Reports* [Internet]. 2019 [cited 2020 March 1]; 24: e00370.

Laguerre, M., Bayrasy, C., Panya, A., Weiss, J., McClements, D. J., Lecomte, J., ... & Villeneuve, P. (2015). What makes good antioxidants in lipid-based systems? The next theories beyond the polar paradox. *Critical reviews in food science and nutrition*, 55(2), 183-201.

Liu, S., & Li, L. (2016). Gelificação termorreversível e comportamento de escamação de hidrogéis de κ -carragenina induzidos por Ca^{2+} . *Food Hydrocolloids*, 61, 793-800.

Mareček, V., Mikyška, A., Hampel, D., Čejka, P., Neuwirthová, J., Malachová, A., & Cerkal, R. (2017). ABTS and DPPH methods as a tool for studying antioxidant capacity of spring barley and malt. *Journal of cereal science*, 73, 40-45.

Maria do Socorro, M. R., Alves, R. E., de Brito, E. S., Pérez-Jiménez, J., Saura-Calixto, F., & Mancini-Filho, J. (2010). Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. *Food chemistry*, 121(4), 996-1002.

Martelli, F., & Nunes, F. M. F. (2014). Radicais livres: em busca do equilíbrio. *Ciência e Cultura*, 66(3), 54-57.

McHugh, D. J. (2003). A guide to the seaweed industry FAO Fisheries Technical Paper 441. *Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome*.

PRATES, M. (2010). *Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de fruta-de-lobo e sorbitol e aplicação da cobertura em frutos de morango*. 2010. 97 f (Doctoral dissertation, Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Estadual de Goiás, Anápolis).

Rhim, J. W., Perry N. G. (2010). Filmes nanocompósitos à base de biopolímero natural para aplicações em embalagens. *Revisões críticas em ciência de alimentos e nutrição*, v. 47, n. 4, pág. 411-433.

Rudolph, B. (2000). Seaweed products: red algae of economic significance. *Marine and freshwater products handbook*, 515-529.

dos Santos, F. P., Bruniera, L. B., & Garcia, C. E. R. (2018). Carragena: uma visão ambiental. *Revista Terra & Cultura: Cadernos de Ensino e Pesquisa*, 24(47), 58-68.

Schlemmer, D., Sales, M. J., & Resck, I. S. (2010). Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. *Polímeros*, 20, 6-13. Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144-158. Souza, L. K., Bruno, C. H., Lopes, L., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., & Chiavacci, L. A. (2013). Ureasil-polyether hybrid film-forming materials. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101, 156-161.

Sui, X., Dong, X., & Zhou, W. (2014). Combined effect of pH and high temperature on the stability and antioxidant capacity of two anthocyanins in aqueous solution. *Food Chemistry*, 163, 163-170.

Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in food science & technology*, 14(3), 71-78.

Tong, Q., Xiao, Q., & Lim, L. T. (2013). Effects of glycerol, sorbitol, xylitol and fructose plasticisers on mechanical and moisture barrier properties of pullulan-alginate-carboxymethylcellulose blend films. *International journal of food science & technology*, 48(4), 870-878.