

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

GUILHERME AUGUSTO MORAES DE JESUS

FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE PECTINA ENRIQUECIDOS COM
NANOPARTÍCULAS DE SELÊNIO

APUCARANA
2024

GUILHERME AUGUSTO MORAES DE JESUS

**FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE PECTINA ENRIQUECIDOS COM
NANOPARTÍCULAS DE SELÊNIO**

**PECTIN-BASED BIODEGRADABLE FILMS ENRICHED WITH SELENIUM
NANOPARTICLES**

Projeto de Pesquisa de Mestrado apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Elton Guntendorfer Bonafé

APUCARANA

2024



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica
Federal do ParanáCampus
Londrina**



GUILHERME AUGUSTO MORAES
DE JESUS

**FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE PECTINA ENRIQUECIDOS COM
NANOPARTÍCULAS DESELENÍO**

Trabalho de pesquisa de mestrado
apresentado como requisito para
obtenção do título de Mestre Em Ciência
E Engenharia De Materiais da
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR). Área de concentração:
Materiais Para Aplicação Em Engenharia
E Tecnologia.

Data de aprovação: 28 de
Fevereiro de 2024

Elton Guntendorfer Bonafe, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Alessandra Machado Baron, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Johny Paulo Monteiro, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 28/02/2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos amigos e colegas que estiveram ao meu lado ao longo desta jornada. À dedicada orientação dos meus professores, que foram fonte de inspiração e sabedoria.

Agradeço às instituições de fomento CNPq e CAPES. A UTFPR pelo suporte dos equipamentos e laboratório. Ao LAMAP pelo desenvolvimento de análises do material.

Aos amigos que compartilharam risos, desafios e conquistas. Este trabalho é fruto de um esforço coletivo e do apoio de muitos. Obrigado a todos que contribuíram para o sucesso desta jornada.

RESUMO

As embalagens tradicionais à base de plástico derivado do petróleo contribuem para a poluição ambiental, tornando essencial explorar alternativas sustentáveis. A pectina (PEC), extraída principalmente a partir de frutas cítricas, destaca-se como uma opção biocompatível, segura e de fácil obtenção. No entanto, para melhorar suas propriedades, a adição de cloreto de cálcio como agente reticulante e glicerol como plastificante se faz necessária. Além disso, a incorporação de nanopartículas de selênio (SeNPs) confere propriedades antioxidantes às embalagens, proporcionando benefícios como aumento da vida útil dos produtos embalados. A presença de SeNPs também impacta nas propriedades ópticas dos materiais como na cor, opacidade e barreira a luz ultravioleta. A incorporação de SeNPs também resultou em uma redução na permeabilidade ao vapor de água. A análise das propriedades mecânicas revela um aumento na rigidez e flexibilidade dos filmes com a inclusão do agente reticulante, contribuindo para a adequação dessas embalagens em diferentes aplicações na indústria de alimentos. As análises de FTIR e fluorescência de raio X confirmam a presença e interação entre os componentes adicionados. Ainda, a taxa de degradação dos filmes avaliada por meio de análises térmicas (TG e DSC) é influenciada pela presença do agente reticulante, indicando uma possível modulação da degradação. Assim, os filmes apresentam características promissoras para embalagens ativas, combinando propriedades mecânicas, barreira UV e potencial de degradação ajustável. Futuras pesquisas podem explorar otimizações para aprimorar o desempenho dessas embalagens em aplicações específicas.

Palavras chave: Embalagem Ativa; Casting; Polissacarídeo.

ABSTRACT

Traditional plastic-based packaging is derived from petroleum and environmental pollution, making it essential to explore sustainable alternatives. Pectin (PEC), extracted mainly from citrus fruits, stands out as a biocompatible, safe, and easy-to-obtain option. However, adding calcium as a crosslinking agent and glycerol as a plasticizer is necessary to improve its properties. Furthermore, incorporating selenium nanoparticles (SeNPs) confers antioxidant properties to packaging, providing benefits such as increasing the shelf life of packaged products. The presence of SeNPs also impacts the optical properties of materials, such as color, opacity, and barrier to ultraviolet light. The incorporation of SeNPs also resulted in a reduction in water vapor permeability. An analysis of the mechanical properties reveals an increase in the rigidity and flexibility of the films with the inclusion of the crosslinking agent, contributing to the suitability of these packages in different applications in the food industry. FTIR and X-ray fluorescence analyses confirm the presence and interaction of the added components. Even so, the handling rate of films evaluated through thermal analysis (TG and DSC) is influenced by the presence of the crosslinking agent, reducing possible distribution modulation. Thus, the films present promising characteristics for active packaging, combining mechanical properties, UV barrier, and adjustable handling potential. Future research can explore optimizations to improve the performance of these packages in specific applications.

Key-words: Active Packaging; Casting; Polysaccharide.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DAS UNIDADES REPETITIVAS PRESENTES NA CADEIA DE PECTINA, COM DIFERENTES UNIDADES DE ÁCIDO D-GALACTURÔNICO.	15
FIGURA 2.	ESTRUTURA MOLÉCULAR DO GLICEROL.	17
FIGURA 4.	ESQUEMA PARA PRODUÇÃO DOS FILMES PELO MÉTODO DE CASTING.	22
FIGURA 4.	IMAGENS DIGITAIS DOS FILMES A BASE DE PEC, ENRIQUECIDOS COM (0,2 0,4 E 0,8% M/M) SENPs, SEM RETICULANTE (CS, 0.2S, 0.4S E 0.8S) E COM RETICULANTE (CC, 0.2C, 0.4C E 0.8C).	28
FIGURA 5.	TRANSMITÂNCIA DA LUZ OU DE BLOQUEIO DOS RAIOS UV DE TODAS AS AMOSTRAS DE FILMES QUANDO EXPOSTAS A COMPRIMENTOS DE ONDA ENTRE 325 E 800 NM;	33
FIGURA 6.	ESPECTROS DE FTIR DE PRECURSORES (PEC, SENPs) (A), FILMES SEM ADIÇÃO DE RETICULANTE (B) E FILMES COM ADIÇÃO DE RETICULANTE (C).	34
FIGURA 7.	CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO DOS FILMES A BASE DE PEC COM RETICULANTE	38
FIGURA 8.	CURVAS TG E PRIMEIRAS DERIVADAS (DTG) DE PEC E FILMES À BASE DE PEC.	40
FIGURA 9.	DSC DA PEC, ÁCIDO ASCÓRBICO E DOS FILMES A BASE DE PEC ENRIQUECIDOS COM SENPs.	41
FIGURA 10.	IMAGENS DIGITAIS DOS FILMES AO LONGO DE 6 DIAS.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Formulações para produção dos filmes.....	21
Tabela 2Tabela 2 Espessura e propriedades mecânicas de filmes à base de PEC, glicerol e SeNPs.....	29
Tabela 3 Parâmetros de cor e opacidade dos filmes a base de PEC e SeNPs.....	31
Tabela 4 porcentagens relativas da composição elementar na superfície dos filmes.....	36
Tabela 5 Permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água, taxa de intumescimento de filmes à base de pectina.....	37

Sumário

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	Objetivo geral	13
2.2	Objetivos específicos	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	Pectina.....	15
3.2	Plastificante.....	16
3.3	Reticulante	17
3.4	Embalagem ativa.....	19
3.5	Nanopartículas de Selênio (SeNPs)	20
4	MATERIAIS E METODOS	21
4.1	Materiais	21
4.2	Preparo dos filmes	21
4.3	Espessura	23
4.4	Cor Aparente, Opacidade E Barreira UV.....	23
4.5	Espectroscopia De Infravermelho Por Transformada De Fourier (FTIR)	24
4.6	TGA/DSC	24
4.7	Permeabilidade ao Vapor de Água (WVP).....	24
4.8	Propriedades Mecânicas	25
4.9	Fluorescência de Raios X (XRF)	25
4.10	Solubilidade (WS) e intumescimento (SD).....	26
4.11	Ensaio de degradação	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	Desenvolvimento e Aparência do Filme.....	28
5.2	Espessura e Propriedades Mecânicas.....	29

5.3	Análise de Cor, Opacidade aparente e Barreira UV	31
5.4	FTIR.....	33
5.5	Fluorescência de Raio X	35
5.6	Permeação ao vapor de água, solubilidade e grau de intumescimento.	36
5.7	Estabilidade Térmica	39
5.8	Degradabilidade do Filme.....	43
6	CONCLUSÕES.....	45
7	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

As embalagens de alimentos à base de fontes não renováveis contribuem para o aumento da poluição ambiental. Elas geralmente são compostas por materiais plásticos derivados do petróleo (MARANGONI JÚNIOR et al., 2022). De acordo com Lin et al., (2023), aproximadamente 95% do plástico utilizado nas embalagens alimentares são produzidas a partir de polímeros derivados de petróleo. Com isso, macromoléculas extraídas de fontes naturais, como os polissacarídeos, têm sido uma alternativa inteligente aos produtos não renováveis. Atualmente, diferentes polissacarídeos como pectina (PEC) (ASFAW; DEKEBA, 2022), quitosana (LIN et al., 2023), amido (LIN et al., 2022), celulose (TEIXEIRA et al., 2021), carragena (DA SILVA BRUNI et al., 2023; DE JESUS et al., 2023), têm sido amplamente utilizados como precursores para o desenvolvimento de embalagens comestíveis biodegradáveis. (MARANGONI JÚNIOR et al., 2022).

A PEC tem se destacado, pois é biocompatível, segura na área de alimentos, barata, de fácil obtenção e com excelente capacidade para formação de filmes (ZAMBUZI et al., 2021). A PEC é um polissacarídeo encontrado na parede celular de frutas cítricas e vegetais, composto pelo ácido *D-galacturônico* ligado por ligações glicosídicas do tipo α -(1–4) com grau variável de grupos carboxilas esterificadas com metilas ou outros sacarídeos (galactose, arabinose e ramnose). (MARANGONI JÚNIOR et al., 2022; ROY; RHIM, 2021).

Entretanto, a PEC utilizada neste trabalho apresenta um grau de metoxilação entre 55 e 65%, segundo fabricante. Embora seja uma PEC classificada como de alto grau de metoxilação, ainda assim é válida a utilização de algum agente reticulante para estabilização dos grupos carboxilatos presentes, auxiliando no processo de gelificação e diminuição no grau de intumescimento. Conforme estudo de Cao et al., (2020) a gelificação da PEC ocorre com a presença de cálcio (Ca) ou com ácido cítrico (KARIM et al., 2022). Neste trabalho será utilizado cloreto de cálcio (CaCl_2) como agente reticulante.

Contudo, o uso de apenas um único polissacarídeo na mistura resulta em filmes quebradiços, com propriedades mecânicas deficientes. A adição de plastificantes em filmes biodegradáveis tem sido uma alternativa para produzir materiais mais resistentes. Os plastificantes, geralmente são moléculas de baixa massa molar, com vários grupos

hidroxilas os quais atuam na redução das forças intermoleculares entre as cadeias dos polissacarídeos, tornando o material mais maleável, reduzindo a fragilidade e evitando o encolhimento ao longo do manuseio e armazenamento (CHAICHI et al., 2019).

Vários plastificantes têm sido utilizados na produção de filmes como glicerol (CHAICHI et al., 2019), sorbitol (CHAN et al., 2019), trietil citrato (TEIXEIRA et al., 2021), entre outros. Dentre os citados, o glicerol é o plastificante mais utilizado na produção de filmes comestíveis, pois é seguro para consumo, de baixo custo, biodegradável, não tóxico e estável em condições ambiente (ASFAW; TAFA; SATHEESH, 2023).

No entanto, embalagens biodegradáveis compostas apenas por polissacarídeos e agentes de reforço geralmente não exibem ação antioxidante, a qual pode auxiliar na conservação dos produtos embalados. Neste sentido, o desenvolvimento das chamadas embalagens ativas têm ganhado destaque (JOVANOVIĆ et al., 2021; MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020). Embalagens ativas são aquelas que envolvem a incorporação de substâncias ativas ou componentes nos materiais ou sistemas de embalagem para melhorar o desempenho, a vida útil ou a segurança dos produtos embalados. (MARANGONI JÚNIOR et al., 2022).

Essas substâncias ativas ou componentes podem interagir com o produto embalado ou com o ambiente circundante para prolongar a vida útil, melhorar o frescor, aumentar a segurança ou fornecer outras funcionalidades desejadas. Sem a necessidade de incluir aditivos diretamente na composição dos alimentos, contribuindo para evitar sua degradação precoce. (SOLTANI FIROUZ; MOHI-ALDEN; OMID, 2021).

Os principais sistemas de embalagem ativa são removedores de oxigênio, absorvedores de etileno, absorvedores/emissores de dióxido de carbono, sistemas de liberação/absorção de sabor, antioxidantes e antimicrobianos (MARANGONI JÚNIOR et al., 2022). Dentre os componentes citados, os antioxidantes são compostos capazes de retardar ou inibir a ação oxidante de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio. Esses compostos podem interagir com o produto embalado, prolongando sua oxidação, conferindo maior tempo de prateleira. (SONG et al., 2022).

O selênio (Se) é um mineral, oligoelemento essencial para os organismos vivos e compõe várias proteínas e enzimas que participam da regulação dos sistemas antioxidantes do corpo. A sua forma metálica nanoparticulada (SeNPs) potencializa sua atividade biológica e reduz a toxicidade em comparação com os selenocompostos

orgânicos e Se oxianions, como selenito (SeO_3^{2-}) e selenato (SeO_4^{2-}) (CHEN et al., 2022). As SeNPs aumentam a atividade antioxidante dos materiais, inibem o crescimento de bactérias patogênicas de origem alimentar, e prolongam a vida útil dos alimentos embalados. (SONG et al., 2020).

Até o presente momento, não foi encontrado na literatura filmes a base de PEC enriquecidos com SeNPs. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é de produzir embalagem/revestimento ativa a base de PEC carregados com SeNPs e reforçados com cloreto de cálcio com potencial aplicação na área de alimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Produzir e caracterizar filmes ativos e biodegradáveis à base de PEC enriquecidos com SeNPs.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir filmes biodegradáveis à base de PEC, pelo método de casting, enriquecidos com diferentes concentrações de SeNPs (0,2, 0,4, e 0,8 % m/m em relação ao polissacarídeo), bem como a influência de CaCl_2 como reticulante;
- Avaliar a aparência dos filmes através de imagens digitais, opacidade aparente, coloração;
- Estimar a atividade da água por meio da solubilidade, teor de umidade e grau de intumescimento;
- Determinar a espessura e taxa de permeação de vapor de água através dos diferentes filmes;
- Caracterizar os materiais por análise térmica (TG e DSC), espectroscopia no infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), barreira UV, fluorescência de raio-X (XRF)
- Avaliar as propriedades mecânicas dos filmes por meio dos ensaios de resistência à tração e alongação;

3 REFERECIAL TEÓRICO

Diante do alto índice de desperdício de alimentos, as embalagens têm como função, além do marketing, separar e proteger os produtos embalados do contato com o ambiente. Atuam na preservação dos compostos sensíveis à luz/oxigênio, evitando a degradação do produto embalado e aumentando sua vida de prateleira. (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020).

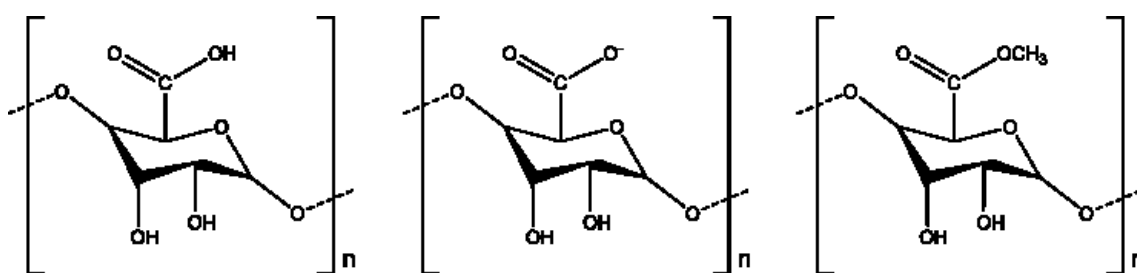
No entanto, as embalagens tradicionais normalmente são compostas por precursores a base de petróleo. Isso ocorre devido a sua processabilidade, baixo custo e por apresentar propriedades mecânicas favoráveis, além da facilidade de modelagem em diversos formatos (LEYVA-JIMÉNEZ et al., 2023; MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020). Por outro lado, a utilização excessiva aliada ao descarte incorreto desses materiais tem causado graves problemas ambientais, visto sua baixa biodegradabilidade (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020; PRIYADARSHI; RHIM, 2020). Estudos anteriores mostram que menos de 3% de todo plástico produzido no mundo é reciclado, o que tem despertado interesse em novos estudos visando substituir embalagens plásticas à base de fontes não renováveis por materiais sustentáveis (LEYVA-JIMÉNEZ et al., 2023; MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020; PRIYADARSHI; RHIM, 2020).

Neste sentido, os polissacarídeos têm sido uma alternativa atraente para a obtenção de materiais ecologicamente corretos. Podem ser utilizados para produzir filmes com diferentes propriedades, como flexibilidade, resistência e transparência. Eles são abundantes na natureza, apresentam baixo custo de obtenção, amigáveis ao meio ambiente, normalmente biocompatíveis e são materiais sustentáveis. Os filmes produzidos a partir de polissacarídeos apresentam uma boa capacidade de barreira, o que significa que podem proteger o alimento ou produto embalado da luz, oxigênio e umidade (ZHU, 2021). Vários estudos relatam a produção de embalagens biodegradáveis à base de κ -carragena (DA SILVA BRUNI et al., 2023), amido (GARCIA et al., 2014), quitosana (LIN et al., 2023), gelatina (SHANKAR et al., 2015), celulose (TEIXEIRA et al., 2021), alginato (CAO et al., 2020), e pectina (NASTASI et al., 2022).

3.1 Pectina

As PEC são uma família de polissacarídeos estruturalmente complexos, amplamente encontrados nas paredes celulares das plantas e na camada de lamela média. (ZHANG et al., 2020). A PEC é um polissacarídeo formado principalmente por unidades repetitivas do ácido *D-galacturônico* que está ligado por ligações α -1,4-glicosídicas (**Figura 1**). É amplamente utilizada em produtos alimentares como estabilizante, emulsificante, espessante e gelificante em produtos lácteos, geleias, leite e sorvetes, pois é biocompatível e não tóxica para o consumo, além de ser, biodegradável e excelente formadora de filmes. Ela é composta por um grupo de polissacarídeos normalmente encontrado em cascas de frutas cítricas. (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020).

Figura 1 Representação estrutural das unidades repetitivas presentes na cadeia de pectina, com diferentes unidades de ácido *D-galacturônico*.



A PEC apresenta estrutura complexa, podendo ser dividida em não ramificada, formada por um esqueleto aniônico sem cadeias laterais e outra ramificada, com cadeias laterais não iônicas. Os grupos funcionais hidroxila, carboxila e metila são os principais grupos funcionais deste polissacarídeo. Podem existir em diferentes formas iônicas/não iônicas ($-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$ e $-\text{COOH}_2^+$) dependendo do pH (LI et al., 2021). Além disso, o grau de esterificação metílica da PEC depende do pH de extração. (BYUN et al., 2020). Elas podem ser classificadas como PEC de alta metoxilação (HMP, grau de esterificação $> 50\%$) e PEC de baixa metoxilação (LMP, grau de esterificação inferior a 50%) (KARIM et al., 2022; LI et al., 2021; LIN et al., 2022). A PEC empregada neste trabalho apresenta grau de metoxilação entre 55 e 65%.

A HMP é utilizada principalmente como gelificante em produtos como geleias e marmeladas, enquanto a LMP é utilizada como estabilizante em produtos lácteos e como espessante em produtos com baixo teor de açúcar. A HMP apresenta maior

tendência de formar géis, pois possui uma alta proporção de grupos metil-éster ligados aos resíduos de ácido galacturônico, o que torna a molécula mais hidrofóbica e menos solúvel em água. A formação de ligações de hidrogênio entre os grupos carboxilatos na HMP e os íons de hidrogênio do ácido, resultam na formação de um gel (KARIM et al., 2022; LI et al., 2021; LIN et al., 2022).

Trabalhos que já utilizam a PEC na produção de filmes sempre mostram a utilização de algum plastificante, (ASFAW; TAFA; SATHEESH, 2023a; CHAICHI et al., 2019; MARANGONI JÚNIOR et al., 2022; ROY; RHIM, 2021a; XIE et al., 2023). Assim, filmes estáveis e resistentes para serem aplicados como embalagens baseados em PEC normalmente precisam de aditivos com ação plastificante e/ou reticulante (CHAICHI et al., 2019).

3.2 Plastificante

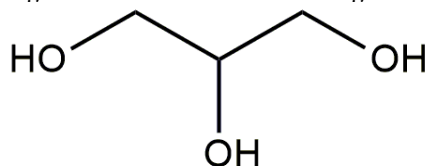
Apesar da PEC apresentar propriedades que facilitam a formação de filmes, seu uso exclusivo na mistura filmogênica resulta em materiais com limitações mecânicas e de barreira ao vapor de água. Filmes desenvolvidos pela metodologia de *casting* se tornam quebradiços, pouco maleáveis, após a etapa de secagem devido às interações intermoleculares entre as cadeias dos polissacarídeos. Neste sentido, aditivos com ação plastificante e/ou reticulante podem melhorar deficiências do novo material produzido (ASFAW; TAFA; SATHEESH, 2023b; CHAN et al., 2019).

As propriedades mecânicas dos filmes são influenciadas diretamente pela composição da matriz básica, solvente empregado e plastificante utilizado. Os plastificantes são em sua maioria, moléculas pequenas, de baixa massa molar, baixa volatilidade, de natureza química similar à do polímero usado na mistura e geralmente líquidos. Essas moléculas aumentam a mobilidade entre as cadeias poliméricas criando pequenos espaços vazios entre elas, os quais proporcionam materiais mais macios e flexíveis, menos quebradiços, de melhor processabilidade e com maior capacidade a alongação até a ruptura e de módulo de elasticidade. (ASFAW; TAFA; SATHEESH, 2023; CHAN et al., 2019; TEIXEIRA et al., 2021)

Atualmente vários materiais plastificantes têm sido utilizados como aditivos em filmes biodegradáveis à base de polissacarídeos, como glicerol (CHAICHI et al., 2019), sorbitol (CHAN et al., 2019), trietil citrato (TEIXEIRA et al., 2021), entre outros. Dentre os citados, o glicerol (**Figura 2**) é amplamente empregado em indústrias

cosméticas, farmacêuticas e alimentícias, por ser considerado seguro em bioaplicações. (ATTARBACHI; KINGSLEY; SPALLINA, 2023)

Figura 2. Estrutura molecular do glicerol.



Fonte: Autoria própria através do software ChemDraw Pro 12.0.

O glicerol é o plastificante mais utilizado na produção de filmes comestíveis, pois é de baixo custo, biodegradável, não tóxico e estável em condições ambiente, tornando seguro seu consumo. Além disso, pode interagir com os polissacarídeos a partir dos grupos polares (-OH), por ligações de hidrogênio e forças de Van Der Waals, levando a materiais mais resistentes (ASFAW; TAFA; SATHEESH, 2023; KESHANIDOKHT et al., 2023).

Vários estudos mostram a utilização de glicerol como plastificante, como em filmes LMP na concentração de 10-40% m/m PEC (CHAICHI et al., 2019), em filmes com extrato de própolis na concentração de 30% m/m PEC (MARANGONI JÚNIOR et al., 2022), em filmes de PEC e ágar na concentração de 30% m/m polímeros (ROY; RHIM, 2021), na otimização da concentração de PEC da casca de cidra com o glicerol na concentração de 15%-25% (ASFAW; TAFA; SATHEESH, 2023), em filmes com PEC retirada de casca de banana na concentração de 40% m/m (XIE et al., 2023), entre outros.

3.3 Reticulante

Os reticulantes são compostos químicos que são adicionados a materiais poliméricos para aumentar sua rigidez, resistência e estabilidade dimensional. Eles são usados para criar ligações químicas cruzadas entre as moléculas de polímero, o que aumenta a densidade de ligações químicas e a resistência do material. Pode ocorrer a reticulação de três maneiras diferentes. A reticulação química, que são compostos que reagem com as moléculas de polímero para criar ligações cruzadas. A reticulação física, onde compostos formam ligações cruzadas físicas entre as moléculas de polímero. Também a reticulação por radiação ionizante que é um processo que envolve a

exposição do material polimérico a raios gama ou feixes de elétrons (CAO et al., 2020; SANTOS et al., 2018).

A reticulação física é uma técnica vantajosa para melhorar as propriedades dos polímeros, pois é mais controlável, não produz subprodutos e não requer aditivo. Esse tipo de reticulação cria uma rede tridimensional que torna o polímero mais forte e mais estável em altas temperaturas e pressões, além de melhorar suas propriedades mecânicas. A melhoria da qualidade dos filmes de biopolímeros facilita sua competição com embalagens não biodegradáveis e também pode agregar valor a um resíduo industrial (CHAICHI et al., 2019; SANTOS et al., 2018).

Agentes reticulantes são utilizados em filmes para diminuir a solubilidade em água do material, diminuindo grau de intumescimento, tornando-se mais interessante em aplicações biomédicas e em embalagens de alimentos que possuem maior grau de umidade. Uma das propriedades funcionais da PEC é a gelificação, que para ocorrer é necessário à presença de cátions bivalentes, como íons de cálcio Ca^{2+} . Isso ocorre devido alguns íons de Ca^{2+} serem capazes de fixar diversos sítios de ligação de biopolímero (CHAICHI et al., 2019).

O modelo de gelificação da PEC ocorre na presença de Ca (cálcio), pois o Ca se liga aos sítios de ligação da PEC, estabilizando os grupos carboxilatos presentes o que aumenta a capacidade da PEC de formar uma rede gelatinosa. A gelificação também pode ocorrer em ambiente ácido ou em co-soluto de alta concentração, por meio de reticulação entre os grupos metil favorecidos por ligações de hidrogênio e forças hidrofóbicas. (CAO et al., 2020)

As propriedades mecânicas dos filmes geralmente dependem das ligações cruzadas não covalentes, incluindo ligações de hidrogênio, interação eletrostática e /ou interações hidrofóbicas (CAO et al., 2020). Os íons de cálcio são essenciais para a formulação de materiais inorgânico-orgânicos e funcionam como um agente reticulante não covalente em uma rede. A PEC com cadeia molecular mais longa possui mais locais de ligação ao Ca, de acordo com seu grau de metoxilação, com um grande número de sítios ativos de ligação ao Ca o que contribui para a formação de estruturas de rede percolantes. Nakamoto et al., (2022) em seu estudo utilizam Ca para melhorar propriedades do hidrogel a base de poli- γ -glutamato.

Entretanto, filmes sem a presença de aditivos ativos nas formulações pouco contribuem para o retardo na degradação precoce dos produtos embalados. Nesta perspectiva, embalagens ativas têm ganhado destaque.

3.4 Embalagem ativa

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, as embalagens inteligentes e ativas têm recebido destaque, principalmente na área de alimentos. Embalagens inteligentes fornecem informações sobre o produto embalado ou sobre o ambiente em que ele está sendo transportado ou armazenado. São projetadas para detectar as condições de armazenamento, data de validade, determinar o frescor dos alimentos ou monitorar o crescimento microbiano. Podem conter sensores que monitoram a temperatura, umidade, pressão, luz e outras condições, permitindo que as empresas rastreiem o status do produto em tempo real (MARANGONI JÚNIOR et al., 2022; SOLTANI FIROUZ; MOHI-ALDEN; OMID, 2021).

Já as embalagens ativas são aquelas que possuem a capacidade de interagir com o material embalado, melhoram o desempenho da embalagem, conferindo maior vida útil, preservando-o com segurança. Incorporam materiais ou substâncias que interagem com o produto embalado para estender sua vida útil ou melhorar sua qualidade. Essas substâncias podem ser liberadas da embalagem para modificar a atmosfera em torno do produto, remover ou neutralizar substâncias que possam afetar a qualidade do produto, ou fornecer ingredientes adicionais que ajudam a preservar a qualidade do produto (SHARIFI; PIRSA, 2021; SOLTANI FIROUZ; MOHI-ALDEN; OMID, 2021). Os principais sistemas de embalagem ativa podem atuar na remoção de oxigênio, absorvedores de etileno, absorvedores/emissores de dióxido de carbono, sistemas de liberação/absorção de sabor, ação antioxidante e antimicrobiana e controladores de umidade (SHARIFI; PIRSA, 2021).

Esses ingredientes adicionados às embalagens que as tornam ativas são definidos como ingredientes ativos. Eles podem ter funções específicas de acordo com cada aplicação, como por exemplo, atividade antimicrobiana (JOVANOVIĆ et al., 2021), atividade antioxidante (LIN et al., 2023), absorvedores de umidade ou de oxigênio (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020), etc. Dentre eles, ingredientes ativos com ação antioxidante podem ser adicionados em filmes/revestimentos biodegradáveis para inibir a oxidação dos componentes

gordurosos, causada pelo ataque de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio, aumentando a vida de prateleira dos produtos embalados (KUMAR; GOEL, 2019; SOLTANI FIROUZ; MOHI-ALDEN; OMID, 2021). Neste sentido, materiais compósitos com ação antioxidante têm sido produzidos pela adição de SeNPs (CHEN et al., 2022; XU et al., 2021).

3.5 Nanopartículas de Selênio (SeNPs)

O selênio é um micronutriente extremamente importante para os organismos vivos, por ajudar a controlar os sistemas antioxidantes endógenos. No entanto, existe uma margem estreita entre os níveis aceitáveis/tóxicos de ingestão diária para os seres humanos. A Academia Nacional de Ciências dos EUA recomenda um subsídio dietético para Se de 55 µg/dia para homens adultos (QIU et al., 2018).

Zhang et al., (2021) descrevem a formação das SeNPs pela redução do sal selenito de sódio (Na_2SeO_3) através da adição do ácido ascórbico. Durante a síntese, o Se^{+4} é reduzido para Se^0 , passando pela etapa de agregação e estabilização com dente-de-leão *Taraxacum mongolicum* (TMP) 50-2 e Tween 80, mantendo o diâmetro das nanopartículas em escala nanométrica. Além de estabilizador, os polissacarídeos ainda podem atuar como agente de capeamento, ou em alguns casos como agente redutor (LI et al., 2019; SONG et al., 2020).

Estudos anteriores reportam a produção de materiais compósitos enriquecidos com SeNPs a base de: quitosana para aplicação como tecidos cardíacos (1 mL de SeNPs 5 µg/mL) (KALISHWARALAL et al., 2018); polissacarídeos de manguezais para avaliar potencial de bioatividade (10 mL, selenito de sódio 0,01 M) (JHA et al., 2022); arabinogalactanas para potencializar a atividade antitumoral (1 mL de Na_2SeO_3 nas concentrações de 30, 60 e 120 mM) (TANG et al., 2019); carboximetilcelulose para liberação das SeNPs em sistemas de radicais livres (10 mL de uma solução ácida de selênio 20 mmol/L) (CHEN et al., 2022); e quitosana/álcool poli(vinílico) para avaliar atividade antibacteriana (MENAZEA et al., 2020), etc. No entanto, até o presente momento, não foi possível encontrar registro sobre o desenvolvimento e caracterização de embalagem/revestimento a base de PEC carregadas com SeNPs.

4 MATERIAIS E METODOS

4.1 Materiais

A pectina comercial (pectina[®] GENU, PEC) extraída de cascas de frutas cítricas com um grau de esterificação de 55-65% e porcentagem de ácido galacturônico de 82.1% foi fornecida pela CP Kelco Co. (Limeira, Brasil). O Glicerol, selenito de sódio (Na₂SeO₃) e cloreto de cálcio (CaCl₂) foram adquiridos pela LabSynth e ácido ascórbico (C₆H₈O₆) adquirido pela Sigma-Aldrich.

4.2 Preparo dos filmes

Os filmes foram preparados seguindo o método de *casting*, conforme representado na **Figura 3**. As formulações, contendo a concentração de cada componente, estão descritas na Tabela 1. Inicialmente foi adicionado 750 µL de glicerol em 100 mL de água destilada, em seguida foi adicionado 2,5g de PEC e a mistura foi submetida à agitação magnética a 500 rpm a uma temperatura de 60°C. A escolha dessa temperatura foi baseada na necessidade de facilitar a solubilização da PEC na solução, enquanto a velocidade de agitação foi controlada para evitar a formação de bolhas indesejadas. O processo foi mantido por aproximadamente 40 minutos, garantindo a obtenção de uma solução homogênea, isenta de grumos.

Tabela 1. Formulações para produção dos filmes.

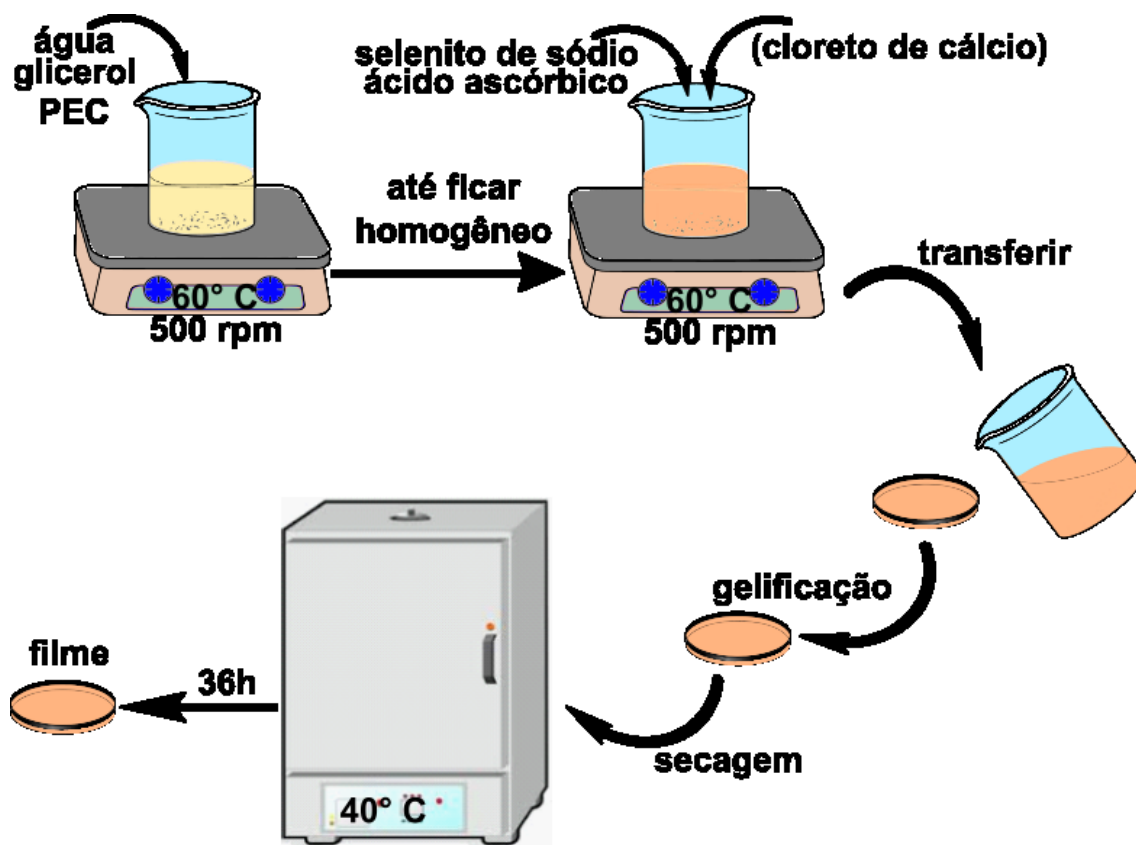
Formulação	PEC (g)/%	Glicerol (g)/ %	SeNPs (g)/%	CaCl ₂ (g)
CS	2.5	30	NA	NA
0.2S	2.5	30	0.2	NA
0.4S	2.5	30	0.4	NA
0.8S	2.5	30	0.8	NA
CC	2.5	30	NA	0.115
0.2C	2.5	30	0.2	0.115
0.4C	2.5	30	0.4	0.115
0.8C	2.5	30	0.8	0.115

A porcentagem em massa de PEC é em relação ao volume final de solução (100 mL). O percentual de glicerol e das nanopartículas de selênio foram calculados em relação à massa de PEC.

Após a homogeneização da PEC, foi adicionado, lentamente, gota a gota, selenito de sódio 0,1 M e ácido ascórbico 50 mM, em proporções calculadas para 0,2%,

0,4% e 0,8% de massa em relação à massa do polímero, conforme indicado na Tabela 1. Essa adição foi realizada de maneira lenta e gradual, gota a gota, com o intuito de evitar a nucleação e aglomeração das nanopartículas. A solução foi então submetida à agitação por um período de 30 minutos, pode ser observada uma alteração na coloração (alaranjada), indicando a formação das nanopartículas.

Figura 3. Esquema para produção dos filmes pelo método de casting



Fonte: Autoria própria através do software Inkscape

Após a formação das nanopartículas, adicionou-se 0.115 g de cloreto de cálcio como agente reticulante. A solução resultante foi deixada em temperatura ambiente para sua gelificação, em seguida transferida para placas de petri e levados à estufa por um período de 36 horas a 40°C . Após este processo, os filmes obtidos foram removidos das placas de petri e armazenados em dessecadores a vácuo, contendo sílica, a fim de controlar a umidade para os próximos ensaios de caracterização.

4.3 Espessura

A espessura dos filmes foi realizada por meio de um micrômetro eletrônico digital com uma faixa de 0 a 25 mm e resolução de 0,001 mm, pertencente à tecnologia YST/modelo YUANLS H4024. Os resultados, obtidos a partir de dez medições aleatórias, foram apresentados como média $\pm$ desvio padrão.

4.4 Cor Aparente, Opacidade E Barreira UV

As cores das amostras foram avaliadas utilizando um colorímetro (Minolta Spectrophotometer, CM-3500D, Osaka, Japão) utilizando os parâmetros de cor CIELAB: L^* , de preto (0) a branco (100); a^* , de verde (-) a vermelho (+); e b^* , do azul (-) ao amarelo(+). Calibrado segundo instruções do fabricante, os padrões de configuração do equipamento foram mantidos com Ilum. D65, Toll. 1.00, Paineis ACIE, OBS 10° e Dif. Cor CIE00 1:1:1. A diferença total de cores (ΔE) e o índice de brancura (WI) foram obtidos através das equações (1) e (2).

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

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (2)$$

Onde os parâmetros L^* (85.6873), a^* (-0.0247) e b^* (11.8113) foram utilizados para o cálculo dos filmes sem reticulante e L^* (86.6207), a^* (0.03667) e b^* (11.0947) para as amostras com reticulante.

A opacidade aparente e as propriedades UV dos filmes foram obtidas de acordo com Shankar et al., (2015) e Shojaei-Aliabadi et al., (2014), respectivamente. Os filmes foram cortados (9,5 $\times$ 45,0 mm), colocados em cubeta de quartzo (caminho óptico de 10 mm) e analisados por espectrofotômetro de absorção UV-Vis (Agilent, modelo Cary 60) varredura de 325 a 800 nm. A 550 nm (opacidade) e 325 a 400 nm (barreira UV). Uma cubeta de quartzo sem amostra foi utilizada como referência. A opacidade foi determinada pela Eq. (3):

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

Onde Abs 550 refere-se à absorbância em 550 nm e X é a espessura do filme em μm .

4.5 Espectroscopia De Infravermelho Por Transformada De Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro modelo Cary 360 operando no modo ATR (FTIR-ATR). As amostras foram colocadas no cristal ATR e analisadas em uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para a execução da análise de FTIR nas SeNPs isoladas, foi necessário a redução do Na_2SeO_3 utilizando ácido ascórbico fora da matriz da solução de PEC, apenas em água. Posteriormente, o produto foi congelado e submetido ao processo de liofilização. A amostra resultante foi então submetida a um procedimento de lavagem utilizando metanol, seguido por uma etapa de maceração para obtenção da amostra sólida.

4.6 TGA/DSC

A TGA foi realizada utilizando um analisador termogravimétrico (Shimadzu, TGA-50, Japão). Os termogramas foram obtidos sobre um fluxo de argônio de 50 mL min^{-1} e aquecidos de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em aparelho Shimadzu (modelo DSC60 Plus, Japão) a taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C/min}$, de 20 a 300 $^{\circ}\text{C}$, sob purga de argônio de 50 mL/min .

4.7 Permeabilidade ao Vapor de Água (WVP)

Os testes de permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes foram determinados gravimetricamente, de acordo com a norma ASTM E-96-00 (2000) com modificações (GARCIA et al., 2014). Os filmes foram acondicionados em um dessecador contendo nitrato de magnésio (53% de umidade relativa, UR) a 25 $^{\circ}\text{C}$ por 48 h, para ambientar os filmes com a mesma umidade antes do ensaio. Em seguida, cada filme foi fixado no topo da cápsula de permeação (abertura circular com área de 8,5 cm^2) contendo solução saturada de cloreto de magnésio (33 % UR). Logo após foi armazenado em dessecador contendo solução de cloreto de sódio (75 % UR), mantendo um gradiente de 42 % UR entre a cápsula e o dessecador. Os filmes foram pesados em intervalos dentro de 72 horas. A razão de permeação do vapor de água (WVPR) foi

calculada de acordo com a Eq. (4) usando a inclinação ($\frac{m}{t}$) do gráfico que foi obtido plotando ganho de massa (mg) vs. tempo (s) e a área de permeação ($\frac{1}{A}$).

$$WVPR = \frac{m}{t} * \frac{1}{A} \quad (4)$$

Onde m / t é o coeficiente angular da curva e A é a área de permeação da amostra. O WVP foi calculado como a Eq. (5).

$$WVP = \frac{WVPR * st}{sp(RH1 - RH2)} \quad (5)$$

Sendo que st corresponde à espessura média da amostra, sp é a pressão de saturação do vapor d'água na temperatura de teste (Pa), $UR 1$ é a umidade relativa do dessecador e $UR 2$ representa a umidade relativa no interior da cápsula. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.8 Propriedades Mecânicas

Os ensaios mecânicos foram realizados utilizando um texturômetro (TA TX2 plus, Inglaterra) de acordo com a metodologia padrão ASTM D882-02 com modificações (DE LIMA BARIZÃO et al., 2020; MARTINS et al., 2018). Foram investigadas as propriedades de resistência à tração (σ -MPa), alongamento no intervalo (ϵ -%) e módulo de Yong (MPa). A velocidade do teste foi de 0,83 mm/s e a distância inicial entre as garras foi de 30 mm. Todos os testes foram realizados em quintuplicatas com amostras medindo 7 cm x 1 cm e espessura uniforme.

4.9 Fluorescência de Raios X (XRF)

A fluorescência de raios X (XRF) foi utilizada para caracterizar a composição química das superfícies do filme usando um espectrômetro de raios X de energia dispersiva Epsilon 1 Malvern PANalytical (Reino Unido). As amostras de filme foram cuidadosamente seladas com plástico fino em porta-amostras de 25 × 20 mm. Foram utilizados frascos de raios X com ânodo de prata (Ag) e gerador de 50 kV. Os resultados foram expressos em porcentagem normalizada.

4.10 Solubilidade (WS) e intumescimento (SD)

No ensaio de solubilidade, aproximadamente 0,2 g (filmes secos) foram pesados e imersos em 30 mL de água destilada a 25 °C, com agitação a 100 rpm por 24 horas. A solução resultante foi posteriormente filtrada através de um papel filtro previamente pesado. Em seguida, o filtro foi levado à estufa a 103°C por 24 horas para obtenção da massa final (M_f). O teor de solubilidade foi determinado de acordo com a Eq. (6) :

$$WS (\%) = \frac{M_0 - M_f}{M_f} * 100 \quad (6)$$

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

As análises da cinética de intumescimento foram realizadas de acordo com (LAVORGNA et al., 2010) com adaptações. Pedacos cortados de filmes (2 cm x 2 cm), secos (103 °C/24 h) e pesados (M_0) foram mergulhados em água destilada (25 °C/100 rpm). A capacidade de intumescimento das amostras foi avaliada medindo sua massa em diferentes intervalos de tempo (1, 3, 5, 8, 10, 15min) para os filmes sem reticulante e (5, 10, 15, 30, 60 e 120 min) para os filmes com reticulante, e calculado o intumescimento seguindo a Eq. (7).

$$SD (\%) = \frac{M_f - M_0}{M_0} * 100 \quad (7)$$

Onde, M_f e M_0 são as massas dos filmes inchados no tempo desejável t (min) e a massa do filme seco no tempo inicial ($t = 0$), respectivamente. O grau de intumescimento dos filmes biodegradáveis foi determinado no tempo que houve o máximo de absorção de água.

4.11 Ensaio de degradação

A biodegradabilidade do filme foi avaliada por meio de imagens digitais durante um período de 6 dias, seguindo o protocolo experimental conforme descrito por Rech e colaboradores (RECH et al., 2020), com algumas adaptações. Imagens digitais dos filmes foram capturadas para acompanhar o progresso da degradação. Amostras secas (2 × 2 cm) foram fixadas em uma tela mosquiteira e enterradas a uma

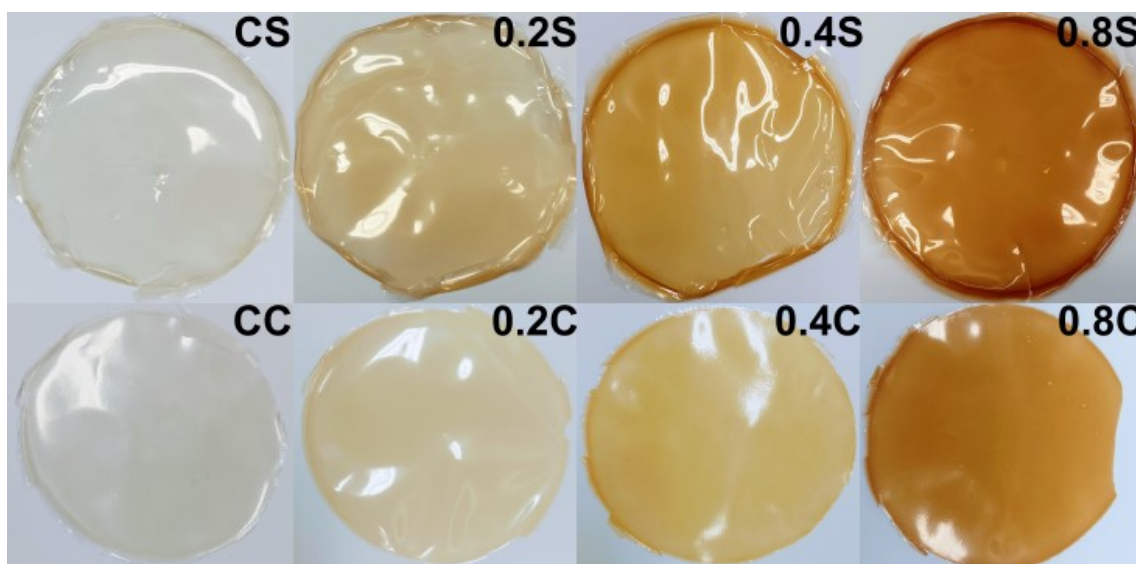
profundidade de 15 cm no solo, em condições ambiente. O processo de degradação do filme foi avaliado em intervalos de tempo específicos (1, 3, 4 e 6 dias). Para cada período, os filmes foram cuidadosamente coletados do solo, submetidos à limpeza e secos em estufa a 40 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento e Aparência do Filme

Os filmes produzidos a partir de pectina (PEC), exibiram homogeneidade aparente, indicando boa processabilidade e manipulação, conforme ilustrado na **Figura 4**. Entretanto, as soluções filmogênicas dos filmes contendo reticulante apresentaram maior viscosidade, atribuída ao processo de gelificação. A inclusão dos íons cálcio promove a formação de ligações cruzadas com os grupos carboxilas carregados negativamente da PEC. Neste processo, os íons Ca^{2+} atuam como reticulantes físicos (CHAICHI et al., 2019).

Figura 4. Imagens digitais dos filmes a base de PEC, enriquecidos com (0,2 0,4 e 0,8% m/m) SeNPs, sem reticulante (CS, 0.2S, 0.4S e 0.8S) e com reticulante (CC, 0.2C, 0.4C e 0.8C).



A influência do cálcio nos filmes à base de PEC está associada à formação de redes poliméricas, mediadas por interações eletrostáticas. Este fenômeno desempenha um papel determinante nas propriedades viscoelásticas dos filmes, conferindo-lhes características específicas relacionadas à sua estrutura molecular (CAO et al., 2020; NAKAMOTO et al., 2022). Diferente da adição do cálcio, as SeNPs geram cor característica quando produzidas na matriz dos filmes. Dependendo da concentração (0,2, 0,4 e 0,8 %) diferentes tons alaranjados são observados. A cor alaranjada sugere que as SeNPs formadas possam assumir uma estrutura monoclinica ou amorfa, já que na forma trigonal apresenta uma coloração preta (QIU et al., 2018).

5.2 Espessura e Propriedades Mecânicas

As medidas de espessura são apresentadas na Tabela 2. Os valores variam de 87,0 a 108,0 μm . A inclusão do cloreto de cálcio nas formulações não variou significativamente a espessura dos filmes ($p \leq 0,05$). Com exceção das amostras 0.2C e 0.4C. Conforme indicado por Garavand et al., (2017), espessuras compreendidas entre 80 e 200 μm são consideradas apropriadas para aplicações em embalagens de alimentos.

Diversos parâmetros, como o método de preparação, as condições de secagem, a quantidade de solução formadora de filme e as interações entre os constituintes, foram identificados como determinantes na variação da espessura dos filmes. (AGUIRRE-LOREDO et al., 2018; SOOD; SAINI, 2022). Importante salientar que, em todos os filmes produzidos, o volume da solução filmogênica foi mantido inalterado.

Tabela 2 Espessura e propriedades mecânicas de filmes à base de PEC, glicerol e SeNPs

Formulação	Espessura (mm)	Σ (MPa)	ϵ (%)	σ (MPa)
CS	$0,1051^b \pm 0,0059$	$2,9454^b \pm 0,3609$	$4,2858^a \pm 0,3518$	$4,6960^a \pm 0,3360$
0.2S	$0,0901^a \pm 0,0024$	$2,5188^{a,b} \pm 0,3485$	$5,8896^b \pm 0,3409$	$6,5601^b \pm 0,3902$
0.4S	$0,0870^a \pm 0,0021$	$1,7161^c \pm 0,2448$	$7,3230^b \pm 1,5059$	$3,9182^a \pm 0,3298$
0.8S	$0,0901^a \pm 0,0043$	$2,3219^a \pm 0,1455$	$5,8262^a \pm 0,8889$	$4,3075^a \pm 0,3496$
CC	$0,1037^a \pm 0,0005$	$3,3363^a \pm 0,2048$	$12,5572^a \pm 1,0579$	$12,2707^a \pm 0,3562$
0.2C	$0,1019^{a,b} \pm 0,0031$	$3,1437^a \pm 0,2979$	$10,5820^a \pm 0,3934$	$9,1142^a \pm 0,7002$
0.4C	$0,0947^b \pm 0,0045$	$2,0431^b \pm 0,1235$	$25,1841^c \pm 0,0780$	$11,5981^a \pm 0,3105$
0.8C	$0,1080^a \pm 0,0011$	$2,5947^c \pm 0,3237$	$21,1727^b \pm 0,5356$	$12,6821^a \pm 1,0758$

Resultados apresentados em (média $\pm$ desvio padrão);

Σ (MPa): Módulo de Young; ϵ (%): Alongamento na ruptura; σ (MPa): Resistência à tração.

a. b. c Letras diferentes na mesma coluna, dentre os grupos sem e com adição de reticulante, indicam diferenças significativas ($p \leq 0.05$) pelo teste de Tukey.

As propriedades mecânicas foram estimadas a partir dos valores de módulo de Young (Σ - MPa), alongamento na ruptura (ϵ - %) e a resistência à tração (σ - MPa) (Tabela 2). Estes resultados visam fornecer informações relevantes sobre a resistência e integridade de filmes quando submetidos a condições de estresse (DA SILVA BRUNI et al., 2023). O módulo de Young (Σ), que indica a rigidez do material, variou de 1,7161 a 2,9454 MPa nos filmes sem reticulante e de 2,0431 a 3,3363 MPa nos filmes com reticulante, indicando que o reticulante tornou o material mais elástico e mais rígido respectivamente. O alongamento na ruptura (ϵ), que representa a capacidade do filme esticar antes de romper, variou de 4.2858 % a 7.3230 % nos filmes sem Ca^{+2} e de 10.5820% a 25.1841% nos filmes carregados com Ca^{2+} .

Esses resultados confirmam a tendência observada no módulo de Young, indicando um aumento no alongamento na ruptura com a adição de reticulante. Notavelmente as maiores porcentagens de ϵ foram encontradas nos filmes menos rígidos, com menor Σ em seus respectivos grupos (0.4S e 0.4C), atingindo ϵ 7.3230% e 25.1841%, respectivamente. A resistência à tração (σ) determinou a força máxima suportada pelos filmes antes da ruptura. Nos filmes sem adição de reticulante, essa resistência variou de 3.9812 a 6.501 MPa, com diferença significativa ($p \leq 0.05$) apenas para o filme 0.2S. Nos materiais com adição de reticulante não foi observada diferença ($p \leq 0.05$) entre as formulações (9.1142 a 12.6821 Mpa). Por outro lado a incorporação de SeNPs reduziu o σ dos filmes preparados.

A presença de reticulante na matriz dos filmes resultou em aumento da rigidez. Observou-se que os maiores valores de Σ foram encontrados nos filmes sem a presença de SeNPs (CS e CC), atingindo 2.9454 e 3.3363 MPa, respectivamente. Os resultados apontam redução na rigidez da matriz do filme com a adição de SeNPs. De acordo com Akhila et al., (2023)., a adição de reticulante reduz o volume livre entre as cadeias de PEC, diminuindo a flexibilidade do filme. Este estudo reportou filmes à base de mucilagem/PEC reticulados com cloreto de cálcio e dióxido de titânio. Os autores observaram que a adição de reticulante resultou em uma diminuição significativa no módulo de Young (Σ). O efeito antiplastificante observado restringe a mobilidade molecular, afetando a flexibilidade do material. Os valores encontrados foram inferiores aos valores relatados por (KUREK et al., 2021)(Σ : 31.86 MPa; ϵ : 26.01 %; σ : 8.31 MPa) e por (GALUS; LENART, 2013) (ϵ : 5.9 %; σ : 22.5MPa) nos filmes apenas com PEC em ambos os trabalhos.

Nisar et al., (2018) destacam que os parâmetros σ e ϵ frequentemente estão associados à rede de microestrutura do filme e às forças intermoleculares presentes entre eles. Quando matrizes ou partículas compartilham semelhança química, observa-se uma interação mais intensa quando dispersas, agindo como centros de ancoragem. Isso resulta na redução da mobilidade molecular e consequentemente, no aprimoramento da resistência à tração. Contudo, as diversas concentrações de SeNPs podem gerar interações mais complexas entre as nanopartículas e a matriz polimérica, considerando o tamanho e a distribuição das partículas, resultando em uma resposta mecânica variada. Conforme Zibaei et al., (2023) tais resultados podem ser atribuídos à deposição específica de SeNPs na cadeia de macromoléculas de PEC, ocorrendo por meio de uma

agitação magnética de alta velocidade durante o processo de formação das SeNPs no filme. Isso acarreta na diminuição da força de ligação e na integridade estrutural (NISAR et al., 2018; ZIBAEI et al., 2023). Vale notar que, em comparação, os valores de σ foram superiores aos relatados por (ASFAW; DEKEBA, 2022), enquanto, por outro lado, os valores de ε foram inferiores.

5.3 Análise de Cor, Opacidade aparente e Barreira UV

A percepção visual dos consumidores é fortemente influenciada pela cor, desempenhando, portanto, um papel crucial na aceitabilidade de filmes e revestimentos biodegradáveis. Alterações na coloração da superfície dos filmes podem servir como indicadores do desenvolvimento de ligações cruzadas entre as moléculas do filme (DA COSTA et al., 2024; GALUS; LENART, 2013). A cor predominante dos filmes foi determinada a partir dos parâmetros luminosidade/brilho (L^*), vermelho/verde (a^*), azul/amarelo (b^*), diferença total de cor (ΔE) e índice de brancura (WI) (Tabela 3).

Tabela 3 Parâmetros de cor e opacidade dos filmes a base de PEC e SeNPs.

Formulação	L^*	a^*	b^*	ΔE	WI	Opacidade
CS	85.6873 ^a ± 0.5794	-0.0247 ^a ± 0.0162	11.8113 ^a ± 1.1296	-	81.4285 ^a ± 1.0482	2.2287 ^b ± 0.1159
0.2S	80.1060 ^b ± 2.1191	4.4047 ^b ± 0.7508	23.94667 ^b ± 2.3551	14.1092 ^a ± 1.8817	66.2854 ^b ± 0.1594	3.3673 ^a ± 0.2422
0.4S	72.5520 ^c ± 0.4410	11.112 ^c ± 1.4604	40.36733 ^c ± 0.8189	33.3824 ^b ± 0.23352	49.9137 ^c ± 0.8642	3.7779 ^a ± 0.2954
0.8S	60.0100 ^d ± 0.7260	23.252 ^d ± 0.4378	51.60067 ^d ± 1.7790	52.7882 ^c ± 2.5105	30.6845 ^d ± 1.3160	5.0719 ^c ± 0.3593
CC	86.6207 ^a ± 0.3110	0.03667 ^a ± 0.0581	11.0947 ^a ± 0.5846	-	82.6169 ^a ± 0.6070	2.2584 ^b ± 0.0190
0.2C	81.1853 ^b ± 0.5437	3.8833 ^b ± 0.3480	20.7853 ^b ± 0.7026	11.7864 ^a ± 1.1453	71.6837 ^b ± 0.4441	2.8842 ^a ± 0.2189
0.4C	75.5967 ^c ± 0.1741	8.8247 ^c ± 0.1674	36.1773 ^c ± 0.3718	28.7739 ^b ± 0.8278	55.4780 ^c ± 0.4290	3.2693 ^a ± 0.0465
0.8C	63.1393 ^d ± 0.4592	22.3053 ^d ± 0.4945	53.8573 ^d ± 0.7293	53.6289 ^c ± 0.8243	31.0279 ^d ± 0.8247	4.0822 ^c ± 0.1663

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

L^* : Luminosidade/brilho, a^* : Vermelhidão/verde, b^* : Amarelecimento/azul. ΔE : mudança de cor, índice de brancura WI, O_{550} : Opacidade aparente avaliada em 550 nm.

^{a b c d} Letras diferentes na mesma coluna, dentre os grupos sem e com adição de reticulante, indicam diferenças significativas ($p \leq 0.05$) pelo teste de Tukey.

Os resultados indicam que as SeNPs aumentaram a^* , b^* e ΔE , mas reduziram os valores de L^* , WI e opacidade. A diminuição do valor de L^* indicou que o brilho do filme diminuiu com o aumento da concentração de SeNPs, o aumento do valor a^* e b^* indicou que o filme gradualmente teve um aumento nos tons de vermelho e amarelo. Indicativo da formação de SeNPs amorfas ou monoclinicas se formaram porque o Se trigonal é preto (QIU et al., 2018). O aumento no valor de ΔE , de acordo ao aumento na

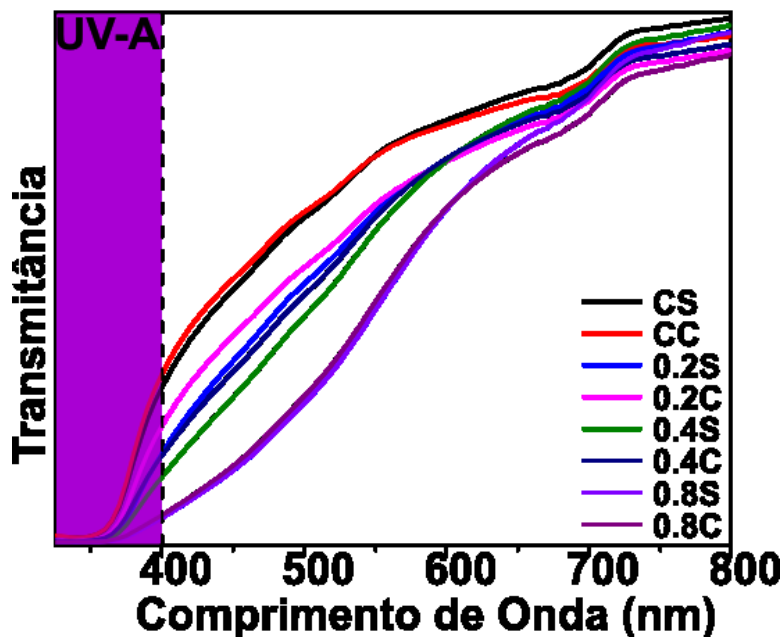
concentração de SeNPs, evidencia um acréscimo na diferença de coloração dos filmes, em comparação com o controle (CS e CC). Valores de $\Delta E < 1$ podem indicar diferenças de cor imperceptíveis; uma faixa entre $3 < \Delta E < 5$ sugere uma diferença substancial de cor; enquanto $\Delta E < 12$ implica em uma diferença absoluta de cor, perceptível mesmo por avaliadores não treinados. Todos os filmes apresentaram mudança de cor significativamente visível ao olho humano (apenas 0.2C apresentou $\Delta E < 12$) (DA SILVA BRUNI et al., 2023; KUREK et al., 2021).

O índice de brancura (WI) dos filmes controle foi mais alto. A adição de SeNPs diminuiu acentuadamente a brancura dos filmes. Visto que a coloração característica das SeNPs são de tom alaranjado. Resultados de WI semelhantes ao relatado por (EZE et al., 2024) em filmes de carboximetilquitosana, PVA e quitina, o índice de WI também aumenta com *Cotylelabium lanceolatum* e SeNPs.

A coloração de tons alaranjados característica das SeNPs influenciou a coloração final do material. Principalmente porque as nanopartículas tornaram a estrutura do filme mais compacta, afetando a transmissão da luz (LIU et al., 2024). A opacidade é um indicativo da transparência de um filme, sendo que um valor mais elevado de opacidade corresponde a uma menor transparência do filme, indicando também a capacidade de bloquear ou reduzir a passagem de luz (ASFAW; DEKEBA, 2022).

Os valores de opacidade aumentaram com o aumento da concentração de SeNPs. Houve uma mudança na coloração para tons mais alaranjados com a adição de SeNPs, e os filmes se apresentaram mais opacos. Muitas vezes é prudente que a opacidade do filme fique na faixa inferior para facilitar a visualização do produto embalado (EZE et al., 2024). A transparência pode estar associada à fase amorfa dos polissacarídeos presentes na mistura (DA SILVA BRUNI et al., 2023). Indicando que o aumento da concentração de SeNPs, deixou a estrutura do material mais organizada. Seguindo esse raciocínio quando é analisado apenas a utilização do reticulante, a opacidade diminui, indicando uma distribuição mais desordenada da matriz polimérica dos filmes. Os valores de opacidade encontrados foram menores que os valores relatados por Asfaw; Dekeba, (2022) em filmes de pectina e glicerol, no entanto a concentração de pectina otimizada em seu estudo foi de 3 e 5%.

Figura 5. Transmitância da luz ou de bloqueio dos raios UV de todas as amostras de filmes quando expostas a comprimentos de onda entre 325 e 800 nm;



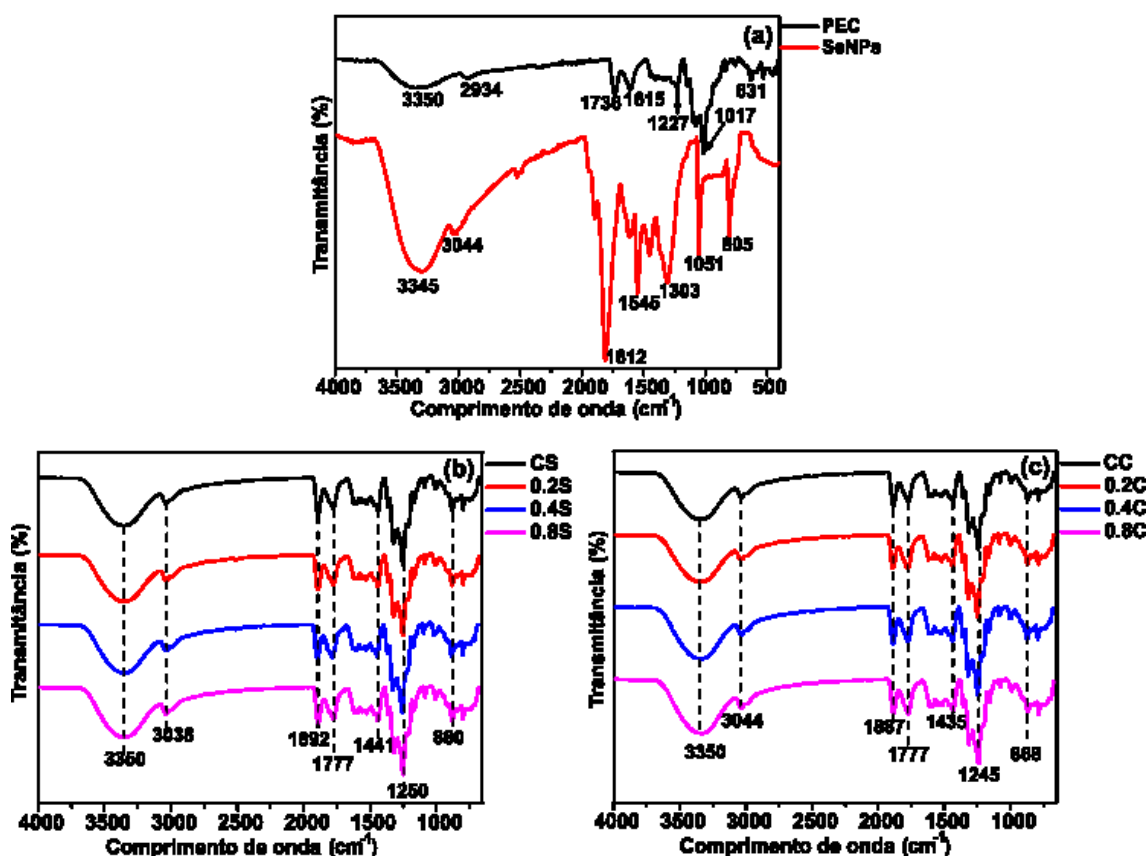
A habilidade de bloquear tanto a luz ultravioleta (UV) quanto à luz visível (Vis) é crucial em embalagens de alimentos, pois a exposição à radiação UV-Vis induz reações oxidativas nos alimentos embalados (LIU et al., 2024). A análise espectroscópica dos filmes nas regiões visível e UV estão representadas na **Figura 5**. O filme com o maior percentual de SeNPs demonstrou a menor transmitância. A influência do CaCl_2 resultou em um leve aumento na transmitância quando comparado aos filmes com a mesma concentração de SeNPs. Os resultados indicam que a extensão da reticulação possui relevância nas propriedades de bloqueio UV dos filmes fabricados, sendo predominantemente dependente da concentração de SeNPs. Dada à capacidade deste filme de absorver luz UV, ele pode ser eficientemente utilizado como uma camada de barreira UV em embalagens de alimentos. Em filmes de carboximetilquitosana, PVA e quitina também foi relatado a diminuição da transmitância com a adição de SeNPs (EZE et al., 2024).

5.4 FTIR

A espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para confirmar a formação de SeNPs e para identificar os elementos envolvidos em sua produção na faixa de $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Os espectros FTIR dos precursores isolados e dos filmes foram apresentados na **Figura 7**. No espectro FTIR da

PEC, a banda localizada na faixa de 3300–3450 cm^{-1} foi associada às vibrações de alongamento do grupo O–H, enquanto uma banda de menor intensidade em 2934 cm^{-1} indicou as vibrações de estiramento do grupo C–H. Os picos de absorção observados em aproximadamente 1736, 1615, 1000 e 1200 cm^{-1} foram atribuídos às vibrações de alongamento dos grupos funcionais CO, COO, COC e COH da PEC, respectivamente (QIU et al., 2018; XIAO et al., 2017). Além disso, picos intensos em torno de 1098 e 1017 cm^{-1} foram identificados como característicos de altos teores de ácido galacturônico, constituindo absorções distintivas da PEC (QIU et al., 2018).

Figura 6. Espectros de FTIR de precursores (PEC, SeNPs) (A), filmes sem adição de reticulante (B) e filmes com adição de reticulante (C).



No espectro FTIR dos SeNPs (Figura 6a), os picos observados na região de 3345 cm^{-1} e 805 cm^{-1} podem ser atribuídos à presença de grupos hidroxila (–OH) ou à influência da umidade na amostra. O pico localizado em 3044 cm^{-1} está associado ao estiramento dos grupos alcanos (C–H). Os picos em 1812 cm^{-1} e 1303 cm^{-1} foram identificados como provenientes de diferentes grupos C=O. As bandas detectadas em 1051 estão relacionadas ao estiramento do grupo funcional CO. Esses resultados

sugerem a presença de diversos grupos funcionais, os quais desempenham papéis tanto na redução quanto na estabilização das nanopartículas de selênio (SeNPs). (BAGHERI-JOSHEGHANI; BAKHSHI, 2022; SHAHABADI; ZENDEHCHESHM; KHADEMI, 2021).

Nos filmes sem e com adição de reticulante (**Figura 6 (b) e (c)**), foi observado um deslocamento do pico característico dos grupos hidroxila (-OH) de 3345 cm^{-1} para 3350 cm^{-1} . Esse deslocamento sugere que os abundantes grupos OH presentes na PEC podem contribuir de maneira benéfica para a estabilização e dispersão das SeNPs em soluções aquosas (QIU et al., 2018). O estiramento dos grupos alcanos (C-H) permaneceu em 3044 cm^{-1} , nos filmes FC, como no espectro de SeNPs, enquanto houve um deslocamento para 3038 cm^{-1} em FS. O pico de absorção constante em 1777 cm^{-1} , presente em ambos os filmes, é atribuído à vibração de estiramento do grupo CO do anel na ligação dupla de cinco membros do ácido ascórbico (SHAHABADI; ZENDEHCHESHM; KHADEMI, 2021).

Os picos em 1887 , 1245 e 868 cm^{-1} em FC foram deslocados para 1892 , 1250 e 880 cm^{-1} em FS, correspondendo aos grupos CO, COH e COC, respectivamente. Esse deslocamento pode indicar uma alteração na força ou na natureza da ligação, conforme estudos anteriores (EZE et al., 2024; QIU et al., 2018; XIAO et al., 2017). É relevante notar que o FTIR indicou um sinal desprezível das ligações de selênio (Se), o que pode ser explicado pela baixa concentração e presença de componentes químicos que podem ter mascarado ou sobrecarregado os sinais dessas ligações, como destacado por Thanh Huong et al., (2023).

5.5 Fluorescência de Raio X

A Tabela 4 apresenta a composição elementar das superfícies do filme, determinada por meio da análise por XRF. Os principais elementos identificados nas formulações incluem potássio (K), enxofre (S), cloro (Cl) e cálcio (Ca). É observado um aumento na concentração de selênio (Se) à medida que a quantidade de SeNPs nos filmes aumenta. As porcentagens relativas desses elementos são influenciadas pela área analisada na superfície do filme. Conforme a quantidade de elementos no filme aumenta, a taxa de porcentagem relativa se ajusta proporcionalmente ao adicionar o cloreto de cálcio (CaCl_2) no meio. A técnica de FRX é considerada uma técnica

qualitativa empregada para determinar a composição elementar na superfície dos materiais.

Tabela 4 porcentagens relativas da composição elementar na superfície dos filmes.

Formulação	K	Cl	Se	S	Ca
CS	57,2819	2,1420	ND	4,0149	36,5612
0,2S	53,0471	1,8068	2,0475	4,6442	38,4544
0,4S	55,2559	1,6644	4,8144	3,4923	34,7732
0,8S	53,7645	1,7234	7,9215	4,5105	32,0796
CC	9,2480	45,5921	ND	0,4498	44,7100
0,2C	9,1193	42,7528	0,2859	0,5316	47,3105
0,4C	9,1948	43,3229	0,5259	0,5383	46,4180
0,8C	9,5499	49,5250	0,8636	0,4358	39,6256

ND: Não Detectado

A presença de K, Ca e S nos filmes é atribuída à PEC comercial. Conforme indicado pelo fabricante, na ficha do produto, o PEC é derivado de cascas de frutas cítricas podendo conter até 10 ppm de dióxido de enxofre (SO₂). Vale ressaltar que a composição mineral dos frutos cítricos pode variar devido às condições edafoclimáticas. A presença significativa de Ca e K na PEC comercial são influenciadas pelo método de extração, no qual polissacarídeos são extraídos de plantas usando agentes precipitantes como, hidróxidos de potássio e cálcio. Nesse processo, íons Ca e K atuam como contra-íons dos íons carboxilato presentes nas cadeias de PEC extraídas. A caracterização da PEC comercial pela CP Kelco, conforme descrito por do Nascimento et al., (2024), confirmou a presença desses elementos na composição do polissacarídeo.

5.6 Permeação ao vapor de água, solubilidade e grau de intumescimento.

A avaliação da Permeabilidade ao Vapor de Água (WVP) é fundamental para compreender os mecanismos de transferência de massa e interações soluto/polímero em filmes comestíveis. A afinidade entre a água e a estrutura polimérica esclarece a dinâmica dessas interações, tornando o WVP um indicador crucial para avaliar o desempenho de embalagens alimentícias (**Tabela 5**) (KHODAEI; HAMIDI-ESFAHANI; LACROIX, 2020; ZHANG et al., 2024).

Os valores de WVP dos filmes variaram de 2,08 a $2,76 \times 10^{-9}$ g.m (Pa.m².s)⁻¹. Os valores de permeação mostram que a adição de cálcio e SeNPs não produziram

efeito significativo nas medidas ($p > 0,05$). No entanto, é possível observar uma diminuição no valor de WVP após a adição das SeNPs em comparação com os respectivos filmes controle (CS e CC). Segundo Saedi et al., (2021), ao incorporar nanopartículas na matriz polimérica e gerar filmes compósitos, a presença das nanopartículas impermeável impede a permeação das moléculas de água através do filme polimérico. Este efeito é atribuído à criação de um caminho tortuoso que reduz a difusão das moléculas de água.

Tabela 5 Permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água, taxa de intumescimento de filmes à base de pectina.

Formulação	WVP ($\text{g} \cdot \text{m} (\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$)	WS (%)	SD (%)
CS	$2.76 \times 10^{-9a} \pm 6.16 \times 10^{-10}$	100	$544.97^a \pm 9.83$
0.2S	$2.25 \times 10^{-9a} \pm 1.48 \times 10^{-10}$	100	$600.77^a \pm 6.22$
0.4S	$2.28 \times 10^{-9a} \pm 3.43 \times 10^{-10}$	100	$673.24^a \pm 4.94$
0.8S	$2.12 \times 10^{-9a} \pm 3.00 \times 10^{-10}$	100	$777.38^a \pm 3.01$
CC	$2.60 \times 10^{-9a} \pm 3.07 \times 10^{-10}$	$97.43^a \pm 4.29$	$1385.89^a \pm 19.83$
0.2C	$2.54 \times 10^{-9a} \pm 5.22 \times 10^{-10}$	$93.97^a \pm 3.04$	$1335.68^a \pm 21.32$
0.4C	$2.08 \times 10^{-9a} \pm 1.89 \times 10^{-10}$	$91.63^a \pm 1.69$	$1569.16^a \pm 5.33$
0.8C	$2.28 \times 10^{-9a} \pm 3.50 \times 10^{-10}$	$94.64^a \pm 1.05$	$1648.57^a \pm 2.29$

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

WVP: permeabilidade ao vapor de água; WS: Solubilidade em água; DP: Grau de intumescimento;

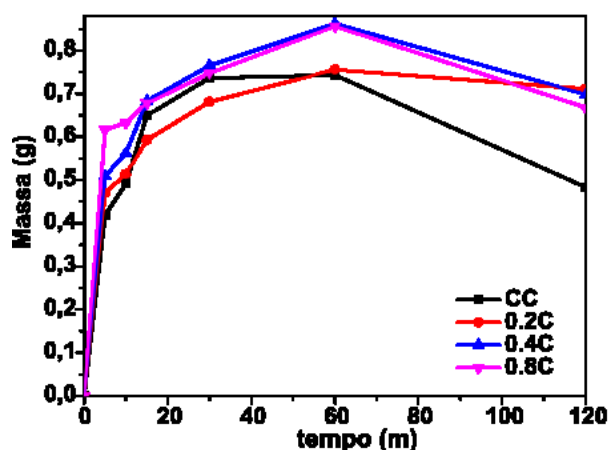
^a Letras diferentes na mesma coluna, dentre os grupos sem e com adição de reticulante, indicam diferenças significativas ($p \leq 0.05$) pelo teste de Tukey.

Após 24 horas dos filmes em água foi observado que filmes a base de PEC sem adição de reticulante foram completamente solúveis em água. Entretanto, com a adição de reticulante, os filmes apresentaram taxas de solubilidade entre 91,63% e 97,43%. Esses resultados são semelhantes com os relatados por Chaichi et al., (2019). Em seu estudo a produção dos filmes passa por duas etapas de reticulação. A Primeira etapa é adicionando o reticulante junto à solução formadora de filme, como fizemos neste estudo. Na segunda etapa os filmes ficam, por 30 minutos, imersos em uma solução de CaCl_2 . O autor destaca que somente na primeira etapa não é suficiente para a formação de filmes de PEC insolúveis. Isso é atribuído à diferença na densidade de reticulação entre a primeira e a segunda etapa. Também relatou que a redução de Ca em concentração abaixo de 0,5% resulta na formação de filmes com alta solubilidade em água (CHAICHI et al., 2019). A redução na solubilidade em água dos filmes com reticulante pode ser atribuída à presença de interações intra e intermoleculares.

Especificamente, essas interações envolvem tanto as cargas quanto a matriz polimérica e a carga incorporadas, deixando menos número de grupos hidroxila disponíveis para formar interações de ligação de hidrogênio com as moléculas de água expostas (EZE et al., 2024).

A avaliação do intumescimento em água dos filmes foi conduzida monitorando a massa dos materiais ao longo de um intervalo de tempo específico. Foi observado que para os filmes sem reticulante o maior SD ocorreu em 3 minutos, com valores entre 544.97% e 777.38% comparados com a massa do filme seco. Tornou-se impraticável a medida de massa dos filmes sem reticulante após 15 minutos de imersão em água. Em contrapartida os filmes que foram adicionados reticulante apresentaram maior SD aos 60 minutos, variando entre 1335.68% e 1648.57%. Contudo, após 120 minutos, foi observado um decréscimo na massa dos FC, conforme mostra **Figura 7**.

Figura 7. Cinética de intumescimento dos filmes a base de PEC com reticulante



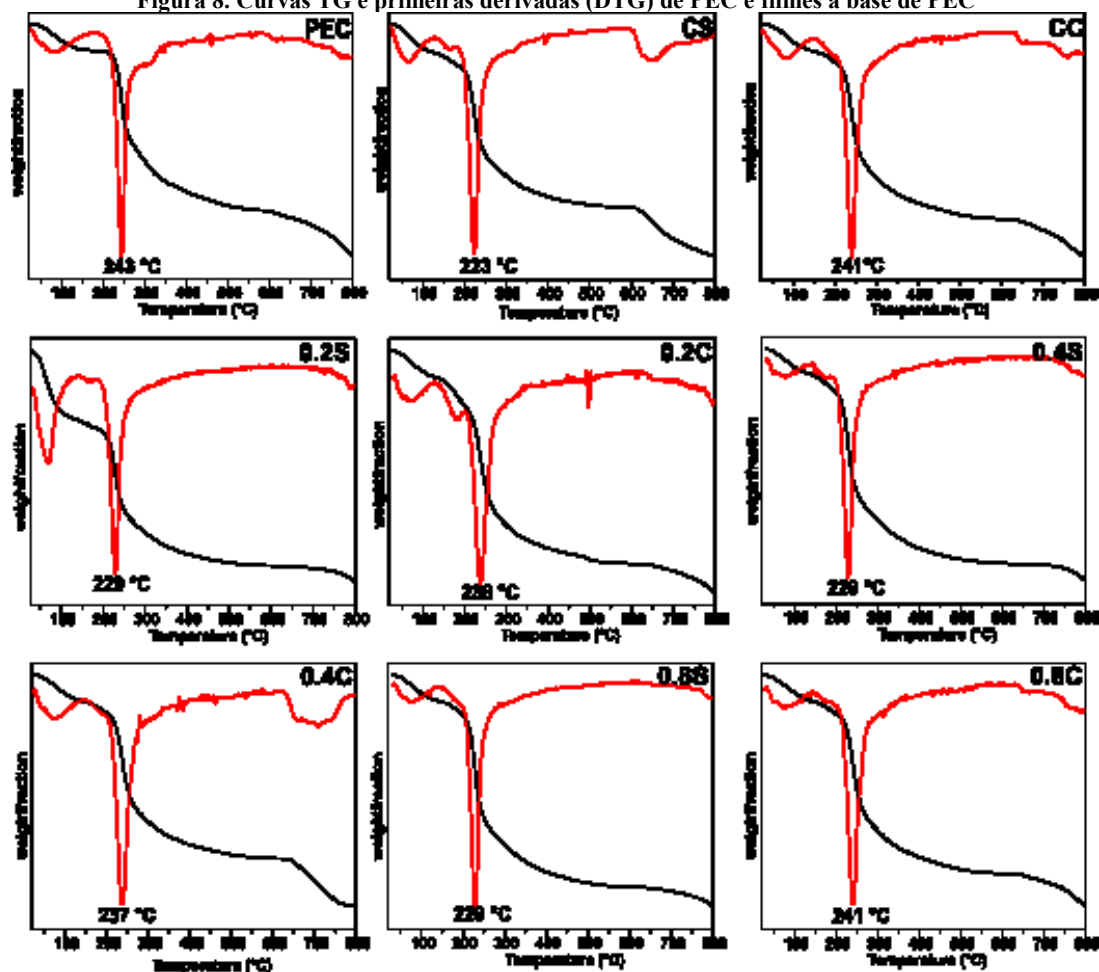
O aumento na concentração de SeNPs está correlacionado proporcionalmente ao aumento no SD. Isso pode ser atribuído à diminuição das interações entre as cadeias poliméricas, influenciadas pelas nanopartículas. Segundo Roy et al., 2020., o SD dos biopolímero, em particular, depende principalmente da reticulação, porosidade e natureza dos materiais. O aumento de SD dos filmes pode ser atribuído ao aumento da densidade de reticulação, resultando em uma porosidade ampliada, de modo a aumentar a capacidade de retenção de água dos filmes nanocompósitos (ROY et al., 2020). Estudos anteriores também confirmam essas observações, destacando que o aumento de agentes reticulantes na solução polimérica promove o aumento das interações (Cross link) entre as cadeias, reduzindo o espaço livre entre elas (CHAICHI et al., 2019). Em

outros estudos (ROY et al., 2020, 2021; ROY; RHIM, 2021b) já havia detectado resultados análogos.

5.7 Estabilidade Térmica

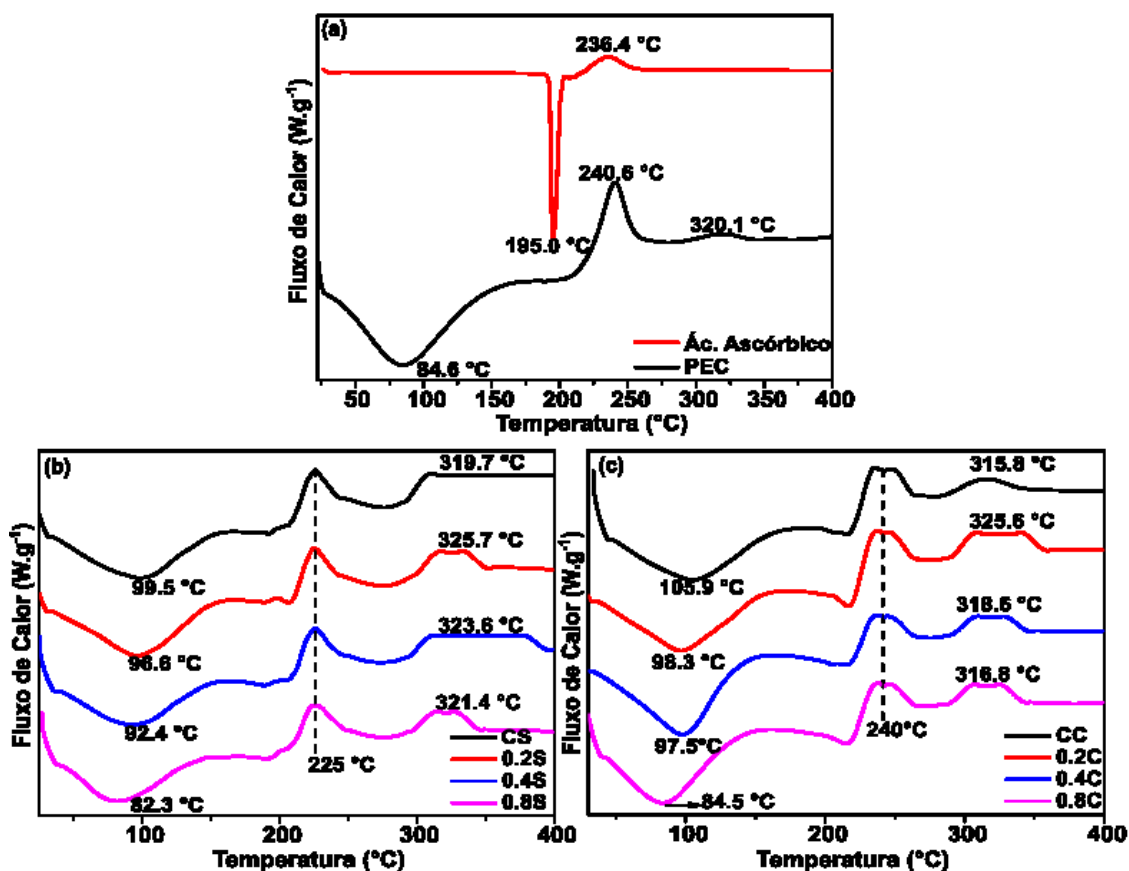
Os resultados dos ensaios de estabilidade térmica dos filmes a base de PEC são apresentados na **Figura 8**, mostrando as curvas de TG e suas primeiras derivadas (DTG). As curvas TG exibiram perda de massa em várias etapas durante a decomposição térmica. O primeiro estágio indica um evento térmico entre 80 e 110 °C, principalmente devido à evaporação da água e compostos voláteis (DA SILVA BRUNI et al., 2023; DE JESUS et al., 2023). A variação de massa entre 150 e 350 °C é atribuída à decomposição térmica das cadeias poliméricas e seus subprodutos resultantes. A massa residual remanescente acima de 600 °C é composta por potássio (K) e cálcio (Ca). Muitas vezes chamado de estágio de cinzas, representa a carbonização completa dos materiais. (DO NASCIMENTO et al., 2024; EZE et al., 2024) A composição elementar da massa residual foi confirmada por FRX.

Figura 8. Curvas TG e primeiras derivadas (DTG) de PEC e filmes à base de PEC



As curvas da primeira derivada (DTG) indicam que as taxas máximas de degradação ocorrem em diferentes temperaturas. A temperatura de decomposição máxima na PEC foi observada a 243 °C, enquanto nos filmes sem reticulante essa temperatura foi de 223 °C, no filme controle, havendo um aumento para 229 °C com a adição de Nanopartículas de Selênio (SeNPs). Nos filmes contendo reticulante, a temperatura de decomposição máxima variou entre 237 e 241 °C. A incorporação de reticulante nas formulações demonstrou um aumento na estabilidade térmica dos filmes. Por outro lado, a adição de SeNPs resultou em uma leve redução na estabilidade térmica dos filmes contendo reticulante. Esses resultados indicam que a introdução de reticulante contribui para aprimorar a resistência térmica dos filmes, enquanto a presença de SeNPs pode exercer um efeito moderado nesse aspecto quando combinada com o reticulante.

Figura 9. DSC da PEC, ácido ascórbico e dos filmes a base de PEC enriquecidos com SeNPs.



A investigação das modificações estruturais intermoleculares causadas por variações de temperatura foi investigada pelas curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas DSC, exibem alterações térmicas nos filmes entre 20 °C e 400 °C (Figura 9). As propriedades térmicas da pectina dependem principalmente de sua composição química e transição de estado ocorrida durante o processamento, bem como da interdependência de ambos os fatores (NISAR et al., 2018; PASINI CABELLO et al., 2015).

Em relação à amostra pura de PEC (Figura 11 (a)), foi observado um pico exotérmico a 84.6 °C, relacionado principalmente à evaporação da água ligada aos grupos hidrofílicos na estrutura polimérica, (KHODAEI; HAMIDI-ESFAHANI; LACROIX, 2020; NISAR et al., 2018), e os picos endotérmicos em 240.6 °C e 320.1 °C representam a decomposição e desmetoxilação ou subprodutos da PEC, respectivamente (KHODAEI; HAMIDI-ESFAHANI; LACROIX, 2020; LIN et al., 2023). A realização do ensaio de DSC para o ácido ascórbico se justifica pela sua presença na matriz do filme, desempenhando um papel crucial na estabilização das SeNPs, em conjunto com a

PEC. O pico endotérmico observado a 195.0 °C está associado ao ponto de fusão do ácido ascórbico, enquanto eventos térmicos subsequentes representam sua decomposição (Figura 11 (a)). Resultados semelhantes foram encontrados por (DI FILIPPO et al., 2022) em micropartículas de quitosana.

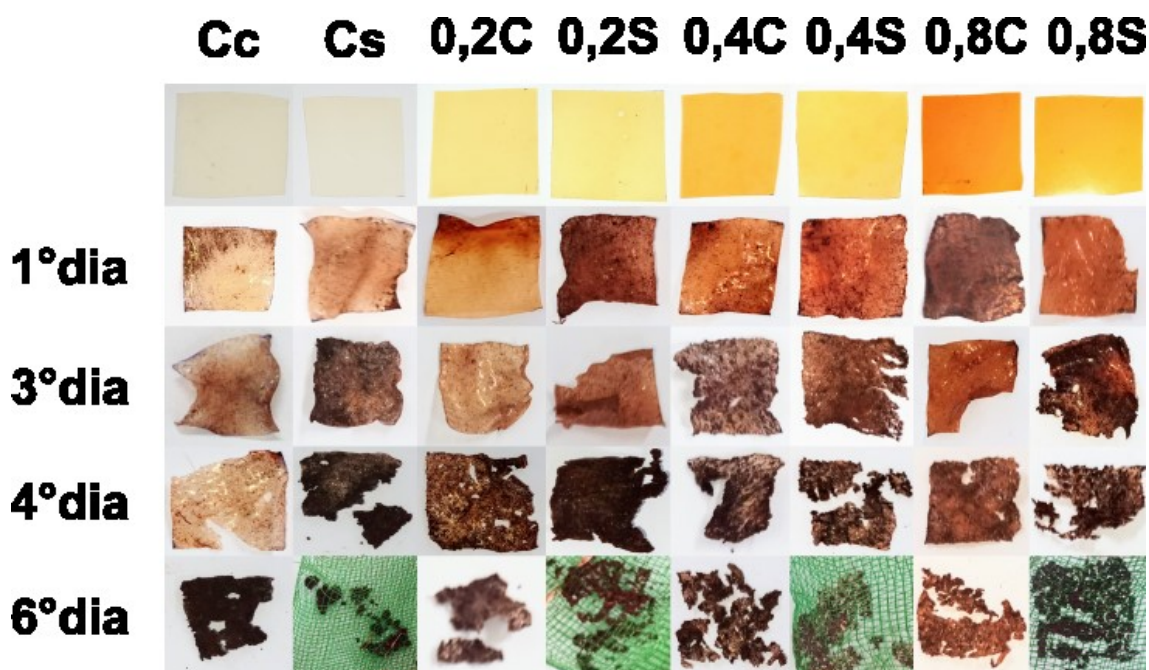
Na ausência de reticulante nos filmes (Figura 11 (b)), o pico exotérmico associado à evaporação da água exibiu uma faixa de variação entre 82.3 e 99.5 °C. Por outro lado, a introdução do reticulante nos filmes resultou em um aumento dessa temperatura, situando-se entre 85.5 e 105.9 °C (Figura 11 (a)). Notavelmente, a incorporação crescente de nanopartículas de selênio (SeNPs) demonstrou reduzir a temperatura mencionada em ambos os casos. O pico endotérmico registrado a 225 °C nos filmes sem reticulantes, associado à degradação da PEC, revelou uma notável modificação com a adição do reticulante. Houve um alargamento da banda e um deslocamento para 240 °C. Esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento das ligações cruzadas na matriz polimérica dos filmes.

A presença do segundo pico exotérmico nos filmes está associada à degradação do glicerol e subprodutos da PEC. Nos filmes sem reticulante, a temperatura desse pico variou entre 319.7 e 325.7 °C, com a incorporação de reticulante nos filmes, foi observado uma redução nessa temperatura, que variou entre 315.8 e 325.6 °C. O aumento da concentração de SeNPs levou a redução na temperatura do pico endotérmico. Esses resultados indicam uma interação complexa entre as SeNPs, reticulante e o glicerol na matriz polimérica. A elevação inicial da temperatura pode sugerir uma estabilização temporária causada pela presença das SeNPs. Entretanto, conforme a concentração aumenta, outros fatores, como aglomeração pode levar à redução da temperatura associada ao pico endotérmico (JIA et al., 2024; ZARANDONA et al., 2023). A redução observada na temperatura do pico endotérmico com o aumento da concentração de SeNPs indica um aumento na mobilidade segmentar das cadeias poliméricas, tornando-as menos rígidas. Este efeito resulta possivelmente na diminuição do grau de região de cristalização, indicando uma alteração estrutural no polímero. É relevante destacar que, de acordo com os estudos conduzidos por (AL-HAKIMI et al., 2022) observou também uma diminuição na temperatura em misturas de álcool poli(vinílico) e carboximetilcelulose após a adição de SeNPs.

5.8 Degradabilidade do Filme

Os resultados da degradação são apresentados na **Figura 10**, onde imagens digitais dos filmes foram monitoradas ao longo de um período de 6 dias. Este ensaio foi conduzido em dias ensolarados, com uma média de umidade relativa do ar de 48% e uma temperatura média de 27 °C durante os dias de coleta de dados, condições que podem acelerar o processo de degradação. A obtenção de medidas de massa ao longo do experimento foi inviabilizada devido à interação do filme com o solo, tornando impraticável a remoção completa do solo, da superfície dos filmes, sem comprometer a integridade estrutural dos filmes.

Figura 10. Imagens digitais dos filmes ao longo de 6 dias.



Os filmes que foram adicionados reticulante apresentaram uma degradação mais lenta, revelando uma influência significativa do reticulante no processo. Fato contrário foi observado com a adição das SeNPs, onde sua adição exerceu baixa influência no processo de biodegradação. As imagens capturadas durante o ensaio destacaram a influência do reticulante. Além disso, observou-se que os filmes sem reticulante apresentaram maior dificuldade de remoção do solo de suas superfícies. Este comportamento pode ser atribuído à ausência de reticulante que pode impactar diretamente na aderência do solo à superfície do filme. É notável que o material foi degradado facilmente após 6 dias de experimento. Isso pode ser associado a ação de microrganismos, mas além disso a umidade e temperatura do meio, enfraquecendo as

interações entre as cadeias (DO NASCIMENTO et al., 2024). Esses resultados vão de encontro com um dos objetivos da proposta, o qual é produzir um material embalagem de fácil degradação após seu descarte.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, exploramos a produção de filmes à base de pectina contendo SeNPs reticulados fisicamente com Ca^{2+} . Diversos aspectos foram analisados, desde o desenvolvimento visual até as propriedades de transporte. Observou-se que os filmes apresentaram homogeneidade visual, indicando boa processabilidade e manipulação. A adição de cálcio influenciou as propriedades viscoelásticas dos filmes. A espessura variável dos filmes os tornou adequados para diversas aplicações em embalagens de alimentos.

No que diz respeito às propriedades mecânicas, a inclusão de agente reticulante contribuiu para aumentar a rigidez dos filmes, evidenciada pelos maiores valores do módulo de Young. O alongamento na ruptura aumentou, indicando maior maleabilidade, enquanto a resistência à tração permaneceu relativamente estável. A presença de SeNPs afetou a cor dos filmes, intensificando os tons de vermelho e amarelo. A opacidade diminuiu com a adição de SeNPs, apesar da mudança de cor, resultando em filmes mais transparentes. Os filmes demonstraram eficácia na barreira à luz UV, especialmente com maior concentração de SeNPs.

As análises FTIR e fluorescência de raio X confirmaram a presença de grupos característicos e elementos específicos nas formulações dos filmes. A presença de reticulante influenciou a taxa de degradação, tornando-a mais lenta, enquanto a adição de SeNPs teve um impacto mínimo. Em resumo, os filmes desenvolvidos apresentaram características promissoras para embalagens de alimentos, combinando propriedades mecânicas adequadas, barreira UV eficiente e modulação da degradação. A influência da concentração de SeNPs e do reticulante destaca-se como fator chave para ajustar as propriedades finais dos filmes, oferecendo versatilidade na formulação de embalagens sustentáveis e funcionalizadas. Futuras pesquisas podem explorar otimizações para aprimorar ainda mais o desempenho desses filmes em aplicações específicas.

7 REFERÊNCIAS

- AGUIRRE-LOREDO, R. Y. et al. Effect of airflow presence during the manufacturing of biodegradable films from polymers with different structural conformation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 17, p. 162–170, 1 set. 2018.
- AKHILA, K. et al. UV-blocking biodegradable film based on flaxseed mucilage/pectin impregnated with titanium dioxide and calcium chloride for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 239, p. 124335, 1 jun. 2023.
- AL-HAKIMI, A. N. et al. Enhanced structural, optical, electrical properties and antibacterial activity of selenium nanoparticles loaded PVA/CMC blend for electrochemical batteries and food packaging applications. **Polymer Testing**, v. 116, 1 dez. 2022.
- ASFAW, W. A.; DEKEBA, K. Optimization of Citron Peel Pectin and Glycerol Concentration in the Production of Edible Film Using Response Surface Methodology (RSM), FTIR and Thermal Properties. **SSRN Electronic Journal**, v. 9, n. 3, p. e13724, 2022.
- ASFAW, W. A.; TAFA, K. D.; SATHEESH, N. Optimization of citron peel pectin and glycerol concentration in the production of edible film using response surface methodology. **Heliyon**, p. e13724, 17 fev. 2023a.
- ATTARBACHI, T.; KINGSLEY, M. D.; SPALLINA, V. New trends on crude glycerol purification: A review. **Fuel**, v. 340, p. 127485, 15 maio 2023.
- BAGHERI-JOSHEGHANI, S.; BAKHSHI, B. Investigation of the Antibacterial and Antibiofilm Activity of Selenium Nanoparticles against *Vibrio cholerae* as a Potent Therapeutics. 2022.
- BYUN, C. et al. The effect of calcium on the cohesive strength and flexural properties of low-methoxyl pectin biopolymers. **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 1–11, 2020.
- CAO, L. et al. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 242, p. 116389, 15 ago. 2020.
- CHAICHI, M. et al. Water resistance and mechanical properties of low methoxy-pectin nanocomposite film responses to interactions of Ca^{2+} ions and glycerol concentrations as crosslinking agents. **Food Chemistry**, v. 293, p. 429–437, 30 set. 2019.
- CHAN, S. Y. et al. Rice starch thin films as a potential buccal delivery system: Effect of plasticiser and drug loading on drug release profile. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 562, p. 203–211, 1 maio 2019.
- CHEN, Y. et al. Stability and surface properties of selenium nanoparticles coated with chitosan and sodium carboxymethyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 278, p. 118859, 15 fev. 2022.

DA COSTA, J. C. M. et al. Enhancing fresh pear preservation with UV-blocking film coatings based on κ -carrageenan, cassava starch, and copper oxide particles. **Journal of Food Engineering**, v. 368, p. 111853, 1 maio 2024.

DA SILVA BRUNI, A. R. et al. Characterization and application of active films based on commercial polysaccharides incorporating ZnONPs. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 224, p. 1322–1336, 1 jan. 2023.

DE JESUS, G. A. M. et al. κ -Carrageenan/poly(vinyl alcohol) functionalized films with gallic acid and stabilized with metallic ions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 253, p. 127087, 31 dez. 2023.

DE LIMA BARIZÃO, C. et al. Biodegradable films based on commercial κ -carrageenan and cassava starch to achieve low production costs. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 582–590, 15 dez. 2020.

DI FILIPPO, L. D. et al. In Vitro Skin Co-Delivery and Antibacterial Properties of Chitosan-Based Microparticles Containing Ascorbic Acid and Nicotinamide. **Life**, v. 12, n. 7, p. 1049, 1 jul. 2022.

DO NASCIMENTO, W. J. et al. Zinc oxide nanoparticle-reinforced pectin/starch functionalized films: A sustainable solution for biodegradable packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 257, p. 128461, 1 fev. 2024.

EZE, F. N. et al. Construction of carboxymethyl chitosan/PVA/chitin nanowhiskers multicomponent film activated with *Cotylelobium lanceolatum* phenolics and in situ SeNP for enhanced packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 255, p. 128073, 1 jan. 2024.

GALUS, S.; LENART, A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 4, p. 459–465, 1 abr. 2013.

GARAVAND, F. et al. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 687–707, 1 nov. 2017.

GARCIA, P. S. et al. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 305–312, 1 jan. 2014.

JHA, N. et al. Synthesis, optimization, and physicochemical characterization of selenium nanoparticles from polysaccharide of mangrove *Rhizophora mucronata* with potential bioactivities. **Journal of Trace Elements and Minerals**, v. 2, p. 100019, dez. 2022.

JIA, J. et al. Structure characterization and antioxidant activity of abalone visceral peptides-selenium in vitro. **Food Chemistry**, v. 433, p. 137398, 1 fev. 2024.

JOVANOVIĆ, J. et al. Chitosan and pectin-based films and coatings with active

components for application in antimicrobial food packaging. **Progress in Organic Coatings**, v. 158, 1 set. 2021.

KALISHWARALAL, K. et al. A novel biocompatible chitosan–Selenium nanoparticles (SeNPs) film with electrical conductivity for cardiac tissue engineering application. **Materials Science and Engineering: C**, v. 92, p. 151–160, 1 nov. 2018.

KARIM, R. et al. Pectin from lemon and mango peel: Extraction, characterisation and application in biodegradable film. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 4, p. 100258, 1 dez. 2022.

KESHANIDOKHT, S. et al. Food Hydrocolloids Thermo-responsive behavior of glycerol-plasticized oleogels stabilized by zein. **Food Hydrocolloids**, v. 139, n. November 2022, p. 108582, 2023.

KHODAEI, D.; HAMIDI-ESFAHANI, Z.; LACROIX, M. Gelatin and low methoxyl pectin films containing probiotics: Film characterization and cell viability. **Food Bioscience**, v. 36, p. 100660, 1 ago. 2020.

KUMAR, N.; GOEL, N. Phenolic acids: Natural versatile molecules with promising therapeutic applications. **Biotechnology Reports**, v. 24, p. e00370, 1 dez. 2019.

KUREK, M. et al. Novel functional chitosan and pectin bio-based packaging films with encapsulated *Opuntia-ficus indica* waste. **Food Bioscience**, v. 41, p. 100980, 1 jun. 2021.

LAVORGNA, M. et al. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 291–298, 5 set. 2010.

LEYVA-JIMÉNEZ, F. J. et al. Comprehensive review of natural based hydrogels as an upcoming trend for food packing. **Food Hydrocolloids**, v. 135, p. 108124, 1 fev. 2023.

LI, D. QIANG et al. Pectin in biomedical and drug delivery applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 185, p. 49–65, 31 ago. 2021.

LI, J. et al. A combination of selenium and polysaccharides: Promising therapeutic potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 163–173, 15 fev. 2019.

LIN, D. et al. The structure, properties and potential probiotic properties of starch-pectin blend: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 129, p. 107644, 1 ago. 2022.

LIN, X. et al. Fabrication, characterization and biological properties of pectin and/or chitosan-based films incorporated with noni (*Morinda citrifolia*) fruit extract. **Food Hydrocolloids**, v. 134, p. 108025, 1 jan. 2023.

LIU, Y. et al. Nanocomplexes film composed of gallic acid loaded ovalbumin/chitosan nanoparticles and pectin with excellent antibacterial activity: Preparation, characterization and application in coating preservation of salmon fillets. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 259, p. 128934, 1 fev. 2024.

MARANGONI JÚNIOR, L. et al. Effect of green propolis extract on functional properties of active pectin-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 131, p. 107746, 1 out. 2022.

MARTINS, J. G. et al. Durable pectin/chitosan membranes with self-assembling, water resistance and enhanced mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 188, p. 136–142, 15 maio 2018.

MENAZEA, A. A. et al. Physical characterization and antibacterial activity of PVA/Chitosan matrix doped by selenium nanoparticles prepared via one-pot laser ablation route. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 9598–9606, 2020.

MOHAMED, S. A. A.; EL-SAKHAWY, M.; EL-SAKHAWY, M. A. M. Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, p. 116178, 15 jun. 2020.

NAKAMOTO, M. et al. Fabrication of highly stretchable hydrogel based on crosslinking between alendronates functionalized poly- γ -glutamate and calcium cations. **Materials Today Bio**, v. 14, p. 100225, 1 mar. 2022.

NASTASI, J. R. et al. Pectin-based films and coatings with plant extracts as natural preservatives: A systematic review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 120, p. 193–211, 1 fev. 2022.

NISAR, T. et al. Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 670–680, 1 jan. 2018.

PASINI CABELLO, S. D. et al. Influence of plasticizers in pectin films: Microstructural changes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 491–497, 15 jul. 2015.

PRIYADARSHI, R.; RHIM, J. W. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 62, p. 102346, 1 jun. 2020.

QIU, W. Y. et al. Construction, stability, and enhanced antioxidant activity of pectin-decorated selenium nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 170, p. 692–700, 1 out. 2018.

RECH, C. R. et al. Biodegradation of eugenol-loaded polyhydroxybutyrate films in different soil types. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 2, p. 100014, 1 set. 2020.

ROY, S. et al. Incorporation of melanin nanoparticles improves UV-shielding, mechanical and antioxidant properties of cellulose nanofiber based nanocomposite films. **Materials Today Communications**, v. 24, p. 100984, 1 set. 2020.

ROY, S. et al. Cellulose nanofiber-based nanocomposite films reinforced with zinc

oxide nanorods and grapefruit seed extract. **Nanomaterials**, v. 11, n. 4, p. 877, 1 abr. 2021.

ROY, S.; RHIM, J. W. Preparation of pectin/agar-based functional films integrated with zinc sulfide nano petals for active packaging applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 207, n. June, p. 111999, 2021a.

ROY, S.; RHIM, J. W. Fabrication of pectin/agar blended functional film: Effect of reinforcement of melanin nanoparticles and grapefruit seed extract. **Food Hydrocolloids**, v. 118, p. 106823, 1 set. 2021b.

SAEDI, S. et al. Silver loaded aminosilane modified halloysite for the preparation of carrageenan-based functional films. **Applied Clay Science**, v. 211, p. 106170, 15 set. 2021.

SANTOS, J. P. et al. Crosslinking agents effect on gelatins from carp and tilapia skins and in their biopolymeric films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 539, p. 184–191, 20 fev. 2018.

SHAHABADI, N.; ZENDEHCHESHM, S.; KHADEMI, F. Selenium nanoparticles: Synthesis, in-vitro cytotoxicity, antioxidant activity and interaction studies with ct-DNA and HSA, HHb and Cyt c serum proteins. **Biotechnology Reports**, v. 30, p. e00615, 1 jun. 2021.

SHANKAR, S. et al. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 264–271, 1 mar. 2015.

SHARIFI, K. A.; PIRSA, S. Biodegradable film of black mulberry pulp pectin/chlorophyll of black mulberry leaf encapsulated with carboxymethylcellulose/silica nanoparticles: Investigation of physicochemical and antimicrobial properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 267, p. 124580, 15 jul. 2021.

SHOJAEE-ALIABADI, S. et al. Characterization of κ -carrageenan films incorporated plant essential oils with improved antimicrobial activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 582–591, 30 jan. 2014.

SOLTANI FIROUZ, M.; MOHI-ALDEN, K.; OMID, M. A critical review on intelligent and active packaging in the food industry: Research and development. **Food Research International**, v. 141, p. 110113, 1 mar. 2021.

SONG, X. et al. Physicochemical and functional properties of chitosan-stabilized selenium nanoparticles under different processing treatments. **Food Chemistry**, v. 331, p. 127378, 30 nov. 2020.

SONG, Y. et al. Green synthesized Se–ZnO/attapulgitite nanocomposites using Aloe vera leaf extract: Characterization, antibacterial and antioxidant activities. **LWT**, v. 165, p. 113762, 1 ago. 2022.

SOOD, A.; SAINI, C. S. Red pomelo peel pectin based edible composite films: Effect

of pectin incorporation on mechanical, structural, morphological and thermal properties of composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 123, p. 107135, 1 fev. 2022.

TANG, S. et al. Construction of arabinogalactans/selenium nanoparticles composites for enhancement of the antitumor activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 128, p. 444–451, 1 maio 2019.

TEIXEIRA, S. C. et al. Glycerol and triethyl citrate plasticizer effects on molecular, thermal, mechanical, and barrier properties of cellulose acetate films. **Food Bioscience**, v. 42, p. 101202, 1 ago. 2021.

THANH HUONG, Q. T. et al. Structurally natural chitosan films decorated with *Andrographis paniculata* extract and selenium nanoparticles: Properties and strawberry preservation. **Food Bioscience**, v. 53, p. 102647, 1 jun. 2023.

XIAO, Y. et al. Construction of a *Cordyceps sinensis* exopolysaccharide-conjugated selenium nanoparticles and enhancement of their antioxidant activities. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 483–491, 1 jun. 2017.

XIE, J. et al. Pectin from plantain peels: Green recovery for transformation into reinforced packaging films. **Waste Management**, v. 161, p. 225–233, 15 abr. 2023.

XU, X. et al. Antibacterial thin film nanocomposite forward osmosis membranes produced by in-situ reduction of selenium nanoparticles. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 153, p. 403–412, 1 set. 2021.

ZAMBUZI, G. C. et al. Modulating the controlled release of hydroxychloroquine mobilized on pectin films through film-forming pH and incorporation of nanocellulose. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100140, 25 dez. 2021.

ZARANDONA, I. et al. Magnetically responsive chitosan-pectin films incorporating Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced antimicrobial activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 227, p. 1070–1077, 1 fev. 2023.

ZHANG, C. et al. Improving viscosity and gelling properties of leaf pectin by comparing five pectin extraction methods using green tea leaf as a model material. **Food Hydrocolloids**, v. 98, p. 105246, 1 jan. 2020.

ZHANG, S. et al. A dandelion polysaccharide and its selenium nanoparticles: Structure features and evaluation of anti-tumor activity in zebrafish models. **Carbohydrate Polymers**, v. 270, p. 118365, 15 out. 2021.

ZHANG, X. et al. Edible films of pectin extracted from dragon fruit peel: Effects of boiling water treatment on pectin and film properties. **Food Hydrocolloids**, v. 147, p. 109324, 1 fev. 2024.

ZHU, F. Polysaccharide based films and coatings for food packaging: Effect of added polyphenols. **Food Chemistry**, v. 359, p. 129871, 15 out. 2021.

ZIBAEI, R. et al. Development of packaging based on PLA/POE/SeNPs nanocomposites by blown film extrusion method: Physicochemical, structural, morphological and antioxidant properties. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 38, p. 101104, 1 set. 2023.