

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO ALVES SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOFILME DE POLI “L-ÁCIDO” LÁTICO E
NANOFIBRAS DE CELULOSE BACTERIANA COM INCORPORAÇÃO DE
CURCUMINA PARA EMBALAGEM INTELIGENTE DE ALIMENTOS**

TOLEDO

2023

THIAGO ALVES SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOFILME DE POLI “L-ÁCIDO” LÁTICO E
NANOFIBRAS DE CELULOSE BACTERIANA COM INCORPORAÇÃO DE
CURCUMINA PARA EMBALAGEM INTELIGENTE DE ALIMENTOS**

**Development of poly “l-lactic acid” biofilm and bacterial cellulose nanofibers
with incorporation of curcumin for intelligent food packaging**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Nome do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias em Biociências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profª Dra Priscila Vaz de Arruda.

Coorientadora: Profª Dra Kelen Menzes Flores Rossi de Aguiar.

TOLEDO

2023



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

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) 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 Paraná
Campus Toledo**



THIAGO ALVES SILVA

DESENVOLVIMENTO DE BIOFILME DE POLI L-ÁCIDO LÁTICO E NANOFIBRAS DE CELULOSE BACTERIANA COM INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA PARA EMBALAGEM INTELIGENTE DE ALIMENTOS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Em Biociências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Em Biociências.

Data de aprovação: 06 de Julho de 2023

Dra. Priscila Vaz De Arruda, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Douglas Jose Coutinho, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Fabio Pinheiro De Souza, Doutorado - Prati-Donaduzzi

Dra. Kelen Menezes Flores Rossi De Aguiar, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Liliane Cristina Battirola, Doutorado - Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 07/07/2023.

Dedico este trabalho à minha família, pelos momentos de ausência. Foi pelo apoio e amor incondicional que tenho forças para continuar na caminhada pela busca dos meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por estar ao meu lado, em todos os momentos da minha vida, por iluminar-me e guiar as minhas escolhas.

A minha família, que sempre esteve ao meu lado, em especial a minha mãe Elizabete Alves da Silva, que por seu amor incondicional sempre me apoiou, e ao meu pai Amarildo José da Silva, que me ensinou que desistir não é uma opção. Por terem sempre acreditado nos meus sonhos e objetivos, muitas vezes, sem compreendê-los, agradeço pela formação, educação e pelos valores que me deram, os quais foram fundamentais para que eu chegasse até aqui hoje.

A minha namorada, Grasiela Facco, que teve muita paciência comigo, principalmente nos momentos mais difíceis, me apoiando e ajudando a tornar este objetivo mais feliz com ela ao meu lado.

A minha professora Dr^a Kelen Menezes Flores Rossi De Aguiar, sendo meu exemplo profissional e orientando cada passo, mostrando-me o caminho da ciência. Agradeço imensamente pelo seu apoio, por acreditar no meu potencial. Sou grato por todos os momentos em que dedicou seu tempo para me auxiliar e tirar minhas dúvidas.

A minha professora Dr^a Priscila Vaz de Arruda, por seu apoio desde o início neste projeto, sendo também um exemplo profissional, me apoiando e orientando em cada passo. Sou grato por todas as trocas de informações.

A todos os professores que, durante o período do mestrado, contribuíram para minha formação. E à Universidade Federal Tecnológica do Paraná (UTFPR), ao Programa de Pós-Graduação em Biociências (PPGBio - UTFPR).

À Indústria Farmacêutica Prati Donaduzzi, pelo incentivo e por ter possibilitado o uso dos equipamentos, o que foi de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório Central Analítica (LABCA), pela disponibilização dos equipamentos de fundamental importância e os suportes necessários ao desenvolvimento deste produto.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

“Na adversidade, uns desistem, enquanto outros
batem recordes.”
(Ayrton Senna).

RESUMO

A busca pelo desenvolvimento de biofilmes renováveis são uma alternativa para o desenvolvimento de embalagens inteligentes que reduzam o impacto ambiental dos materiais derivados de petróleo. Neste estudo apresentamos um método de desenvolver um biofilme de poli “L-ácido” láctico utilizando nanofibras de celulose bacteriana como reforço e incorporando curcumina para aplicação de embalagem inteligente para alimentos. As nanofibras de celulose bacteriana foram produzidas através das técnicas de sonicação e liofilização e incorporadas ao biofilme através da técnica de solvent casting. A curcumina foi adsorvida ao biofilme através da imersão com etanol. Foram avaliados os efeitos da incorporação de 0,5%, 2,0% e 5,0% de nanofibras de celulose bacteriana ao biofilme de poli “L-ácido” láctico. As propriedades térmicas foram avaliadas através da técnica de DSC onde verificou-se uma redução na temperatura de fusão e de cristalização e um aumento da temperatura de transição vítrea e da cristalinidade dos biofilmes conforme o aumento da porcentagem de nanofibras adicionadas. A adição de 0,5% e 2,0% como reforço aumentou a rigidez do material, verificado através do módulo de Young em 4,5% e 17,4%, respectivamente. Através da técnica de MEV foi possível avaliar a dimensão das nanofibras de celulose bacteriana e a incorporação sobre a estrutura dos biofilmes. As análises de permeabilidade a vapor de água e a permeabilidade a óleo demonstram que o material possui aplicação para alimentos frescos, visto que a adição das nanofibras aumentou a permeabilidade a vapor de água. A análise de detecção de amônia e deterioração de alimento após a incorporação de curcumina demonstrou que o biofilme pode ser utilizado como indicador ativo para alimentos que liberam amônia em sua deterioração. Devido a compatibilidade da celulose bacteriana com o poli “L-ácido” láctico e a curcumina, pode-se projetar a utilização destes biofilmes para aplicação em embalagens inteligentes para alimentos.

Palavras-chaves: poli “L-ácido” láctico, nanofibras, celulose bacteriana, curcumina, embalagem inteligente, biopolímeros.

ABSTRACT

The search for the development of renewable biofilms is an alternative for the development of intelligent packages that reduce the environmental impact of materials derived from petroleum. In this study, we present a method of developing a poly-lactic acid biofilm using bacterial cellulose nanofibers as reinforcement and incorporating curcumin for application in smart food packaging. Bacterial cellulose nanofibers were produced through sonication and lyophilization techniques and created to the biofilm through the solvent casting technique. Curcumin was adsorbed to the biofilm through immersion with ethanol. The effects of incorporating 0.5%, 2.0% and 5.0% of bacterial cellulose nanofibers into the poly lactic acid biofilm were considered. The thermal properties were evaluated using the DSC technique, where there was a reduction in the melting and crystallization temperature and an increase in the glass transition temperature and in the crystallinity of the biofilms according to the increase in the percentage of added nanofibers. The addition of 0.5% and 2.0% as reinforcement increased the material resistance, verified through Young's modulus, by 4.5% and 17.4%, respectively. Using the SEM technique, it was possible to evaluate the size of bacterial cellulose nanofibers and their incorporation into the structure of biofilms. Analyzes of water vapor permeability and oil permeability demonstrated that the material has application for fresh foods, since the addition of nanofibers increased the WVR. The analysis of ammonia detection and food suggestion after incorporation of curcumin demonstrated that the biofilm can be used as an active indicator for foods that release ammonia in their research. Due to the compatibility of bacterial cellulose with poly lactic acid and curcumin, one can design the use of these biofilms for application in smart food packaging.

Keywords: poly l-lactic acid, nanofibers, bacterial cellulose, curcumin, smart packaging, biopolymers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Propriedades gerais necessárias para embalagem de alimentos.....	18
Figura 2 Classificação dos diferentes tipos de polímeros	20
Figura 3 a) Estrutura molecular do PLA. b) Estereisômeros do PLA (PLLA e PDLA)	22
Figura 4 Aspecto da membrana de celulose bacteriana.....	25
Figura 5 Estrutura molecular da Curcumina.....	32
Figura 6 Etapas do processo de produção das nanofibras de celulose bacteriana	36
Figura 7 Processo de sonicação com banho de gelo	37
Figura 8 Filme produzido de PLLA puro	38
Figura 9 Processo de produção dos biofilmes.....	39
Figura 10 Biofilmes de PLLA com incorporação de NFCB. a) Incorporação de 0,5% b) Incorporação de 2,0% e c) Incorporação de 5,0%.....	40
Figura 11 Amostras dos biofilmes após imersão em solução de Curcumina e etanol. a) biofilme de PLLA + Curcumina b) Biofilme de PLLA + 0,5% NFCB + Curcumina c) Biofilme de PLLA + 2% NFCB + Curcumina d) Biofilme de PLLA + 5% NFCB + Curcumina	41
Figura 12 Representação do sistema adotado para determinação da PVA dos biofilmes produzidos	43
Figura 13 Representação do sistema adotado para determinação do tempo de permeação a óleos e gorduras dos biofilmes produzido	45
Figura 14 Termogramas de DSC das amostras de biofilmes	47
Figura 15 Espectro da celulose bacteriana.....	49
Figura 16 Espectros dos biofilmes obtidos	50
Figura 17 MEV da amostra de nanofibras de celulose bacteriana. 1.a) Magnitude: 3.910 x 1.b) Magnitude: 8.960x	51
Figura 18 MEV na região de fratura das amostras de biofilmes. 2.a) Magnitude: 1.710 x 2.b) Magnitude: 11.000 x 2.c) Magnitude: 7.960 x 2.d) Magnitude: 7.660 x	52
Figura 19 Valores obtidos de Tensão máxima (MPa) e Alongamento (%) dos biofilmes obtidos.....	55
Figura 20 Valores do PVA dos biofilmes obtidos.....	57
Figura 21 - Imagens das fotografias dos biofilmes com curcumina expostos a vapor de amônia.....	59
Figura 22 Camarão utilizado na avaliação da deterioração do alimento. a) Amostra inicial b) Amostra após 5 dias de exposição.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Quantidade pesada de nanofibras de celulose bacteriana (NFCB)	39
Tabela 2 Valores de transição térmica obtidos dos termogramas de DSC	48
Tabela 3 Valores de espessura obtidos dos biofilmes obtidos	53
Tabela 4 Valores obtidos a partir da análise de tensão x deformação dos biofilmes obtidos.....	54
Tabela 5 - Valores de permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes obtidos	56
Tabela 6 Efeito da adição de diferentes quantidades de nanofibras de celulose bacteriana no tempo de falha da matriz de PLLA.....	58
Tabela 7 Efeito da espessura e do tipo de material na permeação de óleos	58

LISTA DE SIGLAS

ATR	Reflexão total atenuada
ASTM	American Society for Testing and Materials
CB	Celulose bacteriana
CETEA	Centro de Tecnologia de Embalagem
CV	Celulose vegetal
DRX	Difração de raio-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FT-IR	Espectroscopia de infra vermelho
IR	Infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaOH	Hidróxido de sódio
NFCB	Nanofibras de cellulose bacteriana
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Politeftalato de etileno
PDLA	Poli “D-ácido” lático
PLA	Poli ácido lático
PLLA	Poli “L-ácido” lático
PHB	Poli hidroxibutirato
PP	Polipropileno
PPC	Poli propileno carbonato
PS	Poliestireno
PVA	Permeabilidade a vapor de água
RH	Umidade relativa
RGB	Red green Brown
SEM	Scanning electron microscope
THF	Tetrahidrofurano
TPVA	Taxa de permeabilidade a vapor de água
UV	Ultra violeta
WVT	Water vapor transmission

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Embalagem para alimentos	17
3.2	Polímeros e biopolímeros.....	19
3.2.1	Poli ácido lático.....	21
3.2.2	Celulose bacteriana.....	23
3.3	Blendas e compósitos como reforço de celulose bacteriana	26
3.4	Embalagens inteligentes	29
3.5	Curcumina e sua utilização como indicador inteligente para embalagens de alimentos.....	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Materiais	34
4.1.1	Matérias-primas.....	34
4.1.2	Equipamentos.....	34
4.2	Métodos.....	35
4.2.1	Metodologia de prepare dos biofilmes	35
<u>4.2.1.1</u>	<u>Preparo da película de celulose bacteriana.....</u>	<u>35</u>
<u>4.2.1.2</u>	<u>Preparo de nanofibras de celulose bacteriana</u>	<u>35</u>
<u>4.2.1.3</u>	<u>Preparo de biofilme de Poli “L-ácido” lático puro</u>	<u>37</u>
<u>4.2.1.4</u>	<u>Preparo do biofilme de poli “L-ácido” lático com reforço de nanofibras de celulose bacteriana</u>	<u>38</u>
<u>4.2.1.5</u>	<u>Preparo dos biofilmes com curcumina através de imersão das películas 40</u>	
4.2.2	Caracterização dos biofilmes de poli “L-ácido” lático puro e de poli “L- ácido” lático e nanofibras de celulose bacteriana	41
<u>4.2.2.1</u>	<u>Análise por Calorimetria de Varredura Diferencial Exploratória (DSC)...</u>	<u>41</u>
<u>4.2.2.2</u>	<u>Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).....</u>	<u>42</u>
<u>4.2.2.3</u>	<u>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</u>	<u>42</u>
<u>4.2.2.4</u>	<u>Análise de Espessura</u>	<u>42</u>
<u>4.2.2.5</u>	<u>Análise de Propriedades Mecânicas</u>	<u>42</u>
<u>4.2.2.6</u>	<u>Análise da Permeação a Vapor d’água (PVA).....</u>	<u>43</u>

<u>4.2.2.7</u>	<u>Análise da Permeação a Óleo e Gordura.....</u>	<u>44</u>
<u>4.2.2.8</u>	<u>Análise de Detecção de Amônia.....</u>	<u>45</u>
<u>4.2.2.9</u>	<u>Análise de Deterioração de Alimentos.....</u>	<u>45</u>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	47
5.2	Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	48
5.3	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
5.4	Análise da Espessura dos biofilmes e das Propriedades Mecânicas	53
5.5	Análise da Permeabilidade a Vapor d'água (PVA).....	56
5.6	Análise da Permeação a Óleo e Gordura	58
5.7	Análise de Detecção de Amônia	59
5.8	Análise de Deterioração de Alimentos	60
6	CONCLUSÃO	62
7	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a indústria de plástico é vital para a economia de todos os países. São materiais utilizados no transporte, acondicionamento de alimentos, medicamentos, eletrônicos entre inúmeras outras coisas, além de contribuir para aumentar a eficiência energética de casas e edifícios. São inúmeros os benefícios que os plásticos nos proporcionam.

No ano de 2021, a produção mundial de materiais plásticos foi de 367 milhões de toneladas, sendo que quase a sua totalidade deriva de fontes não-renováveis como o petróleo (PLASTICS EUROPE 2022). O estilo de vida adotado atualmente tem elevado a utilização de materiais plásticos ou polímeros não biodegradáveis, gerando um volume de resíduos que se acumulam em lixões e aterros sanitários gerando graves problemas ambientais.

Europa, Estados Unidos e Ásia vem se destacando na busca pelo desenvolvimento e aplicação de biopolímeros através de alternativas que viabilizem a produção e aplicação no mercado de *commodities*, embalagens, engenharia e aplicações médicas e odontológicas (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

A indústria e a academia em conjunto têm buscado direcionar os esforços no desenvolvimento de alternativas para reduzir a geração do lixo, buscando formas mais eficientes de reciclagem e no desenvolvimento de novos materiais, conhecidos como polímeros verdes oriundos de recursos renováveis e biopolímeros ou polímeros biodegradáveis (STOLL *et al.*, 2019).

Os materiais de embalagem biodegradáveis ideais são obtidos de fontes biológicas renováveis naturais, geralmente chamados de biopolímeros, com excelentes propriedades mecânicas e de barreira e biodegradáveis no final de sua vida. Os biopolímeros têm sido considerados como um potencial substituto ao uso de materiais não biodegradáveis e não renováveis em embalagens plásticas. Os materiais de embalagem de biopolímero também podem servir como barreira à gases e solutos e complementam outros tipos de embalagens, melhorando a qualidade e prolongando a vida útil dos alimentos. Além disso, os materiais de embalagem de biopolímero são excelentes veículos para incorporação de uma ampla variedade de aditivos, como antioxidantes, antifúngicos, antimicrobianos, corantes e outros nutrientes. (IMRAN *et al.*, 2010; CLARINVAL *et al.*, 2005).

Os filmes produzidos a partir de fontes renováveis são uma alternativa para o desenvolvimento de embalagens inteligentes. Eles possuem a capacidade de incorporar compostos ativos, de origem vegetal e, adicionalmente, minimizam o impacto ambiental causado pela utilização dos polímeros sintéticos. A adição desses compostos ativos nas embalagens apresenta diversos benefícios, entre eles a segurança ao consumidor por permitir uma avaliação visual do estado de conservação do alimento.

O Poli ácido láctico (PLA) é um poliéster termoplástico alifático, de base biológica, biodegradável e biocompatível, amplamente estudado na literatura científica, derivado de recursos naturais como amido de milho, cana-de-açúcar e resíduos de biomassa renovável (NOFAR *et al.*, 2019). Essas propriedades tornam o PLA um forte candidato para substituir parcial ou totalmente os polímeros derivados de petróleo, tais como Tereftalato de polietileno (PET), o Polietileno de alta densidade (PEAD) e Polipropileno (PP) (AURAS *et al.*, 2004).

A celulose é o polímero mais abundante do planeta e o crescente interesse neste componente se deve à sua natureza fibrilar e potencial material de reforço em compósitos. Além disso, a celulose é biodegradável, sustentável e renovável, produzida a partir de fontes vegetais. (ULAH *et al.*, 2015). A celulose bacteriana pode ser produzida a partir de resíduos agrícolas e industriais, incluindo resíduos de alimentos, palha de trigo, restos de frutas, resíduo de glicerol e resíduos têxteis à base de algodão. O uso de tais materiais aumenta a sustentabilidade da produção de celulose bacteriana por microrganismos e diminui a poluição ambiental associada ao descarte de lixos industriais. (LI *et al.*, 2015)

A curcumina consiste num composto polifenólico natural, extraído dos rizomas da planta cúrcuma, e tem atraído interesse dos pesquisadores devido as suas propriedades antimicrobianas, antioxidantes e como indicador colorimétrico quando incorporado em matriz poliméricas (LIU *et al.* 2018; CVEK *et al.*, 2022). Devido aos grupos funcionais presentes na molécula da curcumina e sua sensibilidade a mudanças de pH que impactam visualmente em sua coloração, a curcumina vem sendo estudada como composto ativo para detectar deterioração em alimentos (CVEK *et al.*, 2022; MA *et al.*, 2017; ROY *et al.*, 2020).

Os materiais plásticos continuarão a moldar o nosso presente e futuro. O Brasil reúne grandes oportunidades para investir na exploração do desenvolvimento de biopolímeros e polímeros verdes, visto que temos acesso a matérias-primas

renováveis, que possuem um ciclo de vida mais curto, comparada aos derivados de petróleo e ao baixo custo. Assim, explorar o potencial desses materiais consiste em uma alternativa viável devido a sua viabilidade técnica e econômica, apresentando grande potencial de expansão e redução do impacto ambiental devido a extração, produção e reciclagem dos materiais oriundos de petróleo. Nesse sentido, produtos sustentáveis de base biológica e indicadores biocompatíveis que permitem a detecção visual se destacam como sistemas promissores para embalagens inteligentes de alimentos.

Neste cenário, propõe-se o uso de dois polímeros de fontes renováveis, o PLLA e a celulose bacteriana, a fim de produzir um compósito polimérico, aqui denominado de biofilme devido às suas matérias-primas serem de base biológica. Além disto, será incorporado o composto curcumina, a fim de testar a sua aplicabilidade como filme para embalagem inteligente para alimentos. Algumas caracterizações, como FT-IR, DSC, MEV, ensaios mecânicos, testes de permeação, testes de detecção de amônia e deterioração de alimentos serão apresentadas e discutidas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um biofilme formado por poli “L-ácido” láctico e nanofibras de celulose bacteriana, que apresente viabilidade de aplicação como material de embalagem para alimentos, contendo curcumina como indicador ativo para deterioração de alimentos.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir nanofibras de celulose bacteriana pelo processo de sonicação e liofilização;
- Produzir um biofilme polimérico constituído por poli “L-ácido” láctico e nanofibras de celulose bacteriana como reforço através da técnica de evaporação de solventes (*solvent casting*) em proporções de 0,5%, 2,0% e 5,0% em massa (g/g) de nanofibras de celulose bacteriana;
- Caracterizar os biofilmes poliméricos produzidos por análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos biofilmes por meio de ensaios mecânicos para determinação do módulo de Young, módulo de alongamento e Tensão máxima;
- Avaliar a Permeabilidade a vapor de água (PVA) e Permeação a óleo e gordura;
- Incorporar Curcumina através da técnica de imersão;
- Avaliar as propriedades ativas do biofilme com Curcumina através do teste de detecção de amônia e de deterioração de alimentos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Embalagem para alimentos

As embalagens plásticas atendem a diversos setores, principalmente ao setor alimentício, de higiene e limpeza, cosméticos, farmacêutico e industrial. As embalagens têm como função atrair a atenção, mostrar características, transmitir confiança ao consumidor e produzir uma impressão favorável. A indústria de alimentos, de cosméticos e farmacêutica costumam priorizar o *design*, a funcionalidade, proteção ao produto e a qualidade das embalagens (CRIPPA *et al*, 2007).

Um estudo sobre o panorama da indústria brasileira de embalagem, realizado pelo Fundação Getúlio Vargas (FGV) para a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE) demonstra que o valor bruto da produção física de embalagens tem previsão de atingir o montante de R\$ 110,9 bilhões, apresentando um aumento de 31,1% em relação ao valor alcançado em 2020. Os materiais plásticos representam a maior participação neste valor, correspondendo a 37,1% do total, seguido de embalagens de papel, cartolina e papel cartão que representam 31,7%, embalagens metálicas com 21,4%, vidro com 4,2%, têxteis para embalagens com 3,7% e madeira com 1,9% (ABRE, 2022).

Na indústria de alimentos, o consumo de embalagens plásticas representa o maior consumo de plásticos produzidos (18,6% da produção brasileira de plástico é destinada ao setor, sendo a maior parte de embalagens flexíveis) (ABIPLAST, 2018). Os principais materiais empregados nas embalagens de alimentos são polietileno de alta (PEAD) e baixa densidade (PEBD), polietileno tereftalato (PET), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS) e polipropileno (PP). Esses representam aproximadamente 90% da produção total (NAPPER *et al*, 2019).

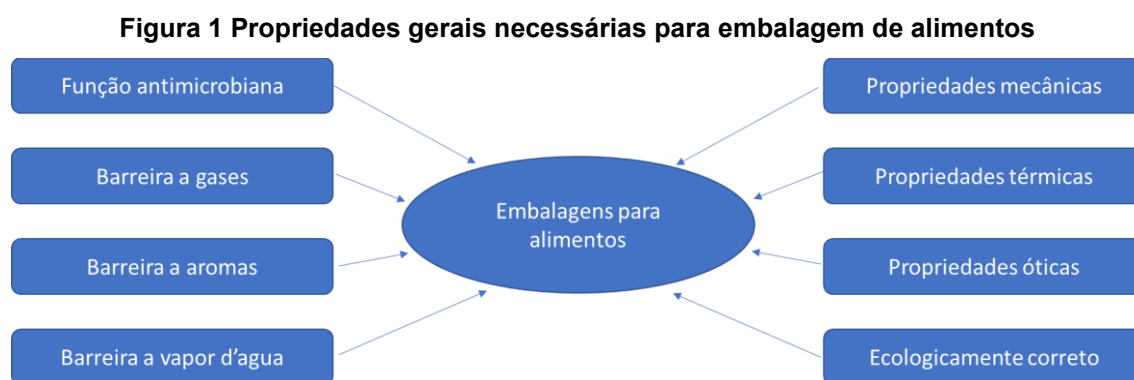
Esses materiais apresentam excelentes propriedades mecânicas térmicas e de barreiras, além de possuírem um custo relativamente baixo, porém não são biodegradáveis e possuem diversas limitações que dificultam sua reciclagem, somado a isso temos o agravante que nesse setor, as embalagens apresentam curtos ciclos de vida, em alguns casos inferiores a 01 ano (ABIPLAST, 2018).

As embalagens de alimentos, além de serem utilizadas como acondicionamento dos produtos, também servem para evitar ou reduzir a troca de umidade e gases entre o ambiente e o alimento. Essas embalagens garantem a

qualidade e a segurança dos produtos durante o armazenamento, transporte e toda a sua vida útil, impedindo que condições como microorganismos deterioradores, contaminantes químicos, gases, umidade e luz afetem o produto. Para realizar tais funções, materiais de embalagem fornecem proteção física e criam condições físico-químicas adequadas para produtos (GONTARD *et al*, 1992, SORRENTINO *et al*, 2007).

O esforço no desenvolvimento de diferentes tipos de materiais de embalagens tem sido cada vez maior, a fim de melhorar a sua eficácia na manutenção da qualidade dos alimentos (JONG *et al.*, 2013).

A Figura 1 mostra as principais propriedades necessárias para materiais de embalagens de alimentos:



Fonte: Adaptado de Jong (2013)

Em virtude das crises ambientais decorrentes do uso de polímeros não biodegradáveis e de fonte não renováveis (fóssil), o consumidor vem buscando alternativas de embalagens sustentáveis e que apresentem menor impacto ambiental. Os polímeros biodegradáveis provenientes de recursos naturais e biodegradáveis são uma matéria prima potencial para desenvolver novos materiais de embalagem para alimentos. Espera-se que esses materiais tenham um impacto importante no consumo consciente dessas embalagens nos próximos anos. (CAZON *et al*, 2017).

Atualmente, as embalagens biodegradáveis de fontes renováveis desenvolvidas não podem substituir totalmente as embalagens plásticas sintéticas para alimentos disponíveis no mercado. Mas, em alguns casos elas podem substituir parcialmente esses materiais, permitindo a troca interna-externa ou externa-interna de gases, umidade e migração de componentes como aroma ou gordura, proporcionando funcionalidades para a conservação de alimentos (AZEREDO *et al*, 2019).

A preservação de alimentos requer geralmente tratamentos físicos e químicos para manter ou prolongar o prazo de validade. Por isso, o uso de embalagens rígidas ou flexíveis é essencial, já que elas precisam agir como uma barreira entre o ambiente externo e o alimento. É por isso que as embalagens de alimentos estão se tornando cada vez mais importantes na indústria alimentícia. (SIRACUSA *et al*, 2008).

Os biopolímeros estão no centro das atenções, e os estudos e produção desses materiais aumentam continuamente a uma taxa muito elevada. Para contornar essas limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade ou garantir propriedades equivalentes aos polímeros derivados de fontes fósseis, modificações na formulação desses materiais podem ser realizadas, através de blends de diferentes biopolímeros, incorporação de compósitos e nanocompósitos podem ser utilizadas, viabilizando as diversas aplicações que esses materiais podem apresentar (FECHINE *et al*, 2010).

3.2 Polímeros e biopolímeros

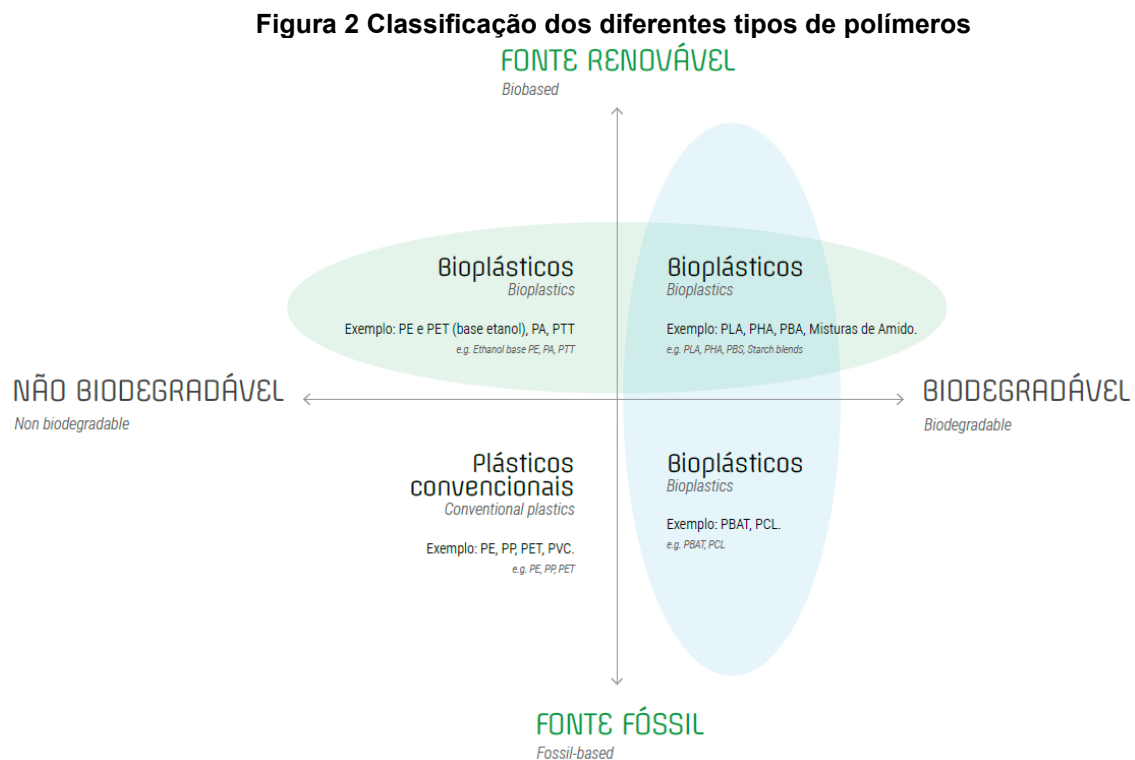
Os polímeros hoje são parte da vida cotidiana das pessoas, sendo quase impossível não utilizar um produto a base deles. A quantidade ilimitada de bens de consumos que nos rodeiam tem por base o uso de polímeros, tais como embalagens, revestimentos, automóveis, vestuários e eletrônico. Isso se deve também ao fato de que os polímeros sintéticos estão conquistando muitos mercados através da substituição total e parcial de outros materiais, tais como metais, papel e madeira (THAKUR *et al*, 2020).

Os plásticos derivados de petróleo como o polietileno, polipropileno, poliestireno, polietileno tereftalato, policloreto de vinila, álcool polivinílico são atualmente as matérias-primas mais utilizadas principalmente devido ao seu baixo custo, bom desempenho mecânico e boas propriedades de barreira, possuindo aplicações em diversos campos, como eletrônicos, embalagens rígidas e flexíveis e aplicações médicas. (BOUWMEESTER *et al*, 2015; KOELMANS *et al*, 2016; CAROLE *et al*, 2004).

Os materiais plásticos convencionais, são de origem fóssil, sendo a sua base petroquímica, que apresentam alta resistência mecânica, térmica e alta durabilidade. Da extração do petróleo, obtém-se a nafta que é a fração mais relevante do setor petroquímico, sendo esta utilizada como matéria prima para a produção de eteno,

propeno, butadieno, benzeno, tolueno e xileno, utilizados na fabricação dos principais tipos de polímeros usados na indústria de transformação plástica. Os materiais bioplásticos são materiais plásticos cuja sua origem é proveniente de fontes renováveis, tais como milho, cana de açúcar e da beterraba, podendo ou não ser biodegradáveis, conforme a sua fonte de obtenção. Um exemplo é o polietileno obtido do etanol via cana de açúcar, que é um bioplástico, porém não é biodegradável. Já os plásticos biodegradáveis são aqueles que ao término de seu ciclo de vida são modificados física ou quimicamente pela ação de microrganismos, sob determinadas condições de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos adequados (ABIPLAST, 2018).

Na figura 2 vemos a classificação dos diferentes tipos de plásticos conforme a sua fonte, que pode ser de fonte renovável ou fóssil (petróleo), e a classificação de plástico biodegradável ou não biodegradável.



Fonte: Abiplast (2018)

Esse grande consumo de plásticos derivados de petróleo tem causado sérios impactos ambientais devido à não biodegradabilidade desses plásticos. Explorar plásticos de base biológica e biodegradáveis para aplicações em embalagens é

considerado um método promissor para solucionar o atual problema ambiental causado pelo descarte de plásticos não biodegradáveis (NIUA *et al*, 2018).

Pesquisas envolvendo polímeros provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis vêm ganhando destaque no mundo, devido à constante busca por materiais sustentáveis que possam substituir total ou parcialmente os polímeros sintéticos, provenientes geralmente da cadeia petroquímica, atualmente produzidos em larga escala e com larga aplicação (MAZUR *et al*, 2015).

Essas alternativas de produção de biopolímeros visam minimizar os impactos ambientais gerados, que através da dificuldade de reciclagem ou de descarte inadequado geram o acúmulo desses materiais em lixões e aterros sanitários (OLIVEIRA *et al*, 2020). Neste contexto, os biopolímeros são considerados uma forma sustentável na substituição de polímeros não biodegradáveis e não renováveis em diversos campos de aplicação, tais como *commodities*, engenharia, aplicações médicas e embalagens. (PLASTIC EUROPE, 2022).

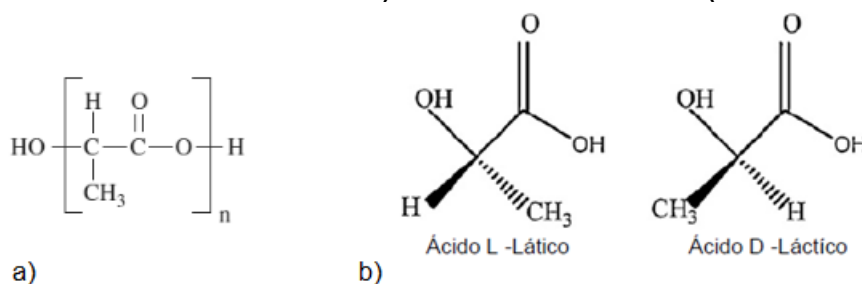
3.2.1 Poli ácido láctico

O PLA é um bioplástico de maior sucesso comercial devido a sua melhor processabilidade e propriedades mecânicas, tais como resistência mecânica, durabilidade e transparência em comparação com a maioria dos outros plásticos biodegradáveis (JEM *et al.*, 2020).

O PLA é um biopolímero biodegradável, reabsorvível, biocompatível, termoplástico e hidrofóbico. Estes atributos permitem que o material tenha uma gama de aplicações na área médica, ambiental e de embalagens para alimentos (SIRACUSA *et al*, 2015). O PLA apresenta propriedades mecânicas comparáveis com as dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente seu elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem (ZHANG *et al*, 2005. LIM *et al*, 2008. NOFAR *et al*, 2019).

Na figura 3 a estrutura molecular do PLA está esquematicamente ilustrada, assim como os respectivos estereoisômeros:

Figura 3 a) Estrutura molecular do PLA. b) Estereoisômeros do PLA (PLLA e PDLA)



Fonte: Auras (2014)

O ácido láctico é uma molécula quiral existente como dois estereoisômeros, L- e D- ácido láctico, o qual pode ser biologicamente ou quimicamente sintetizado. O ácido láctico utilizado na produção do PLA, pode ser proveniente de diferentes fontes naturais renováveis, tais como o amido ou açúcar oriundos de milho, trigo, cana-de-açúcar, beterraba e batata (RUDNIK *et al*, 2008). O ácido láctico sintetizado biologicamente produz quase exclusivamente o “L-ácido” láctico, produzindo o poli “L-ácido” láctico (PLLA), com baixo peso molecular. (GROOT *et al*, 2010).

Apesar do PLA apresentar propriedades de resistência à tração, processabilidade e transparência comparáveis aos polímeros provenientes do petróleo, sua alta rigidez à temperatura ambiente limita sua aplicabilidade e suas propriedades funcionais. Além disso, o PLA apresenta alta permeabilidade a gases, de forma que diversos estudos têm sido conduzidos a fim de melhorar essas características (DOMENEK *et al*, 2017).

Em muitas aplicações utilizando filmes poliméricos, como sacolas de mercado e embalagens de alimentos, algumas propriedades mecânicas são importantes. Estas propriedades podem ser melhoradas até certo ponto através da orientação molecular durante o processamento do material. Como nem sempre o uso de orientação mecânica é possível, a mistura de PLA com outros polímeros é uma estratégia útil para melhorar essas propriedades de modo a substituir outros polímeros de origem fóssil. Outro motivo para misturar o PLA com outros polímeros é reduzir o custo do material, uma vez que o custo do PLA é relativamente mais alto em comparação com outros plásticos derivados de petróleo (PEPONI *et al*, 2018. NOFAR *et al*, 2020).

Estudos na área da saúde mostram que o nível de ácido láctico que migra da embalagem, produzida a partir do PLA, para o alimento é inferior que a quantidade de ácido láctico usado como ingrediente de muitos alimentos. Assim, o PLA é, de fato, indicado para aplicação em embalagens de produtos alimentícios (NOFAR *et al*, 2020).

FARAH *et al*, 2016). Além disso, estudos recentes mostram o PLA sendo amplamente aplicado como embalagem ativa para alimentos por meio de adição de agente ativos (YANG *et al*, 2020. PEPONI *et al*, 2020).

Conforme Oliveira *et al*, 2020, a produção de PLA possui diversas vantagens, podendo citar: i) o PLA pode ser obtido a partir de fontes naturais renováveis; ii) sua síntese consome dióxido de carbono; iii) gera economia significativa de energia; iv) o PLA é compostável e reciclável; v) pode melhorar a economia agrícola; v) as propriedades físicas e mecânicas podem ser alteradas conforme a finalidade de uso.

3.2.2 Celulose bacteriana

A celulose é um dos polímeros renováveis mais abundante na Terra. Pode ser sintetizada por plantas, animais e microorganismos. A maior parte é produzida por plantas, sendo denominada celulose vegetal, porém seu consumo apresenta impacto no aumento do consumo de madeira, como matéria prima, resultando em impactos ambientais como poluição e desmatamento. (MARESTONI *et al*, 2020).

Após a eclosão da pandemia do Covid-19, a produção de celulose no Brasil continuou apresentando crescimento de 6,6% em 2020 em relação ao ano de 2019. O setor de foi um dos que mais rapidamente se organizou para atender as demandas do novo formato de consumo dos setores econômicos de compra online, tais como eletrônicos, bens de consumo, alimentação, entre outros. O Brasil se manteve como o segundo maior produtor mundial, atingindo 21 milhões de toneladas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, além de ser reconhecido como uma grande referência no mundo em virtude da sua produção de origem sustentável e qualidade certificada de sua celulose (IBA, 2021; FAO, 2021). Segundo dados da FAO, em 2020 a produção mundial de papel foi de 518,4 milhões de toneladas (FAO, 2021).

A celulose vegetal (CV) encontra-se usualmente associada a outros biopolímeros, como hemicelulose e lignina, de tal modo que sua extração geralmente requer a utilização de produtos químicos corrosivos, prejudiciais ao ambiente e responsáveis por maiores custos e tempo de processamento (GEA *et al*, 2011; PECORARO *et al*, 2008).

Embora as plantas sejam as maiores fontes de celulose, vários tipos de bactérias são capazes de produzir celulose como fonte alternativa. Adrian Brown publicou o primeiro estudo em 1886 no qual foi relatado a produção de celulose por

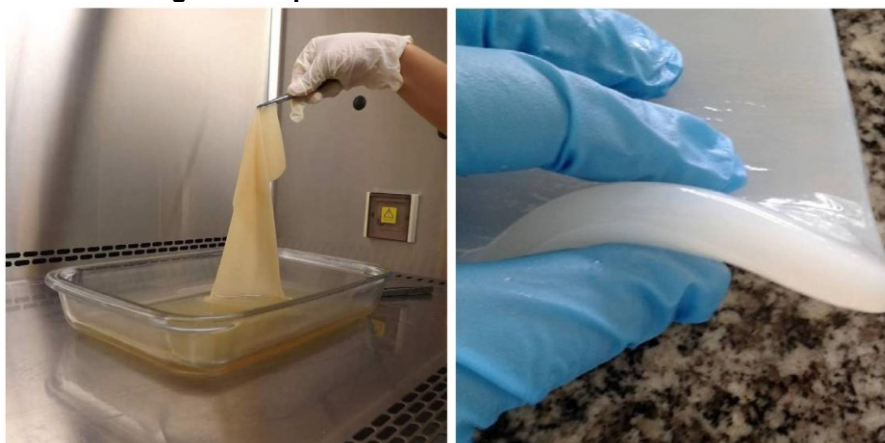
uma bactéria, no qual foi observado um material gelatinoso que se formava na superfície de uma fermentação de vinagre. A análise deste material confirmou que se tratava de celulose, e a bactéria produtora foi denominada como *Acetobacter xylinum* (BROWN, 1886).

Essa celulose, sintetizada após o processo fermentativo por Brown em 1886, é acompanhada apenas por células microbianas, açúcares e outros metabólitos secundários que são removidos por meio de um tratamento alcalino suave, sendo o produto final um material com elevado grau de pureza (GALLEGOS *et al*, 2016; GEA *et al*, 2011; PECORARO *et al*, 2008).

A celulose bacteriana (CV) apresenta a mesma fórmula química estrutural da celulose vegetal, porém possui propriedades mecânicas e físicas diferentes. Uma de suas vantagens, refere-se a sua pureza, visto que não possui lignina e hemicelulose, dispensando assim a necessidade de tratamentos químicos corrosivos para a remoção deste e de outros componentes oriundos dos materiais lignocelulósicos (MARESTONI *et al*, 2020). Além disso apresenta uma estrutura essencialmente nanométrica e cristalina, o que tem despertado cada vez mais o interesse na pesquisa em novos campos de aplicação e no desenvolvimento de métodos para sua produção em larga escala. (LEE *et al*, 2014; EMBRAPA, 2019).

Devido a essas características, a celulose bacteriana tem se destacado por ser uma opção em diversas aplicações em áreas como adesivos, absorventes, lubrificantes, embalagens e alimentos, além de materiais estruturais de alta performance, veículos para liberação controlada de fármacos e matrizes biomédicas (MARESTONI *et al*, 2020; ZHU *et al*, 2011).

Figura 4 Aspecto da membrana de celulose bacteriana



Fonte: Embrapa (2019)

Uma opção para a produção de biofilmes de celulose bacteriana consiste na fermentação de kombucha por ácido acético. O aumento da produção de kombucha pode gerar uma grande quantidade de celulose bacteriana, o que possui amplas possibilidades de exploração e destinação desse material, que ainda é pouco explorada. (JIA *et al*, 2016; DOMSKIENE *et al*, 2019).

A celulose produzida durante a fermentação da kombucha é considerada um produto secundário, entretanto, o custo de produção da mesma é inferior quando comparado ao meio tradicional. Desta forma, a kombucha passa a ser uma alternativa potencial para a produção de celulose, sendo necessária a caracterização e exploração das propriedades para aumentar o campo de aplicação desse biopolímero. (LEONARSKI *et al*, 2021).

As nanofibras de celulose bacteriana (NFCB) foram primeiramente descritas por Muhlethaler, em 1949, sendo cerca de 100 vezes menores do que as de CV (CHAWLA *et al*, 2009. GAYATHRY *et al*, 2014). As ligações de hidrogênio intramolecular mantêm as cadeias de celulose juntas, conferindo também às fibras de CB uma baixa solubilidade e alta retenção de água, além de elevada pureza, resistência mecânica, elasticidade, flexibilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, ausência de toxicidade, além de não ser alérgica (ESA *et al*. 2014).

Fabricação da nanofibras de celulose bacteriana é um processo simples e barato de produzir e isolar as fibras naturais com sua composição química mais mista. Devido ao seu alto desempenho mecânico como alta cristalinidade, alta resistência à tração, elasticidade, durabilidade, potencial hidrofílico (capacidade de retenção e absorção de água – cerca de 98 % a 99 % de seu volume é composto de líquidos),

atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade, a celulose bacteriana tem se tornado uma alternativa competitiva para ser utilizada junto a outros biopolímeros, com um amplo campo de aplicação (ABRAL *et al*, 2018; BARUD *et al*, 2010; ERENO *et al*, 2017; TSALAGKAS *et al*, 2016).

3.3 Blendas e compósitos como reforço de celulose bacteriana

As blendas consistem nas misturas físicas entre dois ou mais polímeros, no qual ocorre uma reação sinérgica que gera materiais com propriedades otimizadas, que não estão presentes nos materiais individuais (CALLISTER, 2016).

Alternativas viáveis para substituição de polímeros a base de petróleo vem sendo amplamente estudadas visto a necessidade de preservação ambiental e melhor utilização de recursos naturais. Filmes poliméricos a base de petróleo utilizados para embalagem de alimentos contribuem para a geração de resíduos que geram grande impacto ambiental. Uma solução para essas crises ambientais consiste na utilização de embalagens sustentáveis através de polímeros biodegradáveis de recursos naturais, que são uma matéria prima potencial. Porém, esses materiais apresentam limitações, visto que alguns possuem propriedades mecânicas e térmicas inferiores. Uma alternativa consiste na utilização de blendas formadas por polímeros biodegradáveis, que apresentam propriedades e barreiras reforçadas (OLIVEIRA *et al*, 2020).

Blendas baseadas em membranas de celulose bacteriana e diferentes biopolímeros vem sendo estudadas devido as diversas aplicações no campo de engenharia e biomedicina. Uma das técnicas utilizadas envolve a imersão de uma membrana de celulose bacteriana em uma solução contendo um biopolímero disperso em um solvente, o qual foi relatada por diversos autores. (ALBUQUERQUE *et al*, 2020; KUMAR *et al*, 2019; BARUD *et al*, 2013).

Recentemente, Albuquerque et al 2020, preparou uma blenda de biopolímeros através da dispersão de Poli-Hidroxibutirato (PHB) em uma membrana de celulose bacteriana previamente purificada. Resultados obtidos por diversas técnicas de caracterização, incluindo Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), demonstraram que o PHB foi incorporado nas fibras da celulose bacteriana, e as análises termogravimétricas demonstram que houve um aumento na temperatura de degradação da blenda polimérica, indicado um aumento da estabilidade do material.

Barud *et al* 2013, avaliou os efeitos da incorporação de Policaprolactana em celulose bacteriana pela técnica de imersão da membrana de celulose bacteriana no polímero dissolvido em clorofórmio. Por meio da técnica de Difração de Raio-X (DRX) verificou-se uma melhora na transparência da blenda polimérica e por análises de propriedades mecânicas, houve um aumento no alongamento do filme quando comparado a membrana de celulose bacteriana isolada, sendo essa uma propriedade importante para utilização da blenda polimérica em filmes para embalagens de alimentos.

A utilização das nanofibras de celulose bacteriana como material de reforço vem sendo amplamente estudada, visto as melhorias nas propriedades mecânicas que podem ser observadas quando associadas a biopolímeros (GHALIA *et al*, 2012; TSALAGKAS *et al*, 2016; PANAITESCU *et al*, 2017).

Já Ghalia *et al* 2012, avaliou as alterações nas propriedades do copolímero Poli ácido láctico / Polietileno Glicol através da incorporação de nanofibras de celulose bacteriana em diferentes frações mássicas. Os resultados obtidos demonstram um aumento nas propriedades mecânicas de resistência a compressão e através de Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) houve um aumento nas temperaturas de transição da blenda polimérica com o aumento da fração mássica de celulose bacteriana.

Costa *et al* 2017, preparou uma blenda de nano cristais de celulose bacteriana através da hidrólise com ácido sulfúrico e incorporou em uma matriz de PLLA. Sob a concentração de reforço de 5,0% de nano cristais de CB, houve um aumento na estabilidade térmica do material, com um incremento de 10,4 °C na T_{onset2} quando comparado ao PLLA puro.

Tsalagkas *et al* 2016, avaliou a produção de nanofibras de celulose bacteriana através da técnica de sonicação. Os autores produziram filmes realizando diferentes tratamentos de purificação da CB, em diferentes intervalos de tempo de sonicação e com diferentes concentrações de CB no solvente, avaliando os resultados obtidos através de análises das propriedades morfológicas, estruturais e térmicas. Os resultados obtidos demonstraram que as condições ideais de operação foram através da frequência de 20 kHz, durante o tempo de sonicação de 30 min e na concentração de 0,1% em massa.

Já Panaitescu *et al* 2017, obteve nanofibras de CB através da desintegração mecânica das películas de CB e incorporou em uma matriz de PLLA através do

processo de fusão e extrusão. Os resultados obtidos demonstraram que a incorporação de diferentes quantidades de nanofibras de CB (0,5%, 2,0% e 5,0%) apresentaram uma melhora nos resultados de propriedades mecânicas e aumento na estabilidade térmica da blenda polimérica. Com a adição de 2,0% em peso de nanofibras, houve um aumento de 22% na propriedade mecânicas (Modulo de Young e resistência a tração), visto a rede formada pela incorporação das nanofibras, caracterizadas através de microscopia de força atômica.

O método de sonicação para produção de nanofibras de CB também foi explorado por Ruka *et al* 2014, através da dispersão em clorofórmio e posterior incorporação de 2,0% em peso de nanofibras de CB em poli-3-hidroxibutirato. Os autores avaliaram o impacto nas propriedades mecânicas do filme, quando comparado ao poli-3-hidroxibutirato puro. O módulo de Young apresentou um aumento de 59% e um aumento de 43% na resistência a tração. Corroborando que as nanofibras de CB apresentam viabilidade como material de reforço para matriz polimérica.

Em escala laboratorial, a técnica de *solvent casting* é amplamente empregada para a produção de biofilmes, apresentando bons resultados. Esta técnica se baseia no espalhamento de uma solução precursora da amostra sobre um substrato, geralmente de vidro, o qual é submetido a evaporação do solvente e consequente formação do filme através da deposição do polímero sobre o substrato. Durante a técnica, o controle da espessura do filme é necessário, de modo a evitar diferenças de espessura.

Outro ponto que apresenta impacto direto nas propriedades mecânicas e de permeabilidade a vapor de água consiste na espessura dos filmes poliméricos (SIRACUSA *et al*, 2015. FARAH *et al*, 2016; LIM *et al*, 2008). Quanto maior a espessura de um filme maior a taxa de permeabilidade ao vapor de água. Isso pode ser explicado teoricamente pela lei de difusão de Fick e a lei de sorção de Henry, a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) de um filme plástico varia com o inverso da sua espessura, enquanto a permeabilidade ao vapor de água (PVA) deve ser constante (CUQ *et al*, 1996).

3.4 Embalagens inteligentes

As embalagens plásticas vêm sendo amplamente adotada no estilo de vida das pessoas em virtude da sua variabilidade, baixo custo e características desejadas que desde a década de 40 vem substituindo produtos produzidos por papel, vidro e metal (THAKUR *et al*, 2018). Em nosso dia a dia, temos inúmeros objetos derivados de plásticos, tais como roupas, brinquedos, carros, eletrônicos, produtos de saúde e materiais de embalagem, tanto para medicamentos quanto para alimentos. A indústria de alimentos é o principal usuário no setor de embalagens, e hoje responde por 40% de toda o plástico produzido. (ABIPLAST *et al*; 2021).

As atuais tendências de produção de embalagens para alimentos, associadas as exigências dos consumidores de reduzir o desperdício alimentar e o impacto dos resíduos gerados, vem levando ao desenvolvimento de embalagens inteligentes. Tais sistemas, são capazes de fornecer funcionalidades, que permitem a proteção física aos alimentos contra fatores externos indesejados, além de permitir uma interação com o ambiente alimentar de maneira controlada e de fácil percepção pelo usuário final (FIROUZ *et al*, 2021).

Vários estudos vêm sendo realizados sobre o desenvolvimento de novos sistemas de embalagens inteligentes, que possam desempenhar um papel ativo na preservação de alimentos. O uso de compostos bioativos em sistemas de embalagem é um dos métodos mais eficazes para preservar a qualidade dos alimentos e melhorar a segurança alimentar (KALPANA *et al*, 2019). Portanto, estudar sistemas de embalagens ativas, com base em matrizes poliméricas que apresentam baixo impacto ambiental, vem crescendo ao longo dos anos (JIN *et al*, 2008).

Nesses estudos, um ponto importante a ser avaliado consiste na toxicidade destes materiais, o que requer que sejam aprovados em rígidas regulamentações, não só da molécula da matriz, como qualquer um dos componentes adicionados ao sistema de embalagem, que possa interferir ou apresentar impacto ao usuário final (LOPEZ *et al*, 2006). Em virtude da criticidade dessas avaliações, houve um aumento no estudo de indicadores inteligentes que são sensíveis, compactos, baratos, fáceis de manusear, com baixa toxicidade e facilmente escaláveis em escala industrial para produção industrial (EZATI *et al*, 2019).

Um indicador ou sensor químico geralmente é composto de um pigmento ou corante sensível, ligado a uma matriz polimérica. Esses componentes são

imobilizados através da adsorção física, ligados covalentemente ou fisicamente aprisionados na matriz (POURJAVAHHER *et al*, 2017). Os pigmentos naturais são mais utilizados ao invés de seus análogos sintéticos, visto que os pigmentos e corantes de origem sintética apresentam ameaça a saúde humana em virtude da sua toxicidade (BALBINOT *et al*, 2019; CHOI *et al*, 2017).

O PLLA é considerado um biopolímero promissor, devido as suas características de boa biodegradabilidade, biocompatibilidade, alta transparência, boas propriedades mecânicas, moderada resistência a água e disponibilidade comercial a um preço razoável (TAWAKKAL *et al*, 2014; VATANSEVER *et al*, 2019). Este polímero pode ser utilizado para superfícies em contato com alimentos, sendo reconhecidamente seguro, porém devido as características como baixa estabilidade térmica e fragilidade, seu uso acaba sendo limitado em aplicações de embalagens para alimentos (HARADA *et al*, 2007; RISYON *et al*, 2020). O reforço com celulose bacteriana vem sendo amplamente estudado, e apresenta resultados positivos na melhora das propriedades mecânicas e na estabilidade térmica do polímero.

A Curcumina consiste em um composto natural e bioativo oriundo da raiz da Curcumina longa, também conhecida como açafrão. Além da utilização como corante e aromatizante no processamento de alimentos, também vem sendo estudada e utilizada no tratamento de diversas doenças (HEWLINGS *et al*, 2107). A Curcumina vem atraindo a atenção dos pesquisadores devido as suas características e aplicações farmacológicas, além de funções ativas em embalagens inteligentes para alimentos (SHARMA *et al*, 2005; FEREDOUNI *et al*, 2019; ROY *et al*, 2020).

A incorporação da curcumina em biofilmes utilizados para embalagens de alimentos aumenta a biodisponibilidade e a estabilidade do composto frente as condições ambientais, permitindo que a embalagem monitore a qualidade dos alimentos. Assim, é possível potencializar a atividade biológica do composto ativo por meio de diferentes estratégias, que vem sendo amplamente estudadas por diversos pesquisadores (ALIABBASI *et al*, 2021). Uma das formas de avaliar essas atividades, é através da interação que geralmente ocorre entre um produto químico de origem alimentar, decorrente do nível de degradação do alimento, em contato com outro elemento presente na embalagem, que assume um papel de sensor, introduzindo mudanças visíveis na cor da embalagem, fornecendo desta forma informações visuais sobre o frescor do alimento em tempo real (EZATI *et al*, 2019).

Com isso, indicadores de base biológica, sustentáveis e biocompatíveis que permitam a detecção são sistemas promissores para uso como indicadores inteligentes em embalagens para alimentos. A curcumina apresenta-se como um produto ecologicamente correto, de origem vegetal, e que pode ser utilizado como um indicador colorimétrico aplicável na indústria de embalagens inteligentes para alimentos, que pode ser produzida em grande escala. (CVEK *et al*, 2022; ALIABBASI *et al*, 2021).

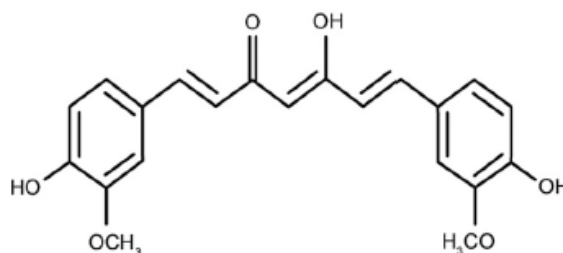
3.5 Curcumina e sua utilização como indicador inteligente para embalagens de alimentos

A curcumina ([1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona]), possui peso molecular de 368,385 g/mol e é sólida à temperatura ambiente. Possui baixa solubilidade em água, o que limita a sua administração oral, além de reduzir a sua biodisponibilidade. A *Curcuma longa* L. é uma planta herbácea da família Zingiberaceae, nativa da Índia, onde foi originalmente utilizada na preservação de alimentos e como tempero culinário (UPTON *et al*, 2011).

Sua solubilidade é maior em solventes polares como o etanol (10mg/mL) (BAGHERI *et al*, 2020; LOPEZ *et al*, 2020). A temperatura de processamento da curcumina não deve exceder 190°C, visto que ela possui instabilidade em altas temperaturas, além de sofrer degradação hidrolítica (CHEN *et al* 2014).

As propriedades funcionais da curcumina estão principalmente associadas à sua estrutura molecular conforme a figura 5. A Curcumina é reconhecida como um poderoso agente antioxidante, que possui características curativas multidimensionais para várias doenças, que vem sendo atribuídas à existência de grupos orto-metoxi em sua estrutura molecular (GOEL *et al*, 2008).

Figura 5 Estrutura molecular da Curcumina



Fonte: Goel (2008)

A estabilidade da curcumina em solução aquosa depende do pH, com um ponto de corte ótimo variando de pH 1 a 6, visto que a curcumina muda de coloração para vermelho, na forma carregada (pH entre 1 a 7), pois os grupos hidroxila fenólicos da curcumina reagem com grupos hidroxila, e como resultado, produzem o ânion fenóxido, que gera essa alteração de coloração (PRIYADARSINI *et al*, 2009; ALIABBASI *et al*, 2021). Essa propriedade torna a curcumina um indicador ideal para embalagens inteligentes de alimentos, visto a possibilidade de monitorar a qualidade de frutos do mar, como peixes e camarões (AGUILAR *et al*, 2010); CVEK *et al*, 2022).

A mudança no pH é comumente considerada como indicador por reconhecer o crescimento bacteriano. As mudanças neste fator, bem como a produção de dióxido de carbono e amônia durante a deterioração dos alimentos, principalmente em frutos do mar, podem ser detectadas através da utilização da curcumina. Assim, vários estudos vêm sendo conduzidos para desenvolver sistemas de embalagens inteligentes a base de curcumina (WANNAWISAN *et al*, 2018; PACQUIT *et al*, 2007; NOPWINYUWONG *et al*, 2010).

Chen *et al*, 2010 estudou o impacto de membranas poliméricas a base de PLA incorporadas com Curcumina, produzidas através da técnica de eletrofiação. Ele adicionou diferentes quantidades de curcumina (1,0%, 3,0% e 5,0% em peso) de modo a avaliar as propriedades dos filmes.

Reddy *et al*, 2019, produziu diversas amostras de filmes a base de PLA reforçados com curcumina, com variação de 1 a 20% em peso através da técnica de extrusão de rosca dupla. Em sua avaliação, a adição de curcumina nos filmes apresentou resultados de aumento nas propriedades de barreira a oxigênio, vapor de água, além de aumentar o bloqueio a luz UV.

Já Latos *et al*, 2020, realizou testes com vários tipos de corantes naturais, incluindo a curcumina, como indicador de mudança de coloração em filmes para embalagens inteligentes para alimentos, produzidos através da técnica de extrusão.

Nos resultados obtidos, foi possível identificar uma mudança na coloração natural dos filmes quando expostas a radiação UV, sem alteração nas propriedades mecânicas da matriz poliméricas.

Cvek *et al*, 2022, avaliou a incorporação da curcumina em uma matriz de PLA e PPC (poli propileno carbonato) através da técnica de produção por extrusão e compressão dos filmes. Os resultados demonstram que a capacidade de detecção do vapor de NH_3 foi observada, de um tom amarelado para vermelho, observado a olho nu. As películas produzidas também foram submetidas a um teste avaliação da eficiência do indicador curcumina na deterioração de camarões ao longo do tempo, sendo demonstrado a mudança de cor de amarelo para laranja claro.

Ma et al, 2017, avaliou a influência da incorporação da curcumina em filmes de PVA (poli vinil álcool) através da identificação de NH_3 . Alterações de cor nos filmes foram identificadas dentro de 1 a 3 minutos, o que foi favorável em ambientes com umidades relativas maiores. Além disso, em teste de identificação através da deterioração de alimentos, o qual foi utilizado camarão, foi verificado que a mudança de coloração foi percebida a olho nu, indicado a aplicabilidade da curcumina como sensor de embalagens inteligentes para indústria de alimentos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Abaixo estão descritos os recursos necessários para realização deste projeto.

4.1.1 Matérias-primas

Utilizou-se as seguintes matérias-primas e solventes:

- Poli “L-ácido” láctico (Natureworks®, Brasil, com referência comercial Ingeo Biopolymer 4043D);
- Celulose Bacteriana oriunda da fermentação de Kombucha;
- Curcumina (Curcumina longa) (Sigma Aldrich®, Brasil, com referência comercial C1386-10G);
- Tetrahidrofurano (PA, VETEC®);
- Álcool Etilico (PA, VETEC®).

4.1.2 Equipamentos

- Agitador mecânico, MS-H280-PRO, DLAB®;
- Cuba de ultrasom CRISTÓFOLI®;
- Sonicador Eco-sonics QR500®;
- Liofilizador L101, LIOTOP®;
- Ultrafreezer, COLDLAB®;
- Mesa Agitadora orbital digital, THOTH®;
- Máquina universal de ensaio de 50kgf, BIOPDI®;
- Espectrômetro Frontier, PERKIN-ELMER®;
- Microscópio Eletrônico de Varredura MEV, VEGA 3 TESCAN®;
- Calorímetro DSC, METTLER TOLEDO®;

4.2 Métodos

4.2.1 Metodologia de prepare dos biofilmes

Abaixo estão descritas as metodologias utilizadas no desenvolvimento experimental deste trabalho.

4.2.1.1 Preparo da película de celulose bacteriana

A celulose bacteriana (CB) utilizada neste trabalho foi obtida a partir do processo de fermentação pela cultura *starter* de Kombucha (SCOBY), e foi fornecida gentilmente por um produtor industrial localizado em Toledo – Paraná.

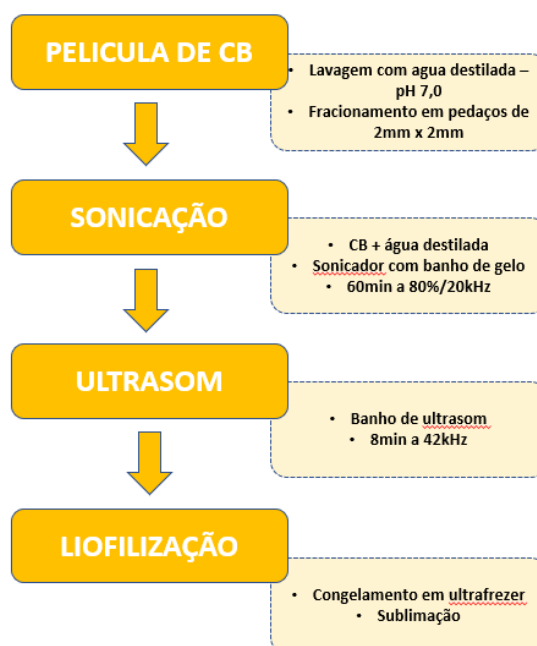
Através de um meio de cultivo (SCOBY) contendo 7,0 % (m/v) de sacarose comercial grau alimentício e 0,5% (m/v) de extrato de chá verde da planta *Camelia sinensis*, oriundo da técnica de fermentação estática pelo período de 14 dias na temperatura de 28°C, 400 mL do meio de cultivo foi adicionado em bandejas de vidro de 2,0L, obtendo a celulose bacteriana.

Após este período, as membranas de CB obtidas foram separadas do meio de cultivo e purificadas conforme metodologia utilizada por Albuquerque e colaboradores, 2020. O processo de purificação das membranas de CB, ocorreu através da imersão em uma solução de NaOH a 4% (m/m), no qual as películas eram mantidas submersas pelo período de 2 horas ininterruptas, sendo prensadas manualmente entre duas folhas de papel absorvente, a fim de remover uma fração da fase líquida da membrana. Este processo foi repetido por 03 vezes conforme metodologia. Após o processo de purificação com NaOH a 4% (m/m), as membranas de CB foram armazenadas em béquer contendo uma solução de Etanol a 50% (m/m), a fim de garantir sua conservação e evitar contaminação microbiológica.

4.2.1.2 Preparo de nanofibras de celulose bacteriana

Na figura 6 temos a esquemática adotada para a produção das nanofibras de celulose bacteriana.

Figura 6 Etapas do processo de produção das nanofibras de celulose bacteriana



Fonte: Autoria própria (2023)

As membranas de CB purificadas e armazenadas em solução de Etanol a 50%(m/m), foram submetidas ao processo de lavagem com água destilada e prensagem manual entre duas folhas de papel absorvente de modo a remover a solução de Etanol a 50% (m/m). Esse processo foi repetido, até que o pH da solução de água destilada de lavagem atingisse 7,0, conforme metodologia de Abral e colaboradores, 2018.

As películas de CB previamente prensadas foram cortadas com auxílio de uma tesoura em pedaços nas dimensões de 2 mm de comprimento por 2 mm de largura. As amostras foram então adicionadas em um béquer contendo 60 mL de água destilada, sendo então realizado o processo de sonicação conforme metodologia de Abral e colaboradores, 2018. No processo de sonicação foi utilizado uma microponteira de titânio de 4mm na potência de 80% por 60 minutos. A solução contendo a CB foi envolvida por um banho de gelo, conforme Figura 7, para evitar o aquecimento da água durante o processo de sonicação, em virtude da energia cinética gerada neste processo, que pode vir a afetar a estrutura da CB, conforme metodologia de Tsalagkas *et al*, 2015.

Figura 7 Processo de sonicação com banho de gelo



Fonte: Autoria própria (2023)

Após a etapa de sonicação as amostras foram alocadas, com auxílio de um béquer envolto e fechado com papel alumínio, em uma cuba de ultrassom marca Cristófoli® e, foram submetidas a uma frequência ultrassônica de 42 KHz durante 8 minutos. O processo de ultrassom foi realizado com a finalidade de desfazer os aglomerados de nanofibras de celulose bacteriana.

As amostras produzidas a partir da etapa de sonicação foram então congeladas em um ultrafreezer na temperatura de -58°C por 03 dias. Após isso, utilizando um liofilizador de bancada modelo L101 da marca LIOTOP® as amostras foram liofilizadas para obtenção das nanofibras de celulose bacteriana conforme Figura 8.

4.2.1.3Preparo de biofilme de Poli “L-ácido” láctico puro

Inicialmente, com auxílio de uma balança analítica de precisão, foi pesado 0,787 gramas do biopolímero PLLA em um béquer de 50mL juntamente com 15,77 gramas de solvente THF, na proporção de 1:20 (g/g). Posteriormente, com auxílio de um agitador magnético, o biopolímero foi dissolvido utilizando a velocidade de agitação de 450 rotações por minuto, sob aquecimento constante a 55°C durante 1 hora.

Após solubilização completa do PLLA, a solução foi vertida sobre duas placas de Petri de vidro, de 100 mm de diâmetro e 15 mm de altura em quantidades equivalentes. As placas foram fechadas com suas respectivas tampas e foram mantidas em repouso por 48 horas em local com sistema de exaustão adequada para evaporação lenta e constante do solvente, resultando na formação do biofilme de PLLA conforme Figura 9.

Figura 8 Filme produzido de PLLA puro

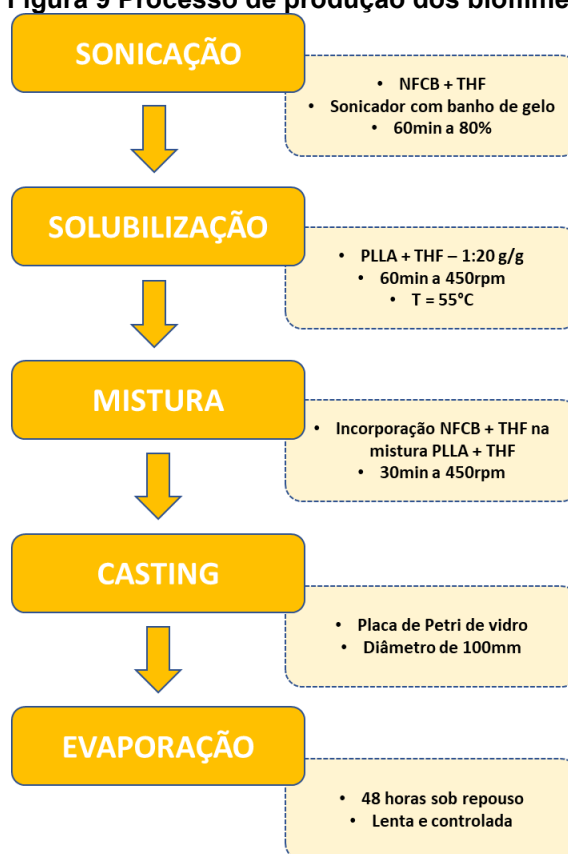


Fonte: Autoria própria (2023)

4.2.1.4 Preparo do biofilme de poli “L-ácido” láctico com reforço de nanofibras de celulose bacteriana

Para este trabalho foi definido avaliar o impacto da incorporação de diferentes quantidades de nanofibras de celulose bacteriana nos biofilmes de PLLA. Sendo estas as condições de incorporação de 0,5% (g/g), 2,0% (g/g) e 5,0% (g/g) de nanofibras de celulose bacteriana com relação ao PLLA em massa (g/g).

Na figura 10 temos o esquema de produção adotado para a produção dos biofilmes de poli “L-ácido” láctico com a incorporação de nanofibras de celulose bacteriana.

Figura 9 Processo de produção dos biofilmes

Fonte: Autoria própria (2023)

Conforme descrito anteriormente, para a produção de 02 biofilmes de PLLA, foi adotado a quantidade de 0,787 gramas de PLLA e a razão de solvente THF em 1:20 em m/m para cada quantidade incorporada. Assim, para atendermos as concentrações acima, foram pesadas as quantidades de nanofibras de celulose bacteriana (NFCB) descritas na tabela 1.

Tabela 1 Quantidade pesada de nanofibras de celulose bacteriana (NFCB)

Amostra	Quantidade NFCB (g)	Quantidade NFCB (mg)
PLLA + 0,5% NFCB	0,003935	3,935
PLLA + 2,0% NFCB	0,01574	15,74
PLLA + 5,0% NFCB	0,03935	39,35

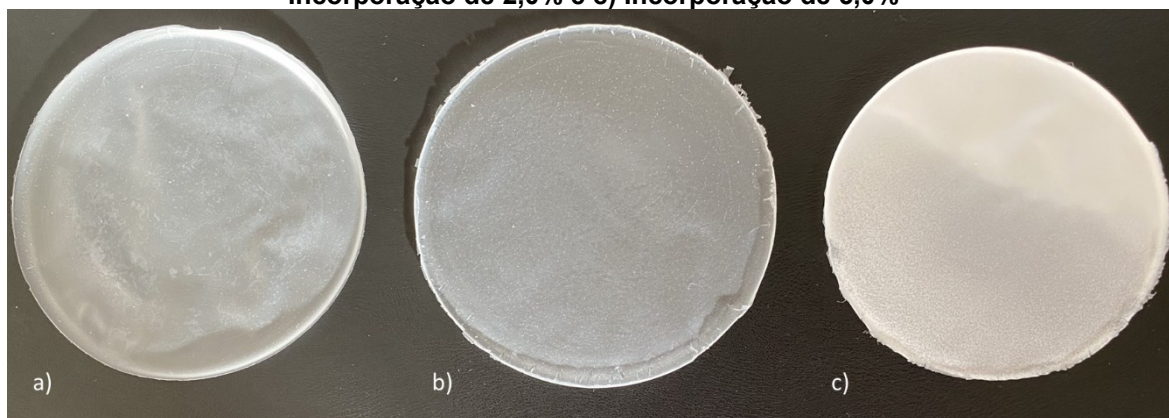
Fonte: Autoria própria (2023)

As quantidades em massa de NFCB pré-determinadas na Tabela 1 foram então dispersas em THF para produzir as amostras 1, 2 e 3. Cada solução foi então sonicada por 30 minutos e 80% da potência, com uso de banho de gelo (Figura 7). Após o processo de sonicação a amostra foi reservada.

A solução de PLLA, conforme descrito no item 4.2.1.3, e a suspensão de nanofibras de celulose bacteriana 1, 2 e 3 foram misturadas com auxílio de um agitador magnético, 450 rotações por minuto, sem aquecimento durante 30 minutos. Após isso, a solução final foi vertida sobre 2 placas de Petri de vidro, de 100 mm de diâmetro e 15mm de altura em quantidades equivalentes. As placas foram fechadas com suas respectivas tampas e foram mantidas em repouso por 48 horas em local com sistema de exaustão adequada para evaporação lenta e constante do solvente, resultando assim na formação do biofilme de PLLA e nanofibras de celulose bacteriana.

Os filmes com diferentes concentrações de nanofibras de celulose bacteriana obtidos após a secagem do solvente estão mostrados na imagem da Figura 11.

Figura 10 Biofilmes de PLLA com incorporação de NFCB. a) Incorporação de 0,5% b) Incorporação de 2,0% e c) Incorporação de 5,0%



Fonte: Autoria própria (2022)

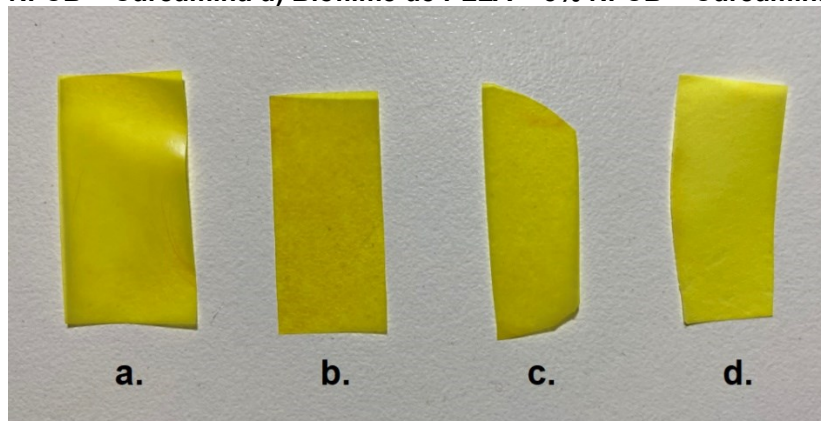
4.2.1.5Preparo dos biofilmes com curcumina através de imersão das películas

Em um béquer, foi preparado a solução de curcumina, na qual foram adicionados 50 mL de álcool etílico e 250 mg de curcumina a qual foi mantida em agitação por 30 minutos e 450 rpm.

Amostras de cada um dos 04 biofilmes produzidos foram cortadas nas dimensões de 10mm x 30mm e adicionadas em um Erlenmeyer de 250mL. Em cada Erlenmeyer foram adicionados 12,5mL da solução de cúrcuma em álcool etílico, de modo a manter as amostras imersas. Utilizando uma mesa agitadora orbital digital utilizando uma velocidade de 120 rpm, as amostras foram mantidas pelo período de 48 horas na temperatura de 25°C. Após esse período, as amostras foram lavadas com

água destilada, e armazenadas em um dessecador. Na figura 12 temos os detalhes dos biofilmes produzidos após a imersão em Curcumina e álcool etílico.

Figura 11 Amostras dos biofilmes após imersão em solução de Curcumina e etanol. a) biofilme de PLLA + Curcumina b) Biofilme de PLLA + 0,5% NFCB + Curcumina c) Biofilme de PLLA + 2% NFCB + Curcumina d) Biofilme de PLLA + 5% NFCB + Curcumina



Fonte: Autoria própria (2023)

4.2.2 Caracterização dos biofilmes de poli “L-ácido” láctico puro e de poli “L-ácido” láctico e nanofibras de celulose bacteriana

Abaixo estão descritas as metodologias utilizadas na caracterização das amostras produzidas neste trabalho

4.2.2.1 Análise por Calorimetria de Varredura Diferencial Exploratória (DSC)

Essa análise teve por finalidade determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_{cc}) e de fusão (T_m) dos compósitos além da temperatura de degradação do material. As amostras foram individualmente pesadas em cadinho de alumínio com tampa furada de 40 μ L. Foram realizadas duas varreduras sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de N₂, sendo a primeira de varredura com uma taxa de aquecimento de 10°C/min entre 30 e 200°C e a segunda varredura com uma taxa de aquecimento de 10°C/min entre 30 e 100°C.

Os valores de T_g , T_{cc} , T_m e ΔH_m° foram determinados com o software ORIGIN® versão 2023b. Também foi avaliado o grau de cristalinidade (X_c) da amostra, para o cálculo, a Equação 1 (Soroka, 2008) foi utilizada:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \times 100\% \quad \text{EQ 1}$$

Onde:

- X_c = grau de cristalinidade
- ΔH_m = entalpia de fusão experimental (J/g)
- ΔH_m° = entalpia de fusão supondo polímero 100 % cristalino (J/g) = 93,6 J/g (valor padrão)

4.2.2.2 Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Foram realizadas as análises no espectrômetro no modo Universal ATR (Attenuated Total Reflection) Sampling Accessory, com resolução de 2 cm⁻¹, realizando 16 varreduras para cada espectro na região entre 4000 e 650 cm⁻¹ e analisado os resultados utilizando o software Spectrum ES licenciado por Perkin-Elmer, Inc.

4.2.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para caracterização da morfologia das superfícies dos biofilmes produzidos foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura de modo a avaliar a dispersão das nanofibras na matriz polimérica.

As amostras foram recobertas com Au-Pd, em uma metalizadora Quorum® SC7620, visto que os biofilmes não conduzem eletricidade, desta forma permitindo a interação dos elétrons e consequente visualização das micrografias.

4.2.2.4 Análise de Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um espessímetro mecânico Mitutoyo com precisão de 0,001 mm, através da média aritmética de 05 medidas aleatórias da superfície do filme.

4.2.2.5 Análise de Propriedades Mecânicas

Para caracterização das propriedades mecânicas dos biofilmes de PLLA e de PLLA com incorporação de NFCB nas proporções de 0,5% (g/g), 2,0% (g/g) e 5,0%

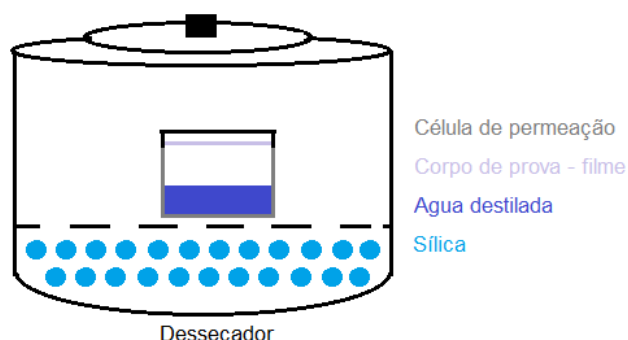
(g/g), foram determinados o módulo de elasticidade de Young (E), a resistência a tração máxima (MPa) e o alongamento à ruptura (%) de acordo com ASTM D882 (2018).

As amostras foram cortadas em tiras retangulares de 10 mm x 50 mm. A espessura média dos filmes foi de 0,08 mm. O ensaio de tração foi realizado à temperatura ambiente a uma velocidade de 5 m/min e uma carga estática de 0,5 N utilizando uma máquina de ensaio universal (BIOPDI) conforme norma ASTM D882.

4.2.2.6 Análise da Permeação a Vapor d'água (PVA)

Foram realizadas análises gravimétricas para avaliação da permeabilidade a vapor d'água (PVA) conforme norma ASTM E96 /E96M-16 de maneira comparativa para os biofilmes de PLLA puro e PLLA com nanofibras de celulose bacteriana nas três concentrações avaliadas. A análise consistiu na utilização de uma cápsula de vidro (célula de permeação), no qual na abertura superior foi inserido o corpo de prova e fixado com uma tampa utilizando graxa de silicone (para auxiliar o sistema de vedação) e gaxeta de borracha de modo a garantir que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do biofilme. As células com biofilmes vedados contendo água destilada foram colocadas em dessecador com sílica conforme Figura 12, sendo utilizado um termo-higrômetro para avaliação da umidade relativa no interior do dessecador.

Figura 12 Representação do sistema adotado para determinação da PVA dos biofilmes produzidos



Fonte: Autoria própria (2022)

O peso de cada célula foi determinado em balança analítica com resolução de 10^{-4} g a cada 24 horas. Foi avaliado nos testes filmes com espessuras médias de 0,08 mm, gerando um gráfico de perda de massa em função do tempo.

O coeficiente de Taxa de permeabilidade de vapor de água foi obtido conforme a equação 2.

$$TPVA = \frac{m}{t} \cdot \frac{1}{A} \quad \text{EQ 2}$$

Com base na Taxa de permeabilidade de vapor d'água do material determinada pela equação 2 e com a diferença de umidade relativa no interior da célula e dentro do dessecador, através da equação 3 foi determinado a Permeabilidade de vapor d'água de cada biofilme.

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{P_v (HR_1 - HR_2)} \quad \text{EQ 3}$$

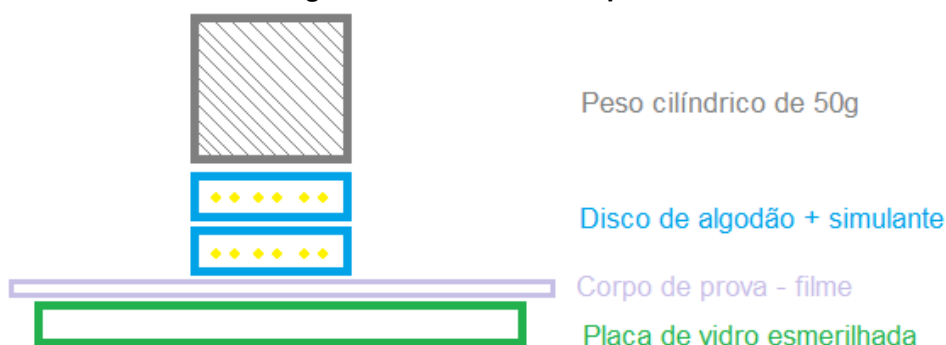
Onde:

- m/t: coeficiente angular de perda de massa em função do tempo;
- A: área de permeação;
- P_v : pressão de vapor de saturação na temperatura do estudo;
- HR_1 : umidade relativa da capsula;
- HR_2 : umidade relativa do ambiente;
- TPVA: taxa de permeabilidade de vapor de água ;
- PVA: permeabilidade de vapor de água.

4.2.2.7 Análise da Permeação a Óleo e Gordura

Foram realizadas análises de permeação de óleos e gorduras. As películas de PLLA puro e de PLLA com nanofibras de celulose bacteriana nas três concentrações testadas foram expostas a um material absorvente embebido em óleo/gordura em uma face e sobre uma placa de vidro esmerilhada, colocada do outro lado das películas. A avaliação consistiu na verificação do tempo necessário para verificar alteração visual (redução da dispersão de luz) sobre a placa de vidro esmerilhada conforme norma ASTM F119 - 2015, representada conforme Figura 14.

Figura 13 Representação do sistema adotado para determinação do tempo de permeação a óleos e gorduras dos biofilmes produzido



Fonte: Autoria própria (2022).

4.2.2.8 Análise de Detecção de Amônia

Um teste para detectar vapores de amônia (NH_3) foi realizado de modo a avaliar a eficiência do biofilme de PLLA reforçado com nanofibras de celulose bacteriana, após a imersão em solução de curcumina, durante a simulação de um processo de deterioração conforme realizado por Cvek, 2022. Amostras circulares com diâmetro de 16 mm e espessura de 0,08 mm foram cortadas, fixas em rolhas e inseridas dentro de frascos que continham uma solução aquosa de amônia a 10% em volume de modo a ficarem suspensas no interior do frasco (sem contato com a solução). Cada frasco foi vedado para evitar o vazamento de vapor de amônia. Pelo período de 08 horas foi avaliado a mudança de cor dos biofilmes. A mudança de cor dos biofilmes foi avaliada através da escala RGB, com o software COLOR GRAB®.

4.2.2.9 Análise de Deterioração de Alimentos

Um teste de deterioração de alimentos foi realizado para avaliar a aplicação prática do biofilme de PLLA reforçado com nanofibras de celulose bacteriana e curcumina. Amostras circulares com diâmetro de 16mm e espessura média de 0,08mm foram cortadas e fixadas nas tampas de uma placa de Petri com fita adesiva dupla face. Camarões frescos da espécie *Litopenaeus vannamei* (100 g) foram colocados na placa, que foi vedada com *parafilm* e armazenadas por 5 dias em temperatura ambiente. A mudança de cor dos biofilmes foi avaliada através da escala

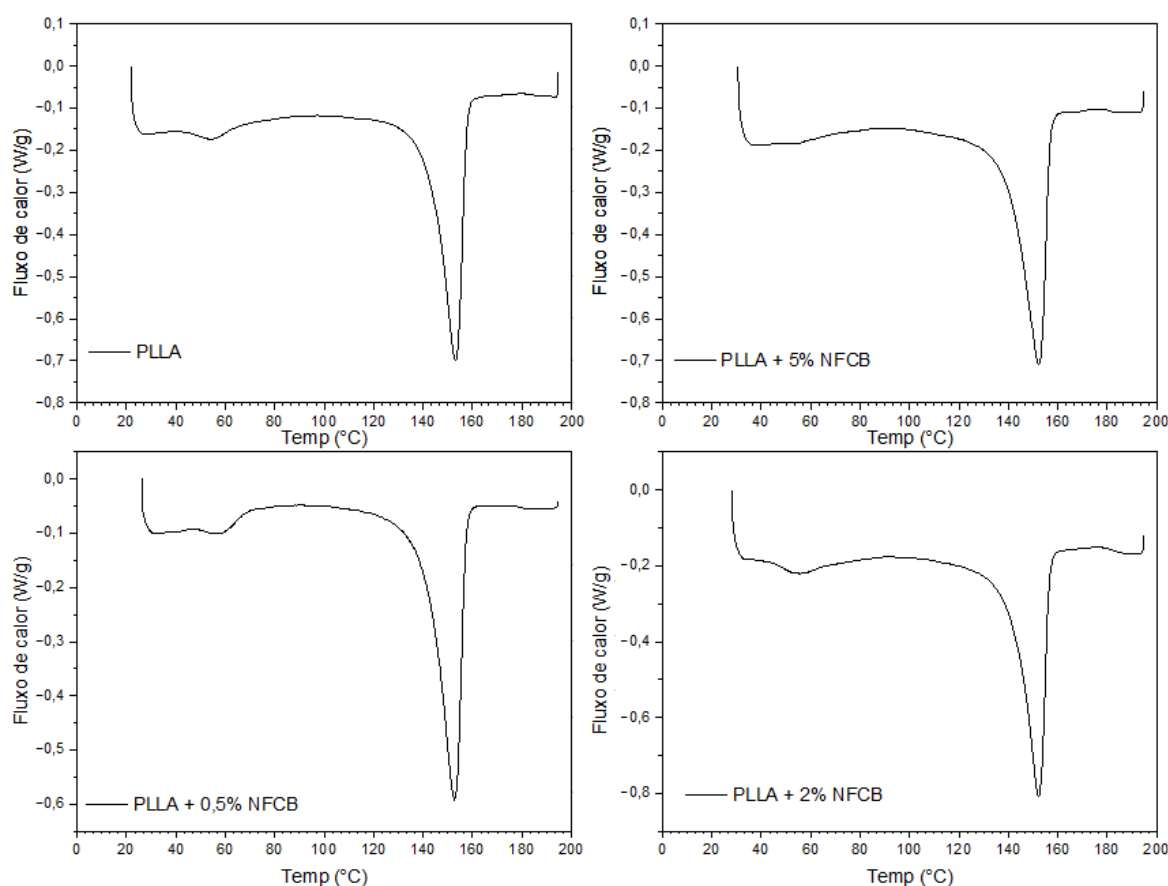
RGB utilizando o software COLOR GRAB ®, comparando com a amostra padrão mantido em um dessecador.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por DSC permitem conhecer as transições térmicas que estão fortemente associadas a estrutura cristalina dos polímeros. Na Figura 14 temos os termogramas de DSC obtidos dos biofilmes.

Figura 14 Termogramas de DSC das amostras de biofilmes



Fonte: Autoria própria (2023)

Os termogramas do Gráfico 1 mostram que a incorporação das nanofibras de celulose bacteriana apresentou influência no comportamento térmico do PLLA. Os valores de transição Vítreia (T_g), temperatura de Cristalização (T_{cc}), temperatura de Fusão (T_m), entalpia de Fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade X_c correspondentes são mostrados na Tabela 1.

Tabela 2 Valores de transição térmica obtidos dos termogramas de DSC

Amostra	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLLA	61,05	97,28	153,37	50,53	53,99
PLLA + 0,5%NFCB	63,63	96,49	152,72	46,68	49,87
PLLA + 2%NFCB	62,10	94,12	152,15	52,07	55,63
PLLA + 5%NFCB	62,92	93,97	152,46	52,90	56,52

Fonte: Autoria própria (2023)

Valores mais altos de T_g em nanocompósitos poliméricos geralmente estão relacionados à mobilidade reduzida das cadeias macromoleculares devido à adesão da interface nanocarga/matriz (FRONE *et al*, 2016).

A redução nos valores da T_{cc} quando comparada ao PLLA puro podem indicar uma cristalização acelerada dos biofilmes devido ao fato das nanofibras de celulose bacteriana atuarem como agente nucleante. A influência do tamanho das nano cargas na eficiência de nucleação em nanocompósitos ou misturas de PLA tem sido extensivamente estudada; nanopartículas menores têm maior eficiência de nucleação (NIU *et al*, 2009; ORTENZI *et al*. 2015). Assim, a redução da T_{cc} pode estar relacionada tanto à alta eficiência do NFCB como agente nucleante quanto à dispersão no PLA, que poderia indicar aglomeração das nanofibras.

A T_m apresentou redução nos valores obtidos quando comparados ao PLLA puro. Isso demonstra a eficiência das nanofibras de celulose bacteriana como agente de nucleação da matriz do polímero, quanto a sua dispersão das nanofibras no PLLA (COSTA *et al*, 2017; PANAITESCU *et al*, 2017).

Também pode-se verificar um aumento da cristalinidade do PLLA devido a incorporação das nanofibras com 2,0% e 5,0% de concentração em peso, indicado atividade nucleante das nanofibras de celulose bacteriana (PANAITESCU *et al*, 2017).

5.2 Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

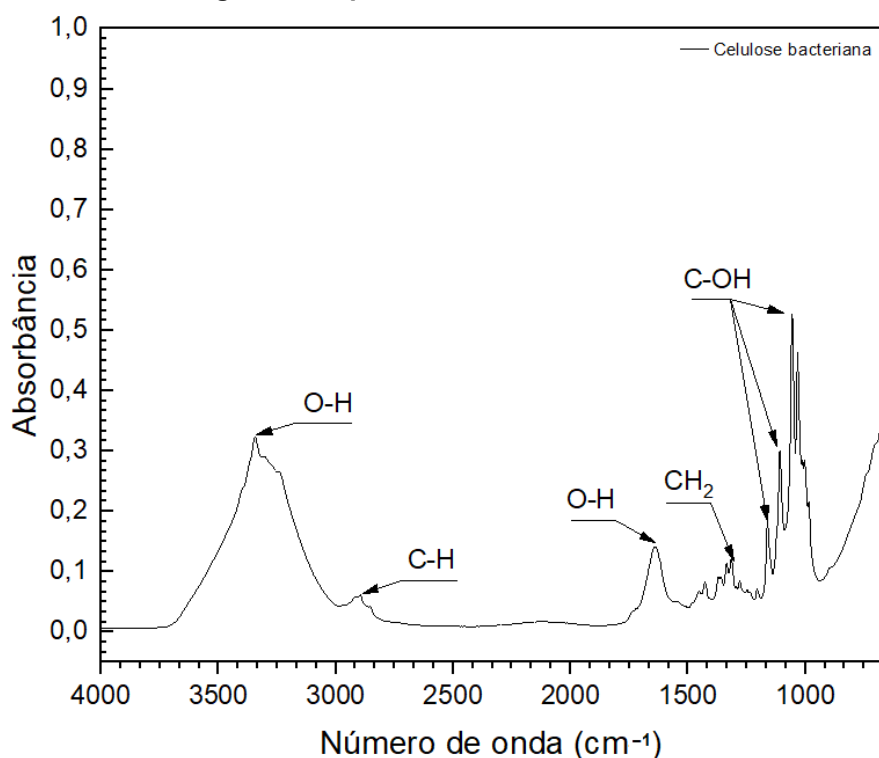
As análises por FT-IR permitem estudar a natureza vibracional das moléculas, as quais podem (em alguns casos) mostrar evidências das propriedades cristalinas dos compostos. Baseia-se na exposição da amostra a uma radiação eletromagnética de comprimento de onda na região do infravermelho, mensurando sua absorção. Esta absorção resulta de modificações na energia vibracional da molécula em um

determinado momento dipolar, o que permite identificar o tipo de ligação presente (SKOOG *et al*, 2002).

Foram avaliadas amostras da película de celulose bacteriana, do biofilme de PLLA puro e dos biofilmes de PLLA com incorporação de diferentes quantidades de nanofibras de celulose bacteriana.

Na Figura 15 é apresentado o espectro de FT-IR da membrana de celulose bacteriana, onde é possível visualizar as bandas de vibração.

Figura 15 Espectro da celulose bacteriana

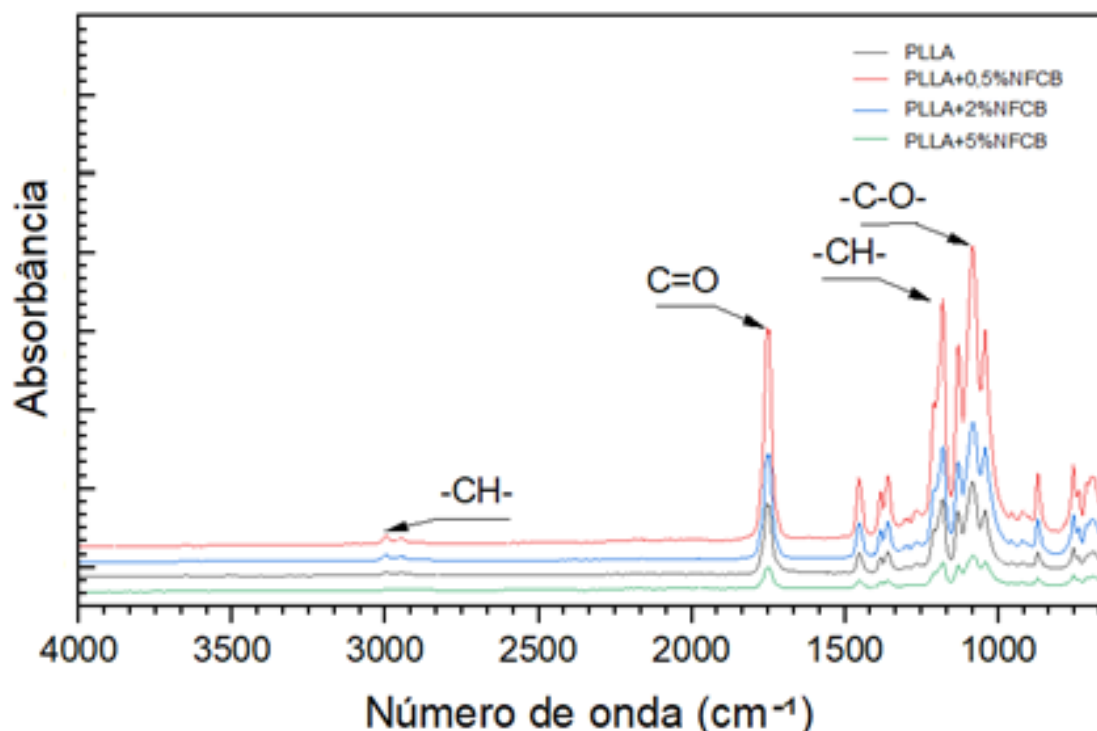


Fonte: Autoria própria (2023)

O espectro de FT-IR da amostra avaliada apresenta as bandas típicas da celulose bacteriana. Podem ser observadas para celulose bacteriana pura podem ser atribuídas a estiramento do grupo OH (3286 cm^{-1} e em 1637 cm^{-1}), estiramento CH de alcanos e estiramento assimétrico CH (2921 cm^{-1}), deformação CH (1399 cm^{-1}) e deformação CO (1160 cm^{-1} a 1058 cm^{-1}) (ALBUQUERQUE *et al*, 2019; ATYKYAN *et al*, 2020).

Na Figura 16, temos os espectros obtidos para o filme de PLLA puro e os três filmes com reforço de nanofibras de celulose bacteriana, sendo filmes com incorporação de 0,5%, 2,0% e 5,0%.

Figura 16 Espectros dos biofilmes de PLLA e de PLLA com incorporação de nanofibras de cellulose bacteriana em diferentes proporções adicionadas



Fonte: Autoria própria (2023)

Os espectros de FT-IR das amostras avaliadas apresentam as bandas típicas do PLLA: Estiramento da ligação -C-H- entre 2996 – 2851 cm^{-1} , alongamento C=O em 1750 cm^{-1} , flexão simétrica -CH- entre 1384 – 1361 cm^{-1} e um conjunto de vibrações de alongamento -C-O- na região de 1190 – 1080 cm^{-1} (GARLOTTA *et al*, 2002; LÓPEZ *et al*, 2017).

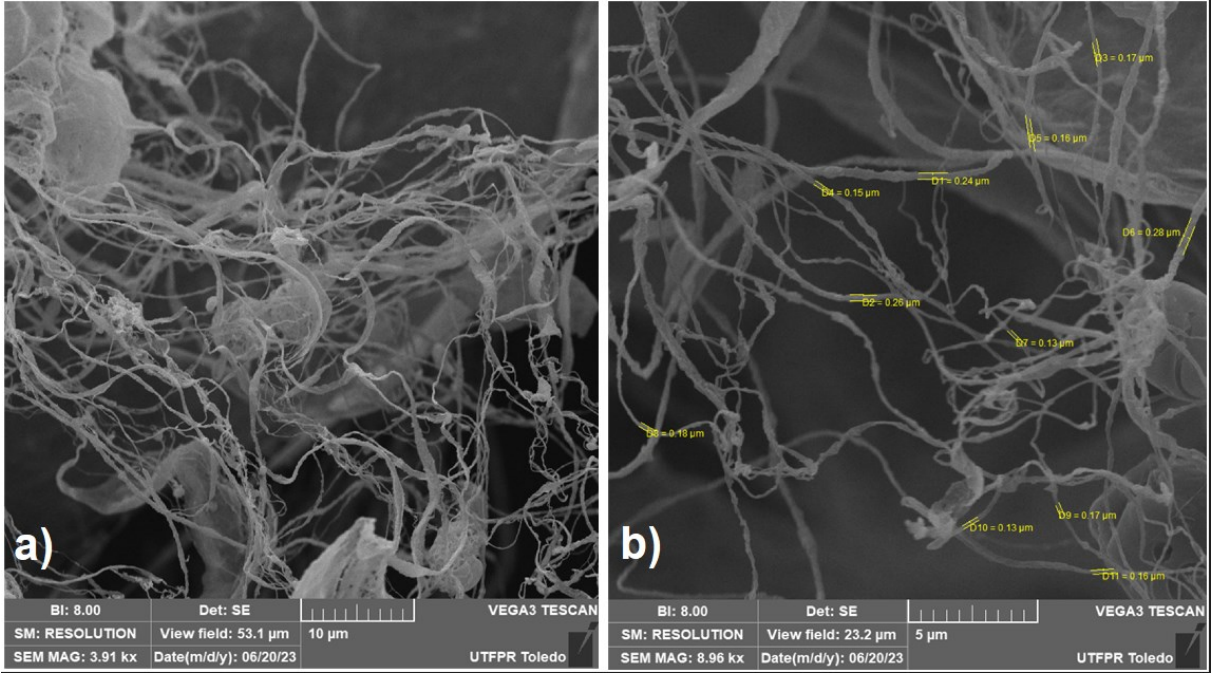
Analisando os espectros de IR obtidos para o filme de PLLA puro e com a incorporação de diferentes quantidades de nanofibras de celulose bacteriana, não foi encontrado diferença na posição, intensidade ou proporção dos picos. Isso pode ser explicado devido a pequena quantidade de nanofibras de celulose bacteriana adicionada, que não permitiu detectar seus grupos funcionais, tal qual exposto na Figura 16.

5.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 17 apresenta a imagem da superfície da rede de nanofibras de celulose bacteriana após o processo de sonicação e secagem por liofilização. É possível visualizar uma rede de nanofibras celulose bacteriana arranjadas de forma

aleatória. A celulose bacteriana exibiu uma estrutura entrelaçada de nanofibras ultrafinas, com dimensões entre 130 e 280 nm. Assim como verificado por Abiral *et al* (2018), as fibras apresentam um diâmetro longo e homogêneo.

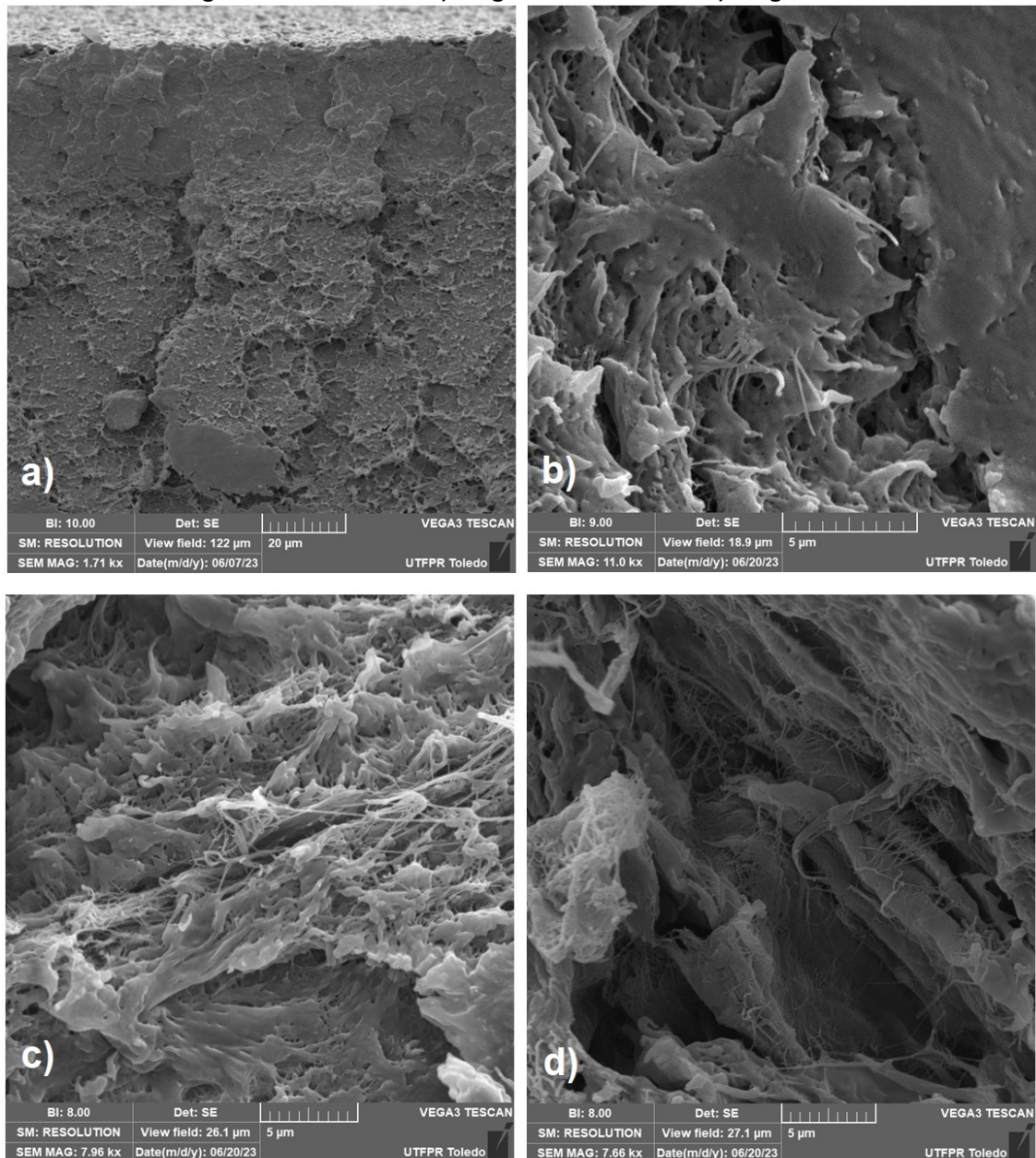
Figura 17 MEV da amostra de nanofibras de celulose bacteriana. 1.a) Magnitude: 3.910 x 1.b) Magnitude: 8.960x



Fonte: Autoria própria (2023)

Também foi realizado imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície e superfícies fraturadas por congelamento do PLLA puro e dos biofilmes de PLLA e nanofibras de celulose bacteriana, com as diferentes quantidades incorporadas, mostrados na Figura 18.

Figura 18 MEV na região de fratura das amostras de biofilmes. 2.a) Magnitude: 1.710 x 2.b) Magnitude: 11.000 x 2.c) Magnitude: 7.960 x 2.d) Magnitude: 7.660 x



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 18.a temos a estrutura da PLLA puro onde é possível verificar uma estrutura após a fratura relativamente lisa e de superfície consistente, sem apresentar lacunas, conforme identificado também por Niu *et al* (2018).

Na Figura 18.b, 18.c e 18.d temos a estrutura do PLLA com incorporação de 0,5%, 2,0% e 5,0% de nanofibras de celulose bacteriana, respectivamente. Na Figura 18.b e 18.c podemos visualizar as nanofibras de celulose bacteriana interligadas a estrutura do PLLA, sendo mais evidente a sua presença na amostra contendo 2,0%.

Já na Figura 18.d, observa-se uma maior densidade de nanofibras no interior do biofilme.

Luddee *et al* (2014) avaliou o impacto do tamanho das partículas de celulose bacteriana na matriz de PLLA, identificando que partículas com dimensões entre 250 a 300 nm podem apresentar a tendência a aglomeração conforme o aumento da quantidade incorporada ao PLLA, tendendo a se manter na superfície do biofilme levando ao surgimento de orifícios que permitem o aumento da taxa de permeabilidade ao vapor de água.

5.4 Análise da Espessura dos biofilmes e das Propriedades Mecânicas

A espessura é definida como a distância entre as duas superfícies principais do material e é um dos parâmetros que influencia as propriedades dos filmes, pois, conhecendo-se a espessura, é possível obter informações sobre a resistência mecânica, as propriedades de barreira a gases e ao vapor d'água (CETEA, 1996).

Determinar a propriedade de permeabilidade ao vapor de água de embalagens para alimentos é de extrema importância, pois a água acarreta reações de deterioração e crescimento microbiano no produto (JAMSHIDIAN *et al.*, 2016). A Tabela 3 apresenta os resultados da espessura média (mm) dos diferentes tipos de filmes obtidos.

Tabela 3 Valores de espessura obtidos dos biofilmes obtidos

AMOSTRA	Espessura (mm)
PLLA	0,058 ± 0,006
PLLA + 0,5% NCFB	0,056 ± 0,007
PLLA + 2% NCFB	0,064 ± 0,005
PLLA + 5% NCFB	0,055 ± 0,004

Fonte: Autoria própria (2023)

As diferenças de espessuras dos filmes se justificam pelo fato de que as condições de preparo dos filmes são dependentes da precisão manual durante o preparo pela técnica de *solvent casting*, obtendo sempre resultados similares (SIRACUSA *et al*, 2015. FARAH *et al*, 2016. LIM *et al*, 2008).

As propriedades mecânicas (tensão máxima, alongamento e módulo Young), dos biofilmes a base de PLLA e diferentes concentrações de nanofibras de celulose bacteriana podem ser observados na Tabela 4:

Tabela 4 Valores obtidos a partir da análise de tensão x deformação dos biofilmes obtidos

AMOSTRA	Módulo Young (MPa)	Alongamento antes da ruptura (%)	Tensão máxima (MPa)
PLLA	9,1 ± 0,6	6,0 ± 0,9	18,7 ± 3,5
PLLA + 0,5% NCFB	9,5 ± 0,5	7,9 ± 0,7	28,9 ± 0,9
PLLA + 2% NCFB	10,7 ± 0,8	5,9 ± 0,7	27,1 ± 1,6
PLLA + 5% NCFB	6,3 ± 0,9	4,5 ± 0,5	9,0 ± 1,9

Fonte: Autoria própria (2023)

As propriedades mecânicas de tração são úteis para a identificação e caracterização de filmes, pois expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento quando submetidos à tração.

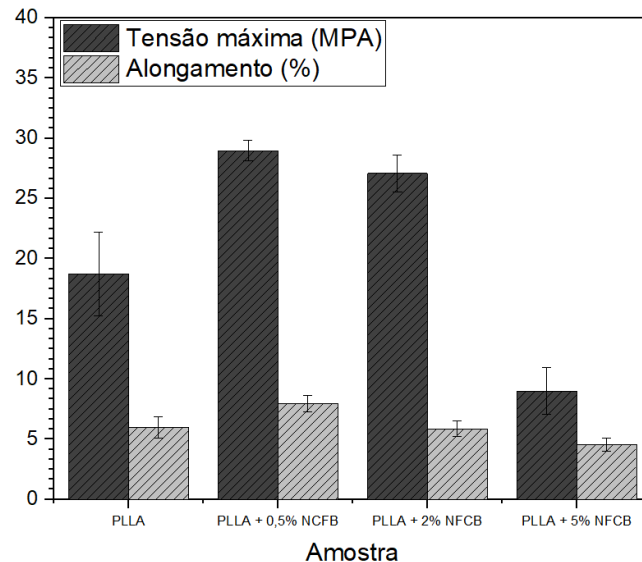
A tensão máxima de ruptura, é a tensão de tração máxima que o filme pode suportar, e a elongação na ruptura, representa a variação máxima de uma amostra antes da fratura, são parâmetros utilizados para associar certas propriedades mecânicas às estruturas químicas dos materiais (OTONI *et al.*, 2014). O módulo de Young é uma propriedade que está intrinsecamente correlacionada a deformação elástica dos materiais, que pode ser definido como a resistência desse material a deformação elástica (CALLISTER, 2016).

A eficácia do reforço das nanofibras de celulose bacteriana pode ser visualizada através do aumento do módulo de Young em relação a biofilme de PLLA puro. O biofilme de PLLA puro apresentou um valor de módulo de Young de 9,1 MPa. Após a incorporação de 0,5% e 2,0%, identificou-se um aumento no valor do módulo de Young em 4,5% e 17,4%, respectivamente, demonstrando que a incorporação das nanofibras aumentou a rigidez do material, contribuindo como um reforço a matriz de PLA. Para a incorporação de 5,0% de nanofibras de celulose bacteriana, o resultado do módulo de Young reduziu em 30,9% quando comparado ao biofilme de PLLA puro. Isso pode ser explicado devido a uma possível aglomeração das nanofibras na matriz polimérica.

Painetescu *et al*, 2017, também observou aumento nos resultados do Módulo de Young conforme incorporação de uma maior quantidade de NCFB. A incorporação de 0,5% apresentou um aumento de 10,4% e a adição de 2,0% apresentou um aumento de 21,4%.

Na Figura 19 vemos os valores de tensão máxima e alongamento dos biofilmes produzidos.

Figura 19 Valores obtidos de Tensão máxima (MPa) e Alongamento (%) dos biofilmes obtidos



Fonte: Autoria própria (2023)

Quando submetidos a um estresse mecânico, as cadeias poliméricas absorvem a energia de diferentes formas. Uma parte dessa energia é absorvida pelo alongamento das ligações, permitindo assim um alinhamento das cadeias do polímero, sem que ocorra a ruptura.

Para a análise de alongamento na ruptura, verificou-se que para a adição de 2,0% e 5,0% houve uma redução quando comparado ao PLLA puro. Isso pode ser explicado visto que com a incorporação de nanofibras de celulose bacteriana, pode ocorrer o favorecimento da formação e propagação de trincas que levam a uma quebra precoce das amostras, conforme identificado por Threepopnatkul *et al*, em 2017, assim como a uma falta de homogeneidade da amostra, favorecendo a ocorrência de fraturas precoces no material.

O aumento do módulo de tensão máxima dos biofilmes com 0,5% e 2,0% de nanofibras de celulose bacteriana são indicativos de aumento da resistência do material. A eficiência da incorporação como material de reforço na matriz de PLLA tem sido descrita de modo satisfatório por Painetescu *et al*, 2017 e Threepopnatkul *et al*, 2017).

Painetescu *et al*, 2017, encontrou resultados similares, no qual através da dispersão de nanofibras de celulose bacteriana através do processo de extrusão,

identificou um aumento da tensão máxima conforme o aumento da concentração de nanofibras incorporadas, no qual foram avaliadas as adições de 1,0%, 2,0% e 5,0%. Threepopnatkul *et al*, 2017, avaliou o impacto da incorporação de celulose bacteriana através da técnica de modificação de superfície em uma matriz de PLLA, nas concentrações de 1,0%, 2,0% e 3,0%. Ele verificou um aumento na tensão máxima e no módulo de Young ocorreu conforme aumentou-se a quantidade de celulose bacteriana incorporada

5.5 Análise da Permeabilidade a Vapor d'água (PVA)

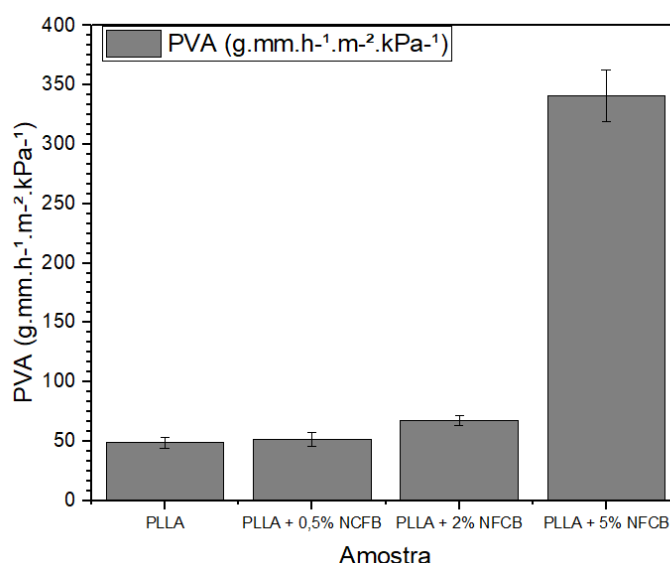
As propriedades de barreiras são definidas como a capacidade do material em resistir a absorção ou a evaporação de gases e vapores, à permeação de lipídios e à passagem de luz (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002). A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial, características microbiológicas, físico-químicas e organolépticas bem como da estabilidade de estocagem (GONTARD e GUILBERT, 1996; GONTARD *et al.*, 1994). O conhecimento dos valores de permeabilidade do vapor de água de uma embalagem é essencial para entender as aplicações deste material em função do alimento que será acondicionado.

A espessura média dos filmes foi utilizada para a determinação da permeabilidade e vapor de água. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) ocorre devido à diferença de umidade relativa (RH) dentro das celas utilizadas. Esta análise mede a capacidade do vapor de água em se difundir em uma região com menor ambiente de pressão de vapor de água a partir de uma região com maior pressão de vapor de água (CHIN *et al*, 2017). Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes obtidos

AMOSTRA	Espessura (mm)	PVA (g.mm.h ⁻¹ .m ⁻² .kPa ⁻¹)
PLLA	0,058 ± 0,006	48,8 ± 4,7
PLLA + 0,5% NCFB	0,056 ± 0,007	51,7 ± 5,9
PLLA + 2% NCFB	0,064 ± 0,005	67,7 ± 4,4
PLLA + 5% NCFB	0,055 ± 0,004	340,7 ± 21,9

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 20 Valores do PVA dos biofilmes obtidos

Fonte: Autoria própria (2023)

O biofilme de PLA puro apresentou uma permeabilidade ao vapor de água de 48,827 g.mm.h⁻¹.m⁻².kPa⁻¹. Devido as características hidrofílicas da celulose bacteriana, a permeabilidade ao vapor de água aumentou conforme o aumento da incorporação de nanofibras de celulose bacteriana. O biofilme contendo 0,5% e 2,0% de nanofibras de celulose bacteriana apresentaram uma permeabilidade ao vapor de água de 5,98% e 38%, respectivamente, superior ao PLLA puro, enquanto o filme contendo 5,0%, apresentou uma permeabilidade de quase 600% superior, o que indica que uma possível falha na homogeneidade da distribuição das nanofibras na matriz polimérica, conforme demonstrado na Figura 20.

No decorrer do processo de permeação, a difusão é função da forma, tamanho e polaridade da molécula penetrante no permeante e na cristalinidade da cadeia polimérica da matriz (SIRACUSA *et al*, 2012). Esse aumento do espaçamento entre as cadeias poliméricas em virtude da incorporação das fibras, podem promover um aumento na permeabilidade ao vapor de água através do filme, acelerando a transmissão de vapor de água (FAKHOURI *et al*, 2012).

Neste estudo, verificou-se um aumento na permeabilidade a vapor de água através da incorporação das nanofibras de celulose bacteriana. Isso demonstra que o aumento do espaçamento entre as cadeias poliméricas provocou maior facilidade para passagem de água, aumentando assim a permeabilidade a vapor de água. Altas permeabilidade sugerem a utilização desses filmes para acondicionamento de alimentos frescos, tais como vegetais, que necessitam de uma troca maior de vapor de água com o meio externo, a fim de conservar o alimento por um maior período.

5.6 Análise da Permeação a Óleo e Gordura

A barreira á permeação a óleos e gorduras para embalagem de alimentos é necessária para evitar a permeação desses compostos através da embalagem, podendo comprometer o aspecto visual da embalagem e a ancoragem de tintas, vernizes e adesivos (SARANTOPOULOS *et al*, 2017).

Através da metodologia ASTM F119 (2015), foi avaliado o tempo de falha, que consiste na verificação do tempo necessário para identificar alteração visual (redução da dispersão da luz), após expor as amostras a óleo de gordura vegetal. Na Tabela 5, temos os resultados obtidos para diferentes espessuras dos biofilmes.

Tabela 6 Efeito da adição de diferentes quantidades de nanofibras de celulose bacteriana no tempo de falha da matriz de PLLA

AMOSTRA	Espessura	Tempo de falha a 40°C (h)
		Óleo vegetal
PLLA	0,058 ± 0,006	3,75
PLLA + 0,5% NCFB	0,056 ± 0,007	3,25
PLLA + 2% NCFB	0,064 ± 0,005	2,25
PLLA + 5% NCFB	0,055 ± 0,004	0,75

Fonte: Autoria própria (2023)

Nessa avaliação, a espessura do material e o tipo apresentam influência no tempo de falha a permeação de óleos e gorduras. Sarantopoulos *et al* (2017) demonstraram que o tipo de material apresenta maior influência quando comparado a espessura. Na Tabela 6, temos os resultados de tempo de falha para diferentes filmes a base de petróleo para comparação, extraídos da ASTM F119, 2015.

Tabela 7 Efeito da espessura e do tipo de material na permeação de óleos

AMOSTRA	Espessura	Tempo de falha a 40°C (h)	
		Óleo mineral	Óleo vegetal
PEBD	0,0254	0,375	1,58
PEBD	0,0508	0,905	2,3
PP homopolímero	0,0191	17,5	264

Fonte: ASTM F119 (2015)

Conforme demonstrado, a incorporação das nanofibras de celulose bacteriana reduziu o tempo de falha do biofilme. Em virtude da característica de aumentar o

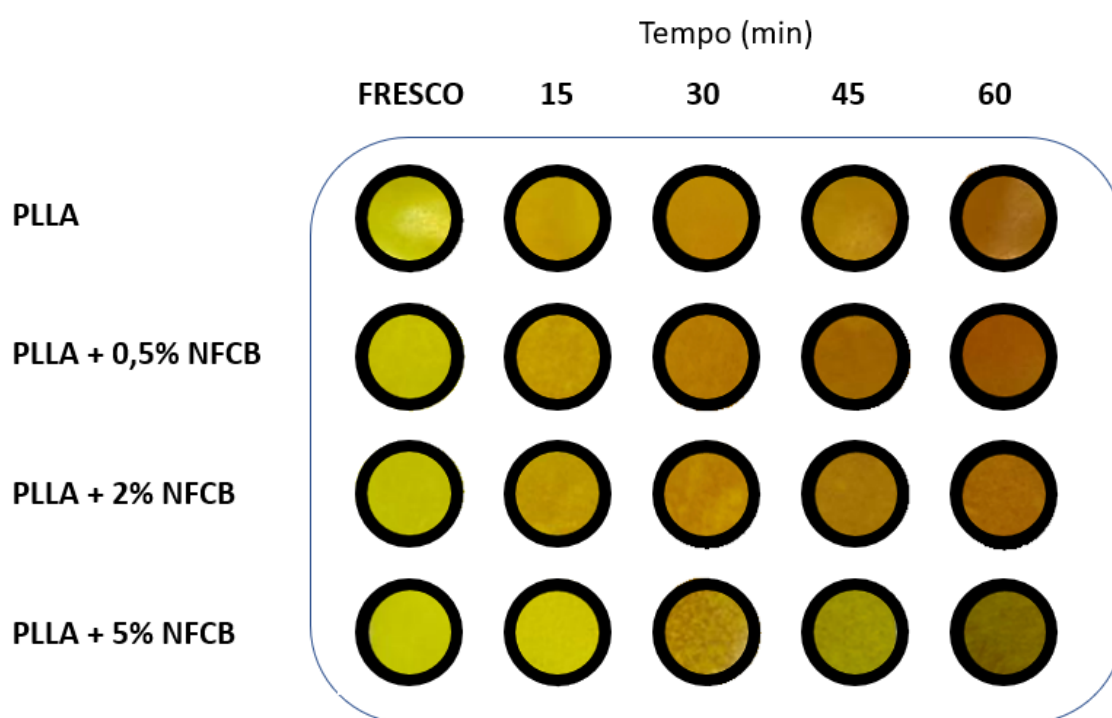
espaçamento das cadeias da matriz polimérica, quando maior a concentração, maior a taxa de permeação do óleo vegetal verificada.

5.7 Análise de Detecção de Amônia

Conforme exposto por CVEK *et al*, 2022, o principal indicador bioquímico na deterioração de alimentos é o início da proteólise bacteriana. Em virtude da presença de aminoácidos livre e compostos nitrogenados, como NH_3 que são associados aos odores nauseantes, de comida podre (JULIETTO *et al*, 2015; CVEK *et al*, 2022).

Após a imersão dos biofilmes produzidos em uma solução de etanol e curcumina, de modo a promover uma adsorção física da curcumina, as amostras foram expostas a uma solução de hidróxido de amônia a 10%, da qual o NH_3 estava facilmente volatizado. Durante o período de 01 hora, foram avaliadas a mudança de coloração em intervalos regulares de 15 min cada conforme a Figura 21.

Figura 21 - Imagens das fotografias dos biofilmes com curcumina expostos a vapor de amônia



Fonte: Autoria própria (2023)

Como evidenciado na Figura 21, após a exposição a vapores de NH_3 os filmes começaram a mudar de cor com maior intensidade após 30 min. Essa mudança de tonalidade nos biofilmes foi observada com auxílio de um aplicativo que faz a leitura

das cores em escala RGB, sendo possível confirmar a alteração da tonalidade das amostras.

Conforme obtido por CVEK *et al*, 2022, a mudança na intensidade da cor de amarelo para laranja avermelhado foi perceptível sem a utilização de instrumentação adequada. Após 45 min, a intensidade da coloração dos filmes aumentou para um tom avermelhado.

O mecanismo de detecção de vapores de NH_3 pode ser explicado em virtude de o fato das moléculas de água aderirem as moléculas de curcumina incorporados aos biofilmes, onde reagem com o vapor de NH_3 , formando íons NH_4^+ e OH^- . Os íons hidroxila reagem com o grupo hidroxila fenólico da curcumina, formando um ânion fenólico de oxigênio. Essa redistribuição de elétrons se manifesta através das alterações das propriedades ópticas do biofilme (MA *et al*, 2017).

Em virtude da maior hidrofilicidade da celulose bacteriana, para o biofilme contendo a incorporação de 5,0% de nanofibras de celulose bacteriana, foi o que apresentou maior mudança na intensidade na coloração.

Com base no resultado obtido, os indicadores de curcumina incorporados aos biofilmes com reforço de nanofibras de celulose bacteriana são considerados eficazes na detecção de vapores de amônia, sendo a mudança de cor facilmente perceptível a olho nu, quando em contato com alimentos que estão sofrendo o processo de proteólise bacteriana. Estudos adicionais como testes de lixiviação da curcumina presente na embalagem podem ser conduzidos futuramente, para confirmar a aplicação do biofilme para embalagens inteligentes de alimentos.

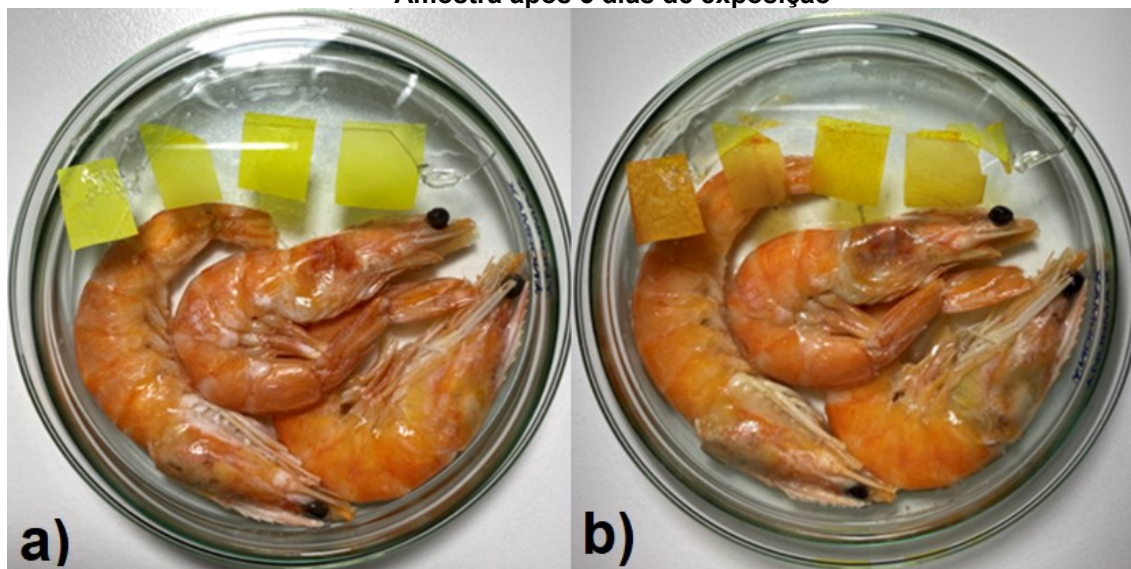
5.8 Análise de Deterioração de Alimentos

A mudança de cor que ocorre quando a curcumina entra em contato com componentes voláteis a base de amônia, dimetilamônia e trimetilamina é desencadeada pela mudança de pH no ambiente. Esses compostos voláteis são relacionados a deterioração microbiológica da maioria das proteínas de origem animal (MA *et al* 2017; LIU *et al*, 2018).

Foi conduzido um teste de exposição dos 04 biofilmes produzidos com curcumina, a fim de avaliar o potencial do material de apresentar a função de indicador colorimétrico no processo de deterioração de camarões da espécie *Litopenaeus*

vannamei. Na Figura 22 temos a imagem do experimento no tempo inicial e após 05 dias de exposição.

Figura 22 Camarão utilizado na avaliação da deterioração do alimento. a) Amostra inicial b) Amostra após 5 dias de exposição



Fonte: Autoria propria (2023)

Os indicadores presentes nas amostras avaliadas mudaram de cor de amarelo para laranja claro em 5 dias, confirmados através da avaliação pela escala RGB com auxílio de um software, indicando a formação de aminas voláteis durante a deterioração de camarões que impactaram nessa alteração, conforme visualizado por CVEK *et al* (2022).

Os filmes com maior evidência de alteração de cor foram os biofilmes de PLLA com adição de 2,0% e 5,0% de NFCB. O filme contendo 5,0% de NFCB apresentou-se mais quebradiço, conforme já discutido nos resultados obtidos na análise mecânica, o que influenciou também a mudança de coloração devido as características hidrofílicas da celulose bacteriana.

Assim, pode-se demonstrar que os biofilmes com indicadores de curcumina desenvolvidos são capazes de sinalizar o processo de deterioração microbiana e mostram grande promessa como um material alternativo para aplicações de embalagens inteligentes. Apesar de isso, otimizações futuras relacionadas à sua sensibilidade são necessárias antes da adoção generalizada pela indústria de alimentos.

6 CONCLUSÃO

Analisando o comportamento térmico do material, verificou-se através das análises de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) que a incorporação das nanofibras de celulose bacteriana reduziu o grau de cristalinidade, temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea dos biofilmes. Também pode-se verificar um aumento da cristalinidade do PLLA devido a incorporação das nanofibras com 2,0% e 5,0% de concentração em massa, indicado atividade nucleante das nanofibras de celulose bacteriana.

Na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi possível avaliar a dimensão (130 e 280 nm) e formato fibrilar longo das nanofibras de celulose bacteriana obtidas pelo processo de sonicação e liofilização. Com relação aos biofilmes, foi possível analisar a estrutura do PLLA e sua incorporação na matriz polimérica com diferentes concentrações de NFCB.

Foi avaliado através da técnica de espectroscopia de infravermelho (FT-IR) a caracterização dos grupos funcionais presente na celulose bacteriana e nos biofilmes produzidos, e pelos estudos não foi observada diferença na posição, intensidade ou proporção dos picos sendo um indicativo de sua integridade química.

Através das análises mecânicas, foi possível avaliar a eficácia do reforço da matriz polimérica resultante da incorporação das nanofibras de celulose bacteriana. Nota-se que houve um aumento significativo de 4,5% e 17,4% no módulo de Young para os biofilmes com incorporação das nanofibras 0,5% e 2,0%, respectivamente, demonstrando deste modo um aumento na rigidez do material.

Por meio da avaliação da permeação à vapor de água (PVA) foi possível avaliar que a incorporação das nanofibras de celulose bacteriana afetou a permeabilidade dos biofilmes em virtude do espaçamento das cadeiras poliméricas, apresentando assim, maior passagem de vapor de água, demonstrando uma melhor aplicação para alimentos frescos que necessitam de maior troca com o meio externo. A permeação a óleos e gorduras também foi avaliada no trabalho e por meio dos resultados foi possível notar que houve redução no tempo de falha do biofilme conforme aumento da concentração de nanofibras de celulose bacteriana.

Na avaliação da aplicação dos biofilmes para embalagens de alimentos, foi realizado a adição de curcumina para inclusão de função inteligente na embalagem. Através da análise de detecção a vapor de amônia, foi possível identificar a alteração

de coloração dos biofilmes conforme o aumento do tempo de exposição indicando uma alteração na tonalidade do biofilme de amarelo para laranja avermelhado. De maneira comparativa, também foi avaliado a alteração de coloração mediante a deterioração de alimento, propriamente dito, utilizando como exemplo o crustáceo camarão da espécie *Litopenaeus vannamei*, onde verificou-se a alteração da coloração amarela para laranja claro após 5 dias de exposição.

Diante de todo o exposto, é possível inferir que a incorporação de nanofibras de celulose bacteriana como agente de reforço ao PLLA apresentou resultados positivos, que permitem melhorar as propriedades do produto quando comparado ao PLLA puro. A adição de curcumina permite tornar o biofilme inteligente, podendo gerar valor a embalagem ao permitir a aplicação como embalagem inteligente para alimentos que apresentam sinal do estado de deterioração, evitando o consumo acidental pelo consumidor final.

7 REFERÊNCIAS

ABRAL, H.; LAWRENSIUS, V.; HANDAYANI, D.; SUGIARTI, E. **Preparation of nano-sized particles from bacterial cellulose using ultrasonication and their characterization**. Carbohydrate Polymers, Volume 191, p. 161-167, ISSN 0144-8617, 2018.

ABRE (Associação Brasileira de Embalagens). **Estudo macroeconômico da embalagem 2021**. Disponível em: <https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2021-2/> acesso em: 24 out. 2022.

ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico). **Perfil 2021**. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2021>. Acesso em: 15 de out. 2022.

ALBUQUERQUE, R.; MEIRA, H. M.; SILVA, I. D.; **Production of a bacterial cellulose/ poly(3-hydroxybutyrate) blend active with clove essential oil for food packaging**. Polymers and Polymers Composites. p. 1-12, 2020.

ALIABBASI N., FATHI M., EMAM Z.D. **Curcumin: A promising bioactive agent for application in food packaging systems**, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 9, Issue 4, 2021.

AGUILAR F., DUSEMUND B., GALTIER P., GILBERT J., GOTT D., GRILLI S., GURTNER R., KONIG J., LAMBRE C., LARSEN J.C., **Scientific opinion on the re-evaluation of curcumin (E 100) as a food additive EFSA panel on food additives and nutrient sources added to food (ANS)**, EFSA J. 8. 2010.

ASTM D882-18 **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. ASTM International. 2018.

ASTM E96 /E96M-16 **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**. ASTM International. 2016.

ASTM F119 – 2015. **Standard Test Method for Rate of Grease Penetration of Flexible Barrier Materials (Rapid Method)**. ASTM International. 2015.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. **An Overview of Polylactides as Packaging Materials**. Macromolecular Bioscience, v.4, n.9, p. 835–864, 2004.

AZEREDO, H. M. C.; BARUD, H.; FARINAS, C. S.; VASCONCELLOS, V. M.; CLARO, A. M. **Bacterial cellulose as a raw material for food and food packaging applications**. Frontiers in Sustainable Food Systems, 3. 2019.

ATYKYAN N., REVIN V., SHUTOVA V. **Raman and FT-IR Spectroscopy investigation the cellulose structural differences from bacteria Gluconacetobacter sucrofermentans during the different regimes of cultivation on a molasses media**. AMB Express. 10:84. 2020

BALBINOT A., E.; Craveiro, D. V.; LIMA, K. O.; COSTA, H. L. G.; LOPES, D. R.; PRENTICE, C. **Intelligent Packaging with pH Indicator Potential**. Food Eng. Rev. 11, p. 235–244. 2019.

BARUD, H. S.; **Novos materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana**. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

BARUD, H.S. **Optically transparente membrane based on bacterial cellulose/polycaprolactane**. Polímeros, vol. 23, n.1, p. 135-138, 2013.

BAGHERI H., GHASEMI F., BARRETO G.E., RAFIEE R., SATHYAPALAN T., SAHEBKAR A., **Effects of curcumin on mitochondria in neurodegenerative diseases**, Biofactors 46 p. 5–20. 2020.

BOUWMEESTER, H., HOLLMAN, P. C., PETERS, R. J. **Potential health impact of environmentally released micro- and nanoplastics in the human food production chain: experiences from nanotoxicology**. Environmental Science Technology, 49, 8932–8947. 2015.

BROWN, A. J.; **An acetic ferment which forms cellulose**. Journal of the Chemical Society, v. 49, p. 432-439, 1886.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.; **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. 9ª ed. Editora GEN (Grupo Editorial Nacional), 2016.

CAZON, P., VELAZQUEZ, G., RAMÍREZ, J. A., VAZQUEZ, M. **Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review**. Food Hydrocolloids, 68, 136–148. 2017.

CAROLE, T. M., PELLEGRINO, J., PASTER, M. D. **Opportunities in the industrial biobased products industry**. Applied Biotechnology for Fuels and Chemicals, 11, 871–885. 2004.

CETEA, **Opções de barreiras transparentes**. Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagem. Vol. 8, nº4. 1996

CHAWLA, P. R.; BAJAJ, I. B.; SURVASE, S. A.; SINGHAL, R. S. **Microbial cellulose: fermentative production and applications**. Food Technology and Biotechnology. v. 47, n. 2, p. 107–124. 2009.

CHEN Y., LIN J., FEI Y., WANG H., GAO W., **Preparation and characterization of electrospinning PLA/curcumin composite membranes**, Fibers Polym 11 1128–1131. 2010.

CHEN Z., XIA Y., LIAO S., HUANG Y., LI Y., HE Y., TONG Z., LI B., **Thermal degradation kinetics study of curcumin with nonlinear methods**, Food Chem. 155 p.81–86. 2014

CHOI, I.; LEE, J. Y.; LACROIX, M.; HAN, J. **Intelligent pH Indicator Film Composed of Agar/Potato Starch and Anthocyanin Extracts from Purple Sweet Potato**. Food Chem. 2017, 218, 122–128. 2017

CIRIGO P. E.; **Produção de biocompósitos por policondensação de L-ácido láctico em hidrogéis de celulose bacteriana**. UFSC, Florianópolis. 2014.

CLARINVAL A.M., HALLEUX J. **Classification of biodegradable polymers**. In: Smith R, editor. Biodegradable Polymers for Industrial Applications. cambridge UK: Woodhead Publishing Ltd, p. 3-31, 2005.

CRIPPA, A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **Desempenho de Filmes Multicamadas em Embalagens Termoformadas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, nº 3, p. 188-193, 2007.

COSTA, J. F.; GARCIA, M. C. F.; APATI, G. P.; BAURD, H. S.; SCHNEIDER A. L. S.; PEZZIN, A. P. T. **Nanocristais de celulose bacteriana: da obtenção, sob diferentes condições de hidrólise, à incorporação como reforço em poli(L-ácido láctico)**. Revista Matéria, Suplemento. V. 22, artigo e-11917. 2017

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. **Functional properties of myofibrillar protein – based biopackaging as affected by film thickness**. Journal of Food Science, Chicago, v. 61, n. 3, p. 580- 584, 1996.

CVEK M., PAUL U. C., ZIA J., MANCINI G., SEDLARIK V., AND ATHANASSIOU A. **Biodegradable Films of PLA/PPC and Curcumin as Packaging Materials and Smart Indicators of Food Spoilage**. ACS Appl. Mater. Interfaces, 14, 12, 14654–14667. 2022.

DANTAS, E. M.; AQUINO, L. C. L. **Fermentação em estado sólido de diferentes resíduos para a obtenção de lipase microbiana**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v. 12, n. 1, p. 81-87, 2010.

DOMENEK, S.; FERNANDES-NASSAR, S.; DUCRUET, V. **Rheology, Mechanical Properties, and Barrier Properties of Poly (lactic acid)**. In: **Synthesis, Structure and Properties of Poly (lactic acid)**: Springer, p. 303–341, 2017.

ERENO, D. **Biotecnologia: Celulose na pele**. FAPESP. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2004/07/070-073-biotecnologia.pdf> Acesso em: 05 out. 2017.

ESA, F.; TASIRIN, S. M.; RAHMAN, N. A. **Overview of bacterial cellulose production and application**. Agriculture and Agricultural Science Procedia. v. 2, p. 13 - 119, 2014.

EMBRAPA. **Celulose bacteriana propriedades, meios fermentativos e aplicações**. ISSN 2179-8184. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2019.

EZATI, P.; TAJIK, H.; MORADI, M.; MOLAEI, R. **Intelligent pH Sensitive Indicator Based on Starch-Cellulose and Alizarin Dye to Track Freshness of Rainbow Trout Fillet**. Int. J. Biol. Macromol, 132, p. 157–165. 2019

FANG, Z., ZHAO, Y., WARNER, R. D., & JOHNSON, S. K. **Active and intelligent packaging in meat industry**. Trends in Food Science & Technology, 61, 60–71. 2017.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Online data FAOSTAT 2021. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO> . Acesso em: 07 Jul. 2022.

FARAH, S., ANDERSON, D. G., LANGER, R., **Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review.** Advanced Drug Delivery Reviews, 107, 367-392, 2016

FECHINE, G. J. M. **A Era dos Polímeros Biodegradáveis.** Plástico Moderno, nº423, 2010.

FEREYDOUNI N., DARROUDI M., MOVAFFAGH J., SHAHROODI A., BUTLER A.E., GANJALI S., SAHEBKAR A., **Curcumin nanofibers for the purpose of wound healing,** J. Cell. Physiol. 234. 5537–5554. 2019.

FIROUZ M.S., MOHI-ALDEN K., OMID M. **A critical review on intelligent and active packaging in the food industry: Research and development.** Food Research International, Volume 141, 2021.

GALLEGOS, A. M. A.; CARRERA, S. H.; PARRA, R.; KESHAVARZ, T.; IQBAL, H. M. N. **Bacterial cellulose: A sustainable source to develop value-added products – a review.** BioResources, Raleigh, v. 11, n. 2, p. 5641-5655, 2016.

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). Journal of Polymers and the Environment, Vol.9, nº2. 2002.

GAYATHRY, G.; GOPALASWAMY, G. **Production and Characterization of Microbial Cellulosic Fibre From Acetobacter Xylinum.** Indian Journal of Fibre and Textile Research. v. 39, p. 93 - 96, 2014.

GEA, S.; BILOTTI, E.; REYNOLDS, C. T.; SOYKEABKEAW, N.; PEIJS, T. **Bacterial cellulose– poly (vinyl alcohol) nanocomposites prepared by an in-situ process.** Materials Letters, v. 64, n. 8, p. 901-904, 2010.

GHALIA, M. A.; DAHMAN, Y. **Fabrication and enhanced mechanical properties of porous PLA/PEG copolymer reinforced with bacterial cellulose nanofibers for soft tissue engineering applications.** Polymer Testing, 61, 114-131. 2017.

GOEL A., KUNNUMAKKARA A.B., AGGARWAL B.B., **Curcumin as “Curecumin”: from kitchen to clinic,** Biochem. Pharm. 75 p.787–809. 2008

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. **Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology.** Journal of Food Science, v.57, p.190–195, 1992.

GROOT, W.; KRIEKEN, J.; SLIEKERSL, O.; VOS, S. **Production and Purification of Lactic Acid and Lactide.** Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.

HARADA M., OHYA T., IIDA K., HAYASHI H., HIRANO K., FUKUDA H., **Increased impact strength of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene succinate)**

blend composites by using isocyanate as a reactive processing agent, J. Appl. Polym. Sci. 106 p.1813–1820. 2007.

HEWLINGS S., KALMAN D., **Curcumin: a review of its' effects on human health**, Foods 6 p.92. 2017.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. Relatório Anual IBÁ 2021. Disponível em: <https://www.iba.org/publicacoes/relatorios>. Acesso em: 17 jul. 2022.

IMRAN H, REVOL-SUNELLES A.M., MARTYN A., TEHRANY EA, JACQOUT M., LINDER M., DESOBRY S. **Active food packaging evolution: transformation from Micro- to nanotechnology**. Crit Rev Food Sci Nutr p. 799-821. 2010.

JAMSHIDIAN, M., TEHRANY, E. A., CLEYMAND, F., LECONTE, S., FALHER, T., & DESOBRY, S. **Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film**. Carbohydrate Polymers, 87(2), 1763-1773. 2012.

JEM K. J., TAN B. **The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid)**. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, **Volume 3, Issue 2, p.60-70. 2020**.

JIA, Y.; ZHAI, X.; FU, W.; LIU, Y.; LI, F.; ZHONG, C. **Surfactant-free emulsions stabilized by tempo-oxidized bacterial cellulose**. Carbohydrate Polymers, v. 151, p. 907-915, 2016

JONG-WHAN, R.; HWAN-MAN, P; CHANG-SIK, H. **Bio-nanocomposites for food packaging applications**. Progress in Polymer Science, v.38, p.1629-1652, 2013.

JULIATTO, M. F.; SECHI, P.; BORGOGNI, E.; CENCI-GOGA, B. T. **Meat Spoilage: A Critical Review of a Neglected Alteration due to Ropy Slime Producing Bacteria**. Ital. J. Anim. Sci., 14, 4011. 2015.

KALPANA, S., PRIYADARSHINI, S. R., MARIA LEENA, M., MOSES, J. A., & ANANDHARAMAKRISHNAN, C. **Intelligent packaging: Trends and applications in food systems**. Trends in Food Science & Technology, 93, 145–157. 2019.

KOELMANS, A. A., BAKIR, A., BURTON, G. A., JANSSEN, C. R. **Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: Critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies**. Environmental Science Technology, 50, 3315–3326. 2016

KUMAR N. K., MOHAN S. B., MUDENU C., KALAMDHAD A., KATIYAR V. **End-of-life evaluation and biodegradation of Poly(lactic acid) (PLA)/Polycaprolactone (PCL)/Microcrystalline cellulose (MCC) polyblends under composting conditions**. Chemosphere, Volume 247, 2019.

LATOS M., MASEK A., **The application of natural food colorants as indicator substances in intelligent biodegradable packaging materials**, Food Chem. Toxicol. 135 p. 110975. 2020.

- LEE, K. Y.; BULDUM, G.; MANTALARIS, A.; BISMARCK, A. **More than meets the eye in bacterial cellulose: biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites**. *Macromolecular Bioscience*, Weinheim, v. 14, n. 1, p. 10-32, 2014.
- LEONARSKI, E.; CESCA, K.; GONZÁLEZ, S. Y. G.; OLIVEIRA, D.; POLLETO, P. **Bacterial Cellulose Production from Acerola Industrial Waste Using Isolated Kombucha Strain**. *Research Square*. Rs 1027451 v1. 2021.
- LI Z., WANG L., HUA J. **Production of nano bacterial cellulose from waste water of candied jujube-processing industry using *Acetobacter xylinum***. *Carbohydr Polym* p. 115–119, 2015.
- LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. **Processing technologies for poly(lactic acid)**. *Progress in Polymer Science*. V.33, n.8, 2008.
- LIU, J. R.; WANG, H. L.; WANG, P. F.; GUO, M.; KIANG, S. W.; LI, X. J.; JIANG, S. T. **Films Based on Kappa-Carrageenan Incorporated with Curcumin for Freshness Monitoring**. *Food Hydrocolloids*, 83, 134–142. 2018.
- LOPEZ D.L., VILLAR´ON-CASARES C.A., ALARCON-JIMENEZ J., MIRANDA M., DÍAZ- LLOPIS M., ROMERO F.J., VILLAR V.M., **Curcumin as a therapeutic option in retinal diseases**, *Antioxidants* 9 p. 48. 2020.
- LÓPEZ, C. D.; BRUNA, J.; TORRES, A.; ALVARADO, N. **A traditional aboriginal condiment as an antioxidant agent in the development of biodegradable active packaging**. *Journal of Applied Polymer Science*, [s. l.], v. 134, n. 15, p. 1–10, 2017.
- LUDEE, M.; PIVASA, S.; SIRISANSANEEYAKUL, S.; PEYCHEN, C. **Particle size of ground bacterial cellulose affecting mechanical, thermal, and moisture barrier properties of PLA/BC biocomposites**. *Energy Procedia* 56, 211–218. 2014.
- MA, Q. Y.; DU, L.; WANG, L. J. **Tara Gum/Polyvinyl Alcohol-Based Colorimetric NH₃ Indicator Films incorporating Curcumin for Intelligent Packaging**. *Sens. Actuators, B*, 244, 759–766. 2017.
- MARESTONI, L.D.; BARUD, H.S.; GOMES, R.J. **Commercial and potential applications of bacterial cellulose in Brazil: ten years review**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 30(4), e2020047. 2020.
- MAZUR, L.P. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli (L-ácido láctico) e diferentes argilas organofílicas**. UNIVILLE, 2012.
- NAPPER, I. E.; THOMPSON, R. C. **Marine plastic pollution: Other than microplastic**. *Waste* Second edition. Pages 425-442. 2019.
- NIU X., LIU Y., SONG Y., HAN J., PAN H. **Rosin modified cellulose nanofiber as a reinforcing and co-antimicrobial agents in polylactic acid /chitosan composite film for food packaging**. *Carbohydrate Polymers* 183 p. 102–109. 2018.

NOFAR, M.; SACLIGIL, D.; CARREAU, P. J.; KAMAL, M. R.; HEUZEY, M.C. **Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications**. International Journal of Biological Macromolecules, v.125, p. 307-360, 2019.

NOPWINYUWONG A., TREVANICH S., SUPPAKUL P., **Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage**, Talanta 81 p.126–1132. 2010.

OLIVEIRA, A. C. S.; BORGES, S. V. **Poli (Ácido Láctico) Aplicado para Embalagens de Alimentos: Uma revisão**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 15, n. 1, p. 1-10, 2020.

ORTENZI M. A., GAZZOTTI S., MUNTAL B. M., ANTENUCCI S., CAMAZZOLA S. **Synthesis of Polylactic Acid Initiated through Biobased Antioxidants: Towards Intrinsically Active Food Packaging**. Polymers 12(5): p.1183. 2020.

PANAITESCU, D. M., FRONE, A. N., CHIULAN, I., **Nanostructured biocomposites from aliphatic polyesters and bacterial cellulose**. Industrial Crops and Products. INDCRO-8753; p. 16. 2016.

PANAITESCU, D. M., FRONE, A. N., CHIULAN, I., GABOR, R. A., SPATARU, I. C., CĂȘĂRICĂ, A. **Biocomposites from Polylactic Acid and Bacterial cellulose Nanofibers Obtained by Mechanical Treatment**. BioResources 12(1), p. 662-672. 2017.

PACQUIT A., FRISBY J., DIAMOND D., LAU K.T., FARRELL A., QUILTY B., DIAMOND D., **Development of a smart packaging for the monitoring of fish spoilage**, Food Chem. 102 p.466–470. 2007.

PECORARO, E.; MANZANI, D.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. **Bacterial cellulose from Glucanacetobacter xylinus: preparation, properties and applications**. Monomers, polymers and comp. from renewable resources. Amsterdã: Elsevier, 2008, p. 369-383. 2008.

PEZZIN, A.P.T. **Obtenção e caracterização de blendas de poli(p-dionanona)/poli(L-acido lactico) (PPD/PLLA) para aplicação como prótese de menisco bioreabsorvível**, UNICAMP. 2001.

PLASTICS EUROPE, **Plastics – The Facts 2022**. Disponível em: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>. Acesso em: 29 março. 2023.

POURJAVAHER, S.; ALMASI, H.; MESHKINI, S.; PIRSA, S.; PARANDI, E. **Development of a Colorimetric pH Indicator Based on Bacterial Cellulose Nanofibers and Red Cabbage (Brassica Oleraceae) Extract**. Carbohydr. Polym. 156, p.193–201. 2017.

PRIYADARSINI K.I., **Photophysics, photochemistry and photobiology of curcumin: studies from organic solutions, bio-mimetics and living cells**, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 10 p.81–95. 2009

RUDNIK, E. **Compostable Polymer Materials**. Oxford: Elsevier, 2008.

ROY S., RHIM J.W. **Carboxymethyl cellulose-based antioxidant and antimicrobial active packaging film incorporated with curcumin and zinc oxide.** *Int. J. Biol.Macromol.* 148, p. 666–676. 2020.

RISYON N.P., OTHMAN S.H., BASHA R.K., TALIB R.A., **Characterization of polylactic acid/ halloysite nanotubes bionanocomposite films for food packaging,** *Food Packag. Shelf Life* 23. 2020.

SHARMA R.A., GESCHER A.J., STEWARD W.P., **Curcumin: the story so far,** *Eur. J. Cancer* 41 p.1955–1968. 2005

SHIRAI, M. A., OLIVATO, J. B., DEMIATE, I. M., MULLER, C. M. O., GROSSMANN, M. V. E., & YAMASHITA, F. **Poly(lactic acid)/thermoplastic starch sheets: effect of adipate esters on the morphological, mechanical and barrier properties.** *Polímeros*, 26(1), p.66–73. 2016.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. **Nanocristsais de celulose.** *O Papel*, v. 70, n. 7, p. 34-52, 2009

SIRACUSA, V., INGRAO, C. **The Use of Polylactic Acid in Food Packaging.** *Reference Module in Food Science.* 2016.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; DALLA ROSA, M. **Biodegradable polymers for food packaging: a review.** *Trends in Food Science & Technology*, v.19, p.634-643, 2008.

PEPONI L., SESSINI V., ARRIETA M.P., NAVARRO-BUENO I., SONSECA A., DOMINICI D., GIMENEZ E., TORRE L. **Thermally-activated shape memory effect on biodegradable nanocomposites based on PLA/PCL blend reinforced with hydroxyapatite.** *Polym. Degrad. Stab.* 151 p.36–51. 2018

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. **Potential perspectives of bio nanocomposites for food packaging applications.** *Trends in Food Science & Technology*, v.18, p.84-95. 2007.

SOROKA, W. **Illustrated Glossary of Packaging Terms.** *Institute of Packaging Professionals*, 2nd ed.; *Institute of Packaging Professionals*: Naperville, IL, USA, p. 3, ISBN 1-930268-27-0. 2008.

STOLL, L., RECH, R., FLORES, S.H, NACHTIGALL, S. M. B., RIOS, O. A. (2019). **Poly(acid lactic) films with carotenoids extracts: release study and effect on sunflower oil preservation.** *Food Chemistry*. Volume 281, P.213-212. 2019.

TAWAKKAL I.S.M.A., CRAN M.J., MILTZ J., BIGGER S.W., **A review of poly(lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging,** *J. Food Sci.* 79 R1477–R1490. 2014.

THAKUR, V. K.; KESSLER, M. R., **Self-healing polymer nanocomposite materials.** 2020

THREEPOPNATKUL P., SITTATTRAKUL A., SUPAWITITPATTANA K. **Effect of bacterial cellulose on properties of poly(lactic acid)**. ELSEVIER Materials Today: Proceedings 4 6605–6614. 2017.

TSALAGKAS, D.; LAGANA, R.; POLJANŠEK, I.; OVEN, P.; CSOKA, L. **Fabrication of bacterial cellulose thin films self-assembled from sonochemically prepared nanofibrils and its characterization**. Ultrasonics Sonochemistry. 28. 136-143, 2015.

UGALDE, M. L. **Biofilmes ativos com incorporação de óleos essenciais**. URI. 2014.

ULLAH, M.; UI-ISLAM, M.; KHAN, S. **Innovative production of bio-cellulose using a cell-free system derived from a single cell line**. Carbohydr Polym, v.132, p. 286–294, 2015.

UPTON, R., **America Herbal Pharmacopeia: Botanical pharmaconosy – Microscop characterization of botanical medicines**. Taylor & Francis Group: New York, p. 339-341. 2011.

VATANSEVER E., ARSLAN D., NOFAR M., **Poly lactide cellulose-based nanocomposites**, Int. J. Biol. Macromol. 137 912–938. 2019.

XUN, N.; LIUA, Y.; SONGA, Y.; HANB, J.; PANA, H. **Rosin modified cellulose nanofiber as a reinforcing and co-antimicrobial agents in polylactic acid /chitosan composite film for food packaging**. Carbohydrate Polymers. 183. 2008

YANG, W.; WENG, Y.; PUGLIA, D.; QI, G.; DONG, W.; KENNY, J. M.; MA, P. **Poly (lactic acid)/lignin films with enhanced toughness and anti-oxidation performance for active food packaging**. International Journal of Biological Macromolecules, 144, 102-110, 2020.

WANNAWISAN N., SANE A., RUNGLERDKRIANGKRAI J., WILAI PUN P., SUPPAKUL P., **Effects of mixed solvent and dye concentration on turmeric immobilized cellophane film potential used as a novel fish spoilage indicator**, 2018.

ZHANG, J. F.; SUN, X. **Poly (lactic acid)-based bioplastics**. In: Smith, R. **Biodegradable Polymers for Industrial Application**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.

ZHU, H.; JIA, S.; YANG, H.; JIA, Y.; YAN, L.; LI, J. **Preparation and application of bacterial cellulose sphere: A novel biomaterial**. Biotechnology and Biotechnological Equipment, Sofia, v. 25, n. 1, p. 2233-2236, 2011.