



**NATÁLIA LEITE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS  
A BASE DE GOMA DE ORA-PRO-NÓBIS (*Pereskia  
aculeata* Miller)**

**LAVRAS – MG  
2018**

**NATÁLIA LEITE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS A BASE DE GOMA  
DE ORA-PRO-NÓBIS (*Pereskia aculeata* Miller)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende  
Orientador

Profa. Dra. Soraia Vilela Borges  
Coorientadora

**LAVRAS – MG  
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Oliveira, Natália Leite.

Desenvolvimento de filmes biopoliméricos a base de goma de  
ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Miller) / Natália Leite Oliveira. -  
2018.

71 p. : il.

Orientador(a): Jaime Vilela de Resende.

Coorientador(a): Soraia Vilela Borges.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Análises térmicas. 2. Antiplastificação. 3. Reologia. I. de  
Resende, Jaime Vilela. II. Borges, Soraia Vilela. III. Título.

**NATÁLIA LEITE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS A BASE DE GOMA  
DE ORA-PRO-NÓBIS (*Pereskia aculeata* Miller)**

**DEVELOPMENT OF BIOPOLYMERICS FILMS BASED FROM ORA-PRO-  
NÓBIS GUM (*Pereskia aculeata* Miller)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, área de concentração em Ciência dos Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 01 de março de 2018.

Dra. Soraia Vilela Borges UFLA

Dra. Marali Vilela Dias UFLA

Dr. Cassiano Rodrigues de Oliveira UFV

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2018**

*À minha família, Mileidy, Marco e Renata por todo o amor, atenção e confiança.*

*Ao meu amor, Alexandre.*

***Dedico***

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me guiar e conceder saúde e força necessárias para realização do mestrado.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Ciência dos Alimentos, pela oportunidade.

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pela concessão de bolsa de mestrado e apoio financeiro à pesquisa.

Ao meu orientador, professor Jaime Vilela de Resende, por toda a paciência, dedicação e confiança.

À todos do Laboratório de Refrigeração de Alimentos pela amizade, ensinamentos, brincadeiras e por estarem sempre disponíveis para me ajudar, em especial a Adrise, Amanda, Isabelle e Sérgio. Vocês fizeram com que estes dois anos fossem de muita felicidade e amor.

À professora Soraia Vilela Borges, por aceitar me coorientar e por todo o suporte e atenção concedidos.

À professora Marali Vilela Dias e a todos do Laboratório de Embalagens por me receberem de braços abertos, pela amizade e pelos ensinamentos que foram imprescindíveis para realização desta pesquisa.

À professora Maria Irene Yoshida (UFMG) pela total disponibilidade e paciência em seus ensinamentos em Análises Térmicas.

Às técnicas Elisa e Aline e ao professor Eduardo Alves do Laboratório de Microscopia Eletrônica pelos ensinamentos e confiança.

À todos os funcionários do Departamento de Ciência dos Alimentos pelos conselhos, ajuda e convivência diária, em especial aos técnicos Ana Alice, Cleusa, Thales, Tina e Felipe.

Muito obrigada!

## RESUMO

*Pereskia aculeata* Miller é uma planta perene, nativa brasileira. Das folhas desta planta extrai-se a goma de ora-pro-nóbis (GOPN) que possui o biopolímero arabinogalactana. Os biopolímeros estão sendo estudados na formação de filmes e revestimentos comestíveis para serem utilizados como complementos ou substitutos de materiais provenientes do petróleo. Este trabalho objetivou obter filmes a base da GOPN adicionados de glicerol como agente plastificante, e então caracterizá-los para obter a melhor formulação. Os filmes foram desenvolvidos pelo método de *casting* em cinco tratamentos: 1.5% de GOPN com 20% glicerol (GOPN1.5G20), 1.5% de GOPN com 25% glicerol (GOPN1.5G25), 1.8% de GOPN com 22.5% de glicerol (GOPN1.8G22.5), 2.0% GOPN com 20% de glicerol (GOPN2.0G20) e 2.0% GOPN com 25% de glicerol (GOPN2.0G25), em seguida caracterizados quanto às propriedades reológicas, ópticas, mecânicas (tração e punctura), barreira ao vapor de água, solubilidade e propriedades térmicas (calorimetria exploratória diferencial, DSC e termogravimetria, TGA). Para determinar a combinação ótima das variáveis (concentração de GOPN e glicerol) utilizou-se a metodologia de superfície de resposta (MSR). A solução filmogênica dos filmes apresentou comportamento pseudoplástico e tanto a GOPN quanto o glicerol contribuíram para o aumento da viscosidade. Os resultados morfológicos indicaram que a GOPN é capaz de formar filmes coesos e que estes podem ser eficazes para proteger alimentos sensíveis à luz, uma vez que possuem coloração escura e não são transparentes. A formulação contendo 1.5 % GOPN e 20% de glicerol obteve melhores resultados mecânicos e de barreira ao vapor de água, apresentando 2,42 MPa na tração e 46,10% de alongamento, 8,288 g·água·mm/dia·m<sup>2</sup>·kPa de permeabilidade ao vapor de água (PVA). O glicerol teve ação antiplastificante nos filmes contendo 2.0% de GOPN. Além disso, TGA revelou que o glicerol acelera a decomposição dos filmes, sendo que o filme com maior estabilidade térmica foi o GOPN1.8G22.5, pois obteve menor perda de massa no segundo estágio de degradação (mais severo). Análise de DSC mostrou duas regiões de transição vítrea dos filmes, sendo um abaixo de 0 °C e outro em torno de 60 °C, observou-se que a GOPN eleva a estabilidade dos filmes, pois quanto maior a concentração de goma maior foi a temperatura de transição vítrea. Concluiu-se que a GOPN forma filmes coesos que podem ser potenciais fontes de substituição de embalagens provenientes do petróleo e/ou também podem ser utilizadas em embalagens comestíveis, uma vez que a GOPN não é tóxica, sendo que a melhor formulação estudada foi com teor de GOPN 1.5% e 20% de glicerol.

**Palavras-chave:** Análises térmicas. Reologia. Antiplastificação.

## ABSTRACT

*Pereskia aculeata* Miller is a Brazilian perennial plant. From the leaves of this plant it is extracted the ora-pro-nobis gum (GOPN), which has the biopolymer arabinogalactan. Biopolymers are been studied to produce films and edible coatings in order to use them as complements or substitutes of traditional packaging materials originated from petroleum. This research aimed to development films using GOPN and glycerol, as plasticizer, characterizing them in order to obtain the best formulation. Films were developed by casting method using five treatments: 1.5% GOPN with 20% glycerol (GOPN1.5G20), 1.5% GOPN with 25% glycerol (GOPN1.5G25), 1.8% GOPN with 22.5% glycerol (GOPN1.8G22.5), 2.0% GOPN with 20% glycerol (GOPN2.0G20), and 2.0% GOPN with 25% glycerol (GOPN2.0G25). The films were characterized by rheological, optical, mechanical (tensile and puncture tests), barrier (water vapour permeability), solubility and thermal properties (differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TGA) analysis). Surface response methodology was used to determine the optimum variables combination (GOPN and glycerol concentrations). The film-forming solutions presented a shear-thinning behavior, and both GOPN and glycerol, contributed to increase the viscosity. Films made with GOPN can be used to protect sensitive food against light, because they are dark and opaque. The formulation containing 1.5% GOPN and 20% glycerol exhibited the best mechanical and water vapor permeability (PVA) results, presenting 46.10% of elongation at break, 2.42 MPa of tensile strength and 0,344 g·water·mm/day·m<sup>2</sup>·kPa for PVA. Glycerol showed an antiplasticizing behavior. TGA test showed that the glycerol contributed to accelerate the films decomposition. The film containing 1.8% GOPN and 22.5% glycerol presented more stable thermal decomposition than the others, because it had loss of mass in the second stage of degradation (more severe). DSC analysis demonstrated two glass transition temperatures, below to 0 °C and around 60 °C. It was observed that GOPN increases the stability of the films, because higher concentration of the gum increased the glass transition temperature. For this study, it was concluded that the best formulation used 1.5% GOPN and 20% glycerol. GOPN is able to form cohesive and nontoxic edible films, and it can be a potential source to replace packaging from petroleum.

**Keywords:** Thermal analysis. Rheology. Antiplasticization.



## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 1 -	<i>Pereskia aculeata</i> Miller.....	14
Figura 2 -	Estrutura da arabinogalactana do tipo I. Cadeia principal $\beta$ -D-galactopirranose (1,4) e ramificações de $\beta$ -D-galactopirranose (1,6) e $\alpha$ -L-arabinofucose .....	15
Figura 3 -	Resumo dos componentes de filmes e revestimentos e classificação dos filmes a partir dos grupos da matriz polimérica. ....	18
Figura 4 -	Estrutura química do glicerol.....	21
Figura 5 -	Diagrama de cisalhamento (curvas de escoamento) e a classificação do comportamento dos fluidos independentes do tempo.....	23
Figura 6 -	Curva característica para teste de tração.....	27
Figura 7 -	Curva de DSC. ....	29

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO

Figura 1 -	Fluxograma do processo de extração da GOPN. ....	40
Figura 2 -	(a) Curvas de fluxo e (b) Curvas de viscosidade dos filmes de GOPN.....	49
Figura 3 -	Superfície de resposta da viscosidade aparente à $30 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ . ....	49
Figura 4 -	Efeito dos tratamentos sob (a) o módulo de elasticidade ( $G'$ ) e módulo viscoso ( $G''$ ) das soluções filmogênicas e (b) o comportamento da tangente do ângulo de fase das soluções filmogênicas.....	51
Figura 5 -	Coloração do filme produzido com 1.5% de GOPN e 20% de glicerol (GOPN1.5G20).....	52

Figura 6 -	MEV da superfície (1) e da seção transversal (2) dos filmes produzidos com (a) 1,5% GOPN e 20% de glicerol, (b) 1,5% GOPN e 25% de glicerol, (c) 1,8% de GOPN e 22.5% de glicerol, (d) 2,0% de GOPN e 20% de glicerol e (e) 2,0% de GOPN e 25% de glicerol.....	54
Figura 7 -	Superfícies de resposta das propriedades mecânicas de tração: (a) módulo de elasticidade, (b) resistência à tração, (c) alongamento à ruptura; e de punctura: (d) força máxima na punctura e (e) deformação na punctura. ME = módulo de elasticidade, RT = resistência máxima a tração, AL = alongamento a ruptura, FP = força máxima na punctura, DP = deformação na punctura. ....	56
Figura 8 -	Superfície de resposta para a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de GOPN.....	59
Figura 9 -	Curvas de TGA e DTG da (a) GOPN e dos filmes (b) com 1,5% GOPN e 20% de glicerol (GOPN1.5G20), (c) 1,5% GOPN e 25% de glicerol (GOPN 1.5G25), (d) 1,8% de GOPN e 22.5% de glicerol (GOPN1.8G22.5), (e) 2,0% de GOPN e 20% de glicerol (GOPN 2.0G20) e (f) 2,0% de GOPN e 25% de glicerol (GOPN 2.0G20). ....	62
Figura 10 -	Curva DSC da (a) GOPN (b) dos filmes GOPN ( $20 < T < 100$ °C) (c) dos filmes GOPN ( $-30 < T < 0$ °C).....	64

## LISTA DE TABELAS

### PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 -	Principais modelos reológicos ajustados. Onde, $\tau$ é a tensão de cisalhamento em (Pa), $\tau_0$ é a tensão inicial necessária para iniciar o escoamento, $K$ é o índice de consistência ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ), $\dot{\gamma}$ a taxa de deformação ( $\text{s}^{-1}$ ) e $n$ é o índice de comportamento (adimensional).....	24
------------	--	----

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO

Tabela 1 -	Planejamento experimental.....	41
Tabela 2 -	Composição Centesimal da GOPN.....	47
Tabela 3 -	Parâmetros do Modelo Lei da Potência e equação da regressão para viscosidade aparente à $30 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	48
Tabela 4 -	Parâmetros $L^*$ , $C^*$ e $h^*$ e espessura dos filmes de GOPN. ....	52
Tabela 5 -	Equações de regressão dos modelos de tração e punctura, $x$ é a concentração de GOPN, $z$ a concentração de glicerol e a variável resposta.....	55
Tabela 6 -	Valores observados de tração e punctura dos filmes com 1,5% GOPN e 20% de glicerol, 1,5% GOPN e 25% de glicerol, 1,8% de GOPN e 22.5% de glicerol, 2,0% de GOPN e 20% de glicerol e 2,0% de GOPN e 25% de glicerol. ....	57
Tabela 7 -	Valores observados para a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e solubilidade dos filmes e regressão da PVA. ....	60
Tabela 8 -	Estabilidade térmica da GOPN e dos filmes à base de GOPN no segundo estágio de degradação.....	63
Tabela 9 -	Temperatura de transição vítrea, $T_g$ , da GOPN e filmes.....	65

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE .....</b>	<b>12</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Hidrocoloides.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Goma de ora-pro-nóbis.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>Filmes biodegradáveis / comestíveis .....</b>	<b>16</b>
<b>2.4</b>	<b>Plastificantes .....</b>	<b>20</b>
<b>2.5</b>	<b>Propriedades poliméricas.....</b>	<b>22</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Propriedades reológicas.....</b>	<b>22</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Propriedades morfológicas.....</b>	<b>26</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Propriedades mecânicas .....</b>	<b>26</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Propriedades de resistência à umidade.....</b>	<b>27</b>
<b>2.5.5</b>	<b>Propriedades térmicas .....</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>30</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>31</b>
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGO .....</b>	<b>37</b>

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

Polímeros sintéticos são largamente aplicados na produção de embalagens, devido ao baixo custo, fácil disponibilidade, excelentes propriedades óticas, mecânicas e de barreira ao oxigênio, gás carbônico e vapor de água. Sendo por isso que a quantidade de materiais plásticos vem aumentando cerca de 8% ao ano, no entanto, de todo material produzido mais de 95% não são recicláveis, gerando acúmulo de resíduos no meio ambiente e consequentemente sérios problemas de poluição (ESPITIA et al., 2014; MUIZNIECE-BRASAVA; DUKALSKA; KANTIKE, 2011).

Com objetivo de contornar esse problema ambiental pesquisas vêm sendo elaboradas para atender a demanda do mercado consumidor em busca de materiais de qualidade, seguros e ecologicamente corretos. Uma alternativa promissora para a substituição ou complementação de materiais sintéticos provenientes do petróleo são as embalagens à base de biopolímeros, já que os microrganismos e as enzimas agem facilmente na superfície destes gerando produtos atóxicos ao meio ambiente.

Biopolímeros são definidos como polímeros naturais constituídos de polissacarídeos, proteínas e poliésteres derivados dos reinos vegetal e animal. Os mais estudados para filmes e revestimentos comestíveis são os hidrocoloides e gomas, como por exemplo a carboximetilcelulose, caseína, goma guar e pectina.

A goma de ora-pro-nóbis (GOPN), extraída das folhas da *Pereskia aculeata* Miller, é composta pelo biopolímero arabinogalactana, possui rica composição química, alto conteúdo mucilaginoso e ausência de toxicidade. Além disso, a arabinogalactana está presente em diversas estruturas capazes de formar filmes, como por exemplo na mucilagem do inhame, grãos de café e nos polissacarídeos de frutas. Porém, a GOPN ainda não foi utilizada para esta finalidade e conhecendo-se suas características químicas e estruturais pode-se inferir que seja um biopolímero promissor na produção de embalagens biodegradáveis.

Assim, em vista da necessidade global de se obter fontes renováveis e de baixo custo para reduzir o acúmulo gerado pelos polímeros sintéticos o presente estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis de gomas extraídas das folhas da *Pereskia aculeata* Miller.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Hidrocoloides

O termo hidrocoloide é utilizado para descrever polímeros heterogêneos de cadeia longa e de alto peso molecular compostos de polissacarídeos e/ou proteínas (SAHA; BHATTACHARYA, 2010). Constituem-se de uma classe que pode ser total ou parcialmente solúvel em água devido à presença de hidroxilas (-OH), que aumentam a afinidade com água, tornando-os compostos hidrofílicos. Também são capazes de produzir uma dispersão coloidal apresentando propriedades de um coloide (LI; NIE, 2015; SAHA; BHATTACHARYA, 2010).

Na literatura os hidrocoloides também são denominados como mucilagem, gomas, coloides hidrofílicos ou ainda polissacarídeos solúveis em água (JAHANBIN et al., 2012; SAHA; BHATTACHARYA, 2010). As mucilagens podem ser de origem botânica (celulose e goma arábica), animal (caseína e proteína de soja), algas (carragena e ágar) e microrganismos (goma xantana e dextrana) (MILANI; MALEKI, 2012; PHILLIPS; WILLIAMS, 2009).

As gomas também possuem a propriedade de, ao serem imersas em soluções, modificarem as propriedades físicas formando dispersões viscosas e/ou géis, sendo bastante utilizadas nos setores industriais com propósito de modificar a viscosidade, textura e, conseqüentemente, a reologia dos produtos (PHILLIPS; WILLIAMS, 2009; SAHA; BHATTACHARYA, 2010).

Na indústria alimentícia os hidrocoloides são adicionados com objetivos específicos de acordo com o produto, por exemplo, tem-se o uso de espessantes em sopas, molhos para saladas, coberturas; uso de geleificante, em geleias; emulsionante, em iogurte, sorvete e manteiga; agentes clarificantes em cerveja e vinho; estabilizadores, em espuma na cerveja e coberturas batidas e controlador do crescimento de cristais de gelo e açúcar, inibindo a cristalização em sorvetes e xaropes de açúcar; entre outros (LI; NIE, 2015).

Hidrocoloides também são aplicados na produção de bioplásticos e filmes comestíveis nas superfícies e entre os componentes dos alimentos, pois possuem capacidade para formar uma matriz contínua e coesa com propriedades mecânicas adequadas (BOURTOOM, 2008, 2009). Tal capacidade está relacionada com a estrutura química destes compostos, o que permite a associação através de ligações de hidrogênio nas cadeias poliméricas (LI; NIE, 2015).

Filmes à base de hidrocoloides são classificados em três categorias, tendo em conta a natureza dos seus componentes: proteínas, polissacarídeos ou alginatos, atuando como inibidores de gás e aroma, além disso podem proporcionar uma proteção eficaz contra a oxidação de lipídeos (MILANI; MALEKI, 2012). Porém, possuem barreira à umidade limitada e elevada solubilidade em água por serem compostos hidrofílicos.

Alta solubilidade em água é desejável quando o filme ou revestimento for consumido simultaneamente com o alimento. No entanto, outras situações tecnológicas tais como a aplicação de películas em embalagens, é extremamente necessário a baixa solubilidade em água (MILANI; MALEKI, 2012).

## 2.2 Goma de ora-pro-nóbis

Goma de ora-pro-nóbis (GOPN) é proveniente das folhas da espécie *Pereskia aculeata* Miller, Figura 1, uma planta nativa brasileira da família das Cactáceas, que é conhecida popularmente como ora-pro-nóbis (TAKEITI et al., 2009). Esta planta é resistente à seca, própria de clima tropical e subtropical, encontrada nos trópicos americanos, como na região sul dos Estados Unidos da América e no Brasil (BRASIL, 2010; MARTINEVSKI et al., 2013).

Figura 1 - *Pereskia aculeata* Miller.



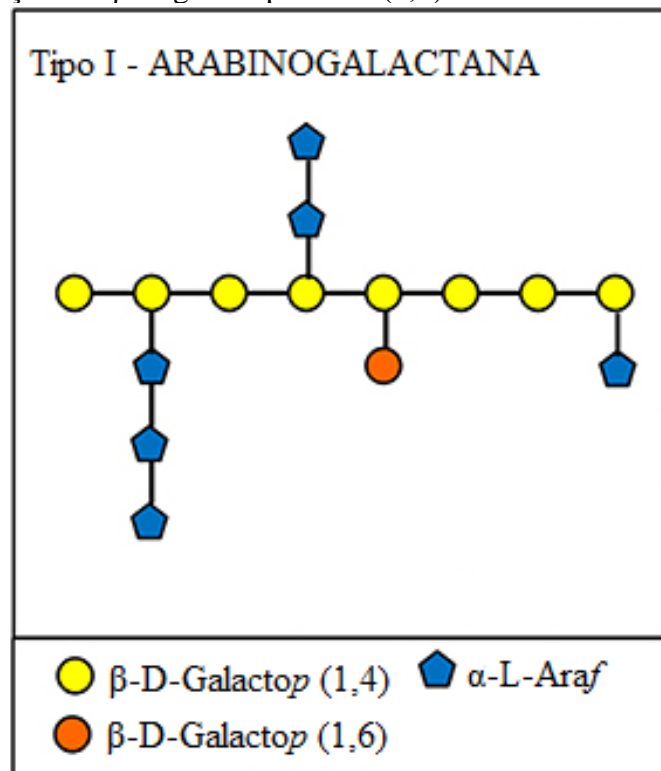
Fonte: Duarte e Hayashi (2005).

As folhas da ora-pro-nóbis distinguem-se devido à não toxicidade, rico conteúdo nutricional, destacando-se o elevado teor de proteínas, 25,0% na matéria seca com 85% de digestibilidade e elevados teores de aminoácidos essenciais, sendo o triptofano o aminoácido mais abundante e lisina e metionina como os aminoácidos limitantes (ALMEIDA FILHO;

CAMBRAIA, 1974; CRUZ, 1995; DAYRELL; VIEIRA, 1977; MERCÊ et al., 2001, TAKEITI et al., 2009). Também são ricas nos microelementos como manganês (46,4 mg/100 g), zinco (26,71 mg/100 g) e ferro (14,18 mg/100 g), possuindo também elevados teores de cálcio, fósforo, magnésio e vitaminas, A, C e ácido fólico (TAKEITI et al., 2009). Além de possuir alto teor do biopolímero arabinogalactana (SIERAKOWSKI, 1988).

Arabinogalactanas são proteoglicanos complexos presentes na parede celular de plantas superiores e são parte do grupo de moléculas chamadas de hidrocoloides ou mucilagens (MERCÊ et al., 2001). Segundo Martin et al. (2017) e Mercê et al. (2001) a arabinogalactana das folhas de ora-pro-nóbis são do tipo I, Figura 2, pois estão associadas de forma covalente à proteínas. A cadeia principal deste biopolímero é composta por  $\beta$ -D-galactopiranoses ligadas (1 $\rightarrow$ 4) e substituídas por unidades de arabinose e galactose. A arabinogalactana é composta por arabinose : galactose : ramnose : ácido galacturônico na proporção de 5,4 : 8,3 : 1,8 : 1,0, respectivamente (MARTIN et al., 2017).

Figura 2 - Estrutura da arabinogalactana do tipo I. Cadeia principal  $\beta$ -D-galactopiranoses (1,4) e ramificações de  $\beta$ -D-galactopiranoses (1,6) e  $\alpha$ -L-arabinofucose



Fonte: Hijazi et al. (2014)

Assim, devido à rica composição química das folhas e a presença da arabinogalactana, a GOPN tem despertado atenção das indústrias farmacêuticas e alimentícias para utilização



como matéria-prima na produção de complementos alimentares ou utilização como aditivos (emulsificante, espessante) (MERCÊ et al., 2001; ROCHA et al., 2008).

O primeiro processo de obtenção da GOPN foi descrito em 1982 no trabalho de Sierakowski utilizando benzeno – etanol, água e acetona. Nesse estudo observou-se que esta mucilagem é composta por uma heteroglicana, formada principalmente por arabinose e galactose contendo 3,5% proteína em relação ao polissacarídeo. Em 2013, Lima Junior et al. apresentaram o processo de extração da GOPN otimizado utilizando como solvente apenas o etanol. A mucilagem em pó obtida exibiu 10,47% de proteína e 46,88% de carboidratos, e os microelementos ferro (189,7 mg/100 g), manganês (175,20 mg/100 g), zinco (93,30 mg/100 g) e cálcio (3,35 mg/100 g).

GOPN são higroscópicas e possuem alta porosidade, diferentes tamanhos de partículas e partículas menores aderentes a partículas maiores. E são capazes de formar géis e emulsões devido à presença de componentes proteínicos na arabinogalactana (CONCEIÇÃO et al., 2014; LIMA JUNIOR et al., 2013; RANDALL; PHILLIPS; WILLIAMS, 1988). GOPN também foi utilizada como aditivo em filmes à base de celulose bacteriana e esta conseguiu melhorar a propriedade mecânica de tração (LUCYSZYN et al., 2016).

### **2.3 Filmes biodegradáveis / comestíveis**

Embalagem é a combinação da ciência dos alimentos, processamento e preservação. As principais funções das embalagens de alimentos são proteger os alimentos de danos e contaminação externas, conter o produto para permitir o transporte e fornecer informações sobre o conteúdo da embalagem aos consumidores (TRINETTA, 2016a).

Dentre as embalagens utilizadas, os plásticos derivados do petróleo proporcionam características mecânicas e químicas adequadas e estão disponíveis a um custo relativamente baixo, motivos pelos quais a produção e o uso deste material tem crescido exponencialmente nas últimas duas décadas, cerca de 5% ao ano (MALATHI; SANTHOSH; UDAYKUMAR, 2014; TRINETTA, 2016a). Porém, plásticos sintéticos possuem como enorme desvantagem a difícil degradação por microrganismos e enzimas devido à elevada massa molar e ligações de carbono-hidrogênio estáveis, gerando impacto ambiental devido ao acúmulo destes materiais na natureza. Ademais, polímeros sintéticos possuem fonte não renovável de sua matéria-prima (JOUKI et al., 2013; KIM, 2008).

Mediante os problemas citados e pela crescente demanda dos consumidores por alimentos seguros e com consciência ecológica dos recursos naturais limitados houve, nas

últimas décadas, enorme incentivo para a pesquisa e desenvolvimento de embalagens flexíveis provenientes de biopolímeros e embalagens comestíveis devido à sua biodegradabilidade e abundância (JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010).

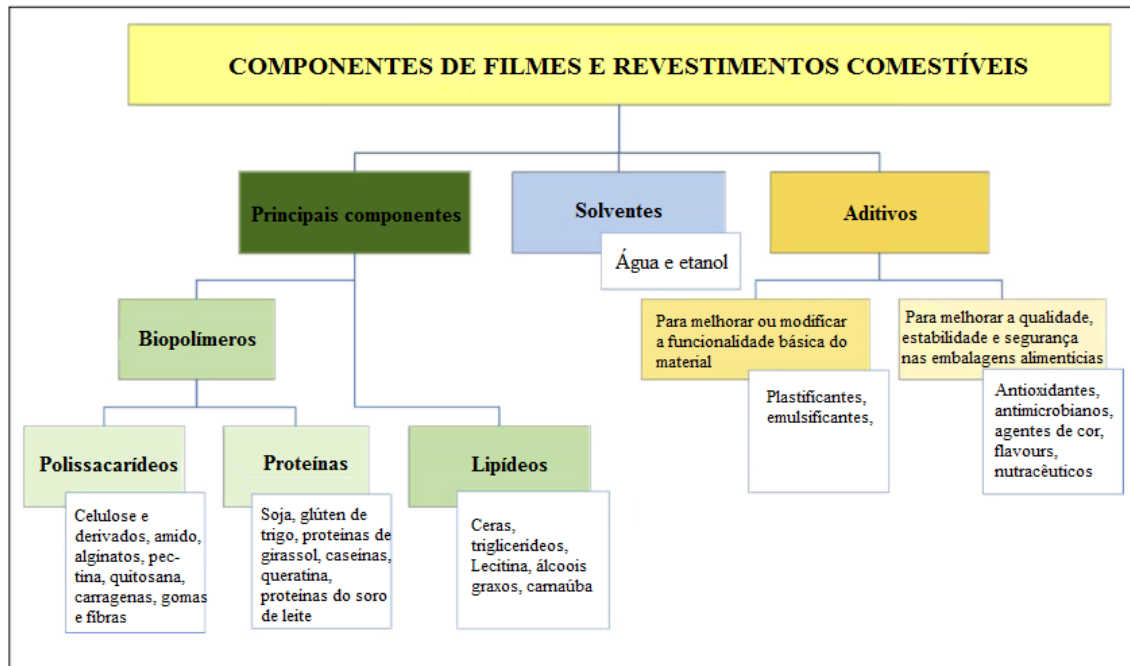
Materiais biodegradáveis são aqueles produzidos principalmente por biopolímeros e caracterizam-se por serem facilmente degradáveis através de processos de fragmentação e/ou perda da propriedade do material (por exemplo, perda da integridade, massa molecular e força mecânica) causados pela ação enzimática de organismos vivos (ANDREUCETTI; CARVALHO; GROSSO, 2010; PAGGA, 1998). A obtenção dos biopolímeros pode ser realizada por processos biotecnológicos (ex. ácido polilático), sintetizados quimicamente (ex. poliesteramida), extração microbiana (ex. pululano) e/ou provenientes da agricultura (milho, amido) (TRINETTA, 2016b).

Materiais de embalagens comestíveis têm sido outra alternativa promissora das empresas para diminuir o conteúdo de plásticos derivados do petróleo, devido às suas propriedades únicas, incluindo propriedade de barreira, propriedades mecânicas e controle de ingredientes ativos. Além disso oferecerem melhores características sensoriais, não toxicidade e baixo custo (MELLINAS et al., 2016).

Filmes biodegradáveis comestíveis não são normalmente destinados a substituir completamente as embalagens convencionais. Porém, a eficiência na preservação dos alimentos pode ser melhorada usando embalagens comestíveis primárias juntamente com embalagens não comestíveis secundárias, forma adicional de proteção contra a ação da atmosfera e contaminação por microrganismos ou partículas estranhas (JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010). Dessa forma, a utilização de embalagens comestíveis pode reduzir a complexidade dos requisitos globais de embalagem, permitindo a conversão de embalagens multicamadas para um pacote de um único componente, resultando na redução da fonte e melhor reciclabilidade do sistema de embalagem sem comprometer as funções de proteção (KROCHTA, 2002)

Diversos materiais podem ser utilizados em formulações de embalagens comestíveis tais como polissacarídeos, proteínas, lipídios e resinas. As características físicas e químicas desses componentes são diferentes, o que influencia na funcionalidade dos materiais formados. Podem ser ou não adicionados de aditivos, por exemplo, plastificantes e/ou tensoativos para melhorar as características dos filmes, Figura 3 (CERQUEIRA et al., 2011; NUR HANANI; ROOS; KERRY, 2014).

Figura 3 - Resumo dos componentes de filmes e revestimentos e classificação dos filmes a partir dos grupos da matriz polimérica.



Fonte: Salgado et al. (2015)

Polissacarídeos são biopolímeros de cadeia longa e compostos pela repetição de monossacarídeos. A alta massa molar e a organização estrutural atribuem ao polissacarídeo diversos papéis, como a adesividade e alta habilidade em formar géis. Filmes à base de polissacarídeos são pobres barreiras à umidade, contudo são eficientes barreiras a gases apresentando uma permeabilidade seletiva ao oxigênio ( $O_2$ ) e gás carbônico ( $CO_2$ ). Estes compostos conferem dureza, nitidez, viscosidade e capacidade de formação de gel aos filmes. Por esta razão, estes filmes são muito aplicados no revestimento de frutas, vegetais in natura ou minimamente processados (OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005). Amido e celulose são exemplos de polissacarídeos que produzem filmes biodegradáveis que já estão disponíveis no mercado (TRINETTA, 2016b).

Dentro do grupo de polissacarídeos têm-se as gomas. Estas, possuem considerável peso molecular, e dissolvem-se em água formando uma estrutura ordenada, chamada de micela, que é estabilizada ou fortificada por pontes de hidrogênio intermoleculares entre o polímero e o solvente. As micelas prendem e imobilizam a água e, dependendo da extensão da associação intermolecular, a água é engrossada, medida por um parâmetro chamado viscosidade, ou convertida em um gel que possui características viscoelásticas. A formação de micelas confere às gomas a capacidade de formar filmes, porque essas estruturas são preservadas durante a secagem (HUBER; EMBUSCADO, 2009). Exemplos de gomas formadoras de filmes são as gomas exsudadas (arábica, adragante e da Índia), que são

heteropolissacarídeos estruturalmente complexos comumente usados como material de revestimento de encapsulação; gomas de sementes (alfarroba e guar) e gomas de fermentação microbiana (xantano e gelano) (CAMPOS; GERSCHENSON; FLORES, 2011; JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010).

Proteínas são copolímeros lineares e tridimensionais construídos a partir de 20 monômeros diferentes. Filmes proteicos fornecem uma variedade quase ilimitada de materiais formadores de filmes devido às diversas fontes que naturalmente diferem na sequência de aminoácidos. Porém, apresentam propriedades mecânicas inferiores quando comparados com filmes sintéticos e filmes a base de polissacarídeos (KROCHTA, 2002). Para melhorar as propriedades mecânicas faz-se uso de agente plastificante para conferir maior elasticidade ao filme ou incorpora-se outro polímero, por exemplo, polissacarídeo com o intuito de aumentar a resistência do filme proteico. Filmes proteicos apresentam excelentes barreiras a gases, aromas e óleos ao compará-los com filmes sintéticos, pois sua natureza hidrofílica permite fraca barreira à umidade (KROCHTA, 2002).

Proteínas vegetais, como glúten, zeína de milho, algodão, amendoim e proteínas de origem animal como caseína e isolado proteico do soro do leite, gelatina, queratina, entre outras vêm sendo amplamente pesquisadas por serem capazes de produzir matrizes contínuas e coesas, favoráveis à formação dos filmes biodegradáveis (AZEVEDO et al., 2015; MARQUIE, 2001; POCHAT-BOHATIER; SANCHEZ; GONTARD, 2006).

Compostos lipídicos e de resina não são biopolímeros, pois não possuem um grande número de unidade repetitivas conectadas por ligações covalentes para formar uma grande estrutura molecular. Por isso, são frágeis e geralmente não formam estruturas de filmes coesivas e autossustentadas. Normalmente, são incorporados em materiais formadores de filmes para melhorar a barreira à umidade, uma vez que são compostos hidrofóbicos, e para adicionar brilho ao material. No entanto, existem desvantagens de empregar lipídios em materiais de embalagem comestíveis, como seu sabor e textura cerosa, superfície gordurosa e potente rancidez (JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010).

Para a produção de filmes biodegradáveis em pequena escala o método mais utilizado é o de *casting*. Em geral, esse método pode ser dividido em quatro etapas: dispersão ou gelatinização, homogeneização (no caso de emulsões ou misturas), moldagem sobre superfícies inertes onde ocorre a fundição e secagem em temperatura e umidade relativa controlada (JIMÉNEZ et al., 2012). Após estas etapas, o filme é colocado em contato com alimentos como invólucros, bolsas, cápsulas ou sacos. Os filmes comestíveis também podem

atuar como transportadores de aditivos antioxidantes/antimicrobianos prolongando a vida útil de alimentos e mantendo a sua integridade mecânica (FALGUERA et al., 2011).

Para o aumento das propriedades de desempenho de embalagens a partir de polímeros biodegradáveis, faz-se necessário o estudo de fatores como solvente, plastificante e/ou outros conteúdos de aditivos, método para a ruptura dos grânulos, temperatura e o tempo (JIMÉNEZ et al., 2012).

## 2.4 Plastificantes

Aditivos são componentes indispensáveis nos materiais poliméricos para embalagens, sendo definidos como: *“todo e qualquer material adicionado a um polímero visando a uma aplicação específica. Dentre as classes dos aditivos estão os plastificantes que são normalmente líquidos à temperatura ambiente e utilizados para aumentar a flexibilidade e distensibilidade do composto na temperatura de utilização”* (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

Os plastificantes são pequenos compostos não voláteis de baixo peso molecular. Estes são adicionados à solução filmogênica para preparo de filmes poliméricos com objetivo de diminuir as forças intermoleculares resultantes da interação cadeia-cadeia das macromoléculas, pois os plastificantes se alojam entre as cadeias poliméricas, afastando-as uma das outras (CANEVAROLO JUNIOR, 2010). Ao se reduzir as forças intermoleculares, aumenta-se o volume livre e a mobilidade das cadeias poliméricas, diminuindo assim a temperatura de transição vítrea dos filmes e aumentando a flexibilidade, alongamento e tenacidade da película (SOTHORNVIT, KROCHTA, 2005). Outra vantagem da adição de plasticizantes é a redução da aderência em moldes.

Segundo, Mellinas et al. (2016) a adição de plastificantes de grupos hidroxila, tais como glicerol, sorbitol ou poli (etilenoglicol) nas concentrações entre 15 e 30% em peso reduzem a rigidez do polímero e a temperatura de transição de vítrea e aumentam a distribuição de soluções de formação de película. Porém, ao adicionar os plastificantes tem-se a desvantagem de aumentar a permeabilidade ao vapor de água e a gases (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993).

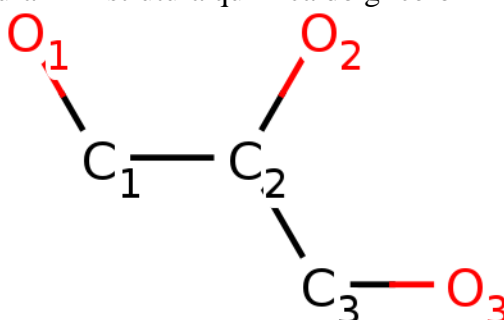
A seleção de um plastificante depende do custo, da compatibilidade deste com o polímero pretendido (serem não tóxicos e sem aromas), da eficiência (definida como elevada plastificação em baixas concentrações e rápida difusão e interação do polímero) e da permanência no filme (devem possuir baixa volatilidade). Porém, uma maior eficiência pode

também resultar em menor permanência plastificante devido à difusão para fora da matriz polimérica. Assim, muitas vezes é necessário comprometer a seleção para escolha do tipo de plastificante mais adequado para cada material polimérico (BANKER, 1966; IMMERGUT; MARK, 1965; SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005).

O conteúdo de plastificante adicionado pode interferir nas características do filme como aumento da permeabilidade ao vapor de água, desta forma, o plastificante deve ser utilizado em uma quantidade que permita a otimização das propriedades mecânicas com um aumento mínimo na permeabilidade (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005). Para filmes à base de polissacarídeos os plastificantes mais eficazes são os compostos hidrofílicos contendo grupos hidroxilas como o glicerol, sorbitol, xilitol, manitol e etilenoglicol (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005). Dentre estes, o glicerol é o mais utilizado devido à sua melhor estabilidade e compatibilidade com cadeias biopoliméricas hidrofílicas (CERVERA et al., 2004).

O glicerol (propano-1,2,3-triol) é um composto orgânico polar, solúvel em água e álcool, que possui a fórmula química  $C_3H_5(OH)_3$  com peso molecular de 92 g/mol, Figura 4. Também se caracteriza por ser líquido em temperatura ambiente (25 °C) sendo higroscópico, inodoro, viscoso de sabor adocicado e seguro para consumo humano (MARTIN; RICHTER, 2011; MORRISON, 2000). Na indústria alimentícia o glicerol é bastante utilizado como aditivo (espessantes, estabilizadores, geleificantes e emulsificantes) nos alimentos (MARTIN; RICHTER, 2011; MORRISON, 2000).

Figura 4 - Estrutura química do glicerol



Fonte: Boix et al. (2002)

## 2.5 Propriedades poliméricas

### 2.5.1 Propriedades reológicas

Reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação de materiais sobre a aplicação de uma força de cisalhamento (STEFFE et al., 1996).

Propriedades reológicas de soluções formadoras de filmes auxiliam na formulação e no processamento de materiais poliméricos e biopoliméricos, bem como no controle de qualidade, na determinação da funcionalidade dos ingredientes adicionados, na identificação do sistema de revestimento mais apropriado e na otimização das condições de operação, pois através do conhecimento reológico pode-se prever a capacidade de espalhamento na placa, a espessura, a uniformidade da camada de revestimento líquido, as propriedades mecânicas e o projeto de aplicação e processamento (MA et al., 2017; STEFFE et al., 1996). Uma alta viscosidade ou uma estrutura de tipo gel tornaria difícil eliminar bolhas de ar, por exemplo (MA et al., 2017).

Dentre as análises reológicas, destaca-se na área de polímeros os testes de cisalhamento no estado estacionário e os de cisalhamento oscilatório.

O teste de cisalhamento no estado estacionário consiste em submeter o fluido a uma taxa constante de cisalhamento medindo a tensão causada por essa deformação. Então, pela relação entre a tensão de cisalhamento ( $\tau_0$ ) versus a taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) gera-se diagramas de cisalhamento (curvas de escoamento) (FIGURA 5), que permitem classificar o comportamento reológico dos fluidos e determinar a viscosidade ou viscosidade aparente (ALVES, 2003).

A viscosidade está associada à resistência que o fluido oferece à deformação por cisalhamento e corresponde ao atrito interno nos fluidos devido, basicamente, às interações intermoleculares, sendo, em geral, função da temperatura (ALVES, 2003). Enquanto que o comportamento do fluido é dependente da composição química e interações entre os componentes do fluido (ALVES, 2003). Assim, os fluidos são classificados na reologia como fluidos newtonianos ou não newtonianos.

Os fluidos newtonianos têm relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento com ordenada zero. As propriedades reológicas desses fluidos independem de um histórico anterior de cisalhamento e dependem somente da composição e temperatura. A viscosidade ( $\eta$ ) é determinada como a tangente da curva de escoamento do material, assim

nos fluidos newtonianos esta independe da taxa de deformação aplicada, ou seja, é constante para qualquer taxa de cisalhamento empregada (RAO, 2007; STEFFE, 1996). Estes fluidos seguem a Lei de Newton da viscosidade apresentada na Equação 1.

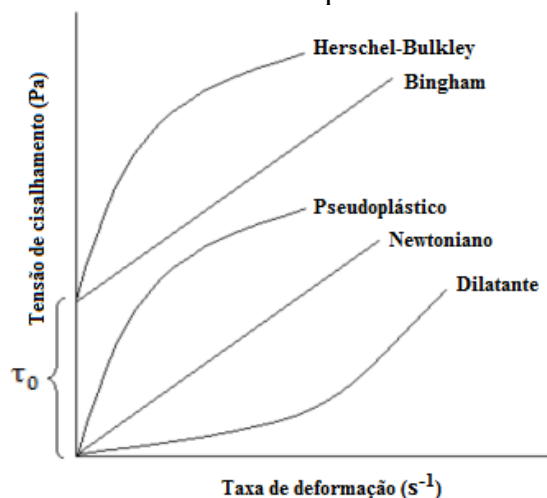
$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

Onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento em (Pa),  $\mu$  é a viscosidade e  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ).

Nos fluidos não newtonianos, a viscosidade depende da taxa de deformação e/ou do tempo de aplicação da deformação no fluido, sendo por isso denominada viscosidade aparente ( $\eta_{ap}$ ) e sempre que esta for mencionada deve-se indicar a taxa de cisalhamento correspondente. Dentre os não newtonianos tem-se a subcategoria relacionada ao tempo, os dependentes e os independentes do tempo (STEFFE et al., 1996).

Nos fluidos dependentes do tempo a viscosidade aparente varia tanto com a taxa de deformação quanto com a duração de sua aplicação, são fluidos tixotrópicos ou reopéticos. Já os independentes do tempo, que sob condições de temperatura e composição constantes, apresentam viscosidade aparente dependente somente da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento, exemplos são Bingham, Herschel Bulkley, Pseudoplástico e Dilatante (STEFFE et al., 1996).

Figura 5 - Diagrama de cisalhamento (curvas de escoamento) e a classificação do comportamento dos fluidos independentes do tempo.



Fonte: STEFFE et al. (1996)



A descrição do comportamento de fluidos não newtonianos é realizada por modelos matemáticos que correlacionam a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação, os mais utilizados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais modelos reológicos ajustados. Onde,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento em (Pa),  $\tau_0$  é a tensão inicial necessária para iniciar o escoamento,  $K$  é o índice de consistência ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ),  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação ( $\text{s}^{-1}$ ) e  $n$  é o índice de comportamento (adimensional).

Denominação do modelo	Modelo matemático
Casson	$\tau^{0,5} = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^{0,5}$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$
Lei da Potência	$\tau = K\dot{\gamma}^n$
Modelo de Cross	$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \dot{\gamma} + \left[ \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}} \right]$

Fonte: Steffe et al. (1996).

Os materiais, na natureza, se dividem em dois perfis ideais os sólidos elásticos e os líquidos viscosos (SCHRAMM, 2006). Os sólidos ideais deformam-se elasticamente quando submetidos a uma perturbação mecânica, obedecendo à Lei de Hooke, Equação 2, sendo que ao cessar a perturbação a deformação é completamente recuperada e o material retorna ao seu formato original, pois a energia aplicada na deformação é armazenada e subsequente recuperada (RAO, 2007; STEFFE, 1996).

$$F = -kx \quad (2)$$

Em que  $F$  é a força (N),  $k$  é a constante de força do material ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}$ ) e  $x$  é o comprimento da deformação (m).

Já os líquidos viscosos escoam ao serem submetidos a uma tensão de cisalhamento, obedecendo a lei de Newton (Equação 1), a energia empregada na deformação é totalmente dissipada pelo sistema, assim ao cessar a perturbação esses materiais não voltam ao seu formato original (RAO, 2007; STEFFE, 1996). Os materiais reais apresentam comportamento reológico que os classifica entre sólido e líquido: são elásticos e viscosos, portanto, chamados de viscoelásticos.

Através dos ensaios em regime oscilatório é possível separar a contribuição elástica da contribuição viscosa na propriedade total do polímero em relação ao tempo ou frequência (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

Os testes oscilatórios consistem em submeter o material a um sinal senoidal de tensão ou deformação, medindo resposta mecânica deste. Através dos testes oscilatórios é possível encontrar a região de viscoelasticidade linear, que corresponde a faixa na qual as propriedades reológicas não dependem da deformação ou tensão, servindo para mostrar a máxima tensão que se pode aplicar a um material sem que ocorra a ruptura da sua estrutura interna. E, então fixando-se uma tensão da região de viscoelasticidade linear pode-se fazer a varredura de tempo, temperatura e/ou frequência (AMARAL, 2016).

O teste de varredura de frequência mostra como o comportamento elástico e viscoso do material muda com a taxa de aplicação da deformação (ou tensão) através dos parâmetros  $G'$  (módulo de armazenamento) e  $G''$ , (módulo de perda) em função da variação da frequência de oscilação ( $\omega$ ), enquanto que a tensão e a temperatura são mantidas constantes (RAO, 2007; STEFFE, 1996).

$G'$  é a medida da energia armazenada e subsequentemente liberada, por ciclo de deformação por unidade de volume. Esta propriedade se relaciona a alterações estruturais de natureza elástica no material.  $G''$  é a medida da energia dissipada como calor, por ciclo de deformação por unidade de volume. Esta, por sua vez, se relaciona a alterações estruturais de natureza viscosa no material (GUNASEKARAN; AK, 2000; STEFFE et al., 1996).

Para relacionar os parâmetros  $G'$  e  $G''$  tem-se o módulo de perda ou ângulo de perda  $\tan(\delta)$  que mostra a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada, Equação 3.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3)$$

O ângulo  $\delta$  pode variar de  $0^\circ$  a  $90^\circ$ , sendo que a  $0^\circ$  tem-se um material puramente elástico, pois a tensão e a deformação estão em fase. Assim,  $G''$  é igual a 0, pois não existe dissipação de energia. Se igual a  $90^\circ$  tem-se um material puramente viscoso, material não armazena energia, já que a tensão e a deformação estão fora de fase e  $G'$  é igual a 0. No caso de materiais viscoelástico,  $\delta$  situa-se entre 0 e  $90^\circ$  (SILVA, 2016).

### 2.5.2 Propriedades morfológicas

Microscopia Eletrônica Varredura permite observações diretas das estruturas polimérica sendo a principal vantagem do método a simplicidade de preparação, na maioria dos casos. O MEV é usado para estudar as superfícies dos materiais poliméricos tais como, plásticos, filmes, membranas, fibras e compósitos. Em filmes, pode ser usado para avaliar homogeneidade, estrutura de camada, poros e rachaduras, suavidade e espessura da superfície (HUBER; EMBUSCADO, 2009).

### 2.5.3 Propriedades mecânicas

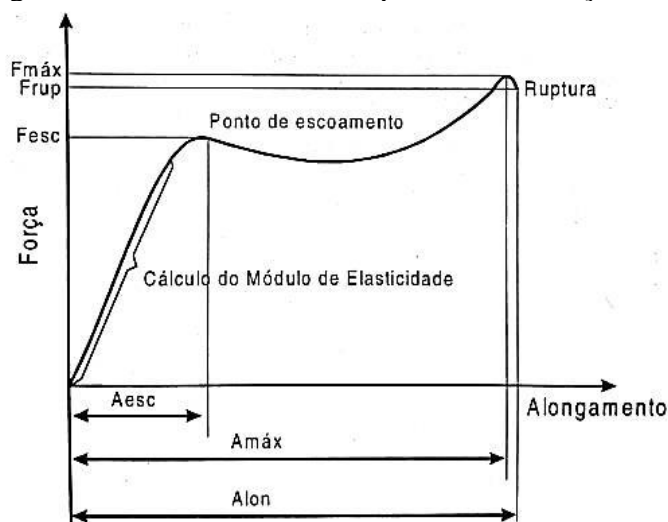
O conhecimento das propriedades mecânicas de embalagens flexíveis é necessário, visto que permitem a especificação e a avaliação da qualidade do material para uma aplicação específica (CHEN; LAI, 2008).

Embalagens devem fornecer estabilidade estrutural e evitar danos mecânicos durante o transporte, manipulação e exibição (HUBER; EMBUSCADO, 2009). Os filmes à base de polissacarídeos apresentam elevada resistência à tração e menor alongação comparados com filmes proteicos. Essas diferenças se devem à diferença na estrutura molecular que é um dos fatores responsáveis pelas propriedades dos polímeros (CHEN, 1995).

Para determinar a resistência que um corpo de prova suporta são realizados ensaios de tração. O teste de tração de um filme flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo de prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece quando submetido a uma força uniaxial ao longo do eixo do corpo de prova até sua fratura (SARANTÓPOULOS et al., 2002)

A Figura 6 representa o perfil da curva de força *versus* alongamento no teste de tração. Inicialmente, o material oferece resistência crescente à solicitação de tração, a qual provoca seu alongamento, nesta etapa onde se tem a região linear da curva, determina-se o módulo de elasticidade que é um indicador da rigidez do filme, sendo que, quanto menor o módulo, mais flexível é o material. Após esta etapa, o aumento da resistência passa a ser menor para um mesmo aumento de deformação até o ponto de escoamento, mostrado na Figura 6, a partir do qual pode-se alongar o filme sem que este responda com um aumento da resistência. Por fim, o material resiste até que ocorra sua ruptura, ponto no qual é mensurado o alongamento (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Figura 6 - Curva característica para teste de tração.



Fonte: Sarantópoulos et al. (2002).

A força máxima de tração, o alongamento à ruptura (AL%) e o módulo de elasticidade (ME) são parâmetros que descrevem o comportamento do filme em diferentes circunstâncias e revelam as mudanças na microestrutura do filme (OYMACI; ALTINKAYA, 2016).

Outra análise mecânica para avaliar o material em estudo é o teste de punctura, também chamado de resistência à perfuração. Este teste determina a resistência dos filmes sob estresse acentuado, determinando-se a força máxima que o corpo de prova suporta na punctura e a distância que este alonga antes de se romper. O teste ocorre com uma sonda esférica conectada a uma célula de carga movendo-se centralmente pela abertura da plataforma onde o filme está fixado (DIAS, 2013). A resistência à punctura é dependente dos materiais presentes na estrutura, da espessura de cada um deles, do módulo de elasticidade, velocidade de ensaio e formato da ponteira (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

#### 2.5.4 Propriedades de resistência à umidade

Pesquisa e desenvolvimento por fontes de embalagens biodegradáveis vem crescendo e para que as novas embalagens possam ser usadas na indústria de alimentos é essencial que se verifique as propriedades de barreira a gases nos polímeros em estudos, pois estes materiais devem apresentar uma elevada resistência a permeação de oxigênio e umidade e ainda suportar elevadas temperaturas durante os estágios de esterilização (SANDHYA; LAKSHMIPRIYA; SREEKALA, 2018).

A permeação ocorre com o permeante (líquido, vapor ou gás) passando do meio de maior concentração para o de menor concentração através dos espaços intermoleculares da interface por difusão. Esse processo ocorre em cinco fases: inicia-se com a sorção do permeante na interface do filme, seguida da solubilização e difusão do permeante através do material devido à ação de um gradiente de concentração, posteriormente, tem-se a dessorção e, a última fase a evaporação do permeante na outra face do material (SANDHYA; LAKSHMIPRIYA; SREEKALA, 2018; SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A composição e a estrutura molecular, incluindo tamanho, forma e polaridade do polímero são fatores relacionados à permeabilidade de filmes, sendo importante avaliar também estas propriedades (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Para filmes hidrofílicos, como por exemplo a base de polissacarídeos e proteínas, o permeante interage com o polímero causando plasticização ou inchaço e a constante de permeabilidade nesse caso dependerá da pressão (HUBER; EMBUSCADO, 2009).

Além disso, a adição de plastificantes hidrofílicos como o glicerol pode aumentar a permeabilidade de filmes devido à modificação estrutural do biopolímero que torna-se menos densa pelo efeito plastificante do glicerol. A hidroflicidade da molécula de glicerol é favorável para adsorção e dessorção de moléculas de água e pode aumentar a transmissão do vapor de água através dos filmes (CHEN; LAI, 2008). Por outro lado, o plastificante pode minimizar imperfeições na formação dos filmes, reduzindo a permeação (CHEN, 1995).

A resistência do filme à umidade também é mensurada pela solubilidade em água. A solubilidade em filmes é uma propriedade importante para aplicações como proteção de alimentos quando a atividade da água é alta ou quando o filme tem que estar em contato com água durante o processamento dos alimentos revestidos (por exemplo, para evitar a exsudação de produtos frescos ou congelados) ou mesmo quando os filmes serão ingeridos (GONTARD et al., 1994).

### **2.5.5 Propriedades térmicas**

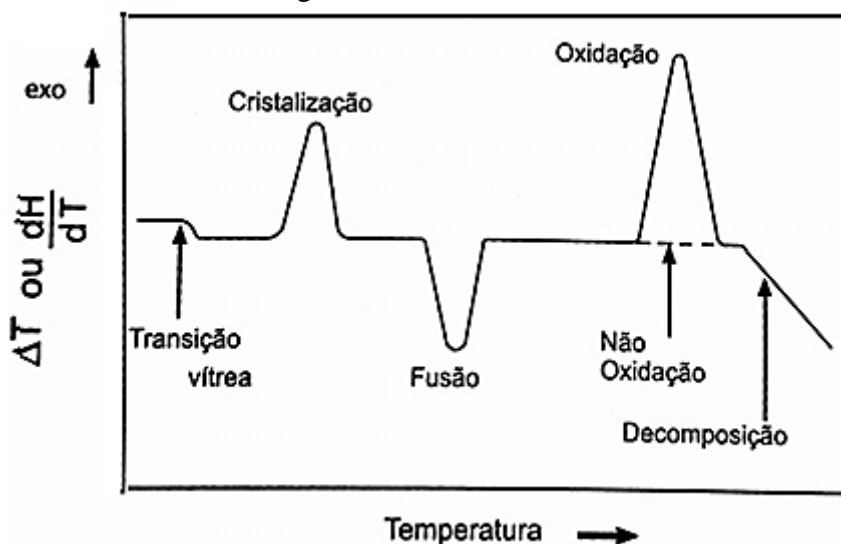
Métodos de análises térmicas são úteis para compreender a estabilidade térmica dos polímeros em estudo, prevendo o que possa ocorrer durante a fabricação e comercialização, através de técnicas que medem a propriedade física de substâncias e/ou seus produtos de reação enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou como uma função do tempo,  $t$ , a uma temperatura constante (BERNAL et

al., 2002). As principais técnicas são a análise térmica diferencial (DTA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA).

DSC mede a diferença de entalpia entre a substância em estudo e uma amostra inerte usada como referência ou padrão, através de uma variação controlada de temperatura, de modo que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Em polímeros os principais parâmetros analisados são: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

O registro da curva de DSC é expresso em termos de fluxo energia em fluxo de calor (miliWatts, mW) *versus* temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) ou tempo (min). Tais registros fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos e transições de segunda ordem, como ilustrado na Figura 7. Dentre as transições de segunda ordem está a  $T_g$  na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Figura 7 - Curva de DSC.



Fonte: Mothé e Azevedo (2009).

Segundo Canevarolo Junior (2010), a  $T_g$  é uma transição termodinâmica que corresponde ao valor em um intervalo de temperatura que, ao longo do aquecimento de um material polimérico permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade e então a possibilidade de mudança de conformação.

Análise termogravimétrica (TGA) é um processo contínuo que envolve mudanças no peso de materiais em função da temperatura ou do tempo à uma temperatura constante, a fim de estudar fenômenos físicos, como transições de fase de segunda ordem, incluindo dessorção, absorção, adsorção, vaporização e sublimação, sendo comumente usada para medir características de substâncias que mostram perda ou ganho de massa por causa da oxidação, decomposição ou perda de voláteis (como a umidade), aplicável ao estudo de degradação dos polímeros (GARAVAND et al., 2017; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Para melhor interpretação da curva de TGA foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrar automaticamente a derivada das curvas de TGA, chamada termogravimetria derivada (DTG). Na DTG tem-se as vantagens de conhecer com exatidão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima; distinguir uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG e as áreas dos picos de DTG correspondem exatamente à perda ou ganho de massa (IONASHIRO, 2004; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

### **3 CONCLUSÃO**

Plásticos derivados do petróleo são apontados como um dos principais agentes multiplicadores de resíduos, devido aos grandes volumes gerados por itens de descarte rápido e ao longo tempo de degradação destes materiais, além de não serem de fonte renovável. Dessa forma, torna-se essencial o desenvolvimento de alternativas que possam sustentar o consumo por produtos sem comprometer os recursos e o meio ambiente. A busca por novas fontes de polímeros biodegradáveis que sejam abundantes e de baixo custo faz-se, portanto, essencial para que se a substituição dos plásticos derivados do petróleo por fontes renováveis e de fácil degradação. Os polímeros biodegradáveis ainda não são capazes de competir plenamente com os polímeros tradicionais, em contrapartida vêm sendo estudados intensamente com o objetivo de ter seu desempenho melhorado por meio de investimento em otimização de processamento, otimização da conversão de matéria-prima em produto e utilização de fontes de baixo custo e ecologicamente sustentáveis. Diante destes fatos, alguns polímeros biodegradáveis como os polissacarídeos começam a se destacar devido à possibilidade de modificação controlada de suas estruturas, visando à melhoria de suas propriedades, e por ter como vantagem adicional a biodegradabilidade, flexibilidade e a biocompatibilidade.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA FILHO, J.; CAMBRAIA, J. Estudo do valor nutritivo do “Ora-pro-nobis” *Pereskia aculeata* Mill. **Revista Ceres**, v. 21, p. 105–111, 1974.
- ALVES, M. M. M. A reologia. In: **A química e a reologia no processamento de alimentos**. Instituto ed. Lisboa: Ciência e Técnica, 2003. p. 296.
- AMARAL, T. N. **Comportamento reológico e propriedades térmicas da goma da *Pereskia aculeata* Miller adicionada de solutos e hidrocoloides comerciais e uma aplicação em bebida láctea fermentada**. 2016. 120 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.
- ANDREUCCETTI, C.; CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Gelatin-based films containing hydrophobic plasticizers and saponin from *Yucca schidigera* as the surfactant. **Food Research International**, v. 43, n. 6, p. 1710–1718, 2010.
- AZEVEDO, V. M. et al. Whey protein isolate biodegradable films: Influence of the citric acid and montmorillonite clay nanoparticles on the physical properties. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 43, p. 252–258, Jan. 2015.
- BANKER, G. S. F. Film coating theory and practice. **Journal Pharmacy Science**, v. 55, n. 1, p. 81–89, 1966.
- BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002.
- BOIX, E. et al. Structural basis of ordered binding of donor and acceptor substrates to the retaining glycosyl transferase,  $\alpha$ -1,3-galactosyl transferase. **Journal of Biological Chemistry**, v. 277, n. 31, p. 28310–28318, 2002.
- BOURTOOM, T. Review Article Edible films and coatings : characteristics and properties. **International Food Research Journal**, v. 15, n. 3, p. 237–248, 2008.
- BOURTOOM, T. Edible protein films: Properties enhancement. **International Food Research Journal**, v. 16, n. 1, p. 1–9, 2009.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de Hortaliças Não-Convencionais**/ Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e Cooperativismo – 1. ed. Brasília: MAPA/ACS, 2010.
- CAMPOS, C. A.; GERSCHENSON, L. N.; FLORES, S. K. Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 6, p. 849–875, 2011.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber E ed. São Paulo: 2007, 2004.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. Artliber E ed. São Paulo, 2010.



CERQUEIRA, M. A. et al. Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food applications. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 12, p. 662–671, 2011.

CERVERA, M. F. et al. Physical stability and moisture sorption of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 58, n. 1, p. 69–76, 2004.

CHEN, C. H.; LAI, L. S. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tso leaf gum films in the presence of plasticizer. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 8, p. 1584–1595, 2008.

CHEN, H. Functional Properties and Applications of Edible Films Made of Milk Proteins. **Journal of Dairy Science**, v. 78, n. 11, p. 2563–2583, 1995.

CONCEIÇÃO, M. C. et al. Thermal and microstructural stability of a powdered gum derived from *Pereskia aculeata* Miller leaves. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 104–114, 2014.

CRUZ, G. L. **Dicionário das plantas úteis do Brasil**. 5. ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1995.

DAYRELL, M. S.; VIEIRA, E. C. Leaf protein concentrate of the cactacea *Pereskia aculeata* Mill., I: Extraction and composition. **Nutrition Reports International**, v. 15, p. 529–537, 1977.

DIAS, M. V. **Filmes a base de quitosana incorporados com  $\alpha$ -tocoferol e montmorilonita para aplicação em embalagens funcional e antioxidante**. 2013. 175 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

DUARTE, M. R.; HAYASHI, S. S. Estudo anatômico de folha e caule de *Pereskia aculeata* Mill. (Cactaceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 15, n. 2, p. 103–109, 2005.

FALGUERA, V. et al. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 6, p. 292–303, 2011.

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

GONTARD, N. et al. Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids - Water-Vapor Permeability and Other Physical-Properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 39–50, 1994.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of and edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–210, 1993.

GUNASEKARAN, S.; AK, M. M. Dynamic oscillatory shear testing of foods - Selected applications. **Trends in Food Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 115–127, 2000.

- HIJAZI, M. et al. An update on post-translational modifications of hydroxyproline-rich glycoproteins: toward a model highlighting their contribution to plant cell wall architecture. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, n. August, p. 1–10, 2014.
- HUBER, K. C.; EMBUSCADO, M. **Edible Films and Coatings for Food Applications**. 1. ed. New York: Springer + Business Media, 2009.
- IMMERGUT, E. H.; MARK, H. F. Principles of Plasticization. In: **Plasticization and Plasticizer Processes**. Washington: Advances in Chemistry, 1965. p. 1–26.
- IONASHIRO, M. Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. **Giz Editorial**, p. 98, 2004.
- JAHANBIN, K. et al. Isolation, purification and characterization of a new gum from *Acanthophyllum bracteatum* roots. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 14–21, 2012.
- JANJARASSKUL, T.; KROCHTA, J. M. Edible Packaging Materials. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 415–448, 2010.
- JIMÉNEZ, A. et al. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.
- JOUKI, M. et al. Effect of glycerol concentration on edible film production from cress seed carbohydrate gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 39–46, 2013.
- KIM, S. Processing and properties of gluten/zein composite. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 2032–2036, 2008.
- KROCHTA, J. Protein as raw materials for films and coatings: definitions, current status and opportunities. In: **Protein-Based Films and Coatings**. A Gennadio ed. Nova Iorque: CRC Press, 2002. p. 1–40.
- LI, J.-M.; NIE, S.-P. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 46–61, 2015.
- LIMA JUNIOR, F. A. et al. Response surface methodology for optimization of the mucilage extraction process from *Pereskia aculeata* Miller. **Food hydrocolloids**, v. 33, n. 1, p. 38–47, 2013.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
- LUCYSZYN, N. et al. Physicochemical and in vitro biocompatibility of films combining reconstituted bacterial cellulose with arabinogalactan and xyloglucan. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 889–898, 2016.
- MA, Q. et al. Rheology of film-forming solutions and physical properties of tara gum film reinforced with polyvinyl alcohol (PVA). **Food hydrocolloids**, v. 63, p. 677–684, 2017.

MALATHI, A. N.; SANTHOSH, K. S.; UDAYKUMAR, N. Recent trends of Biodegradable polymer: Biodegradable films for Food Packaging and application of Nanotechnology in Biodegradable Food Packaging. **Current Trends in Technology and Science**, v. 3, n. 2, p. 73–79, 2014.

MARQUIE, C. Chemical reactions in cottonseed protein cross-linking by formeldahyde, glutaraldehyde, and glyoxal for the formation of protein films with enhanced mechanical properties. **Journal Agric. Food Chem**, v. 49, n. 10, p. 4676–4681, 2001.

MARTIN, A. A. et al. Chemical structure and physical-chemical properties of mucilage from the leaves of *Pereskia aculeata*. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 20–28, 2017.

MARTIN, A.; RICHTER, M. Oligomerization of glycerol - a critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 1, p. 100–117, 2011.

MARTINEVSKI, C. S. et al. Utilização de Bertalha (*Anredera Cordifolia* (Ten.) Steenis) e ora-pro-nobis (*Pereskia aculeata* Mill.) Na Elaboração De Pães. **Journal Food Nutrition**, v. 24, n. 3, p. 6, 2013.

MELLINAS, C. et al. Active edible films: Current state and future trends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, p. 18, 2016.

MERCÊ, A. L. R. et al. Complexes of arabinogalactan of *Pereskia aculeata* and  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$ . **Bioresource Technology**, v. 76, p. 29–37, 2001.

MILANI, J.; MALEKI, G. Hydrocolloids in Food Industry. In: **Food Industrial Processes - Methods and Equipment**. InTech Open, 2012. p. 17–38.

MORRISON, L. R. Glycerol. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley & Sons. Nova Iorque: KIRK OHMER, 2000. p. 452-506.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. DE. **Análise térmica de materiais**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2009.

NUR HANANI, Z. A.; ROOS, Y. H.; KERRY, J. P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 71, p. 94–102, 2014.

OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Edible coatings for fresh-cut fruits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 45, n. 7–8, p. 657–670, 2005.

OYMACI, P.; ALTINKAYA, A. S. Improvement of barrier and mechanical properties of whey protein isolate based food packaging films by incorporation of zein nanoparticles as a novel bionanocomposite. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 1–9, 2016.

PAGGA, U. BIODEGRADABILITY AND COMPOSTABILITY OF POLYMERIC MATERIALS IN THE CONTEXT OF THE EUROPEAN PACKAGING REGULATION. **Polymer degradation and stability**, v. 59, p. 371–376, 1998.

PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Handbook of hydrocolloids**. 2. ed. Cambridge: CRC Press, 2009.

POCHAT-BOHATIER, C.; SANCHEZ, J.; GONTARD, N. Influence of relative humidity on carbon dioxide sorption in wheat gluten films. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 983–991, 2006.

RANDALL, R. C.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. The role of the proteinaceous component on the emulsifying properties of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, v. 2, n. 2, p. 131–140, 1988.

RAO, M. A. **Rheology of fluid and semisolid foods principles and applications**. 2 ed ed. New York: Springer, 2007.

ROCHA, D. R. DA C. et al. MACARRÃO ADICIONADO DE ORA-PRO-NÓBIS (*Pereskia aculeata* Miller) desidratado. **Alimentos e Nutrição**, v. 19, p. 459–465, 2008.

SAHA, D.; BHATTACHARYA, S. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food : a critical review. **Journal Food Science and Technology**, v. 47, n. 6, p. 587–597, 2010.

SALGADO, P. R. et al. Edible films and coatings containing bioactives. **Current Opinion in Food Science**, v. 5, p. 86–92, 2015.

SANDHYA, P. K.; LAKSHMIPRIYA, R.; SREEKALA, M. S. Gas Permeability Through Thermosets. In: SABU THOMAS, RUNCY WILSON, A. K. S. AND S. C. G. (Ed.). . **Transport Properties of Polymeric Membranes**. 1. ed. India: Elsevier, 2018. p. 475–516.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Artiber, 2006

SIERAKOWSKI, M. R. **Alguns aspectos químicos, físico-químicos e estruturais da mucilagem extraída de folhas de *Pereskia aculeata* Mill**. 1982. 85 p. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Universidade Federal do Paraná, 1982.

SIERAKOWSKI, M. R. **Alguns aspectos estruturais da mucilagem de *Pereskia aculeata*, Mill (ora-pro-nobis)**. 1988. 157 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Paraná, 1988.

SILVA, V. M. **Redes neurais artificiais e modelos de regressão na predição de propriedades reológicas de méis brasileiros**. 2016. 153 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, M. Plasticizers in edible films and coatings. In: **Innovations in Food Packaging**. Elsevier Academic Press, 2005. p. 403–433.

STEFFE, J. F. et al. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2. ed. Michigan: Freeman, 1996.

TAKEITI, C. Y. et al. Nutritive evaluation of a non-conventional leafy vegetable (*Pereskia aculeata* Miller). **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 60, p. 148–160, 2009.

TRINETTA, V. Definition and Function of Food Packaging. **Reference Module in Food Science**, p. 1–2, 2016a.

TRINETTA, V. Biodegradable Packaging. **Reference Module in Food Science**, p. 1–2, 2016b.

## SEGUNDA PARTE – ARTIGO

### DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE GOMA DE ORA-PRO-NÓBIS

Normas da NBR 6022 (ABNT 2003)

#### Resumo

Goma de ora-pro-nóbis (GOPN) é um polissacarídeo composto pelo biopolímero arabinogalactana. Biopolímeros são estudados para substituírem materiais provenientes do petróleo. Objetivou-se avaliar a viabilidade de filmes a base da GOPN adicionados de glicerol. Desenvolveu-se filmes pelo método de casting em cinco tratamentos: 1.5% GOPN com 20% glicerol, 1.5% de GOPN com 25% glicerol, 1.8% de GOPN com 22.5% de glicerol, 2.0% GOPN com 20% de glicerol e 2.0% GOPN com 25% de glicerol, e caracterizados quanto as propriedades reológicas, ópticas, mecânicas (tração e punctura), térmicas (calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria) e permeabilidade ao vapor de água (PVA). Solução filmogênica apresentou comportamento pseudoplástico e elástico ( $G' > G''$ ). Resultados indicaram que filmes a base de GOPN podem ser eficazes para proteger alimentos sensíveis à luz, pois possuem coloração escura e não são transparentes. Filmes com 1.5% GOPN e 20% de glicerol obtiveram maior alongamento (46,10%), maior força na punctura 13,8 N e menor PVA (8,288 g·água·mm/dia·m<sup>2</sup>·kPa) dentre os filmes avaliados. Glicerol agiu como agente reticulante, aumentando a ligação entre as cadeias de GOPN, gerando filmes mais rígidos. Filmes apresentaram duas temperaturas de transição vítrea, abaixo de 0 °C e em torno de 60 °C. Termogravimetria indicou que a GOPN contribui para melhor estabilidade térmica dos filmes, ao contrário do glicerol, sendo que o filme GOPN2.0G20 foi o que começou a se decompor com temperatura mais elevada (201 °C). GOPN é uma alternativa promissora para utilização de embalagens biodegradáveis e/ou comestíveis, sendo que a melhor formulação estudada foi com 1.5% GOPN e 20% de glicerol.

**Palavras-chave:** Agente reticulante. Glicerol. Reologia. DSC. Filmes comestíveis

## Introdução

Plásticos derivados do petróleo proporcionam características adequadas para a proteção dos alimentos contra danos mecânicos e contaminação externa, e estão disponíveis a um custo relativamente baixo, motivos que fizeram com que a produção e o uso deste material crescessem exponencialmente nas últimas duas décadas. Em contrapartida de todo material produzido (mais de 95%) não é reciclável, gerando acúmulo de resíduos no meio ambiente e conseqüentemente sérios problemas de poluição (ESPITIA et al., 2014; MALATHI; SANTHOSH; UDAYKUMAR, 2014; MUIZNIECE-BRASAVA; DUKALSKA; KANTIKE, 2011; TRINETTA, 2016). Ademais, polímeros sintéticos são obtidos de fonte não renovável de sua matéria-prima (JOUKI et al., 2013; KIM, 2008).

Desta maneira, houve nas últimas décadas enorme incentivo para a pesquisa e desenvolvimento de embalagens flexíveis provenientes de polímeros biodegradáveis, pois devido à sua biodegradabilidade e abundância, podem ser usados como complementos ou substitutos de materiais tradicionais, a fim de reduzir as embalagens poliméricas derivadas do petróleo (CAMPOS; GERSCHENSON; FLORES, 2011). Polímeros biodegradáveis podem ser à base de proteínas, polissacarídeos, lipídeos e blendas (JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010).

Goma de ora-pro-nóbis (GOPN) é um polissacarídeo extraído das folhas da *Pereskia aculeata* Miller (família das Cactáceas), uma planta perene, nativa dos trópicos americanos e do Brasil que adapta-se aos diversos tipos de solo não sendo exigente em fertilidade (ALMEIDA FILHO; CAMBRAIA, 1974; DAYRELL; VIEIRA, 1977; DUARTE; HAYASHI, 2005). Esta goma vem chamando a atenção dos pesquisadores pela rica composição química, com 10,47% de proteína e 46,88% de carboidrato, e os microelementos ferro (189,7 mg/100 g), manganês (175,20 mg/100 g), zinco (93,30 mg/100 g) e cálcio (3,35 mg/100 g), alto conteúdo mucilaginoso e ausência de toxicidade (CONCEIÇÃO et al., 2014; LIMA JUNIOR et al., 2013; MARTIN et al., 2017; MERCÊ et al., 2001; TAKEITI et al., 2009).

Além disso a GOPN é caracterizada por ser capaz de atuar como agente espessante, geleificante e/ou emulsificante, devido à presença do biopolímero arabinogalactana do tipo I em sua estrutura ligado a componentes proteínicos (AMARAL et al., 2018; CONCEIÇÃO et al., 2014; JUNQUEIRA et al., 2018; LIMA JUNIOR et al., 2013; MARTIN et al., 2017). A arabinogalactana das folhas de ora-pro-nóbis também foram utilizadas como aditivo no filme de celulose bacteriana reconstituída no estudo de Lucyszyn et al. (2016) que observaram que

a incorporação desse biopolímero tornou os filmes mais fortes quando comparados com filmes sem adição da arabinogalactana.

Para a formação de filmes são incorporados aditivos, principalmente plastificantes, com objetivo de melhorar a flexibilidade dos polímeros, pois estes possuem a capacidade de diminuir as forças intermoleculares resultantes da interação cadeia-cadeia das macromoléculas (CANEVAROLO JUNIOR, 2010; LIANG et al., 2015). Para filmes hidrofílicos, a base de polissacarídeos, o glicerol é o mais utilizado devido à sua melhor estabilidade e compatibilidade com cadeias biopoliméricas hidrofílicas (CERVERA et al., 2004; GAO; POLLET; AVÉROUS, 2017). Glicerol (propano-1,2,3-triol) é um composto orgânico polar, solúvel em água e álcool, que possui a fórmula química  $C_3H_5(OH)_3$  com peso molecular de 92 g/mol (MARTIN; RICHTER, 2011; MORRISON, 2000).

O uso da GOPN ainda não foi reportado como componente majoritário na produção de filmes e conhecendo-se suas características químicas e microestruturais pode-se inferir que seja um biopolímero promissor na produção de embalagens biodegradáveis. Portanto, em vista da necessidade global de se obter fontes renováveis e de baixo custo para reduzir o acúmulo gerado pelos polímeros sintéticos, o presente estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis produzidos com hidrocoloides extraídos das folhas da *Pereskia aculeata* Miller com a adição de glicerol.

## **Material e Métodos**

### **Material**

As folhas de ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Miller) foram colhidas no município de Lavras (MG, Brasil), o glicerol e o álcool etílico absoluto 99,9% P.A. foram adquiridos da Sigma Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA).

### **Extração da GOPN**

A extração da GOPN foi realizada segundo o processo otimizado por Lima Júnior et al. (2013) com modificações, conforme ilustrado na Figura 1. As folhas foram homogeneizadas com água (100 °C) e trituradas por 10 min em liquidificador industrial (marca: Metvisa, modelo LG10). O material foi transferido para banho termostático (marca: Quimis, modelo q-15-2) à 65 °C onde permaneceu por 6h. Depois, foi submetido à primeira



filtragem por prensagem com organza e a segunda em funil de Büchner acoplado a uma bomba de duplo estágio (marca: Lokring, modelo VP. 340D). Após a filtração, o material foi centrifugado a 4680G. Ao líquido remanescente adicionou-se etanol na proporção de 3:1 (álcool: solução) e o precipitado foi retirado, congelado, seco em liofilizador (marca Edwards, modelo: L4KR) e moído em moinho de bola (marca: SP Labor, modelo SP-38) para obtenção da goma em pó.

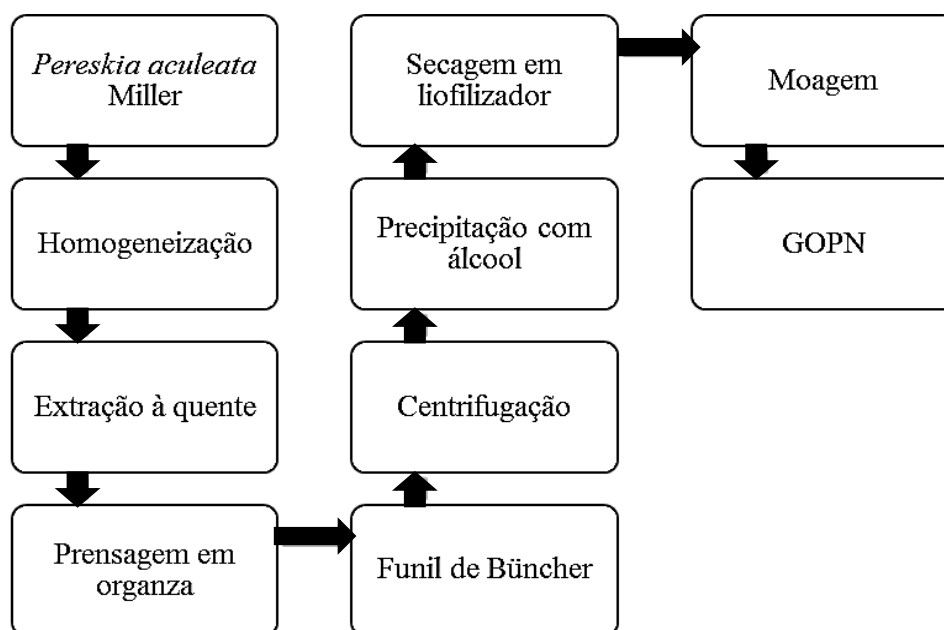


Figura 1 - Fluxograma do processo de extração da GOPN.

### Composição centesimal da GOPN

A análise química do teor de umidade, teor de proteínas (método Kjeldahl, utilizando para o cálculo: 6,25 - valor de nitrogênio), lipídeos, fibras e cinzas foram realizadas seguindo a metodologia AOAC (2005). O teor de extrato não nitrogenado foi obtido por diferença, somando-se os teores das determinações anteriores (umidade, extrato etéreo, proteínas, fibras e cinzas) e diminuindo este valor de 100%. Todas as análises foram realizadas em triplicatas. Os resultados foram expressos em gramas por 100 g de base seca.

### Delineamento experimental

Para estudo dos filmes de GOPN adicionados de glicerol (G) utilizou-se o delineamento composto central, do tipo  $2^2 + 1$ . Sendo quatro pontos fatoriais e um ponto

central e todos os tratamentos foram realizados com três repetições. Os valores utilizados neste planejamento experimental estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento experimental.

Ensaio	Tratamentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
		GOPN	G	GOPN (%)	G (%)
1	GOPN1.5G20	-1	-1	1.5	20.0
2	GOPN1.5G25	-1	1	1.5	25.0
3	GOPN1.8G22.5	0	0	1.8	22.5
4	GOPN2.0G20	1	-1	2.0	20.0
5	GOPN2.0G25	1	1	2.0	25.0

GOPN = goma de ora-pro-nóbis e G = glicerol.

### Desenvolvimento dos filmes

Preparou-se soluções de 1,5, 1,8 e 2,0% de GOPN em água (solução I), estas permaneceram em repouso por 12 h para hidratação. Em seguida, as soluções foram homogeneizadas em turrax (marca: Turraxtec, modelo: TE-102, Tecnal) a 14.000 rpm por 30 min. O glicerol (20; 22,5 e 25% m/m em relação ao polímero) foi pesado separadamente, a solução I então foi vertida no béquer contendo glicerol, sendo então denominada de solução II, onde foi novamente agitada no turrax por 10 min. As soluções II foram homogeneizadas em homogeneizador ultrassônico (Sonifier Cell Disruptor Branson – Modelo 450D, Manchester, UK) durante 4 min, com potência de 40 W/25 °C, para retirar as bolhas presentes. Por fim, verteu-se 450 mL das soluções filmogênicas em superfícies de 540 cm<sup>2</sup> revestidas de Teflon. Os filmes foram secos em estufa à 30 °C e 60% de umidade relativa por 36 h, garantindo a evaporação lenta do solvente e formação do filme. Todas as condições realizadas foram baseadas em pré-testes.

### Condicionamento dos filmes

Os filmes foram condicionados de acordo com o método D618-00 (ASTM, 2000), com temperatura controlada,  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa de  $50 \pm 5\%$  UR, controlada por BOD durante 48 horas antes da realização das análises.

## Reologia da solução filmogênica

### *Curva de fluxo*

O comportamento reológico das soluções foi avaliado utilizando-se o reômetro oscilatório HAAKE MARS (Thermo Electron Corp., Germany) acoplado a um controlador de temperatura (Phoenix 2C30P, Thermo Electron Corp., Germany). As análises foram realizadas com geometria de cilindros coaxiais (DG41, GAP interno de 0,25 mm e GAP externo de 0,30 mm), a 25 °C. As amostras foram submetidas a três rampas de escoamento (crescente, decrescente, crescente) a uma taxa de deformação de 0,003 a 100 s<sup>-1</sup>. Realizou-se o ajuste dos modelos Lei de Newton (Equação 1), Lei da Potência (Equação 2), e Herschel-Bulkley (Equação 3), aos dados reológicos.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento em (Pa),  $\mu$  é a viscosidade (Pa·s),  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação (s<sup>-1</sup>), K é o índice de consistência (Pa·s<sup>n</sup>), n é o índice de comportamento (adimensional) e  $\tau_0$  é a taxa de deformação inicial.

### *Varredura de frequência*

Um teste inicial foi realizado para determinação da faixa de viscoelasticidade linear de cada amostra, nesta região as propriedades reológicas não dependem da deformação, servindo para mostrar a máxima tensão que se pode aplicar a um material sem que ocorra a ruptura da sua estrutura interna.

No teste oscilatório fixou-se a tensão de cisalhamento a 0,1 Pa (obtida na região de viscoelasticidade linear) e efetuou-se a varredura de frequência de 0,01 a 10 Hz à 25 °C, obtendo os módulos de armazenamento e perda (G', G'') e a tangente do ângulo de fase ( $\delta$ ).

## Propriedades ópticas e estruturais

### *Espessura*

A espessura média dos filmes foi determinada pela leitura de dez pontos distintos de cada filme, escolhidos aleatoriamente no micrômetro digital Mitutoyo (Mitutoyo, Suzano, SP, Brasil) com precisão 0,001 mm.

### *Cor*

A cor dos filmes foi medida no colorímetro Konica Minolta Spectrophotometer CM-5 no sistema de cores de coordenadas cilíndricas  $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h^*$ . Os parâmetros  $L^*$ , índice de saturação chroma ( $C^*$ ) e ângulo Hue ( $h^*$ ) foram mensurados com três repetições em cada tratamento.  $L^*$  indica a luminosidade e varia de 0 a 100,  $C^*$  indica a saturação, inicia-se com 0 no centro e aumenta conforme a distância deste. O ângulo de tonalidade Hue inicia-se no eixo  $+a^*$  e é dado em graus;  $0^\circ$  seria  $+a^*$  (vermelho),  $90^\circ$  seria  $+b^*$  (amarelo),  $180^\circ$  seria  $-a^*$  (verde) e  $270^\circ$  seria  $-b^*$  (azul).

### *Transparência*

A transparência dos filmes foi mensurada por espectrofotômetro GBC UV/VIS 918 (Shimadzu, Tokyo, Japão) conforme método D1746-03 (ASTM, 2003) através de valor da porcentagem de transmitância (%T) a 600 nm. A transparência ( $T_{600}$ ) é calculada pela Equação 4.

$$T_{600} = \frac{\log \%T}{\delta} \quad (4)$$

Onde,  $\delta$  é a espessura do filme (mm).

### *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As micrografias de cada tratamento foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura (modelo LEO 1430 VP, Inglaterra) com uma voltagem de aceleração de 20 kV.

Antes da observação, os filmes foram cortados ao serem imersos em nitrogênio líquido, fixados em stubs usando uma fita de dupla face em duas posições (em pé e deitado) para análise da superfície e da seção transversal, em seguida foram pulverizados com ouro a 200 A por 180 segundos para torná-los condutores.

## **Propriedades mecânicas**

### *Tração*

As propriedades de tração dos filmes foram feitas conforme método padrão D882-02 (ASTM, 2002) no texturômetro (Stable Microsystems, modelo TATX2i, Inglaterra). Os filmes foram cortados em tiras de 100 × 10 mm e a separação inicial entre as garras do analisador de textura foi de 50 mm com velocidade de análise de 0,8 mm/s e o peso da célula de carga de 1 kN. Dez corpos de prova de cada filme foram analisados em três repetições.

O módulo de elasticidade (ME, MPa), a resistência máxima à tração (RT, MPa) e o alongamento na ruptura (Al, %) foram calculados pelo software Exponent Lite, (versão 6.1.11.0, nº licença: 5173-14273109-19689). O ME corresponde a inclinação da parte linear do diagrama de tensão versus deformação, a RT é a carga máxima dividida pela área da seção transversal do filme e o Al representa a relação percentual entre o alongamento do corpo de prova antes de ser rompido e seu comprimento inicial.

### *Punctura*

O ensaio de punctura foi realizado no texturômetro (Stable Microsystems, modelo TATX2i, Inglaterra). Os filmes foram cortados em quadrados de 9 cm<sup>2</sup> e fixados em um suporte com orifício central com 2,1 cm de diâmetro. Uma sonda esférica de 5,0 mm de diâmetro (sonda P/5S) foi introduzida perpendicularmente à superfície da película a uma velocidade constante de 0,8 mm/s até a sonda passar através do filme. Através do Software Exponent Lite, (versão 6,1,11,0, nº licença: 5173-14273109-19689) calculou-se a força no ponto de ruptura (FP, N) e a deformação (DP, mm) no ponto de ruptura. Foram testados cinco corpos de prova para cada filme.

## Propriedades de resistência à umidade

### *Permeabilidade ao vapor de água (PVA)*

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi mensurada pelo método de cápsulas descrito pela American Society Standard Testing and Materials método E96 (ASTM, 2000a), com modificações. O filme foi selado em cápsulas de permeação contendo sílica, e em seguida, estas cápsulas foram colocadas em dessecadores contendo água, com temperatura e umidade relativa (UR) constante ( $24\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  e 100% UR). A menor UR no interior da célula em relação ao ambiente externo induz o transporte de vapor de água para o interior das cápsulas através do filme.

O transporte de vapor de água foi determinado por método gravimétrico, considerando a quantidade de massa de vapor de água adsorvida pela cápsula de permeação por meio de pesagens a cada 2h durante 24h. Os resultados de ganho de peso em função do tempo foram ajustados a uma reta por regressão linear, e a taxa de permeabilidade (TPVA,  $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) foi calculada através da inclinação da reta de cada amostra dividida pela respectiva área do filme exposta ( $\text{m}^2$ ). A PVA ( $\text{g}\text{ água}\cdot\text{mm}\cdot\text{dia}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{kPa}^{-1}$ ) foi feita em triplicata e determinada pela Equação 5.

$$PVA = \frac{(TPVA \cdot \delta)}{ps(UR_1 - UR_2)} \quad (5)$$

Em que  $\delta$  é a espessura média do corpo de prova (mm),  $ps$  é a pressão de saturação de vapor à  $24\text{ °C}$  (3,169 kPa),  $UR_1$  é umidade relativa da câmara (100%) e  $UR_2$  é umidade relativa no interior da cápsula (0%).

### *Solubilidade*

A solubilidade em água (S) foi obtida em triplicata através da metodologia adaptada de (GONTARD et al., 1994). A massa seca inicial ( $M_1$ ) das amostras de filmes cortados ( $5 \times 2\text{ cm}^2$ ) foi determinada através da secagem em estufa (marca Sterilifer, modelo SX 1.2 DTME, Brasil) à  $105\text{ °C}$  por 24 h. As amostras de filmes secos foram imersas em 50 mL de água em tubo Falcon e mantidas sob agitação 90 rpm, a  $24\text{ °C}$  por 24h. Após este período os filmes foram retirados dos tubos e secos nas mesmas condições descritas para obtenção da massa

seca inicial, obtendo-se a massa seca final ( $M_2$ ). A solubilidade foi expressa em porcentagem de material solubilizado, calculada a partir dos resultados em triplicata, conforme a Equação 6.

$$S = \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} \times 100 \quad (6)$$

Em que,  $S$  é a solubilidade do filme (%),  $M_1$  é a massa seca inicial do filme (g) e  $M_2$  a massa seca final (g).

## Propriedades térmicas

### *Análises termogravimétricas (TGA)*

A análise termogravimétrica em DTA-TG Shimadzu 60 H (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica das amostras. O procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  na faixa de temperatura de 25 a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

As propriedades térmicas dos filmes foram determinadas usando o calorímetro DSC modelo TA 60 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão). As amostras foram cortadas em pequenos pedaços com pesos entre 1-2 mg e colocadas em cápsulas de DSC. Uma cápsula vazia foi utilizada como referência. As curvas foram obtidas em duas corridas: na primeira, a amostra foi aquecida a uma razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \text{ min}^{-1}$  na faixa de temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantida isotermicamente durante 10 minutos nessa temperatura; e na segunda corrida as amostras foram resfriadas até  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  e aquecidas novamente até  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \text{ min}^{-1}$ .

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi obtida na segunda corrida, através do cálculo do valor médio da temperatura inicial e final de transição das curvas de DSC, segundo o método D 3418 (ASTM, 2003a).

## Análise estatística

A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi escolhida para avaliar os padrões de resposta e determinar a combinação ótima das variáveis (concentração de GOPN e concentração de glicerol). Ajustou-se uma equação polinomial de forma generalizada aos dados (Equação 7) para avaliar cada parâmetro (viscosidade aparente, módulo de elasticidade, resistência à tração, alongamento, força máxima na punctura, deformação na punctura e permeabilidade ao vapor de água) através de uma equação de regressão.

$$\hat{Y} = a + bx + cz + dxz + ex^2 + fz^2 \quad (7)$$

Onde,  $\hat{Y}$  corresponde aos parâmetros analisados,  $x$  é a concentração de GOPN,  $z$  é a concentração de glicerol e  $a, b, c, d, e$  e  $f$  são os coeficientes do modelo.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para examinar a significância estatística dos termos na equação de regressão utilizando o software estatístico Statistical Analysis System (SAS University Edition, Cary, USA, 2016). Os gráficos foram plotados usando o programa SigmaPlot 12.0 (Systat Software Inc., Califórnia, EUA, 2008).

## Resultados e Discussão

### Composição Centesimal

Na Tabela 2 encontra-se a composição centesimal da GOPN, que apresentou teor de 8,89 e 78,93% de proteínas e carboidratos, respectivamente, na matéria seca.

Tabela 2 - Composição Centesimal da GOPN.

Análises (%)	Umidade*	Carboidratos	Proteínas	Cinzas	Lipídios	Fibras
	6,08±0,12	78,93±0,29	8,89±0,17	9,99±0,03	1,68± 0,16	0,49±0,29

\*Todos os valores foram expressos na matéria seca, exceto a umidade.

Mucilagem das folhas de ora-pro-nóbis obtidas por Lima Junior et al. (2013) apresentaram 10,47% de proteínas e 46,88% de carboidratos, enquanto que Martin et al., (2017) obteve 19 e 48%, de proteínas e carboidratos, respectivamente. Essas variações são em razão de mudanças no processo de obtenção da GOPN.



## Reologia

### *Curva de fluxo*

O comportamento de fluxo das soluções filmogênicas é uma importante propriedade para avaliar a capacidade de propagação, espessura, uniformidade e propriedades mecânicas, sendo assim necessário avaliar as propriedades reológicas dos filmes da GOPN (MA et al., 2017).

O modelo que melhor se ajustou aos dados de todos os tratamentos foi o Lei da Potência, pois obteve-se maiores valores de  $R^2$  ( $0,9933 < R^2 < 0,9980$ ) e menores valores da raiz quadrada do erro do quadrado médio ( $RMSE < 0,1839$ ) do que os modelos Lei de Newton e Herschel Bulkley. Além disso, tem-se que as soluções filmogênicas dos filmes à base de GOPN apresentaram comportamento pseudoplástico, devido aos valores de índice de comportamento de fluxo ( $n$ ) serem menores que um e os valores de índice de consistência ( $K$ ) maiores que zero, como observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros do Modelo Lei da Potência e equação da regressão para viscosidade aparente à  $30 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Tratamentos	$K$ ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ )	$n$ (-)	RMSE	$R^2$
GOPN1.5G20	0,6654	0,4539	0,0776	0,9970
GOPN1.5G25	0,7749	0,4413	0,1060	0,9953
GOPN1.8G22.5	1,1967	0,4114	0,0907	0,9980
GOPN2.0G20	1,3662	0,3973	0,1690	0,9938
GOPN2.0G25	1,4733	0,3942	0,1839	0,9933
Modelo de regressão da viscosidade	$\eta = -2,613 + 0,003GLI + 3,000GOPN - 0,819GOPN^2$			0,9435

Na Figura 2 tem-se a variação da viscosidade aparente dos filmes com taxa de cisalhamento variando de 0 a  $100 \text{ s}^{-1}$  que é a taxa aplicada em extrusoras e em moldagem por sopro (WYPYCH, 2012), onde observa-se que o aumento da taxa de cisalhamento diminui a viscosidade aparente, característico de filmes pseudoplásticos. A redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento ocorre, pois as moléculas das soluções filmogênicas em repouso estão desordenadas, e conforme uma tensão é aplicada estas começam a se ordenar, assim quanto maior a tensão aplicada, maior é a ordenação e conseqüentemente menor é a viscosidade aparente (STEFFE et al., 1996).

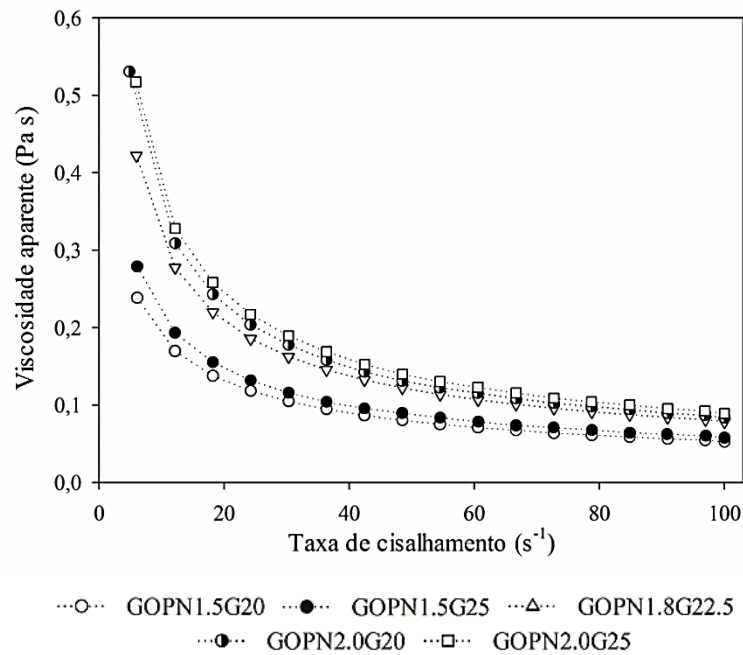


Figura 2 - (a) Curvas de fluxo e (b) Curvas de viscosidade dos filmes de GOPN.

A Figura 3 mostra a superfície de resposta gerada a partir do modelo previsto e utilizada para avaliar a influência das variáveis independentes sobre a viscosidade aparente ( $\eta$ ) a 30 Pa·s<sup>-1</sup>.

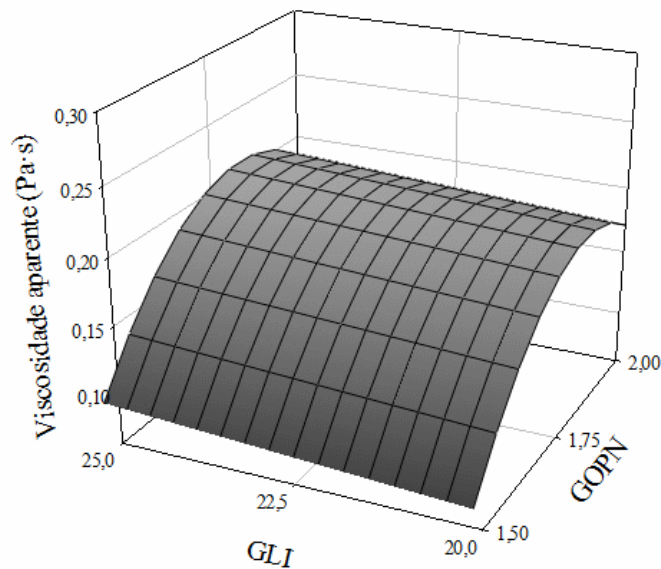


Figura 3 - Superfície de resposta da viscosidade aparente à 30 Pa·s<sup>-1</sup>.

A concentração da GOPN foi o fator que mais afetou a viscosidade ( $p < 0,05$ ), devido a goma possuir a propriedade de reter água e aumentar as interações intermoleculares quando dispersa em água, assim, quando aumenta-se o teor de GOPN mais interações por ligações de

hidrogênio foram formadas resultando em uma maior viscosidade aparente. Para a formação de filmes de GOPN o ideal são teores de GOPN até 2,0%, pois valores acima deste formariam uma solução filmogênica muito viscosa que afetaria a qualidade dos filmes a base de GOPN, devido à dificuldade na evaporação lenta do solvente levando à formação de bolhas e desuniformidade de espessura.

Glicerol também obteve efeito positivo para a viscosidade das soluções filmogênicas, porém sua influência não foi significativa ( $p=0,04$ ). O glicerol quando adicionado à solução compete pelas ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero, com objetivo de reduzir as forças intermoleculares, resultando em uma menor viscosidade, como ocorreu no trabalho de Peressini et al. (2003). Porém, neste trabalho ocorreu o inverso, possivelmente o glicerol atuou como um agente reticulante entre as cadeias da GOPN através de ligações covalentes, fazendo com que as ligações cruzadas entre moléculas GOPN fossem reforçadas, levando a uma menor mobilidade molecular e um ligeiro aumento na viscosidade das soluções.

#### *Varredura de frequência*

O comportamento viscoelástico das soluções filmogênicas foi avaliado através da varredura de frequência, representada na Figura 4, que apresentaram comportamento predominante elástico nas frequências acima de 1 Hz, ( $G' > G''$ ;  $\tan \delta < 1$ ), exceto para a solução com 1.5% GOPN e 20% de glicerol que apresentou, nas frequências estudadas, comportamento viscoso,  $G'' > G'$ . Além disso, percebeu-se que os módulos viscoelásticos das soluções foram diretamente proporcionais à frequência aplicada e a quantidade de goma adicionada, enquanto que o glicerol obteve baixo efeito sobre os módulos.

Segundo Peressini et al. (2003), o comportamento elástico é uma função do número de cadeias efetivas que participam da formação de uma estrutura de rede. O aumento nos valores de  $G'$  com conteúdo de goma sugere a presença de um maior número de cadeias interagindo entre elas e com a água, isso explica  $G'' > G'$  apenas para a solução GOPN1.5G20, pois é o tratamento que contém menores quantidades de goma e glicerol, caracterizando-se por ser a solução mais diluída.

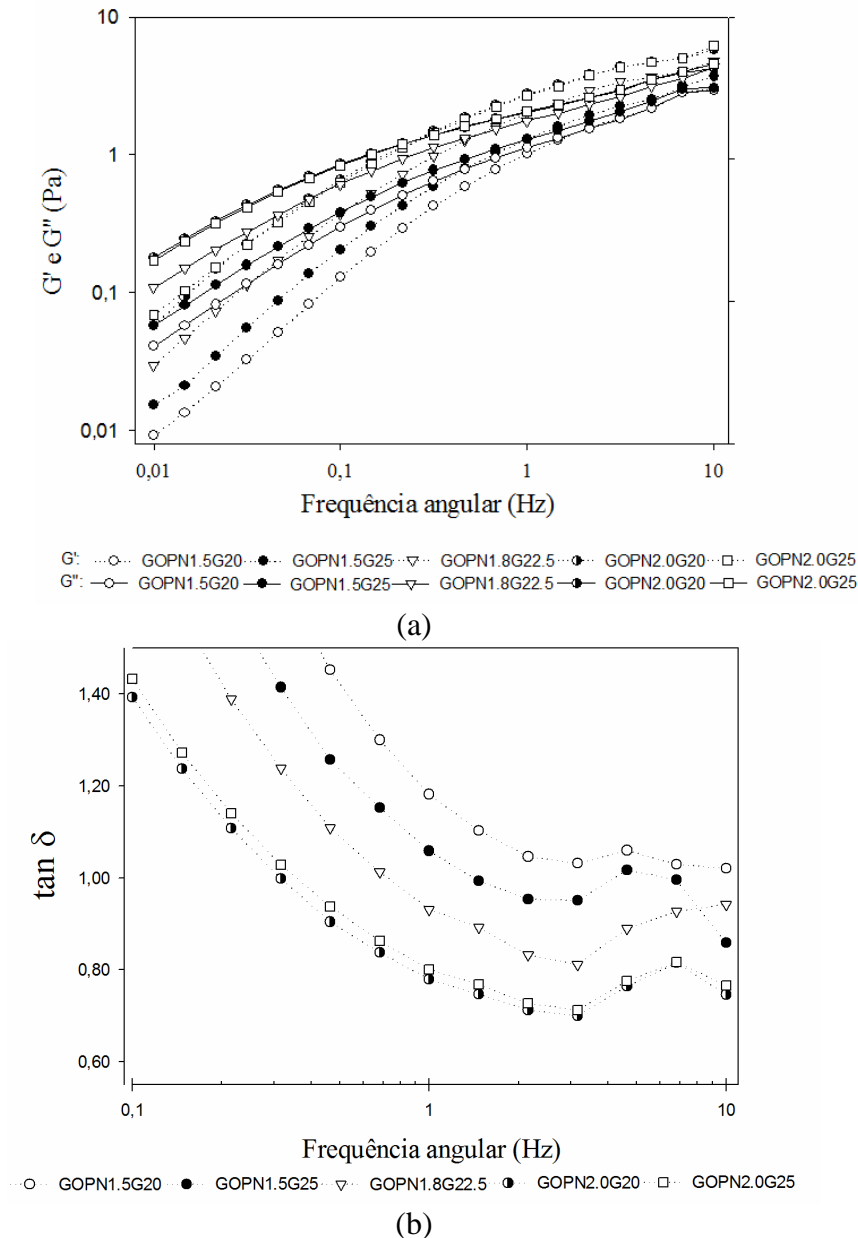


Figura 4 - Efeito dos tratamentos sob (a) o módulo de elasticidade ( $G'$ ) e módulo viscoso ( $G''$ ) das soluções filmogênicas e (b) o comportamento da tangente do ângulo de fase das soluções filmogênicas.

## Propriedades ópticas e morfológicas

### *Espessura*

Todos os filmes apresentaram-se homogêneos, flexíveis e aparentemente com superfícies lisas sem fissuras. Os valores de espessura dos filmes estão apresentados na Tabela 4, nela observa-se que a espessura variou de 0,241 a 0,359 mm, sendo que com valor fixo da GOPN os filmes tenderam a um aumento na espessura com o aumento no teor de

glicerol. Enquanto que, fixando-se o teor de glicerol observa-se que para maiores valores de GOPN tem-se filmes com espessuras maiores devido ao maior teor de sólidos secos. A espessura dos filmes também elevou-se com o aumento no teor de polímero e glicerol nos trabalhos de Chen; Lai (2008) e Zhang; Zhao; Shi (2016). Segundo Chen; Lai (2008) isto ocorre pois com a adição de glicerol tem-se mais grupos hidrofílicos suscetíveis a interagir com a água, levando a uma maior espessura.

### *Cor e Transparência*

Os parâmetros de cor dos filmes à base GOPN não foram ajustados a um modelo de regressão, assim os dados observados estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros L\*, C\* e h\* e espessura dos filmes de GOPN.

Filmes	$\delta$ (mm)	L*	C*	h*
GOPN1.5G20	0,241 ± 0,06	23,32 ± 0,21	0,33 ± 0,03	289,48 ± 16,46
GOPN1.5G25	0,282 ± 0,03	21,94 ± 0,19	0,65 ± 0,09	273,66 ± 7,77
GOPN1.8G22.5	0,338 ± 0,03	22,55 ± 0,07	0,40 ± 0,08	264,65 ± 2,60
GOPN2.0G20	0,348 ± 0,04	24,02 ± 0,46	0,18 ± 0,02	318,31 ± 8,35
GOPN2.0G25	0,359 ± 0,01	23,99 ± 0,38	0,19 ± 0,00	320,19 ± 14,14

A transparência (%T) de todos os filmes foi de 0% a 600 nm e também apresentaram pouca luminosidade, com média de 23,16 para o L\*, sendo estes ideais para embalagens que devem proteger alimentos sensíveis à oxidação como por exemplo chocolate e café, pois a luz acelera a rancificação e a oxidação de pigmentos e vitaminas, reduzindo o valor nutricional do alimento (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Assim, os filmes da GOPN podem evitar a incidência de luz, à 600 nm, e conferir maior vida útil a alguns produtos neste quesito. Os filmes também apresentam baixos valores de C\*, média de 0,35, caracterizando filme com pouca intensidade de cor, mais pálidos. O ângulo *hue* obteve média de 293,26, apresentando tonalidade marrom, estes resultados correspondem as observações visuais apresentada na Figura 5.



Figura 5 - Coloração do filme produzido com 1.5% de GOPN e 20% de glicerol (GOPN1.5G20).

*Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As análises das micrografias da superfície (1) e dos cortes na seção transversal (2), observadas na Figura 6 mostram que não há rachaduras e poros nos filmes e que a seção transversal dos filmes apresentou estrutura regular e compacta.

Os filmes contendo 1.5% de GOPN obtiveram superfícies lisas e homogêneas, porém ao aumentar o teor de goma para 1.8% e 2.0%, com 22.5% e 20% de glicerol, respectivamente, esta não foi totalmente solubilizada apresentando filmes heterogêneos e com muita aglomeração de GOPN na superfície. Segundo Podshivalov et al. (2017) a quantidade de polissacarídeo adicionado na solução formadora de filme determina em grande parte a presença de separação de fases e, respectivamente, a morfologia do filme formado.

Obteve-se maior homogeneidade do filme ao aumentar o teor de glicerol para 25%, como observado no filme GOPN2.0G25. Assim, este pode ser um indicativo que o glicerol ajudou a melhorar compatibilidade da matriz polimérica, gerando uma superfície rugosa e mais homogênea. Corroborando com os resultados obtidos em reologia, onde mostrou que provavelmente o glicerol atua nos filmes de GOPN como um agente reticulante.

Resultados semelhantes foram encontrados por Zhang et al. (2016) em filmes de goma da Índia e por Cao; Liu; Wang (2018) em filmes de goma cássia e, ambos viram que com o aumento das concentrações de glicerol as seções transversais tornam-se cada vez mais rugosas e regulares, e justificaram que a adição deste plasticizantes reforçou os filmes e, conseqüentemente simplificou os processos de tratamento subseqüentes, prevenindo a formação de trincas. Liu et al. (2017) também mostraram que a adição de diferentes concentrações de glicerol em filmes de gelatina deixavam as superfícies dos filmes mais rugosas e atribuiu ao maior teor de umidade com o aumento de glicerol.

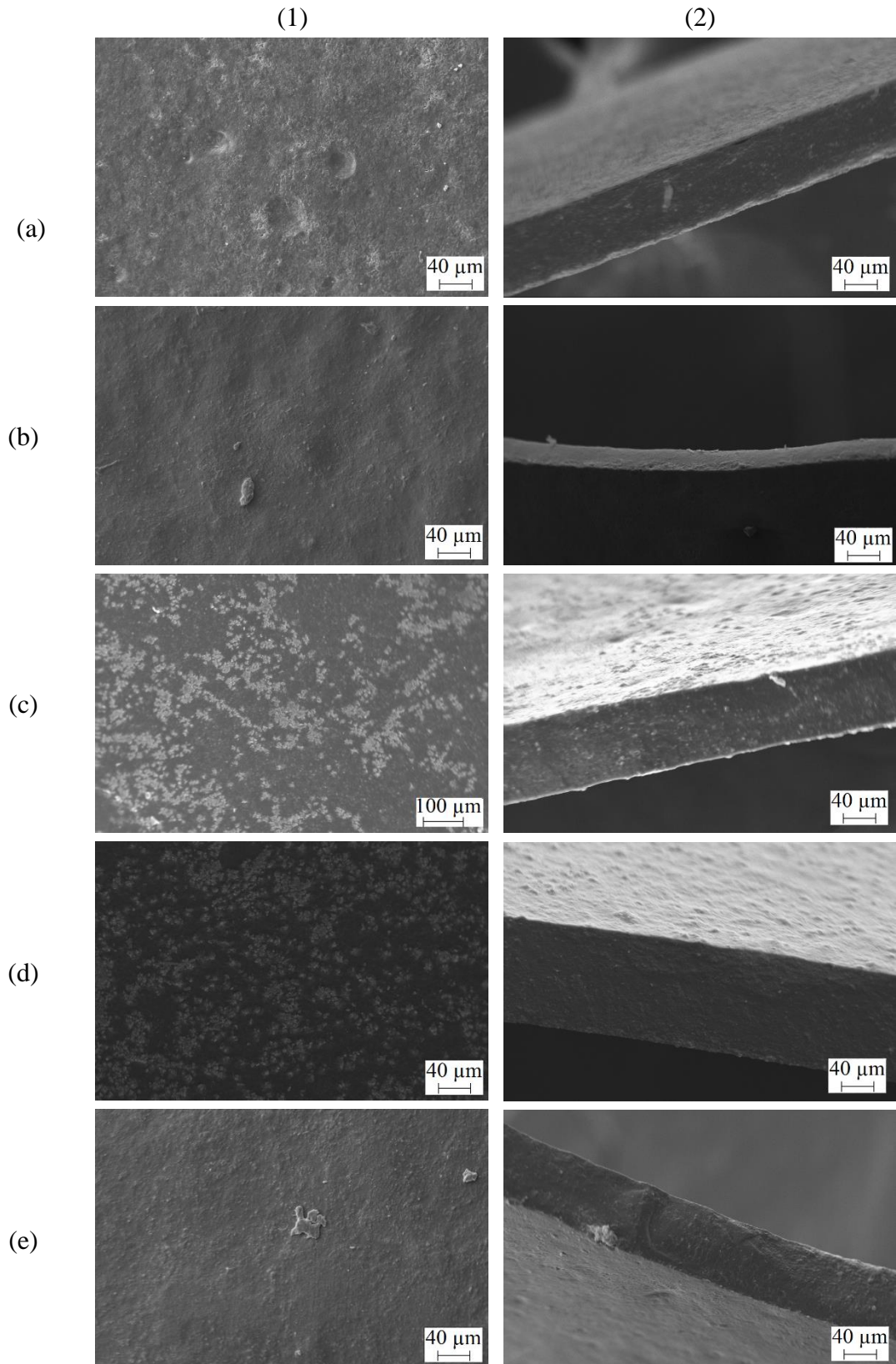


Figura 6 - MEV da superfície (1) e da seção transversal (2) dos filmes produzidos com (a) 1,5% GOPN e 20% de glicerol, (b) 1,5% GOPN e 25% de glicerol, (c) 1,8% de GOPN e 22,5% de glicerol, (d) 2,0% de GOPN e 20% de glicerol e (e) 2,0% de GOPN e 25% de glicerol.

## Propriedades mecânicas

### *Tração e Punctura*

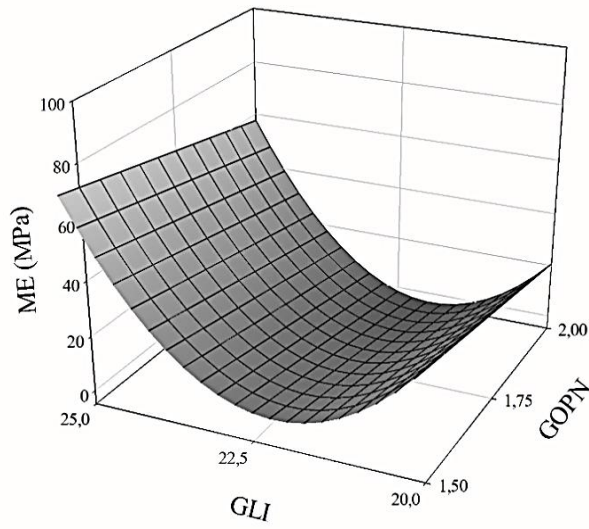
As propriedades mecânicas dos filmes de embalagem são importantes para manter a integridade durante o armazenamento e manuseio. A resistência a tração (RT), o alongamento na ruptura (AL%) e o módulo de elasticidade (ME) são parâmetros que descrevem o comportamento dos filmes em diferentes circunstâncias e revelam as mudanças na microestrutura do filme (OYMACI; ALTINKAYA, 2016). Superfícies de respostas foram ajustadas, Figura 7, através dos modelos preditos de cada variável resposta de tração e punctura, Tabela 5.

Tabela 5 - Equações de regressão dos modelos de tração e punctura, x é a concentração de GOPN, z a concentração de glicerol e a variável resposta.

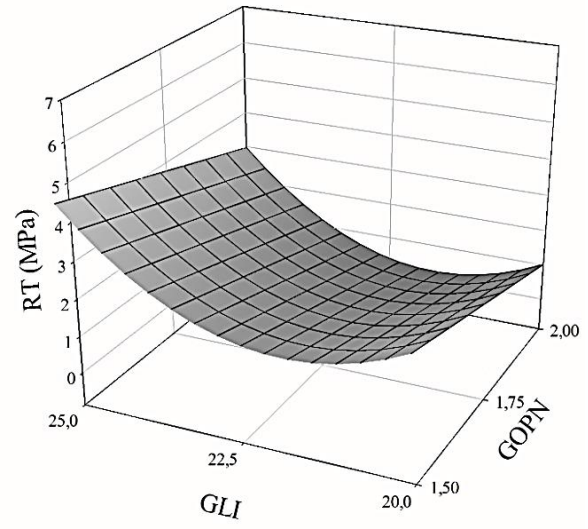
Propriedades mecânicas	Modelo de regressão						R <sup>2</sup>
	a	B	C	d	e	f	
ME	3201,54	-29,02	286,94	-	-	6,54	0,9706
RT	129,66	-3,22	-11,31	-	-	0,26	0,9331
AL	-495,86	709,55	-3,38	-	203,51	-	0,8790
FP	663,67	-9,70	-57,01	-	-	1,25	0,9487
DP	-154,93	197,61	-0,25	-	57,22	-	0,7889

ME = módulo de elasticidade, RT = resistência máxima a tração, AL = alongamento a ruptura, FP = força máxima na punctura, DP = deformação na punctura.

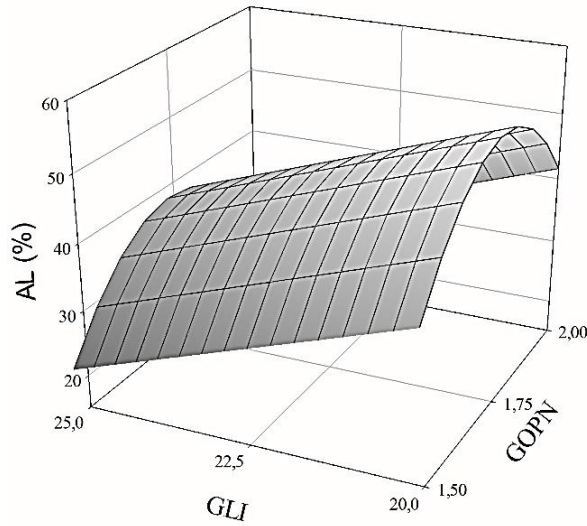




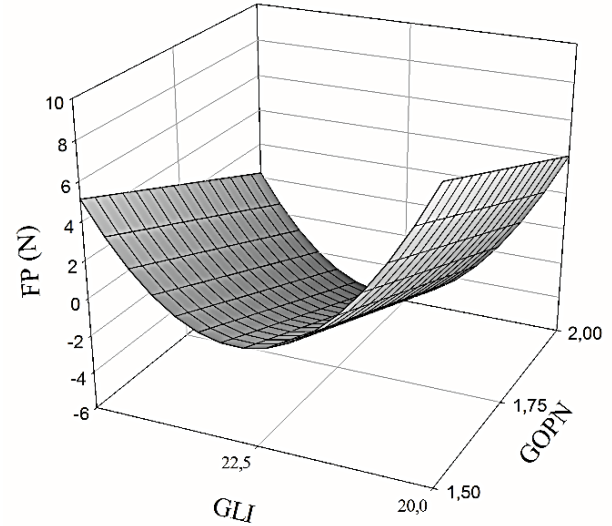
(a)



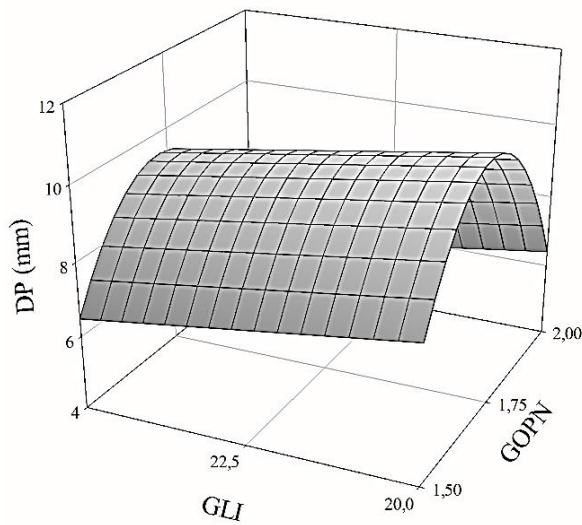
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 7 - Superfícies de resposta das propriedades mecânicas de tração: (a) módulo de elasticidade, (b) resistência à tração, (c) alongamento à ruptura; e de punctura: (d) força máxima na punctura e (e) deformação na punctura. ME = módulo de elasticidade, RT = resistência máxima a tração, AL = alongamento a ruptura, FP = força máxima na punctura, DP = deformação na punctura.

ME obteve bom ajuste, ( $R^2 = 0,97$ ), e tanto a goma quanto o glicerol contribuíram para as variações deste parâmetro ( $p < 0,05$ ). ME é um indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior o módulo, mais rígido é o material. Pela Tabela 6, observa-se que o aumento no teor de glicerol causou uma maior rigidez e resistência nos filmes, e conseqüentemente uma menor ductilidade. Enquanto que, fixando-se o teor de glicerol tem-se que com maiores quantidades de goma o filme tornou-se mais elástico, ou seja, menor o ME, o mesmo ocorreu com a RT, ( $R^2 > 0,93$ ), isso pode estar relacionado a um excesso de hidrocoloides levando à formação de regiões não associadas, ao passo que o aumento no teor de plastificante gerou modificações estruturais da rede polimérica.

Alongamento dos filmes (AL) decaiu com o aumento de glicerol ( $R^2 > 0,87$ ), tendo um máximo no filme GOPN1.5G20, Figura 7C, este caracterizou-se por ser um filme rígido e tenaz. Já o filme GOPN1.8G22.5 obteve o segundo maior AL e o menor ME e RT, caracterizando-se por ser um filme flexível e fraco.

Tabela 6 - Valores observados de tração e punctura dos filmes com 1,5% GOPN e 20% de glicerol, 1,5% GOPN e 25% de glicerol, 1,8% de GOPN e 22.5% de glicerol, 2,0% de GOPN e 20% de glicerol e 2,0% de GOPN e 25% de glicerol.

Filmes	ME (MPa)	RT (MPa)	AL (%)	FP (N)	DP (mm)
GOPN1.5G20	41,05 ± 0,90	2,42 ± 0,28	46,10 ± 0,75	13,8 ± 0,85	7,2 ± 0,18
GOPN1.5G25	69,00 ± 0,91	5,21 ± 0,42	22,57 ± 4,04	10,2 ± 0,26	6,9 ± 0,58
GOPN1.8G22.5	5,42 ± 0,44	1,22 ± 0,03	45,72 ± 0,84	1,2 ± 0,04	9,7 ± 0,57
GOPN2.0G20	17,03 ± 0,36	1,52 ± 0,09	38,13 ± 0,66	7,0 ± 0,23	6,8 ± 0,61
GOPN2.0G25	64,01 ± 0,78	2,89 ± 0,03	27,79 ± 0,59	7,3 ± 0,34	4,9 ± 1,93

ME = módulo de elasticidade, RT = resistência máxima a tração, AL = alongamento a ruptura, FP = força máxima na punctura, DP = deformação na punctura.

Os ensaios de punctura dos tratamentos obtiveram a mesma tendência ao ensaio de tração, os filmes com 1,5% GOPN obtiveram maior resistência à perfuração e o GOPN1.8G22.5 obteve maior alongamento na punctura, Figura 7D e 7E, respectivamente.

O glicerol é um plastificante que é adicionado aos filmes com o objetivo de diminuir as forças intermoleculares resultantes da interação cadeia-cadeia das macromoléculas para que os filmes adquiram maior flexibilidade, alongamento e tenacidade (CANEVAROLO JUNIOR, 2010), porém pelo ensaio de reologia observou-se que o glicerol não foi capaz de diminuir a interação da GOPN-GOPN, pelo contrário o glicerol ajudou a reforçar as ligações de hidrogênio entre as moléculas de GOPN.

Com 20% de glicerol os filmes tornaram-se mais flexíveis e homogêneos, porém aumentando-se a quantidade para 25% pode-se perceber que o glicerol apresentou efeito oposto ao esperado, que é denominado como antiplastificação. Segundo Aguirre; Borneo; León (2013) este efeito ocorre abaixo de um "limiar de plastificação" que deve ser excedido para que o efeito plastificante convencional nas propriedades físicas ocorra, porém nos filmes de GOPN, Figura 7, percebe-se que o efeito de antiplastificação ocorre acima de 22.5 % de glicerol.

O fenômeno observado neste estudo está relacionado ao desaparecimento das mobilidades moleculares do polímero. Pelas micrografias obtidas (Figura 6) com o aumento na quantidade de GOPN (de 1.5 para 1.8 ou 2.0% de GOPN, com 20% de glicerol) os filmes tornaram-se heterogêneos com o aparecimento de "grumos" devido a não solubilização total da goma, assim nos filmes com "grumos" o alongamento foi maior, e isto está relacionado ao fato de que nestes o volume livre entre as cadeias é maior, pois ao aumentar a quantidade de glicerol para 25% este atuou como um agente reticulante e ajudou na interação da macromolécula-macromolécula, tornando os filmes mais compactos e rugosos, tendo assim um aumento na resistência nas propriedades mecânicas de tração e punctura com o aumento de plastificante, acima de 22.5%.

A causa da antiplastificação ainda não foi claramente elucidada e vários mecanismos podem estar envolvidos (AGUIRRE; BORNEO; LEÓN (2013). Nos estudos de Aguirre; Borneo; León (2013) utilizando o sorbitol como plastificante nos filmes a base de proteínas de triticales a antiplastificação foi atribuída ao elevado peso molecular do sorbitol e por este não ser compatível com as proteínas presentes. Já no trabalho de Chang; Abd Karim; Seow (2006) utilizando o amido da tapioca na formação de filmes o fenômeno ocorreu utilizando glicerol em baixa concentração (2.5%) em filmes com atividade de água de 0,22.

### **Propriedades de resistência à umidade**

As propriedades de barreira dos filmes são importantes para estimar a vida de prateleira do produto e o uso pretendido (MA et al., 2017). Superfície de resposta foi ajustada para a PVA dos filmes a base GOPN,  $R^2 > 0,90$ , (Figura 8). PVA máxima foi obtida nos filmes contendo 1.8% GOPN e 22.5% de glicerol (25,898 g·água·mm/dia·m<sup>2</sup>·kPa), filme que apresentou aglomerações em sua superfície mostrada na Figura 6C, enquanto que os filmes com 1.5% de GOPN apresentam-se como as melhores barreiras ao vapor de água dentre os filmes estudados (8,288 g·água·mm/dia·m<sup>2</sup>·kPa).

PVA foi significativa apenas para GOPN ( $p < 0,05$ ), que aumentou com o incremento no teor de GOPN, pois devido à sua natureza hidrofílica, atraem moléculas de água e criam regiões móveis com maiores distâncias intercadeias. As moléculas de água absorvidas modificam a matriz do filme, levando a uma estrutura menos densa onde os terminais da cadeia são relativamente mais móveis, aumentando assim a taxa de transmissão do vapor de água (NAWAB et al., 2017).

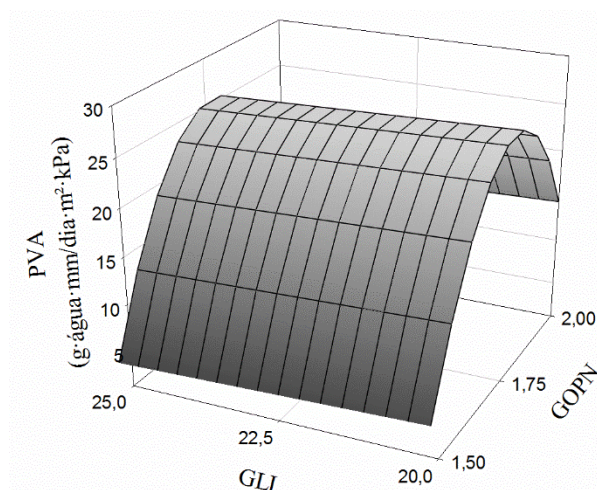


Figura 8 - Superfície de resposta para a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de GOPN.

O aumento da PVA com o aumento da matriz hidrofílica também foi relatada por Kokoszka et al. (2010) com filmes a base de proteínas isoladas do soro de leite, este observou que o aumento na concentração de isolado proteico, elevava a espessura dos filmes e consequentemente a PVA, no trabalho de Sharma; Singh (2016) também observaram aumento linear na PVA com aumento da concentração em filmes de proteínas de gergelim e atribuíram à natureza hidrofílica da proteína.

Tabela 7 apresenta os valores observados em cada filme de GOPN, apesar do glicerol não ter sido significativo estatisticamente ( $p > 0,05$ ) percebe-se que nos filmes com 1.5% de GOPN a adição de plastificante aumentou a permeabilidade devido à modificação estrutural do biopolímero que torna-se menos denso pelo efeito plastificante do glicerol. Por outro lado, nos filmes com 2% de goma, o plastificante minimizou imperfeições na formação dos filmes, reduzindo a permeação (CHEN, 1995), acredita-se que o glicerol conectou moléculas da GOPN que não estavam associadas, formando um filme mais compacto, como já observado nos ensaios mecânicos.

Tabela 7 - Valores observados para a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e solubilidade dos filmes e regressão da PVA.

Tratamentos	PVA (g·água·mm/dia·m <sup>2</sup> ·kPa)	Solubilidade (%)	R <sup>2</sup>
GOPN1.5G20	8,288 ± 1,246	0,078 ± 0,007	-
GOPN1.5G25	10,830 ± 2,074	0,106 ± 0,030	-
GOPN1.8G22.5	25,898 ± 0,580	0,137 ± 0,035	-
GOPN2.0G20	16,299 ± 1,327	0,114 ± 0,049	-
GOPN2.0G25	11,755 ± 1,073	0,125 ± 0,013	-
Modelo de regressão da PVA	$PVA = -682,25 - 0,20GLI + 805,66GOPN - 227,63GOPN^2$		0,9062

PVA com 1.5% de GOPN (8,288 g·água·mm/dia·m<sup>2</sup>·kPa) apresentou barreira ao vapor de água superior aos filmes farinha de chia, 13,608 g·água·mm/dia·m<sup>2</sup>·kPa (DICK et al., 2016), goma da Índia com 45% de glicerol, 14,359 g·água·mm/dia·m<sup>2</sup>·kPa (ZHANG; ZHAO; SHI, 2016) e de semente de mostarda, 81,600 a 119,040 g·água·mm/dia·m<sup>2</sup>·kPa (HENDRIX et al., 2012). Entretanto, as propriedades de barreira à umidade dos filmes à base de GOPN foram maiores que as obtidas de filmes sintéticos, como filme de polietileno de alta densidade, 0,0288 g·água·mm/dia·m<sup>2</sup>·kPa, e filmes de poliéster, 0,218 g·água·mm/dia·m<sup>2</sup>·kPa (HENDRIX et al., 2012).

Permeabilidade ao vapor de água para filmes e revestimento deve ser tão baixa quanto possível (SHARMA; SINGH, 2016). No entanto, proteínas e polissacarídeos possuem geralmente maior afinidade com a água, gerando uma elevada PVA do que os polímeros sintéticos. Nos filmes contendo partes hidrofílicas, como por exemplo a base de polissacarídeos e proteínas, o permeante interage com o polímero causando plastificação ou inchaço e a constante de permeabilidade nesse caso depende da pressão (HUBER; EMBUSCADO, 2009).

Os dados de solubilidade dos filmes não se ajustaram a um modelo de regressão linear, apresentando R<sup>2</sup> de 0,54, por isso estão listados apenas os valores observados, Tabela 7. Assim como a PVA, a solubilidade dos filmes aumentou com o incremento no conteúdo de GOPN, isso se deve ao maior conteúdo de grupos –OH. Os baixos valores de solubilidade encontrados são devido a GOPN não solubilizar em água sem que haja uma quebra de sua estrutura, sendo por esse motivo que ao preparar a solução filmogênica, a goma é homogeneizada em água através do Turrax e não por agitador magnético. Assim, os filmes da GOPN ao serem imersos em água intumescem, porém não se solubilizam.

## Propriedades térmicas

### TGA

A termogravimetria (TGA) é o estudo da variação de massa de uma amostra (perda ou ganho) em função do tempo ou da temperatura, esta técnica é utilizada para determinar a temperatura inicial de decomposição de diversos polímeros (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Na Figura 9 estão representadas as curvas de TGA da GOPN e dos filmes. Estas apresentaram três estágios de degradação na faixa de temperatura entre 25 e 500 °C.

O primeiro estágio de degradação, entre 25 e 170 °C, corresponde à perda de água e voláteis. A massa perdida nesta etapa é equivalente ao teor de umidade contido inicialmente nas amostras (cerca de 5,0% para a GOPN em pó e 10% para os filmes). O segundo estágio, de 170 a 370 °C corresponde a decomposição química dos principais componentes presentes, polissacarídeos, proteínas, e do plastificante incorporado à matriz dos filmes, assim nesta etapa tem-se uma mudança na conformação da molécula seguido de ruptura das cadeias principal e lateral, a perda de massa nessa etapa foi bastante significativa variando de 42 a 50% dependendo da amostra. O terceiro estágio, 370 a 500 °C, é associado à degradação oxidativa de resíduos de carbono e minerais, a perda de massa variou de 15 a 17%. Ao final do terceiro estágio a GOPN e os filmes apresentaram resíduo de 28 a 30%, este resíduo não foi decomposto devido ao experimento ter sido realizado em atmosfera de nitrogênio, entretanto se fosse ao ar atmosférico teria a completa oxidação, com perda de massa de 100% (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

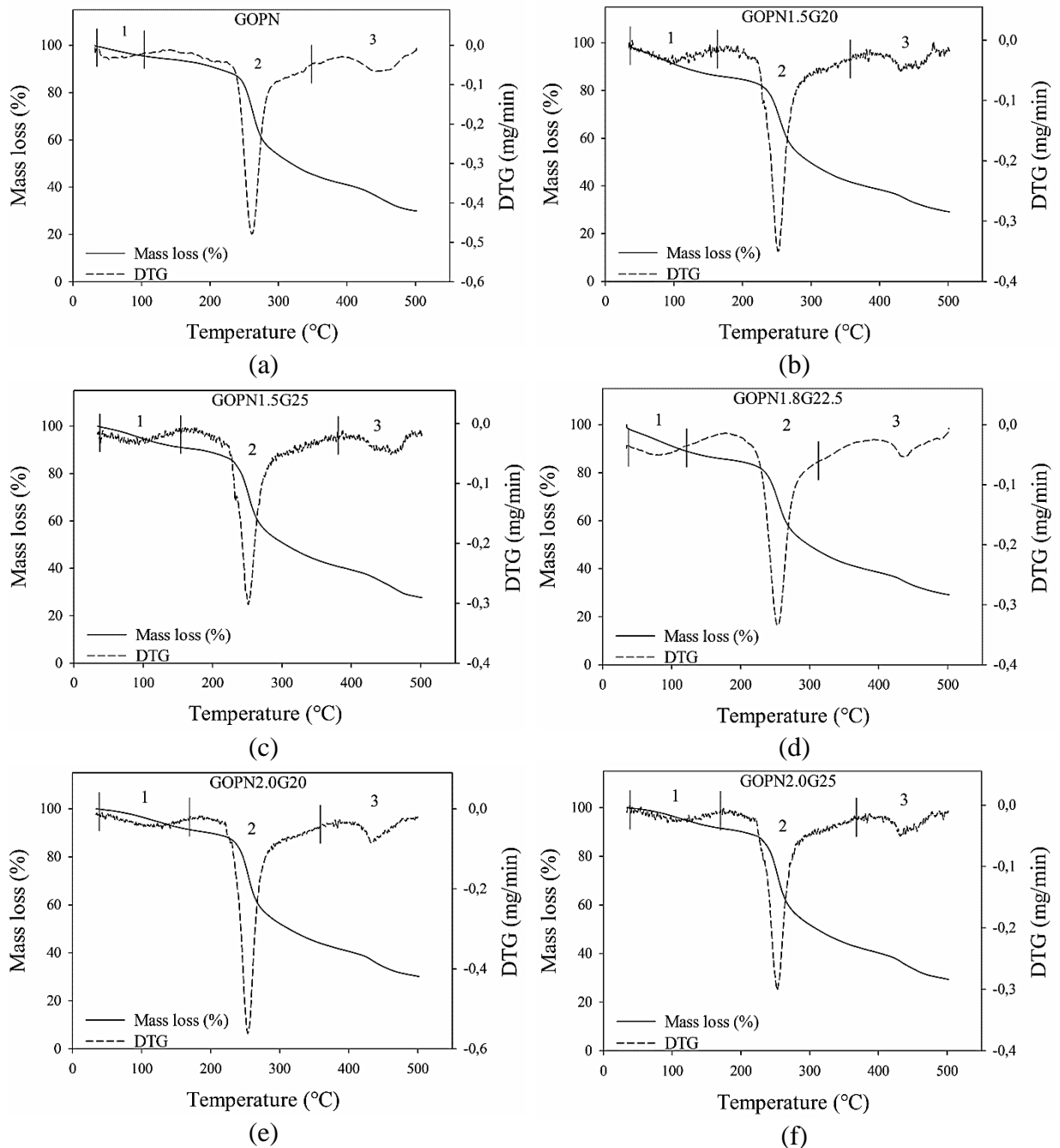


Figura 9 - Curvas de TGA e DTG da (a) GOPN e dos filmes (b) com 1,5% GOPN e 20% de glicerol (GOPN1.5G20), (c) 1,5% GOPN e 25% de glicerol (GOPN 1.5G25), (d) 1,8% de GOPN e 22,5% de glicerol (GOPN1.8G22.5), (e) 2,0% de GOPN e 20% de glicerol (GOPN 2.0G20) e (f) 2,0% de GOPN e 25% de glicerol (GOPN 2.0G20).

Tabela 8 apresenta os parâmetros de estabilidade térmica da GOPN e dos filmes no segundo estágio de degradação, onde observa-se que com o teor fixo de glicerol a  $T_{i_2}$ ,  $DTG_{MÁX}$  e Res 500 °C dos filmes com 2% de GOPN foram maiores do que os filmes com 1,5% GOPN. Além disso, os filmes com 2% GOPN exibiram uma menor perda de massa durante a varredura de aquecimento do que os filmes com 1,5%, comparando-se com o

mesmo teor de glicerol, mostrando que a goma deixa os filmes mais estáveis termicamente. Resultado semelhante foi encontrado por Ramos et al. (2013) que estudou filmes com dois níveis de proteínas do soro de leite com diferentes teores de glicerol e nas formulações com o maior teor de proteína do soro e mesmo teor de glicerol a  $T_i$ ,  $DTG_{MÁX}$  e o resíduo foram maiores. Observou-se ainda que à medida que o conteúdo de glicerol aumentava, fixando a quantidade de goma, também havia uma queda em  $T_i$ ,  $DTG_{MÁX}$  e aumento de  $M_{LOSS}$ , indicando que a adição de glicerol acelera a degradação térmica. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de Gao; Pollet; Avérous (2017) e Matet et al. (2013).

Tabela 8 - Estabilidade térmica da GOPN e dos filmes à base de GOPN no segundo estágio de degradação.

Filmes	$T_i^*$ (°C)	$DTG_{MÁX}$ (°C)	$T_F$ (°C)	$M_{LOSS}$ (%) ( $T_i-T_F$ )	$Res_{500°C}$ (%)
GOPN	220,0	262,0	348,4	50,5	29,3
GOPN1.5G20	194,5	252,8	355,7	48,4	29,0
GOPN1.5G25	174,8	251,6	371,0	48,8	28,4
GOPN1.8G22.5	185,1	252,9	310,9	42,2	29,5
GOPN2.0G20	201,0	254,4	358,3	47,0	30,9
GOPN2.0G25	192,3	252,8	366,2	48,5	29,5

\* $T_i$ , temperatura inicial de decomposição;  $DTG_{MÁX}$ , temperatura de decomposição máxima;  $T_F$ , temperatura final de decomposição;  $M_{LOSS}$ , % de perda de massa na faixa de decomposição;  $Res_{500°C}$ , % de resíduo à 500 °C.

A estabilidade térmica é a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais (CANEVAROLO JUNIOR, 2004). Quanto menor a  $M_{LOSS}$  (%) mais estável é o material à decomposição térmica, assim o filme GOPN1.8G22.5 apresentou decomposição térmica mais estável.

## DSC

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é uma faixa de temperatura que permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, passando de um estado mais ordenado (vítreo) para o estado de “borracha” (mais flexível). A  $T_g$  é considerada uma transição de segunda ordem, e por isso o processo é acompanhado pela variação na capacidade calorífica da amostra manifestando-se como uma mudança da linha base na curva DSC (CANEVAROLO JUNIOR, 2004), que pode ser observado na Figura 10.



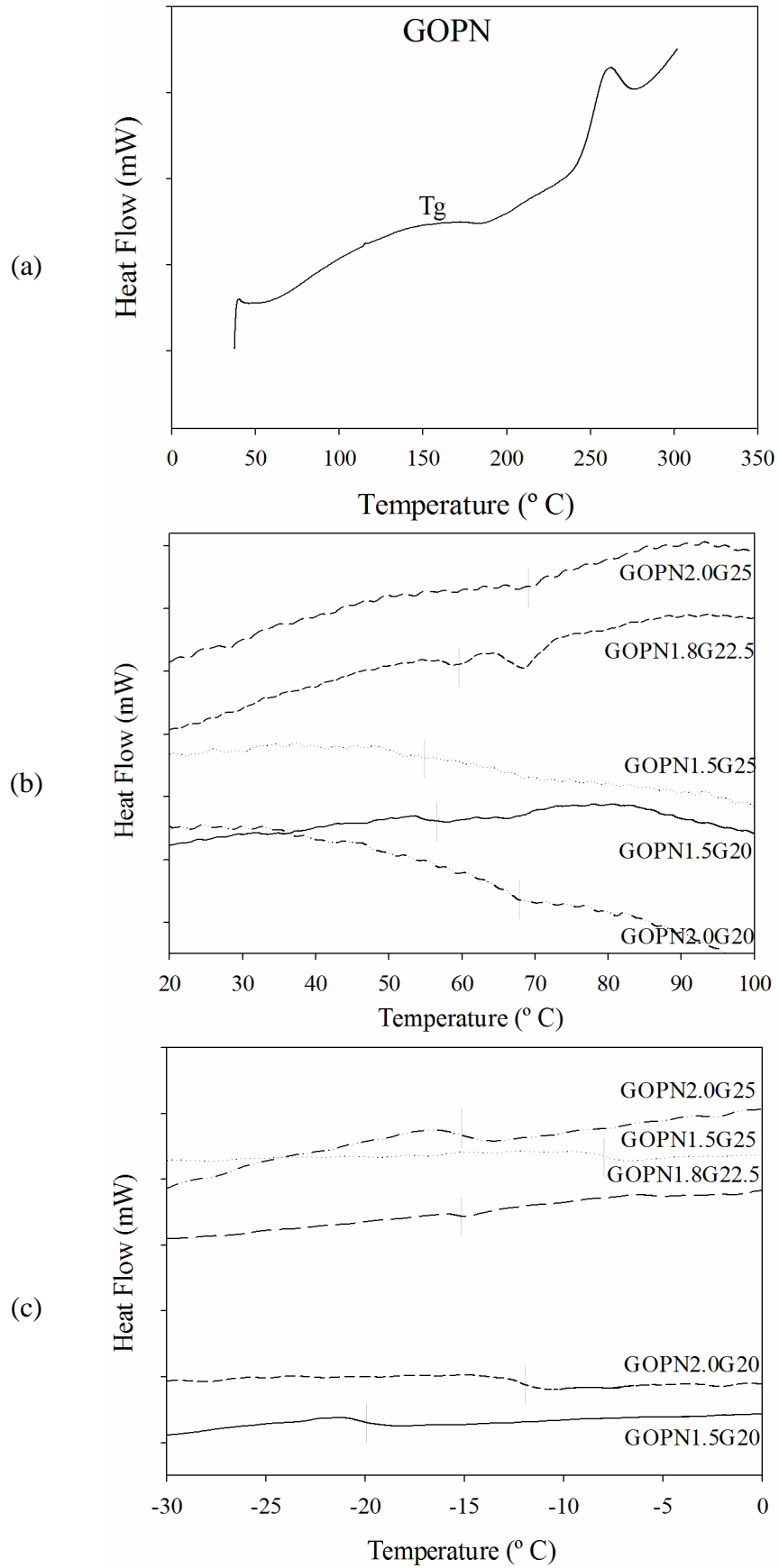


Figura 10 - Curva DSC da (a) GOPN (b) dos filmes GOPN ( $20 < T < 100 < \text{°C}<$ ) (c) dos filmes GOPN ( $-30 < T < 0 < \text{°C}<$ )

Os valores da  $T_g$  dos filmes bem como do pó da GOPN estão mostrados na Tabela 9. A  $T_g$  da GOPN foi determinada em 151 °C e após a formação dos filmes esta temperatura decaiu devido à redução das forças intermoleculares dos polímeros através da adição de água e glicerol que são agentes plastificantes. Pela Figura 10B, verificou-se também que a  $T_g$  nos filmes contendo 1.5% GOPN foram influenciados ligeiramente pela quantidade de glicerol, pois houve uma pequena redução na  $T_g$  com o aumento de glicerol, isto pode ser atribuído ao fato de que a presença de plastificante diminui o peso molecular médio e aumenta o volume livre do polímero, o mesmo não ocorreu com os filmes contendo 2.0% de glicerol, uma vez que nestes filmes o glicerol atuou com um agente antiplastificante. Já, GOPN obteve efeito significativo na  $T_g$ , onde esta elevou-se de 54 °C (GOPN1.5G25) para 68 °C (GOPN2.0G25) com o aumento na concentração de goma dos filmes, indicando que o aumento de goma nos filmes gera filmes com maior estabilidade.

Tabela 9 - Temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , da GOPN e filmes.

Filmes*	$T_g$ (° C)	$T_g'$ (° C)
GOPN	151,0	-
GOPN1.5G20	56,0	-18
GOPN1.5G25	54,0	-7
GOPN1.8G22.5	59,0	-15
GOPN2.0G20	67,0	-12
GOPN2.0G25	68,0	-13

\*Exceto GOPN (pó).

Também foi observada a transição vítrea nos filmes a temperaturas negativas ( $T_g'$ ), como ilustrado na Figura 10C. Os valores de  $T_g'$  variaram de -18° C (GOPN1.5G20) a -7 °C (GOPN1.5G25), como mostrado na Tabela 9. Ao congelar o filme, a água livre presente cristaliza-se e o soluto concentra-se cada vez mais até o ponto em que não é formado mais cristais de gelo, a parte não congelada fica mais concentrada formando um “vidro” que engloba os cristais de gelo, a variação da transição vítrea dos filmes depende da composição do soluto e do teor inicial de água livre dos produtos (RATTI, 2013).

## Conclusão

A presente pesquisa concluiu que a goma de ora-pro-nóbis pode ser alternativamente utilizada como embalagem biodegradável uma vez que é capaz de formar filmes coesos, flexíveis com superfícies lisas e sem fissuras e, por possuir coloração escura e por não serem transparentes podem ser utilizados como embalagem primária de alimentos sensíveis a luz, por exemplo, chocolates e cafés. Além disso, pela GOPN ser um polissacarídeo não tóxico, esta pode ser aplicada em filmes comestíveis.

As curvas de fluxo dos testes reológicos indicaram que as soluções filmogênicas apresentaram comportamento pseudoplástico (não-Newtoniano), e que apenas a GOPN contribuiu significativamente para o aumento no teor da viscosidade das soluções, indicando que valores acima de 2.0% GOPN poderiam afetar a formação dos filmes. A varredura de frequência dos filmes, exceto para GOPN1.5G20, apresentaram comportamento predominantemente elástico acima de 1 Hz, indicando que essas soluções formadoras de filme exibiam propriedades típicas de gel.

Nos filmes as concentrações tanto de goma quanto de glicerol afetaram as propriedades mecânicas, de barreira e térmicas analisadas, sendo que os filmes GOPN1.8G22.5 e GOPN2.0G20 apresentaram excesso de goma na superfície o que afetou negativamente suas propriedades mecânicas e de barreira a água, porém com o aumento no teor de glicerol, este atuou como agente reticulante ligando as gomas e obtendo filmes mais rugosos e rígidos, o que fez com que o glicerol apresentasse efeito antiplastificante.

Pelos ensaios térmicos nos filmes, concluiu-se também que o aumento na concentração de GOPN contribuiu para melhor estabilidade térmica dos filmes, enquanto que o glicerol acelerou a degradação térmica, sendo que o filme GOPN2.0G20 foi o filme que começou a se decompor com temperatura mais elevada dentre os outros (201 °C) e o filme com menor quantidade de GOPN e maior teor de glicerol (GOPN1.5G25), começou a se degradar primeiro (174,8 °C).

Por fim, concluiu-se que o filme GOPN1.5G20 foi a melhor formulação estudada, uma vez que apresentou maior alongamento, maior força na punctura e bons valores de resistência à tração comparados com os demais, além disso este filme obteve a menor permeabilidade ao vapor de água. Porém, mais estudos deverão ser realizados para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira para obter filmes competitivos com os plásticos tradicionais.

## Referências

- AGUIRRE, A.; BORNEO, R.; LEÓN, A. E. Properties of triticale protein films and their relation to plasticizing-antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 297–303, 2013.
- ALMEIDA FILHO, J.; CAMBRAIA, J. Estudo do valor nutritivo do “Ora-pro-nobis” *Pereskia aculeata* Mill. **Revista Ceres**, v. 21, p. 105–111, 1974.
- AMARAL, T. N. et al. Blends of *Pereskia aculeata* Miller mucilage, guar gum, and gum Arabic added to fermented milk beverages. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 331–342, 2018.
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS. **Standard Terminology Relating to Plastics: ASTM D618-00**. Philadelphia: ASTM, 2000.
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for water vapor transmission of materials: E96-00**. Philadelphia, 2000a. 12 p.
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. ASTM D882-02. Philadelphia, 2002.
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for transparency of plastic sheeting**. ASTM D1746-03. Philadelphia, 2003.
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry: D3418**. Philadelphia, 2003a. 7 p.
- AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALITICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of the Association of Analytical Chemists International**. 18. ed. Washington: AOAC International, 2005.
- CAMPOS, C. A.; GERSCHENSON, L. N.; FLORES, S. K. Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 6, p. 849–875, 2011.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber E ed. São Paulo: 2007, 2004.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. Artliber E ed. São Paulo: 2013, 2010.
- CAO, L.; LIU, W.; WANG, L. Developing a green and edible film from Cassia gum: The effects of glycerol and sorbitol. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 276–282, 2018.
- CERVERA, M. F. et al. Physical stability and moisture sorption of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 58, n. 1, p. 69–76, 2004.

CHANG, Y. P.; ABD KARIM, A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 1, p. 1–8, 2006.

CHEN, C. H.; LAI, L. S. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsau leaf gum films in the presence of plasticizer. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 8, p. 1584–1595, 2008.

CHEN, H. Functional Properties and Applications of Edible Films Made of Milk Proteins. **Journal of Dairy Science**, v. 78, n. 11, p. 2563–2583, 1995.

CONCEIÇÃO, M. C. et al. Thermal and microstructural stability of a powdered gum derived from *Pereskia aculeata* Miller leaves. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 104–114, 2014.

DAYRELL, M. S.; VIEIRA, E. C. Leaf protein concentrate of the cactacea *Pereskia aculeata* Mill., I: Extraction and composition. **Nutrition Reports International**, v. 15, p. 529–537, 1977.

DICK, M. et al. Edible films based on chia flour: Development and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, p. 9, 2016.

DUARTE, M. R.; HAYASHI, S. S. Estudo anatômico de folha e caule de *Pereskia aculeata* Mill. (Cactaceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 15, n. 2, p. 103–109, 2005.

ESPITIA, P. J. P. et al. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. **Food hydrocolloids**, v. 35, p. 287–296, 2014.

GAO, C.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 414–420, 2017.

GONTARD, N. et al. Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids - Water-Vapor Permeability and Other Physical-Properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 39–50, 1994.

HENDRIX, K. M. et al. Defatted mustard seed meal-based biopolymer film development. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 118–125, 2012.

HUBER, K. C.; EMBUSCADO, M. **Edible Films and Coatings for Food Applications**. 1. ed. New York: Springer + Business Media, 2009.

JANJARASSKUL, T.; KROCHTA, J. M. Edible Packaging Materials. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 415–448, 2010.

JOUKI, M. et al. Effect of glycerol concentration on edible film production from cress seed carbohydrate gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 39–46, 2013.

JUNQUEIRA, L. A. et al. Rheological behavior and stability of emulsions obtained from *Pereskia aculeata* Miller via different drying methods. **International Journal of Food Properties**, v. 21, n. 1, p. 10942912.2018.1437177, 2018.

KIM, S. Processing and properties of gluten/zein composite. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 2032–2036, 2008.

KOKOSZKA, S. et al. Water vapour permeability, thermal and wetting properties of whey protein isolate based edible films. **International Dairy Journal**, v. 20, n. 1, p. 53–60, 2010.

LIANG, J. et al. Influence of glycerol on the molecular mobility, oxygen permeability and microstructure of amorphous zein films. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 94–100, 2015.

LIMA JUNIOR, F. A. et al. Response surface methodology for optimization of the mucilage extraction process from *Pereskia aculeata* Miller. **Food hydrocolloids**, v. 33, n. 1, p. 38–47, 2013.

LIU, F. et al. Study of combined effects of glycerol and transglutaminase on properties of gelatin films. **Food hydrocolloids**, v. 65, p. 1–9, 2017.

LUCYSZYN, N. et al. Physicochemical and in vitro biocompatibility of films combining reconstituted bacterial cellulose with arabinogalactan and xyloglucan. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 889–898, 2016.

MA, Q. et al. Rheology of film-forming solutions and physical properties of tara gum film reinforced with polyvinyl alcohol (PVA). **Food hydrocolloids**, v. 63, p. 677–684, 2017.

MALATHI, A. N.; SANTHOSH, K. S.; UDAYKUMAR, N. Recent trends of Biodegradable polymer: Biodegradable films for Food Packaging and application of Nanotechnology in Biodegradable Food Packaging. **Current Trends in Technology and Science**, v. 3, n. 2, p. 73–79, 2014.

MARTIN, A. A. et al. Chemical structure and physical-chemical properties of mucilage from the leaves of *Pereskia aculeata*. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 20–28, 2017.

MARTIN, A.; RICHTER, M. Oligomerization of glycerol - a critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 1, p. 100–117, 2011.

MATET, M. et al. Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 241–251, 2013.

MERCÊ, A. L. R. et al. Complexes of arabinogalactan of *Pereskia aculeata* and  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$ . **Bioresource Technology**, v. 76, p. 29–37, 2001.

MORRISON, L. R. Glycerol. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. Wiley, Joh ed. Nova Iorque: KIRK OHMER, 2007. p. 452506.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. DE. **Análise térmica de materiais**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2009.

MUIZNIECE-BRASAVA, S.; DUKALSKA, L.; KANTIKE, I. **Consumers knowledge and attitude to traditional and environmentally friendly food packaging materials in market of Latvia**. Baltic Conference on Food Science and Technology. **Anais...**Jelgava: FOODBALT 2011, 2011Disponível em:

<<http://lufb.ltu.lv/conference/foodbalt/2011/FOODBALT-Proceedings-2011-187-192.pdf>>

NAWAB, A. et al. Mango kernel starch-gum composite films: Physical, mechanical and barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 869–876, 2017.

OYMACI, P.; ALTINKAYA, A. S. Improvement of barrier and mechanical properties of whey protein isolate based food packaging films by incorporation of zein nanoparticles as a novel bionanocomposite. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 1–9, 2016.

PERESSINI, D. et al. Starch-methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 1, p. 25–32, 2003.

PODSHIVALOV, A. et al. Gelatin/potato starch edible biocomposite films: Correlation between morphology and physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1162–1172, 2017.

RAMOS, Ó. L. et al. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 1, p. 110–122, 2013.

RATTI, C. Freeze drying for food powder production. In: **Handbook of Food Powders: Processes and Properties**. 1. ed. Canadá: Woodhead Publishing Limited, 2013. p. 57–84.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SHARMA, L.; SINGH, C. Sesame protein based edible films: Development and characterization. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 139–147, 2016.

STEFFE, J. F. et al. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2. ed. Michigan: Freeman, 1996.

TAKEITI, C. Y. et al. Nutritive evaluation of a non-conventional leafy vegetable (*Pereskia aculeata* Miller). **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 60, p. 148–160, 2009.

TRINETTA, V. Biodegradable Packaging. **Reference Module in Food Science**, p. 1–2, 2016.

WYPYCH, G. Effect of plasticizers on properties of plasticized materials. In: **Handbook of Plasticizers: Third Edition**. 2. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2012. p. 209–331.

ZHANG, P.; ZHAO, Y.; SHI, Q. Characterization of a novel edible film based on gum ghatti: Effect of plasticizer type and concentration. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 345–355, 2016.