



ANÔMORA ARIANE ROCHIDO DOS SANTOS COTTA

**ESTUDOS TERMODINÂMICO E BIODEGRADAÇÃO DE
EMBALAGENS A BASE DE AMIDO DE MANDIOCA E
AGENTES NATURAIS ANTIOXIDANTES**

Lavras – MG

2022

ANÔMORA ARIANE ROCHIDO DOS SANTOS COTTA

**ESTUDOS TERMODINÂMICO E BIODEGRADAÇÃO DE EMBALAGENS A BASE
DE AMIDO DE MANDIOCA E AGENTES NATURAIS ANTIOXIDANTES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, área de concentração em propriedades físicas de alimentos e insumos, para a obtenção do título de Mestre.

Prof (a). Dr (a). Marali Vilela Dias
Orientadora

Prof (a). Dr (a). Soraia Vilela Borges
Coorientadora

Lavras- MG

2022

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

Cotta, Anômora Ariane Rochido dos Santos.

Estudos termodinâmico e biodegradação de embalagens a base de amido de mandioca e agentes naturais antioxidantes / Anômora Ariane Rochido dos Santos Cotta. - 2022.

84 p.

Orientador(a): Marali Vilela Dias.

Coorientador(a): Soraia Vilela Borges.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Embalagens Biodegradáveis Ativas. 2. Degradação e Biodegradação de Embalagens. 3. Isoterma de Sorção e Parâmetros Termodinâmicos. I. Dias, Marali Vilela. II. Borges, Soraia Vilela. III. Título.

ANÔMORA ARIANE ROCHIDO DOS SANTOS COTTA

**ESTUDOS TERMODINÂMICO E BIODEGRADAÇÃO DE EMBALAGENS A BASE
DE AMIDO DE MANDIOCA E AGENTES NATURAIS ANTIOXIDANTES**

**THERMODYNAMIC STUDIES AND BIODEGRADATION OF PACKAGING
BASED ON CASSAVA STARCH AND NATURAL ANTIOXIDANT AGENTS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, área de concentração em propriedades físicas de alimentos e insumos, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 14 de fevereiro de 2022.

Dr. (a) Bruna de Souza Nascimento - UFLA

Dr. Pedro Henrique Campelo Felix - UFAM

Prof (a). Dr (a). Marali Vilela Dias

Orientadora

Prof (a). Dr (a). Soraia Vilela Borges

Coorientadora

Lavras- MG

2022

AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço a Deus, por todo o caminho percorrido.

Aos meu pais, pois sem vocês eu não teria alcançado este sonho. Aos meus irmãos, Adilene, Atila e Adrielle obrigada por me ajudarem em todos os momentos que precisei. Ao Alexandre, por fazer os meus dias mais felizes através dos seus carinhos e apoio, você foi a pessoa fundamental para que eu chegasse até aqui.

Às professoras Marali, Soraia e Bruna pela orientação, suporte, ensinamento, confiança durante este período que foi tão difícil em nossas vidas devido a COVID.

À equipe de laboratório (Joyce, Marina, Jayne e Laura) pela ajuda sincera para o desenvolvimento deste trabalho.

À UFLA e ao departamento de ciências de alimentos pela oportunidade de ser estudante da pós-graduação de engenharia química.

À Capes pela bolsa de mestrado concedida.

A todos os amigos da UFLA, que mesmo virtualmente, foi um prazer e um privilégio compartilhar este momento com vocês.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)” – “Código de Financiamento 001”

“Se vocês têm um sonho grande, os desafios vão ser grandes”

(Autor desconhecido).

RESUMO

O uso de materiais à base de petróleo e suas técnicas atuais de processamento têm causado problemas relacionados aos nossos recursos finitos e ao meio ambiente. Como alternativa, os cientistas vêm desenvolvendo novas tecnologias, como as embalagens biodegradáveis ativas derivadas de polímeros de fontes naturais e agentes naturais antioxidantes, com o intuito de minimizar os problemas gerados através das embalagens de origem fósseis e de fontes químicas tóxicas. O objetivo deste trabalho foi realizar estudos físicos e termodinâmicos de embalagens biodegradáveis ativas a base de amido de mandioca e agentes naturais antioxidantes (licopeno). Esta pesquisa foi dividida em três etapas. Na primeira etapa foi estudado a biodegradação das embalagens no solo, onde as amostras foram colocadas em uma tela de plástico, inseridas no solo em uma profundidade de 4 cm por tempo aproximado de 18 dias. A biodegradação dos filmes foi determinada através de análises de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise visual. A etapa posterior, foi realizar análise de solubilidade em água, onde as amostras foram completamente submersas em água deionizada sobre agitação por um tempo de 24 horas, a solubilidade foi determinada através de porcentagem de material solubilizado. A terceira etapa é referente a determinação das isotermas de sorção de água e dos parâmetros termodinâmicos. As isotermas de sorção de água descrevem a relação entre a atividade de água e o conteúdo de umidade de equilíbrio do material a uma temperatura constante, sendo representada graficamente. Já os parâmetros termodinâmicos indicam informações sobre a estabilidade das embalagens, bem como sobre a espontaneidade ou não do processo de adsorção de água. Para a obtenção das isotermas de sorção de água e das propriedades termodinâmicas, as embalagens foram analisadas em diferentes condições de temperatura variando de 5°C, 15°C, 25°C em diferentes umidades relativas até as amostras atingirem um peso constante. Após atingir o equilíbrio, foi possível determinar o teor de umidade adsorvida e as propriedades termodinâmicas das embalagens. Dos resultados obtidos foi possível verificar a biodegradação das embalagens através de observações visuais e análise de FTIR. O efeito é observado através de diferentes aspectos presentes na embalagem, como o caráter rugoso da superfície do filme, a formação de buracos ou rachaduras, fragmentação, mudanças na coloração ou pela variação de massa devido a interação com a atmosfera imposta. Além disso, a biodegradação pode causar mudanças na estrutura dos filmes que foi observada pelo FTIR. Referente a análise de solubilidade em água a porcentagem diminui com a adição do licopeno na matriz polimérica. Para as análises de isoterma de sorção de água o melhor ajuste matemático que permitiu estimar os valores de umidade da monocamada (X_m) com o aumento da temperatura foi o modelo de GAB. Por fim, através das análises termodinâmicas foi possível visualizar que tanto a ΔH_{dif} e a $-\Delta S_{dif}$ as curvas diferencial aumentaram exponencialmente para todas as amostras com o aumento do teor de umidade, até valores próximos de zero e a ocorrência de compensação de entalpia-entropia foi confirmada com a entropia conduzindo o processo de adsorção.

Palavras-chave: Embalagens Biodegradáveis, Embalagens Ativas, Degradação e Biodegradação de Embalagens, Isoterma de Sorção, Parâmetros Termodinâmicos.

ABSTRACT

The use of petroleum-based materials and their current processing techniques have caused problems related to our finite resources and the environment. Alternatively, scientists have been developing new technologies, such as active biodegradable packaging derived from polymers from natural sources and natural agents antioxidants, to minimize the problems generated by fossil-based packaging and toxic chemical sources. The objective of this work is to perform thermodynamic and physics studies of active biodegradable packaging based on cassava starch and natural antioxidant agents (lycopene). This research was divided into three stages. In the first stage, the biodegradation of packaging in the soil was studied. The samples were placed on an aluminum screen and inserted into the soil at a depth of 4 cm for approximately 18 days. The biodegradation of the films was determined through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and visual analysis. The subsequent step was to perform the water solubility analysis, where the samples were completely submerged in deionized water under agitation for a time of 24 hours, the solubility was determined through the percentage of solubilized material. The third stage is related to the determination of water sorption isotherms and thermodynamic parameters. The isotherms describe the relationship between the water activity and the equilibrium moisture content of the material at a constant temperature, being represented graphically. Through the thermodynamic parameters, it is possible to extract information about the stability of the packaging, as well as about the spontaneity or not of the water adsorption process. To obtain the water sorption isotherms and thermodynamic properties, the packages were analyzed under different temperature conditions ranging from 5°C, 15°C, and 25°C in different saline solutions until the samples reach a constant weight. After reaching equilibrium, it was possible to determine the moisture content absorbed and the thermodynamic properties of the packaging. From the results obtained it was possible to verify the biodegradation of the packages through visual observations and FTIR analysis. The effect is observed through different aspects present in the packaging, such as the roughness of the film surface, the formation of holes or cracks, fragmentation, color changes, or the variation in mass due to interaction with the imposed atmosphere. In addition, biodegradation can cause changes in the structure of the films that were observed by FTIR. Regarding the water solubility analysis, the percentage decreases with the addition of lycopene in the polymer matrix. For the analysis of water sorption isotherm, the best mathematical adjustment is found to estimate the monolayer humidity values (X_m) with increasing temperature, done by applying the GAB model. Finally, through the thermodynamic analysis, it was possible to visualize that both the ΔH_{dif} and the $-\Delta S_{dif}$ differential curves increased exponentially for all samples with increasing moisture content until values were close to zero, and the occurrence of enthalpy compensation entropy was confirmed with entropy driving the adsorption process.

Keywords: Biodegradable Packaging, Active Packaging, Packaging Degradation and Biodegradation, Sorption Isotherm, Thermodynamic Parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do ciclo de vida das embalagens biodegradáveis.	21
Figura 2- Representação da estrutura química da amilose.....	23
Figura 3- Representação da estrutura química da amilopectina.	24
Figura 4 - Representação esquemática de uma extrusora.....	27
Figura 5 - Representação da estrutura da molécula de licopeno.	29
Figura 6 - Representação dos 5 tipos de isothermas de sorção.....	31
Figura 7 - Representação das zonas características da isoterma de sorção de água de material biológico	32
Figura 8- Fotografias referentes ao aspecto visual da embalagem comercial a base de polietileno e embalagens biodegradáveis a base de amido de mandioca com e sem extrato de tomate (licopeno) para visualização da biodegradabilidade em solo durante 18 dias.	47
Figura 9 - Visualização da presença de microrganismos nas embalagens biodegradáveis ativa.	49
Figura 10 - FTIR das embalagens estudadas antes e depois do armazenamento, referente a seguintes embalagens: ATP ₁₀₀ - CST ₀ inicial, ATP ₁₀₀ - CST ₀ final, ATP ₉₆ – CST ₄ inicial, ATP ₉₆ – CST ₄ final, ATP ₉₂ – CST ₈ inicial, ATP ₉₂ – CST ₈ final antes da degradação. a) região entre 500 e 4000 cm ⁻¹ , b) região entre 3000 e 3500 cm ⁻¹ e c) região entre 1500 e 1720 cm ⁻¹	51
Figura 11 - FTIR das embalagens de ATP ₁₀₀ - CST ₀ deg de amido de mandioca depois da degradação no solo, onde: a) gráfico normalizado b) gráfico sem normalização.	52
Figura 12 - FTIR das embalagens de ATP ₉₆ - CST ₄ deg de amido de mandioca com 4% de licopeno depois da degradação no solo, onde: a) gráfico normalizado b) gráfico sem normalização.	52
Figura 13 - FTIR das embalagens de ATP ₉₂ - CST ₈ deg de amido de mandioca com 8% de licopeno depois da degradação no solo, onde: a) gráfico normalizado b) gráfico sem normalização.....	53
Figura 14- Representação gráfica de isothermas de adsorção referente ao ajustado no modelo GAB nas temperaturas de a) 25°C, b) 15°C e c) 5°C.	62

Figura 15 - Representação gráfica de A_w correspondente a diferentes teores de umidade (X_{eq}), ajustado no modelo GAB para a embalagem ATP ₁₀₀ - CST ₀	64
Figura 16 - Representação gráfica de A_w correspondente a diferentes teores de umidade (X_{eq}), ajustado no modelo GAB para a embalagem ATP ₉₆ – CST ₄	64
Figura 17 - Representação gráfica de A_w correspondente a diferentes teores de umidade (X_{eq}), ajustado no modelo GAB para a embalagem ATP ₉₂ – CST ₈	65
Figura 18 - Representação gráfica da entalpia diferencial	66
Figura 19 - Representação gráfica da entropia diferencial	68
Figura 20 - Relação linear entre a entalpia e a entropia referente a amostra ATP ₁₀₀ - CST ₀	69
Figura 21 - Relação linear entre a entalpia e a entropia referente a amostra ATP ₉₆ - CST ₄	70
Figura 22 - Relação linear entre a entalpia e a entropia referente a amostra ATP ₉₂ - CST ₈	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Modelos matemáticos para ajustar as isotermas de sorção das embalagens biodegradáveis ativas.	34
Tabela 2 - Valores de atividade de água (a_w) para soluções salinas saturadas utilizadas a diversas temperaturas.	43
Tabela 3 - Valores médios de solubilidade das embalagens com ou sem licopeno	54
Tabela 4 - Parâmetros de ajustes da isotermas de sorção para a temperatura de 5°C e atividade de água variando de 0,336 a 0,985.....	57
Tabela 5 - Parâmetros de ajustes da isotermas de sorção para a temperatura de 15°C e atividade de água variando de 0,336 a 0,985.....	58
Tabela 6 - Parâmetros de ajustes da isotermas de sorção para a temperatura de 25 °C e atividade de água variando de 0,336 a 0,985.	59
Tabela 7- Temperatura isocinética (T_β), temperatura média harmônica (T_{hm}) e energia livre de Gibbs (ΔG).....	71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVO.....	17
2.1	Objetivo geral e específicos.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	Degradação e biodegradação das embalagens.....	18
3.2	Biopolímeros à base de polissacarídeos.....	21
3.3	Processo de produção de embalagens através da extrusora.....	26
3.4	Embalagens ativas.....	28
3.4.1	Incorporação de compostos antioxidantes naturais em embalagens ativas.....	29
3.5	Isoterma de sorção.....	30
3.4.1	Parâmetros termodinâmicos.....	35
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	39
4.1	Preparação das embalagens biodegradáveis de amido de mandioca e agentes naturais antioxidantes.....	39
4.2	Caracterizações físicas e termodinâmicas das embalagens.....	40
4.2.1	Biodegradação das embalagens.....	40
4.2.2	Solubilidade em água.....	41
4.2.3	Determinação das isotermas de sorção de água.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1.	Biodegradação das embalagens.....	46
5.1.1	Avaliação da biodegradação das embalagens a base de polietileno e a base de amido de mandioca e agentes naturais antioxidantes....	46
5.1.2	Avaliação da biodegradação das embalagens a base de amido de mandioca e agentes naturais antioxidantes através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	50
5.2.	Solubilidade em água.....	54
5.2.	Isoterma de Sorção de água.....	56
5.2.1	Parâmetros termodinâmicos de sorção.....	63
5.2.2	Entalpia diferencial (ΔH_{dif}).....	65
5.2.2	Entropia diferencial (ΔS_{dif}).....	67

5.2.3	Teoria da compensação de entalpia-entropia.....	69
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS...	73
6.1	Conclusões.....	73
6.2	Perspectivas de trabalhos futuros.....	74

1 INTRODUÇÃO

Entre os materiais mais versáteis, duráveis e baratos produzidos atualmente nas indústrias, encontram-se os diversos tipos de embalagens sintéticas que são fabricados a partir da polimerização de monômeros derivados do petróleo. No entanto, este material tem causado preocupações crescentes referentes aos danos causados ao meio ambiente e à saúde humana. Estas preocupações incluem o descarte incorreto das embalagens no meio ambiente, o acúmulo de embalagens nos aterros sanitários devido ao seu longo tempo de degradação, geração de microplásticos e nanoplásticos nas águas dos rios e mares e liberação de produtos químicos tóxicos nos alimentos e no meio ambiente (CUI et al., 2020; KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020).

Como alternativa, os cientistas vêm desenvolvendo novas tecnologias, como as embalagens biodegradáveis derivadas de polímeros de fontes naturais, com o intuito de minimizar os problemas gerados através das embalagens de origem fósseis e produzir alimentos saudáveis, seguros e livres de produtos químicos sintéticos (conservantes). Além disso, estas embalagens apresentam grande vantagem devido ao bom desempenho na produção e a sua facilidade de se degradar por ação de umidade, temperatura, exposição à radiação UV, ozônio, produtos químicos, abrasão mecânica e micro-organismos (KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020).

Neste contexto, a biodegradação das embalagens de origem biológica é facilitada devido à ação dos micro-organismos que conseguem quebrar o material polimérico em partes menores para destruí-lo sob condições favoráveis de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio (BRANT et al., 2018).

Exemplos de biopolímeros são os extraídos diretamente de matérias-primas naturais, como o amido. O amido tem despertado interesse no meio acadêmico e industrial para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis (TIAN et al., 2018). Alguns exemplos da utilização deste biopolímeros são: filmes produzidos a partir isolado de proteína de soro de leite AZEVEDO et al. (2017); produção de filmes de amido de ervilha com proteína de amendoim isolada SUN; SUN; XIONG (2013) e a pesquisa desenvolvida por FERREIRA et al. (2021) que foi a produção de filmes a

partir de amido de mandioca com proteína isolada de soja. Nestes três estudos foram investigadas as propriedades mecânicas, de barreira e morfológicas dos filmes biodegradáveis.

No geral, as embalagens produzidas de amido de mandioca apresentam uma boa barreira aos gases de dióxido de carbono e oxigênio. No entanto, as propriedades físicas são frágeis devido ao caráter hidrofílico dos polímeros, que limita a aplicação destas embalagens (GONZÁLEZ et al., 2019; URANGA et al., 2020).

Uma forma eficiente de contornar esta limitação na aplicação destas embalagens é permitir que ocorra uma interação entre o alimento e a embalagem através da adição de aditivos químicos ou naturais nas matrizes poliméricas. Estes aditivos têm como objetivo preservar a qualidade nutricional e físico-química dos alimentos (KAEWKLIN et al., 2018). Tais embalagens são conhecidas como embalagens ativas. Os grupos de pesquisa têm estudado vários tipos de embalagens ativas como, por exemplo, que absorvem ou emitem dióxido de carbono (LEE, 2016), sequestram o oxigênio (DEY; NEOGI, 2019), absorvem umidade (GAIKWAD; SINGH; AJJI, 2018), ativas antifúngicas (CEBALLOS et al., 2020), antimicrobianas (KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020) e antioxidantes (LEITE et al., 2020).

De acordo com TAO et al. (2018) é muito importante o conhecimento sobre as propriedades de barreira, ou seja sobre a solubilidade de água, teor de água ou a atividade de água nas embalagens biodegradáveis hidrofílicas. O autor ainda expõe que a compressão destas propriedades pode ser usada para prever informações sobre as mudanças de estabilidade e qualidade do produto alimentar embalado, já que as suas propriedades mecânicas, térmicas e físicas são sensíveis à umidade, influenciando, portanto, a sua aplicação em alimentos. A atividade de água está relacionada com o conteúdo de umidade das embalagens, a temperatura constante, por meio de isoterma de sorção.

No entanto, poucos são os trabalhos publicados que avaliam o comportamento da água nas embalagens através das isotermas de sorção, uma vez que tal conceito é fundamental pois a partir dos dados de isotermas de sorção é possível avaliar as propriedades termodinâmicas tais como a entalpia diferencial (ΔH_{dif}), entropia diferencial (ΔS_{dif}) e energia livre de Gibbs (ΔG). O conhecimento sobre as propriedades termodinâmicas são úteis, pois fornecem informações a respeito da

força de ligação da água aos compostos alimentares através de cálculos de entalpia diferencial; a respeito sobre o número de sítios de sorção disponível em um nível de energia específico através de cálculos referente a entropia e informações correspondendo qualitativamente à diferença entre a energia total disponível (entalpia) e indisponível (entropia) através da energia livre de *Gibbs* (ROSA et al., 2021).

Na literatura consultada, somente o trabalho desenvolvido por LARA et al. (2020) verificou as propriedades termodinâmicas, como entalpia diferencial (ΔH_{dif}), entropia diferencial (ΔS_{dif}) e energia livre de *Gibbs* (ΔG) em embalagens de isolado proteico de soro de leite (IPS) com poli (álcool vinílico) (PVA). Segundo a autora, as avaliações destas propriedades são essenciais para o entendimento das interações entre a água e o material das embalagens, bem como para avaliar a existência de compensação entalpia-entropia, que permite encontrar o mecanismo que impulsiona a sorção (entalpia e/ou entropia) e verificar a espontaneidade do processo de sorção da água.

Desta forma, esta pesquisa propõe estudar a taxa de biodegradação das embalagens poliméricas de origem natural, assim como realizar comparações das propriedades químicas, físicas e visuais das embalagens antes e após a biodegradação, com a finalidade de verificar as possíveis alterações visuais, físicas e químicas da sua estrutura. Por fim, foi realizado um estudo para avaliar os fenômenos de adsorção do vapor d'água, a temperatura e umidade relativa constante, para os filmes produzidos através do amido mandioca com ou sem o agente antioxidante (licopeno) sob diferentes condições de temperatura e umidade relativa.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral e específicos

O objetivo geral deste projeto foi analisar a influência da adição de licopeno na matriz polimérica das embalagens biodegradáveis através de estudos termodinâmico e de biodegradação no solo.

Dentre os objetivos específicos podem-se destacar:

- Verificar a biodegradação das embalagens comercial (polietileno) e de embalagens composta por amido de mandioca com ou sem licopeno através de análises visual e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Realizar a comparação das propriedades morfológicas e químicas antes da biodegradação com os dados que foram obtidos após a biodegradação das embalagens;
- Verificar a influência da água nas embalagens com amido de mandioca com ou sem licopeno através de análise de Solubilidade de água;
- Investigar a estabilidade das embalagens, bem como a espontaneidade ou não das embalagens biodegradáveis ativas referente a adsorção de água por meio da determinação dos parâmetros termodinâmicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Degradação e biodegradação das embalagens

As embalagens têm um papel fundamental para as indústrias de alimentos, pois oferecem muitas vantagens, como facilitar o manuseio e proteção contra danos físico-químicos durante o armazenamento ou transporte, conter e proteger os produtos alimentares para os consumidores, conservar a qualidade dos alimentos, informar os consumidores sobre as propriedades dos produtos incluídos e no desenvolvimento de marcas através do seu *layout* (BAHRAMI et al., 2020; BROCKGREITENS; ABBAS, 2016). De acordo com os dados publicados em 2020, pela Associação Brasileira de Embalagens, as indústrias de produção de embalagens cresceram 4,9% no primeiro semestre de 2019, especialmente em dois importantes segmentos que são considerados os principais clientes das indústrias de embalagem: alimentos e bebidas.

Contudo, a maioria das embalagens produzidas através das indústrias de alimentos são de fontes petroquímica, como o tereftalato de polietileno (PET), cloreto de poliviníla (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poliamida (PA). Estes tipos de embalagens têm como características a disponibilidade a custo baixo, bom desempenho mecânico, boa barreira de oxigênio, dióxido de carbono, composto anídrico, aroma e vedação de temperaturas altas. Apesar das inúmeras vantagens, há uma preocupação recente referente a utilização destas embalagens por causa dos aspectos ambientais com a geração de resíduos sólidos, a fragmentação em pedaços menores (microplásticos) que migram para os rios e oceanos, onde forma zona de acumulação, as disponibilidades futuras de matérias-primas, o aumento das restrições legislativas e a baixa velocidade de degradação (HAIDER et al., 2019; SIRACUSA; DALLA, 2008).

Dependendo do fator ambiental ativo, a degradação dos materiais polímeros podem ser classificados como: degradação foto-oxidativa, degradação térmica, degradação induzida por ozônio, degradação mecanoquímica e biodegradação (SINGH; SHARMA, 2008).

A degradação foto-oxidativa é o processo de decomposição do material pela ação da luz visível ou da luz UV, considerada uma das principais fontes de danos aos substratos poliméricos em condições ambientais. A degradação térmica ocorre em temperaturas altas e sua taxa de degradação aumenta com o aumento da temperatura. Referente a degradação induzida por ozônio, a presença de ozônio no ar, mesmo em concentrações muito pequenas, acelera acentuadamente o envelhecimento dos materiais poliméricos. Já a degradação mecanoquímica envolve a quebra de cadeias moleculares por cisalhamento ou força mecânica. Por fim, a biodegradação é definida como: processo que é capaz de decompor os materiais em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa em que o mecanismo predominante é a ação enzimática de micro-organismos, que pode ser medido por testes padrões, em um período de tempo especificado, refletindo as condições disponíveis (SHAH et al., 2008; SINGH; SHARMA, 2008).

De acordo com SHAH et al. (2008), os efeitos mais prejudiciais na degradação e biodegradação dos materiais poliméricos são os efeitos visuais (amarelecimento), ductilidade, perda das propriedades mecânicas dos polímeros como fragilidade reduzida, escamação, mudança de cor, presença de rachaduras, mudanças no peso molecular e a decomposição das embalagens. Conforme o autor, essas alterações não comprovam a presença de um processo de biodegradação, porém, o parâmetro das alterações visuais pode ser usado como uma primeira indicação de qualquer ataque microbiano nos materiais poliméricos.

Em contraste com as embalagens sintéticas, as embalagens biodegradáveis teoricamente se mineralizam em água, dióxido de carbono e em biomassa assim que acabam no meio ambiente. Além disso, conforme a definição de polímeros biodegradável pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemists*), esse processo ocorre pela ação de enzimas e outras atividades biológicas de modo que os parâmetros ambientais como a umidade, temperatura, exposição à radiação UV, ozônio, produtos químicos, micro-organismos e a abrasão mecânica são responsáveis por acelerar o processo de degradação e biodegradação (BIBER; FOGGO; THOMPSON, 2019; HAIDER et al., 2019).

As embalagens produzidas através das fontes de recursos renováveis vêm se destacando cada vez mais por motivos da sua facilidade na decomposição pela ação natural de micro-organismos como bactérias, fungos e algas, podendo ser

consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio para a ação dos micro-organismos (BRANT et al., 2018). A degradação das embalagens só é possível devido à quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de outros, como consequente mudança da estrutura química e redução da massa molar, transformando as embalagens biodegradáveis em gases e elementos inorgânicos sem resíduos tóxicos (LUCKACHAN; PILLAI, 2011).

Segundo EMADIAN; ONAY; DEMIREL (2017), a química de biodegradação das embalagens consiste em três etapas importantes. Na primeira etapa, ocorre a biodeterioração que é a modificação das propriedades mecânicas, químicas e físicas do polímero devido ao crescimento de micro-organismos sobre ou dentro da superfície dos polímeros. Na etapa posterior, ocorre a biofragmentação que é a conversão de polímeros em oligômeros e monômeros pela ação de micro-organismos. Por fim, na terceira e última etapa ocorre a assimilação onde os micro-organismos são fornecidos pelas fontes de carbono, energia e nutrientes necessários a partir da fragmentação de polímeros e convertem o carbono do plástico em CO₂, água e biomassa. Conforme a literatura de LUCKACHAN; PILLAI (2011) a biodegradação das embalagens pode ocorrer em condições aeróbicas (na presença de oxigênio) ou anaeróbicas (na ausência de oxigênio):

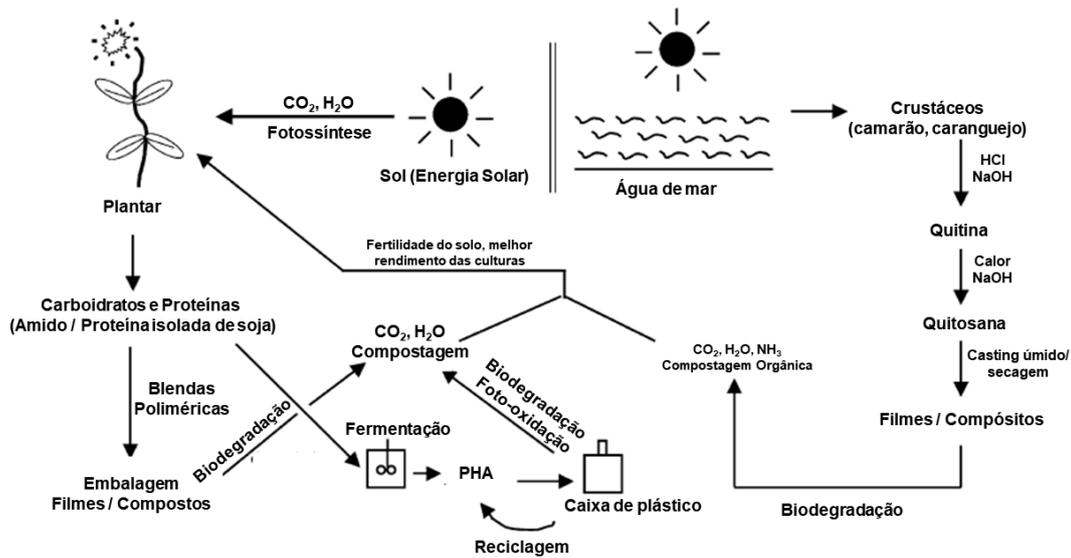
Biodegradação aeróbica: polímero biodegradável + O₂ → CO₂ + H₂O

Biodegradação anaeróbica: polímero biodegradável → CO₂ + CH₄ + H₂O

Para THARANATHAN (2003), uma vantagem adicional das embalagens biodegradáveis de origem de polímeros naturais é que na biodegradação ou desintegração e compostagem elas podem atuar como fertilizantes e condicionadores do solo. Contudo, muitos polímeros naturais são hidrofílicos e alguns deles são solúveis em águas e a solubilidade da água aumenta a degradabilidade e a velocidade de degradação, ocorrendo assim uma limitação em sua aplicação nas embalagens para alimentos (YU; DEAN; LI, 2006).

A Figura 1 é uma representação esquemática do ciclo de vida das embalagens biodegradáveis.

Figura 1 - Representação do ciclo de vida das embalagens biodegradáveis.



Fonte: Adaptado de THARANATHAN (2003)

Os materiais mais comumente utilizados na produção de embalagens biodegradáveis são os biopolímeros. Conforme a IUPAC, os biopolímeros são macromoléculas formados por organismos vivos à base de proteínas como as extraídas de animais (caseína, colágeno, gelatina) e derivados de plantas (soja, zenia e glúten); os biopolímeros a base de polissacarídeos como a celulose, amido, quitina e quitosana; e os biopolímeros preparados a partir de monômeros naturais como o ácido polilático. Estes biopolímeros são os mais utilizados devido à sua abundância na natureza, biodegradabilidade e comestibilidade (AZEVEDO et al., 2017; NOGUEIRA et al., 2020).

3.2 Biopolímeros à base de polissacarídeos

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*), também conhecida por macaxeira, é um arbusto lenhoso perene com raízes tuberosas da família *Euphorbiaceae*, tem origem sul-americana e é hoje amplamente cultivada nas regiões tropicais e subtropicais da Ásia, África e América Latina, na América Latina o cultivo da mandioca é realizado em todo o território Brasileiro (ZHU, 2015). Conforme GARCÍA et al. (2012), a produção da mandioca nos países tropicais ocupa a quarta posição, ficando

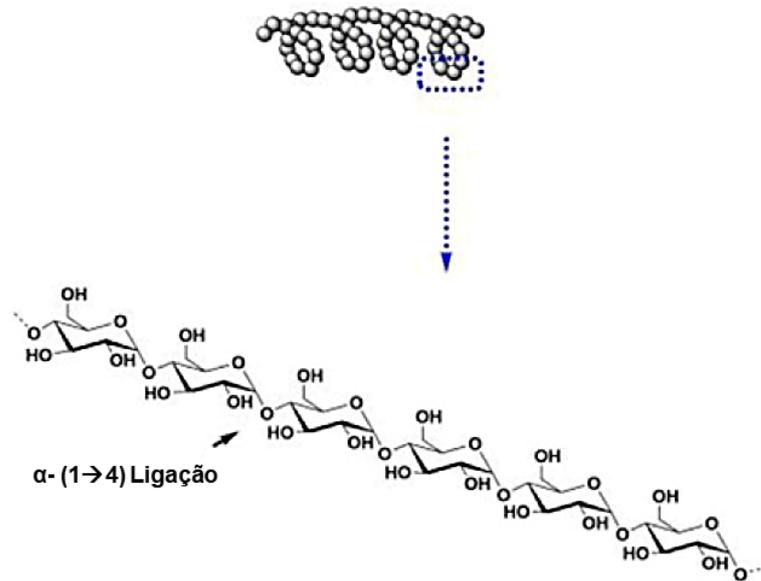
atrás somente do arroz, trigo e milho. É altamente tolerante à seca e a condições climáticas adversas e é admiravelmente produtiva em solos pobres e terras marginais e tem uma alta disponibilidade ao longo do ano devido à flexibilidade do plantio e colheita (ZHU, 2015).

Os grânulos de amido de mandioca são extraídos após a lavagem, descascamento, ralação e prensagem da massa sob água corrente das raízes. O bagaço acumulado é eliminado e o amido lixiviado pela água é separado por decantação em tanques ou por centrifugação. Em seguida, o amido de mandioca é seco em secadores de túnel ou *flash-dryers*. As raízes são compostas, basicamente, por água e carboidratos, constituindo-se em importante fonte de energia pelo seu alto teor de amido que é o principal componente. Contudo, a composição varia muito com a variedade, idade e condições de cultivo (ANTHERO, 2014; ZHU, 2015).

O amido é considerado um dos polímeros mais abundantes na natureza, ficando atrás somente da celulose, sendo o principal carboidrato de armazenamento das plantas e a fonte mais importante de carboidratos na dieta humana (ACEVEDO-GUEVARA et al., 2018). Segundo LÓPEZ et al. (2019), o amido representa uma opção atraente por razão do seu baixo custo, disponibilidade, capacidade de formar embalagens biodegradáveis termoplásticos que degradam facilmente quando expostos a condições ambientais adequadas para o consumo dos micro-organismos e a facilidade de adaptação aos processos industriais.

Quimicamente, o amido tem uma estrutura semicristalina que é construída por duas macromoléculas de glicose, que são a amilose e amilopectina. A amilose (FIGURA 2) é um polímero de cadeias longas e helicoidal linear, compostas por unidade de D-glicose unidas através de ligações glicosídicas α -(1→4) anidroglicose, com massa molar média de 1×10^5 g.mol⁻¹ a 1×10^6 g.mol⁻¹ (REN et al., 2020; RODRIGUES et al., 2020).

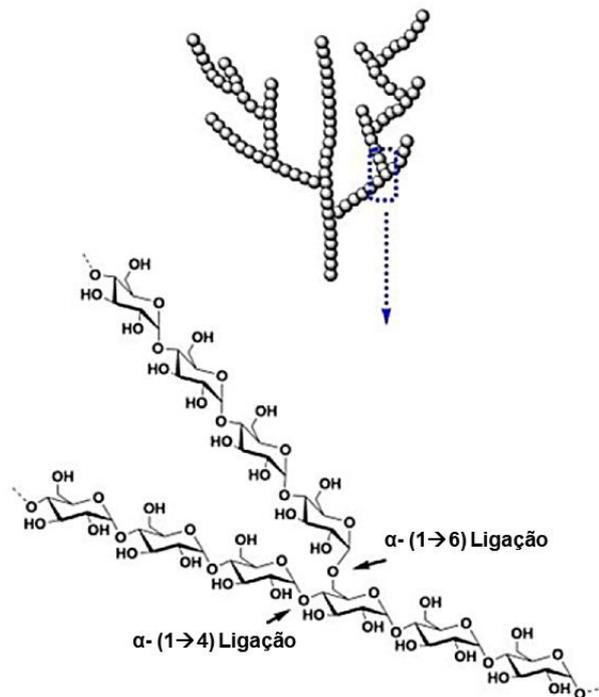
Figura 2- Representação da estrutura química da amilose.



Fonte: FAN; PICCHIONI (2020).

Por outro lado, a amilopectina (FIGURA 3) é formada de moléculas grandes e cadeias curtas altamente ramificada, sendo composta por cadeias lineares de D-glicose α - (1 \rightarrow 4) unidas por ligações glicosídicas α - (1 \rightarrow 6), sendo que a amilopectina é um biopolímeros que apresenta um alto peso molecular, que varia entre 1×10^9 g.mol⁻¹ até 5×10^{10} g.mol⁻¹ em massa molar (REN et al., 2020; RODRIGUES et al., 2020). Segundo MENDES (2017), a macromolécula de amilopectina tem uma menor facilidade de penetração de água e de enzimas, sendo, portanto, mais resistente ao processo de hidrólise.

Figura 3- Representação da estrutura química da amilopectina.



Fonte: FAN; PICCHIONI (2020).

A funcionalidade do amido está diretamente ligada à proporção de cada uma das macromoléculas e sua distribuição dentro do grânulo. As proporções em que essas estruturas aparecem no amido diferem em relação às fontes botânicas, variedades dentro de uma mesma espécie e com o grau de maturação (RODRIGUES et al., 2020; WANG et al., 2015). De acordo com a pesquisa desenvolvida por BASIAK; LENART; DEBEAUFORT (2017), a maioria dos amidos nativos contêm cerca de 20% a 25% de amilose e entre 75% a 80% de amilopectina, entretanto, quanto mais baixo o conteúdo da macromolécula de amilose, maior será a barreira, a resistência à umidade da superfície e as propriedades mecânicas das embalagens.

Estudos têm demonstrado que as embalagens obtidas através do amido nativo apresentam permeabilidade seletiva ao dióxido de carbono e oxigênio. Entretanto, as propriedades físicas são precárias, como estrutura frágil, estabilidade de curto prazo, baixa resistência mecânica e baixa resistência à barreira da água, ocorrendo assim uma limitação na aplicação do amido nativo (ILYAS et al., 2018; SYAFIQ et al., 2020).

Uma das formas de alterar as propriedades mecânicas e físicas das embalagens biodegradáveis é através da adição de plastificantes na matriz polimérica.

Os plastificantes são adicionados aos polímeros de alto peso molecular para proporcionar embalagens com estruturas mais flexíveis, evitando assim a quebra durante o manuseio e armazenamento dos alimentos, e para melhorar a mobilidade das macromoléculas modificando a viscosidade da matriz polimérica. Os plastificantes mais utilizados são o glicerol, polietilenoglicol, e o sorbitol devido aos grupos hidroxila presentes em sua molécula, que são responsáveis por reduzir as ligações de hidrogênio internas, ao mesmo tempo em que aumentam os espaços intermoleculares existente entre as cadeias, permitindo assim maior mobilidade (MALI et al., 2005; MARAN et al., 2013). Além dos plastificantes, existem outras modificações que podem ser incorporadas no amido de modo a melhorar ou minimizar as desvantagens físicas e químicas das embalagens biodegradáveis, como a utilização de altas temperaturas e forças de cisalhamento (extrusão) (VIANA, 2020).

Quando o amido é colocado sob aquecimento com excesso de água, ocorre a gelatinização. Durante o processo de gelatinização ocorre uma transição de fase e o colapso (rompimento) da ordem molecular dentro da estrutura do grânulo de amido, em uma faixa de temperatura que depende da característica da fonte de amido, sendo que para o amido de mandioca esta faixa de temperatura é entre 58°C a 70°C. Por fim, as ligações de hidrogênio mais fracas nas cadeias de amilose e amilopectina são quebradas e os grânulos de amido começam a inchar, aumentando a viscosidade da solução (HOOVER, 2001; LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017; MATOS, 2020).

Segundo MENDES (2017), conhecer algumas propriedades físico-químicas e estruturais do amido a ser utilizado é fundamental para o desenvolvimento e aplicação de embalagens biodegradáveis, pois a utilização direta dos biopolímeros permite a obtenção de matérias de baixo custo e de grande interesse industrial. Porém, para uma maior utilização desses materiais são necessários maiores estudos, já que os biopolímeros ainda representam muitas limitações como a sua elevada hidrofiliabilidade.

A obtenção das embalagens pode ser realizada através de diferentes métodos como por exemplo: moldagem por injeção, extrusão, moldagem por sopro (extrusão-sopro e injeção-sopro), moldagem por compressão, calandragem, termoformagem à vácuo e moldagem rotacional (ou rotomoldagem) para a produção de embalagens, porém o método através de misturar por solução (*Casting*) e por misturar mecânica no estado fundido (extrusoras) são os mais utilizados (AZEVEDO et al., 2017; LUNA et al., 2015).

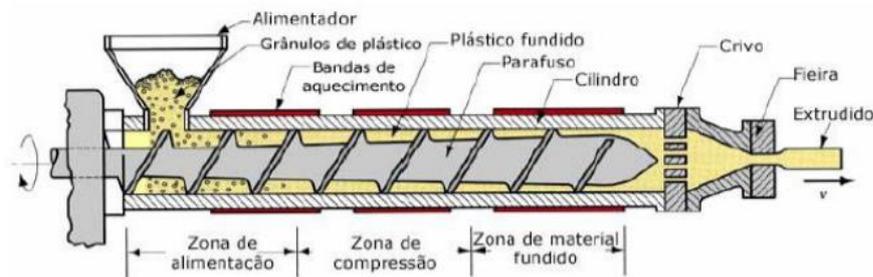
3.3 Processo de produção de embalagens através da extrusora

O processo de obtenção de embalagens por *Casting*, envolve a dissolução dos polímeros em um solvente comum, com posterior evaporação do solvente e a obtenção de um filme. Contudo, este processo é de baixa produtividade e geralmente é desenvolvido em laboratórios. De acordo com CHEVALIER et al. (2018), os filmes obtidos por *Casting* têm como principal desvantagem o tempo de secagem dos solventes e dificuldade de produção de filmes de grandes dimensões.

Já o processo de obtenção de embalagens através de mistura mecânica no estado fundido envolve aquecimento e alto cisalhamento, sendo o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e por permitir a mistura de polímeros em grande escala (LUNA et al., 2015). Para KOCH; EMIN; SCHUCHMANN (2017), o método da mistura mecânica no estado fundido se dá por meio de reatores químicos contínuos operando com altas vazões por hora e tempos de processamento curtos de alguns minutos, onde o material polimérico é submetido a uma mistura eficaz sob temperatura e pressão elevadas. Além disso, os materiais extrusados são expostos a altas tensões mecânicas geradas pela rotação dos parafusos.

As extrusoras são equipamentos compostos por uma zona de alimentação, zona de compreensão, zona de controle de vazão, cabeçote, parafuso ou rosca, e motor. Na zona de alimentação, os biopolímeros são transportados e misturados através da rosca giratória, em seguida, com a ajuda da energia de cisalhamento, a mistura polimérica é comprimida e pela fricção e aquecimento a mistura polimérica atinge o seu ponto de fusão e se plastifica (PASQUALONE et al., 2020). Segundo VEDOVE; MANIGLIA; TADINI (2021), a rosca é a parte essencial das extrusoras e sua geometria influencia grandemente o processo. Na Figura 4 é possível observar um esquema de uma extrusora.

Figura 4 - Representação esquemática de uma extrusora.



Fonte: MENDES (2017).

A modelagem da forma final do produto é feita a partir de um bico que é acoplado à extremidade de saída do polímero. Esse bico permite a criação de peças contínuas e sólidas, como também a criação de peças vazadas internamente, como tubos e dentre outros (VEDOVE; MANIGLIA; TADINI, 2021).

Poucos trabalhos são relatados na literatura tratando do desenvolvimento de embalagens biodegradáveis e embalagens ativas obtidas por meio de processos de extrusão. Isso se deve principalmente ao fato da utilização de alta temperatura e pressão elevada nas extrusoras, ocorrendo assim uma instabilidade química dos compostos antimicrobianos e antioxidante incorporados, que geralmente são sensíveis ao calor e termicamente instáveis (NOBILE et al., 2009; WORANUCH; YOKSANA; AKASHI, 2014). Dentre algumas aplicações lista-se: o desenvolvimento de embalagens ativas biodegradáveis de quitosana acoplada a ácido ferúlico (WORANUCH; YOKSANA; AKASHI, 2014), a produção de embalagens biodegradáveis de zeína (WANG; RAKOTONIRAINY; PADUA, 2003), o estudo de incorporação de nanoargila em embalagens de amido (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011) e o trabalho que teve como objetivo desenvolver e caracterizar embalagens biodegradáveis híbridas com agente natural antioxidante de licopeno (FERREIRA et al., 2021).

Assim, as embalagens desenvolvidas de amido de mandioca através da extrusora possibilitam uma ampla gama de produtos inovadores e ecologicamente corretos, apresentando inúmeras vantagens para o setor de embalagens de alimentos. Entretanto, estas embalagens poliméricas ainda não são o suficiente para a conservação dos alimentos a longo prazo. Assim, como alternativa, os

pesquisadores incorporam nas embalagens aditivos químicos ou naturais que tem como objetivo o aumento do prazo de validade dos alimentos (AZEVEDO et al., 2017).

3.4 Embalagens ativas

Alimentos frescos, seguros e com alto valor nutricional são as exigências crescentes dos consumidores nos tempos atuais. Porém, em certos alimentos, o prazo de validade não pode ser reduzido se nenhum aditivo químico for adicionado. Por esta razão, as comunidades científicas juntamente com as indústrias de alimentos vêm trabalhando há anos no desenvolvimento de novos sistemas inteligentes de embalagem, que permitam atender à demanda de prolongamento da vida útil dos alimentos sem adição de produtos químicos, somente com a interação entre a embalagens com os alimentos embalados (ADILAH; JAMILAH; HANANI, 2018; DOMÍNGUEZ et al., 2018).

Conforme DOMÍNGUEZ et al. (2018), FANG et al. (2017) e ROMANI; MARTINS; GODDARD (2020), a proposta da nova tecnologia nas embalagens é de fornecer uma barreira protetora ao alimento contra influência externas, absorver produtos químicos como o oxigênio, etileno, dióxido de carbono, umidade e outros compostos específicos que são responsáveis por acelerar a degradação dos produtos alimentícios e liberar substâncias nos alimentos ou no ambiente ao redor dos alimentos como conservantes, antimicrobianas, antioxidantes e aromatizantes.

Na literatura recente é possível encontrar alguns trabalhos sobre a incorporação de compostos ativos antioxidantes nas embalagens de matriz polimérica que tem como objetivo evitar a oxidação lipídica dos alimentos, que é a principal causa da deterioração nutricional e da qualidade dos alimentos. A temperatura, umidade e luz podem acelerar o processo de degradação e oxidação dos alimentos e os produtos que contêm altos teores de gorduras e secos são os alimentos mais suscetíveis para ocorrer a oxidação lipídica (ADILAH et al., 2020; ASSIS et al., 2020).

As embalagens ativas antioxidantes têm sido produzidas a partir de matérias-primas naturais e renováveis, de forma que tanto a matriz polimérica quanto os aditivos funcionais a ela incorporados apresentam caráter de biodegradabilidade

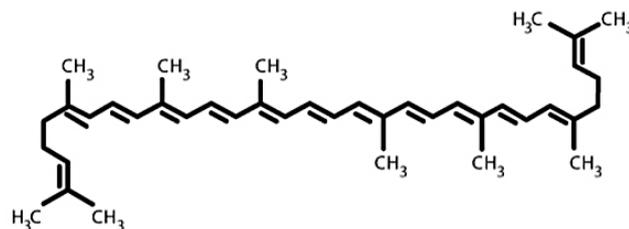
(SANTANA et al., 2013). Neste contexto, a oxidação lipídica pode ser evitada através da utilização de compostos antioxidantes sintéticos ou naturais. Porém, atualmente, o uso de antioxidantes sintéticos tem se tornado questionável devido aos seus possíveis efeitos tóxicos, carcinogênicos e biodegradação. Desse modo, como alternativa, as pesquisas têm sido dirigidas no sentido de se encontrar compostos naturais com ação de antioxidante como, por exemplo, os compostos norbixina, zeaxantina e o licopeno que geralmente são usados como corantes naturais (ASSIS et al., 2020).

Para ASSIS et al. (2017), a adição desses compostos antioxidantes naturais pode proporcionar maior barreira à luz visível e ultravioleta, menor permeabilidade ao vapor d'água através do caráter hidrofóbico do antioxidante adicionado e atividade antioxidante com o aumento da concentração do aditivo, o que auxilia na maior estabilidade de alimentos com alto teor de gordura.

3.4.1 Incorporação de compostos antioxidantes naturais em embalagens ativas

O licopeno ($C_{40}H_{56}$), um carotenoide com peso molecular de 536,85 g, é responsável pela coloração avermelhada em espécies de plantas como tomate, melancia, goiaba vermelha, pimentão e entre outros. O tomate (*Solanum lycopersicum*), um dos vegetais mais populares em todo o mundo, é considerado a fonte mais rica em diversos nutrientes e antioxidantes, como carotenoides, ácido ascórbico, vitaminas, flavonoides, ácidos fenólicos, minerais, fibras e outros fitoquímicos (HASHIMOTO et al., 2020; SUWANARUANG, 2016). A Figura 5 é a representação da estrutura da molécula do licopeno.

Figura 5 - Representação da estrutura da molécula de licopeno.



Fonte: CEFALI et al. (2009).

A atividade antioxidante do licopeno é devido a um pigmento acíclico de estrutura simétrica composta por treze ligações duplas, das quais onze são conjugadas e duas ligações duplas não conjugadas (ASSIS et al., 2020). Segundo ABDULLAHI; KABIRUYUNUSA; ALIYU (2020), a estrutura do licopeno encontra-se na maioria das vezes na configuração *trans*. Porém, devido ao alto número de ligações duplas conjugadas, o licopeno é altamente suscetível à isomerização e oxidação durante o processamento, na presença de oxidantes, luz e temperatura ocorrendo assim uma alteração de sua configuração para *cis*.

A adição de licopeno em embalagens de alimentos ou revestimentos comestíveis é uma alternativa inovadora no desenvolvimento de materiais ativos com atividade antioxidante e bioativa, bem como na promoção da coloração vermelha ao filme. Isso poderia ser interessante para substituir corantes artificiais e fornecer cor vermelha para produtos como carnes processadas, doces e salgadinhos em associação com a atividade antioxidante (ASSIS et al., 2020; PEREIRA et al., 2017).

Enfim, muitos autores relatam em suas pesquisas a utilização do licopeno em embalagens de alimentos. Como exemplo, o trabalho de PEREIRA et al. (2017) que teve como objetivo desenvolver e caracterizar nanocompósitos a base de concentrado proteico de soro de leite/ montmorilonita e licopeno. Conforme os autores, as embalagens desenvolvidas indicam o potencial de aplicação em produtos de alimentos, abrindo novas perspectivas ao mercado de embalagens. Um outro exemplo da utilização do licopeno em embalagens é a pesquisa de AVELINO (2019) e SZABO et al. (2020), que desenvolveram embalagens com misturas de polímeros e resíduos da agricultura (tomate). Porém, nenhum destes autores descreveram a relação termodinâmica entre a atividade de água e o equilíbrio do teor de umidade de um material polimérico a temperatura e pressão constante.

3.5 Isoterma de sorção

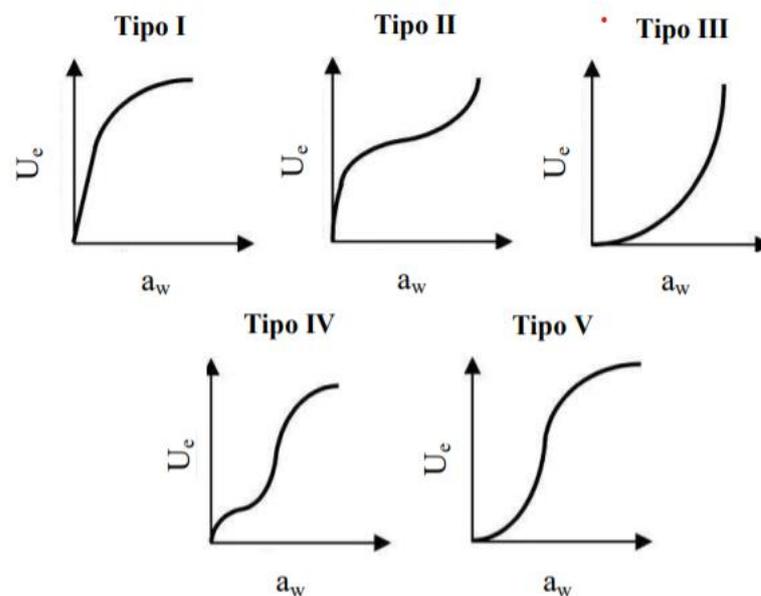
As isotermas de sorção descrevem a relação entre a atividade de água e o conteúdo de umidade de equilíbrio do material a uma temperatura constante, e entre uma faixa de umidade relativa, sendo representada graficamente. Na indústria de alimentos esta técnica é utilizada em vários processos, por exemplo, na preservação,

secagem e definição de embalagens com o objetivo de selecionar o material adequado para produção de novas embalagens (KUROZAWA; EL-AOUAR; MURR, 2005). Segundo ZHANG; HAN (2008), a adsorção e dessorção de água em filmes hidrofílicos dependem muito da umidade relativa do ambiente, já que a água atua como plastificante na maioria das embalagens biodegradáveis.

Existem duas maneiras de construir uma isoterma: a isoterma de dessorção que é obtida quando a amostra está completamente úmida e, ao passar do tempo, cede água para a atmosfera circundante; e através das isotermas de adsorção que é obtida quando um material completamente desidratado é exposto a uma atmosfera úmida, ganhando peso à medida que o tempo de realização do experimento avança (ZEYMER, 2017).

Na Figura 6, ilustram-se cinco tipos de isotermas de sorção em água que foi descrita por BRUNAUER et al. (1940) dependendo da natureza do material utilizado na determinação.

Figura 6 - Representação dos 5 tipos de isotermas de sorção.

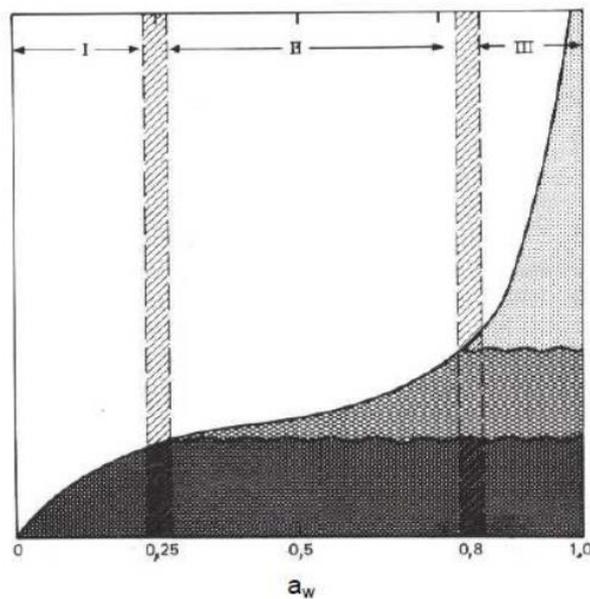


Fonte: BRUNAUER et al. (1940)

Através da definição de Brunauer as isothermas foram definidas em cinco tipos, sendo a isoterma do tipo I conhecida como *Langmuir*, é típica de materiais microporosos que possuem superfícies externas pequenas, e em geral são encontrados em alimentos como frutas, produtos de confeitaria e café solúvel, com elevado teor de açúcar. A isoterma do tipo II é isotérmica de adsorção que apresentam a forma “S – sigmoidal” é característico de materiais não-porosos ou macroporosos, ou seja, são encontrados em muitos materiais proteicos ou farináceos (farinha de trigo), amidos e amidos modificados. De acordo com a literatura, isothermas do tipo II e do tipo III são as mais comuns para os alimentos. Para as isothermas do tipo III, IV e V não foi dado nenhum nome específico. Além disso, as isothermas do tipo IV e V possuem uma estreita relação com os três primeiros tipos de isothermas (BRUNAUER et al., 1940).

Correlacionado à pesquisa desenvolvida por FENNEMA (2000) para os filmes biodegradáveis ativos é possível verificar que a forma como a água está ligada no material biológico pode ser dividida em três zonas, conforme a Figura 7.

Figura 7 - Representação das zonas características da isoterma de sorção de água de material biológico



Fonte: FENNEMA (2000)

A zona I corresponde à água fortemente ligada com uma entalpia de vaporização consideravelmente maior que a da água pura. Para o autor, o teor de umidade, teoricamente, representa a adsorção da primeira camada de molécula de água, sendo que a extração desta água é muito difícil, não é congelável e não se encontra disponível para atuar como solvente ou reagente, agindo como parte integrante do sólido. Deste modo, a zona I corresponde a uma atividade de água muito pequena no material, sendo que atividade de água (a_w) é menor que 0,2 e pode alcançar até 0,3. Enquanto isto, a zona II representa as moléculas de água que estão em diferentes camadas mais estruturadas, correspondente às camadas de hidratação dos materiais solúveis como proteína, açúcares, amidos, sais, etc., de modo que estão ligadas por ponte de hidrogênio e interação dipolo-dipolo ou retida fisicamente em microcapilares. A a_w nesta zona pode variar de 0,2-0,3 até 0,80 aproximadamente, sendo que a água presente no limite entre as zonas I e III iniciará o processo de dissolução, atuará como solvente e promoverá o inchamento da matriz do material (FENNEMA, 2000).

Já na Zona III o excesso de água que está presente na superfície do material é visível, sendo que a água se encontra menos ligada e com maior mobilidade, o que pode ser facilmente eliminada por diversos procedimentos como, por exemplo, na evaporação. Segundo os autores, devido ao excesso de água presente na superfície do material, o produto pode sofrer algumas alterações químicas, bioquímicas ou microbiológicas. Sua retenção é determinada pelo pH e pelas forças iônicas, por fim a atividade de água (a_w) corresponde a valores entre 0,8 e 0,99 (FENNEMA, 2000).

Na literatura constam vários modelos teóricos, empíricos e semiempíricos utilizados para descrever o comportamento da sorção, em termos de alguns parâmetros descritos nas equações dos modelos. Os modelos apresentados na Tabela 1 encontram-se entre os mais relevantes na descrição das isotermas de sorção de produtos alimentícios.

Tabela 1- Modelos matemáticos para ajustar as isotermas de sorção das embalagens biodegradáveis ativas.

Modelos	Equações	Referências
Hasley	$a_w = \left[-\frac{A}{x_{eq}^B} \right]$	(HALSEY, 1948) (1)
Oswin	$X_{eq} = A \cdot \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B$	(OSWIN, 1946) (2)
Smith	$X_{eq} = A - B \ln \ln (1 - a_w)$	(SMITH, 1947) (3)
BET	$X_{eq} = \frac{x_m C a_w}{(1 - a_w)(1 + (c - 1)a_w)}$	(BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) (4)
GAB	$X_{eq} = \frac{x_m C K a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C K a_w)}$	(CHIRIFE; IGLESIAS, 1978) (5)

Onde: X_{eq} é o teor de umidade em uma base seca (g.g^{-1} base seca); X_m é o teor de umidade da monocamada de água adsorvida (g.g^{-1} base seca); a_w é a atividade de água; T é a temperatura A, B, C, K, n são constantes.

As equações de *Halsey* e *Oswin* são utilizadas para analisar isotermas de sorção de diversos alimentos, sendo que o modelo de *Halsey* mostra um bom ajuste para produtos ricos em amido, tais como milho, batata e trigo. O modelo de *Smith* é utilizado para descrever a porção final da curva da isoterma de sorção de água para polímeros de alto peso molecular, tem uma ampla faixa de atividade de água ($a_w > 0,3$) como amendoim. A equação de BET é amplamente usada para fornecer uma estimativa da umidade na monocamada adsorvida na superfície do alimento. Entretanto, essa equação apresenta um ajuste satisfatório para atividade de água entre 0,05 e 0,45. Já o modelo de GAB, permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos alimentos até atividade de água de 0,9, sendo utilizado para descrever o comportamento de sorção de muitos tipos de alimentos. (KUROZAWA; EL-AOUAR; MURR, 2005).

Através de estudo aprofundado dos dados de isotermas de sorção é possível extrair informações interessantes a respeito da forma com que as moléculas de água interagem com os materiais, assim como o comportamento da água e as

necessidades de energia de transferência de calor e massa para o material. Segundo AVIARA; AJIBOLA; ONI (2004), os parâmetros termodinâmicos são facilmente calculados a partir das isotermas de sorção de umidade e isso permite obter uma abordagem termodinâmica do processo.

3.4.1 Parâmetros termodinâmicos

Em termodinâmica, são estudadas as trocas de energias que ocorrem quando os sistemas passam de um estado de equilíbrio para outro e ela tem sido utilizada no estudo de diferentes substâncias e materiais. Assim, os parâmetros termodinâmicos incluem energia livre de *Gibbs*, entalpia e entropia diferencial. A entalpia diferencial está relacionada à força de ligação da água aos compostos alimentares; enquanto a entropia diferencial representa o número de sítios de sorção disponíveis em um determinado nível de energia; e a energia de *Gibbs* livre, que correlaciona essas duas propriedades, correspondendo qualitativamente à diferença entre o total disponível (entalpia) e a energia indisponível (entropia) (ROSA et al., 2021).

Segundo TAO et al. (2018), para a realização dos cálculos dos parâmetros termodinâmicos é necessário assumir duas hipóteses simplificadoras, a primeira é referente ao processo de sorção da água que ocorre em um sólido inerte, uma vez que se atinge o equilíbrio de umidade entre as moléculas de água adsorvidas na superfície do filme. A segunda hipótese se refere ao vapor ter um comportamento de gás ideal, uma vez que apenas água (fisicamente adsorvida) ocupa a superfície do filme.

A entalpia diferencial, também chamada de calor isostérico de adsorção, ΔH_{dif} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) é a quantidade de energia acima do calor de vaporização da água (ΔH_{vap} , $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) associada ao processo de sorção. Esta propriedade é obtida a partir de dados de sorção de umidade usando a Equação 6 de *Clausius-Clapeyron*:

$$\left[\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial \frac{1}{T}} \right]_{y_e} = - \frac{Q_{st} - \lambda}{R} = - \frac{\Delta H_{dif}}{R} \quad (6)$$

Onde:

Q_{st} é o calor total de sorção ($J \cdot mol^{-1}$);

λ calor latente de vaporização da água pura;

R é a constante universal de gás ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$);

Y_e é o teor de umidade de equilíbrio ($g \text{ água} \cdot g^{-1} \text{ base seca}$);

T é a temperatura absoluta (K).

Assim, quando ΔH_{dif} se aproxima de zero, significa que a energia que mantém as moléculas de água unidas ao filme é igual à energia requerida para evaporar a água pura (TAO et al., 2018).

As mudanças de energia livre devido à sorção de água são geralmente acompanhadas por variações de entalpia e entropia. Deste modo, a Equação 7 de *Gibbs-Helmholtz* é empregada para determinar a entropia diferencial de sorção:

$$[-\ln(a_w)]_{M_e} = \frac{\Delta H_{dif}}{RT} - \frac{\Delta S_{dif}}{R} \quad (7)$$

Onde: ΔS_{dif} é a entropia diferencial molar de água adsorvida nas embalagens biodegradáveis ativas ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Uma relação linear entre entalpia diferencial e entropia diferencial é proposta pela Teoria da Compensação Entalpia-Entropia, e é dada pela Equação (8). Esta teoria tem sido amplamente utilizada para avaliar fenômenos físicos ou químicos que prevalecem nos processos de adsorção sob condições variadas (HASSINI et al., 2015).

$$\Delta H_{dif} = T_{\beta} \cdot \Delta S_{dif} + \Delta G_{\beta} \quad (8)$$

O parâmetro (T_β) é conhecido como temperatura isocinética (K), representando a temperatura na qual todas as reações ocorreram na mesma taxa para diferentes valores de $\ln(a_w)$, e ΔG_β é a energia livre na temperatura específica (T_β). O sinal de ΔG_β indica se a adsorção de água é um processo espontâneo ($\Delta G_\beta < 0$) ou não espontâneo ($\Delta G_\beta > 0$) (HASSINI et al., 2015). Os valores de T_β e ΔG_β é obtido a partir da inclinação e interceptação da linha de regressão de ΔH_{dif} em função de ΔS_{dif} .

A validação da teoria de compensação é realizada através do cálculo da temperatura média harmônica (T_{hm} , K) utilizando a Equação 9.

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i}\right)} \quad (9)$$

Onde: n é o número total de isotérmicas usadas.

Um intervalo de confiança com um nível de significância de 0,05 para T_β é dado pela equação 10:

$$T_\beta = T_{\beta'} \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{Var(T_\beta)} \quad (10)$$

Onde,

$$T_{\beta'} = \frac{\sum (\Delta H_{dif} - \overline{\Delta H_{dif}})(\Delta S_{dif} - \overline{\Delta S_{dif}})}{\sum (\Delta S_{dif} - \overline{\Delta S_{dif}})^2} \quad (11)$$

$$Var(T_\beta) = \frac{\sum \sum (\Delta H_{dif} - \Delta G_\beta - T_\beta \cdot \Delta S_{dif})^2}{(m-2) \cdot \sum (\Delta S_{dif} - \overline{\Delta S_{dif}})^2} \quad (12)$$

Onde:

T_β representa a inclinação do gráfico de entalpia-entropia com um intervalo de confiança de 95% calculados para todo o conjunto de dados;

$\text{Var}(T_\beta)$ é o erro padrão da temperatura isocinética;

$\overline{\Delta H_{\text{dif}}}$ é a entalpia diferencial média

$\overline{\Delta S_{\text{dif}}}$ é a entropia diferencial média

m é o número de pares de dados sobre ΔH_{dif} e ΔS_{dif} .

Na teoria da compensação, a temperatura isocinética (T_β) deve ser significativamente diferente da temperatura harmônica (T_{hm}), assim quando o produto está em equilíbrio, se ($T_\beta > T_{\text{hm}}$) o processo é controlado por entalpia; se ($T_\beta < T_{\text{hm}}$) o processo é controlado por entropia, por fim a teoria de compensação só pode ser utilizada se $T_\beta \neq T_{\text{hm}}$ (HASSINI et al., 2015).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparação das embalagens biodegradáveis de amido de mandioca e agentes naturais antioxidantes.

As embalagens compostas de amido de mandioca modificado com diferentes concentrações de sólidos totais com a incorporação da casca de tomate (licopeno) foram gentilmente cedidas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Embalagens da UFLA.

O processo para a preparação das embalagens biodegradáveis é descrito através dos autores FERREIRA et al. (2020). Inicialmente, a metodologia consiste na elaboração de três embalagens utilizando proporções diferentes de amido de mandioca modificado (Cassava, Rio do Sul, Bahia) / casca de tomate (doadas pela Bunge Alimentos, Araçatuba, Brasil) (fase sólida 60% m/m) e proporções iguais de glicerol P. A. (Sigma – Aldrich, Saint Louis, EUA), água destilada, ácido esteárico P. A. (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil) e ácido cítrico monohidratado A. C. S. (Proquimios Comércio e Indústria Ltda, Rio de Janeiro, Brasil). A quantidade utilizada em cada embalagem foi de 100% de amido de mandioca e 0% de casca de tomate para a embalagem ATP₁₀₀ – CST₀, 96% de amido de mandioca e 4% de casca de tomate para a embalagem ATP₉₆ – CST₄ e 92% de amido de mandioca e 8% de casca de tomate para a embalagem ATP₉₂ – CST₈. Já o Glicerol, água destilada, ácido esteárico e ácido cítrico foi utilizado a seguinte quantidade: 24% de glicerol, 14% de água destilada, 1% de ácido esteárico e 1% de ácido cítrico para todas as embalagens.

Após a mistura do amido de mandioca modificado com os reagentes, cada formulação foi submetida ao processo de extrusão, utilizando uma extrusora dupla rosca NZ Philpolymer modelo SLSJ20 (São Roque, Brasil), com D/L = 40/1 e 7 zonas de aquecimento com as seguintes condições de processo: A velocidade de rotação da rosca é de 100 rpm e o perfil de temperatura é de 80, 90, 90, 100, 100, 110, 110°C. Nesta extrusão foram obtidos os pellets de amido termoplástico (ATP). Os pellets de ATP foram misturados às cascas de tomate secas nas proporções descritas e o processo de extrusão foi repetido nas mesmas condições para cada proporção

diferente de amido de mandioca/casca de tomate. Os pellets foram prensados em prensa hidráulica automática Marconi, modelo MA098 (Marconi Equipamentos para Laboratórios Ltda, Piracicaba, Brasil) a temperatura de 110°C com dois ciclos de prensagem, o primeiro com 1.5 ton por 2 min e o segundo com 3 ton e 1 min e 30 s (FERREIRA et al., 2020).

4.2 Caracterizações físicas e termodinâmicas das embalagens

4.2.1 Biodegradação das embalagens

4.2.1.1 Preparo do solo

Para avaliar a biodegradação das embalagens foi utilizado a metodologia desenvolvida por ASSIS et al. (2017) e CASTRO et al. (2020). Primeiramente, foi realizado a preparação do solo conforme a norma ASTM G-160-03, sendo utilizado 7,5 kg de terra contendo 2,5 kg de solo fértil (baixo teor de argila), 2,5 kg de esterco e 2,5 kg de areia seca peneirada na peneira de 40 mesh.

Após a mistura, a terra foi armazenada em um vaso plástico, coberta com tela e envelhecida por três meses, sendo reexaminada em intervalos de dois a três dias, de maneira que o seu pH manteve entre os valores de 6,5 e 7,5 mediante a adição de calcário ou enxofre para aumentar ou diminuir o pH. Outro parâmetro importante que foi controlado é a umidade do solo, sendo mantida entre 20 a 30%. Após o tempo especificado, foi realizado um controle de viabilidade que consiste em enterrar um algodão e medir a resistência à tração após cinco dias. Assim que foi detectada uma perda de 50% da massa do algodão, a terra foi considerada apta para a utilização.

Para testar a biodegradabilidade das embalagens, foram utilizadas amostras de 5 cm², estas amostras foram secar em uma estufa com temperatura igual a 50°C. As amostras foram colocadas em uma tela de plástico, inseridas no solo mencionado acima em uma profundidade de 4 cm por tempo aproximado de 18 dias, porém a cada 6 dias foi retirada uma amostra do solo para o acompanhamento da biodegradação das embalagens; após a biodegradação, as amostras também foram secas em uma

estufa com a temperatura igual a 50 °C. A umidade relativa do solo foi mantida em torno de 20% a 40% e o vaso plástico foi armazenado em uma câmara climática da marca TECNAL e modelo TE-4001 com temperatura controlada entre 30 °C \pm 2 °C e umidade relativa de ar entre 85% a 90%.

A biodegradação dos filmes foi determinada através de análises de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise visual.

4.2.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar qualitativamente os grupamentos químicos presentes em materiais poliméricos. Esta técnica se baseia no fato de que os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura e composição química (PETIT; PUSKAR, 2018). Foi utilizado para a análise o Espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da marca Bruker e modelo Vertex 70 (Bruker, Alemanha), localizada na Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Os espectros foram registrados em uma faixa espectral entre 400 - 4000 cm^{-1} a uma taxa de 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} (FERREIRA et al., 2021). Esta técnica foi utilizada com o objetivo de verificar possíveis mudanças na estrutura química das amostras de embalagens após o processo de biodegradação.

4.2.2 Solubilidade em água

Para a análise de solubilidade em água dos filmes foi utilizado a metodologia de GONTARD et al. (1994). As amostras foram cortadas em uma dimensão de 5 cm^2 e colocadas em um recipiente de massa conhecida, em seguida foram transferidas para uma estufa à temperatura controlada de 105°C por 24 horas. Passado este tempo, as amostras foram colocadas em dessecador por uma hora e pesadas para a determinação da massa seca (M_i). Em seguida, as amostras foram inseridas em um

béquer com 50 ml de água destilada sob agitação magnética a 25 °C por 24 horas. Após, as amostras foram filtradas utilizando um papel filtro e novamente submetidas à secagem em estufa a 105°C por 24 horas e posteriormente pesadas para a obtenção da massa final (m_f). Estas medidas foram realizadas em três repetições para cada amostra de embalagem e a solubilidade foi expressa em porcentagem de material solubilizado através da equação 13.

$$S = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (13)$$

Em que, S é a solubilidade do filme (%), M_i é a massa inicial seca do filme (g) e M_f é a massa final do filme seco (g).

4.2.3 Determinação das isotermas de sorção de água

4.2.4.1 Preparo das amostras

Para a determinação das isotermas de sorção de água das embalagens, as amostras foram secas em uma estufa a vácuo da marca Tecnal e modelo TE-395 durante 24 horas e temperatura igual a 60 °C. Após, foram distribuídas em recipientes de vidro com tampa hermética contendo soluções saturadas dos sais: cloreto de magnésio ($MgCl_2$), carbonato de potássio (K_2CO_3), nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2$), cloreto de sódio ($NaCl$), cloreto de potássio (KCl) e sulfato de potássio (K_2SO_4). Tais soluções salinas foram escolhidas de modo a abranger uma ampla faixa de atividade de água para cada temperatura, conforme mostrado na Tabela 2 (GREENSPAN, 1977).

Tabela 2 - Valores de atividade de água (a_w) para soluções salinas saturadas utilizadas a diversas temperaturas.

Sal	Atividade de água à diferentes temperaturas (°C):		
	5	15	25
MgCl₂	0,336	0,333	0,328
K₂CO₃	0,985	0,979	0,432
Mg (NO₃)₂	0,589	0,559	0,529
NaCl	0,757	0,756	0,753
KCl	0,877	0,851	0,843
K₂SO₄	0,985	0,979	0,973

Fonte: adaptada de GREENSPAN (1977).

Os recipientes de vidro devidamente identificados contendo as amostras das embalagens, foram acondicionados em estufa com circulação de ar do tipo D.O.B da marca EletroLab e modelo LS334-110 nas temperaturas de 5°C, 15 °C e 25 °C, que foram escolhidas de acordo com a temperatura que os produtos poderão ser expostos em sua comercialização. Ou seja, a temperatura de 5°C e 15°C foram utilizadas para representar a temperatura de resfriamento dos alimentos e a temperatura de 25°C foi utilizada para representar a temperatura ambiente dos alimentos, conforme a Tabela 2; sendo realizado pesagens periódicas em balanças analítica, até as amostras atingirem peso constante, ou seja, entrarem em equilíbrio com o ambiente com precisão de 0,001 g. Um tubo de vidro contendo tolueno foi colocado dentro dos potes para evitar o crescimento de fungos. Os testes de adsorção foram realizados em triplicata (AZEVEDO et al., 2017; LARA et al., 2020).

Após atingir o equilíbrio foi possível determinar o teor de umidade adsorvida das embalagens através da diferença de peso em relação à umidade final e, posteriormente, realizar os testes matemáticos para ajustar as isotermas de sorção por meio das equações de regressões não-lineares.

4.2.4.2 Representação matemática das isotermas de sorção

Na literatura consultada não foi encontrado nenhuma pesquisa que descreve o melhor modelo matemático para se determinar as isotermas de sorção de umidade das embalagens compostas de amido de mandioca modificado e agentes naturais

antioxidantes. Devido a isto, foram utilizados cinco modelos matemáticos teóricos com intuito de descrever os dados experimentais de isotermas de sorção dos filmes aqui avaliados.

Conforme descrito no item 3.5 na Tabela 1, os cinco modelos matemáticos que foram considerados para descrever o comportamento de sorção são: Halsey Oswin, Smith, Brunauer Emmett-Teller (BET) e Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). Para determinação do melhor modelo matemático teórico que descreve os dados experimentais utilizou-se o software Microsoft Excel 2013, através da ferramenta Solver. O Software permite realizar cálculos, processamento de dados e tarefas de raciocínio automatizado. O critério adotado para analisar qual o melhor modelo que descreve a variação do teor de água de equilíbrio em função da atividade de água foi através de comparação entre os valores do coeficiente de determinação (R^2) e do erro percentual médio % E, com base na Equação 14. (HUNTRAKUL; HARNKARNSUJARIT, 2020).

$$E (\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^N \left| \frac{m_i - m_p}{m_i} \right| \quad (14)$$

Onde: m_i e m_p são valores experimentais e previsto, N é o número de observações dos dados experimentais (o que significa números de sais, seis).

O melhor modelo é aquele em que o R^2 foi o mais próximo possível de 1 e o %E menor que 10%, sendo que parâmetros %E menores que 5% são considerados um bom ajuste, valores entre 5 e 10% indicam um ajuste razoável e valores superiores a 10% indicam um ajuste ruim (AGUIRRE-LOREDO; RODRIGUEZ-HERNANDEZ; VELAZQUEZ, 2017).

4.2.4.3 Parâmetros termodinâmicos

Para calcular os parâmetros termodinâmicos como entalpia diferencial (ΔH_{dif}), entropia diferencial (ΔS_{dif}) e energia livre de *Gibbs* na temperatura isocinética (ΔG_{β}) das embalagens foi utilizado a metodologia descrita por LARA et al. (2020), TAO et al. (2018) e TAVARES; NOREÑA (2021).

Com o objetivo de se determinar os valores dos parâmetros termodinâmicos de entalpia diferencial (ΔH_{dif}) e entropia diferencial (ΔS_{dif}), primeiramente foi selecionado o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de sorção. Posteriormente, a partir de um dado conteúdo de umidade específico e através da relação da equação de Clausius-Clapeyron apresentada na revisão bibliográfica (equação 6), foi possível plotar um gráfico referente a forma $\ln(a_w)$ versus $1/T$, cujo comportamento é linear. Em seguida, determinou-se os valores de entalpia diferencial (ΔH_{dif}) e entropia diferencial (ΔS_{dif}) através da inclinação ($\Delta H_{dif} / R$) e da interseção ($-\Delta S_{dif} / R$) da linha de regressão, respectivamente, sendo R a constante dos gases universal ($8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Este procedimento foi realizado para cada temperatura estudada.

A equação 8 da revisão bibliográfica foi utilizada a fim de validar a teoria da compensação entalpia-entropia. Para comprovar esta teoria, primeiramente, foi plotado um gráfico ΔH_{dif} versus ΔS_{dif} , cujo comportamento também é linear, onde os valores obtidos através da inclinação representam os valores da temperatura isocinética T_{β} . Já os valores de interseção são os valores referentes a energia livre de Gibbs na temperatura isocinética (ΔG_{β}). Assim, para validar a teoria da compensação entalpia-entropia, a temperatura isocinética T_{β} foi comparada com os valores obtidos através da temperatura média harmônica (T_{hm}), onde a temperatura média harmônica foi calculada pela equação 9 referente a revisão bibliográfica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

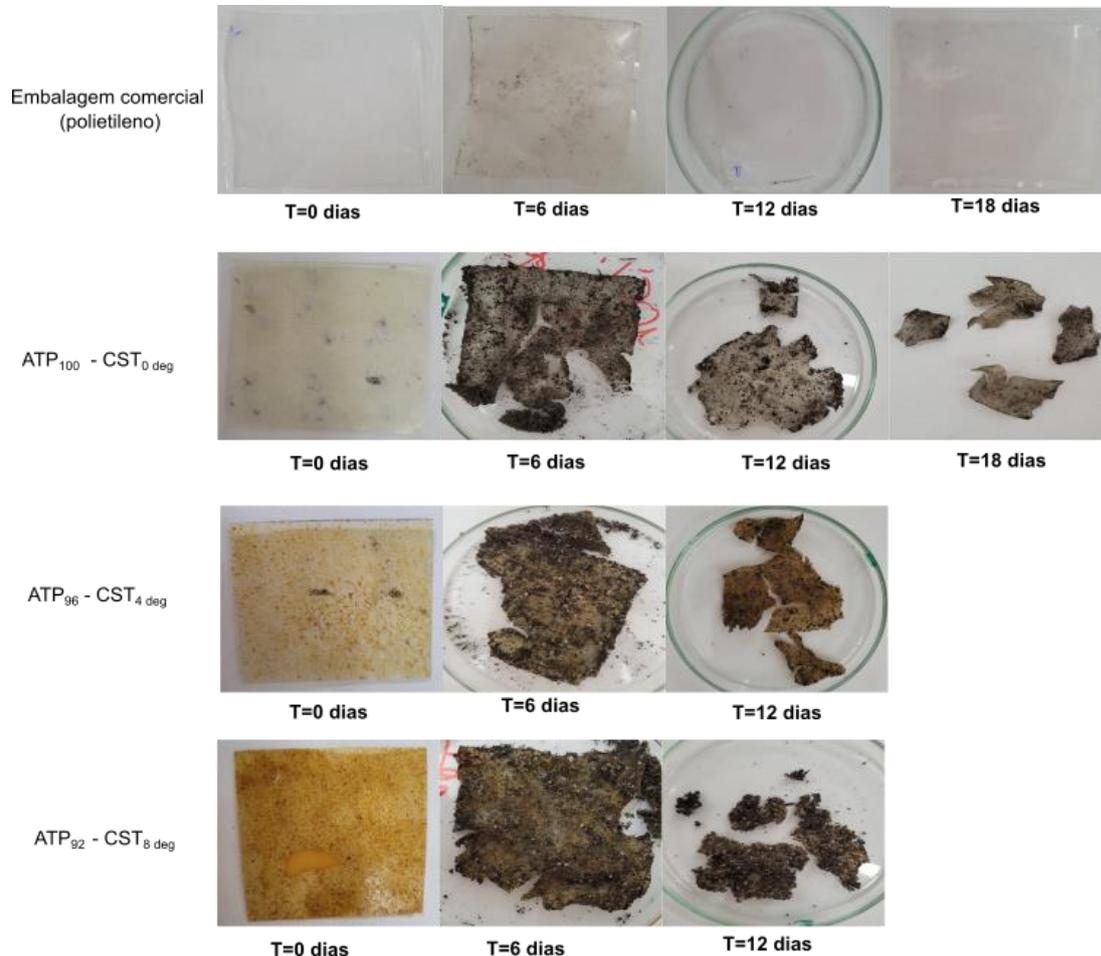
5.1. Biodegradação das embalagens

5.1.1 Avaliação da biodegradação das embalagens a base de polietileno e a base de amido de mandioca e agentes naturais antioxidantes.

Os novos materiais de embalagens biodegradáveis tornam-se cada vez mais importantes hoje em dia. Estes filmes, quando produzidos com materiais biodegradáveis, se degradam gerando biomassa e subprodutos a partir da ação de microrganismos tais como fungos e algas, contribuindo para a redução da poluição do meio ambiente.

A Figura 8 é referente ao acompanhamento de biodegradação das embalagens estudadas, sendo elas a embalagem comercial a base de polietileno, usada como referência, e embalagens biodegradáveis a base de amido de mandioca com e sem extrato de tomate (licopeno).

Figura 8- Fotografias referentes ao aspecto visual da embalagem comercial a base de polietileno e embalagens biodegradáveis a base de amido de mandioca com e sem extrato de tomate (licopeno) para visualização da biodegradabilidade em solo durante 18 dias.



Onde: ATP₁₀₀ – CST_{0 deg} é referente as embalagens de amido de mandioca depois da degradação no solo, ATP₉₆ - CST_{4 deg} de amido de mandioca com 4% de licopeno depois da degradação no solo e de ATP₉₂ - CST_{8 deg} de amido de mandioca com 8% de licopeno.

Fonte: Do autor (2022)

A partir da Figura 8, é observado que durante os dezoito dias o filme comercial não apresenta nenhuma alteração em relação a seus aspectos visuais em torno da embalagem, como a presença de microrganismo nas paredes poliméricas e presença de trincas ou rachaduras. Além disso, a espessura da embalagem se manteve a mesma, ou seja $0,101 \pm 0,008$ mm, as paredes da matriz polimérica se mantiveram lisas e homogêneas, não foi observado alteração da cor da embalagem e não foi possível observar nenhuma redução do tamanho da embalagem. Durante todo o

processo de biodegradação da embalagem comercial, todas as suas características visuais se mantiveram constantes, sendo possível sua retirada completa do solo ao longo da embalagem com o auxílio de um pincel. Por fim, o peso total inicial (sem contato com o solo) e final (após o contato com o solo) das amostras secas e sem a presença de terra foi sempre o mesmo, ou seja de 0,1368 g, concluindo assim que para a embalagem comercial (polietileno) derivada de origens fósseis não se observa nenhuma biodegradação durante os 18 dias de análise. Comportamento semelhante também foi visualizado por CASTRO et al., (2020).

Para MAQSOOD; OMER; ELDIN (2015), os polímeros comerciais não são considerados biodegradáveis uma vez que sua estrutura química apresenta ligações covalentes entre carbono de alta energia, que somado ao tamanho extenso da cadeia molecular, impede a ação dos microrganismos e os tornam incapazes de proceder à metabolização. Segundo HERNÁNDEZ-GARCÍA et al., (2021), o processo de biodegradação de diferentes embalagens depende da estrutura molecular do polímero, compostos incorporados, bem como das condições ambientais, como população de microrganismos, pH, umidade e temperatura do composto e/ou do solo.

Logo na primeira semana, até o sexto dia, as embalagens biodegradáveis, com ou sem a presença de licopeno, já apresentam alterações visuais ao longo da matriz polimérica; com aparição de rachaduras, formação de buracos vazios e trincas ao longo do processo de biodegradação, redução do tamanho das embalagens, alteração de cor e a presença de pontos vermelhos e brancos nas embalagens, onde possivelmente ocorre a formação de colônia de microrganismos como fungos ou algas em toda parede da matriz polimérica (Figura 9); sugerindo a quebra e o enfraquecimento das cadeias poliméricas dos filmes. Observou-se também que as embalagens perderam a sua resistência à tração e flexão e os filmes se tornaram quebradiços e duros que, segundo a literatura, é um indicativo de que o plastificante (glicerol) já evaporou da matriz polimérica ao longo do período de avaliação da degradação das embalagens (GOULA et al., 2008).

Para CASTRO et al., (2020) e SYAHIRAH et al., (2021), os microrganismos presentes no solo são os agentes de degradação mais importantes, onde o aumento da população microbiana leva a um aumento na taxa de degradação do polímero, promovendo modificações na superfície das embalagens através da deposição de material extracelular liberado. Para ROVINA et al., (2021), quanto maior a quantidade

de grupos hidroxila (OH), carbonila (CO) e éster (COOH) presentes nas amostras de embalagens de amido, maior foi a contribuição para o aceleração do processo de degradação no solo, já que maior foi a quantidade de água que pode penetrar na estrutura do filme, de modo a favorecer a proliferação de microrganismos na superfície das embalagens.

Conforme a literatura, a água adicionada ao solo durante as análises de degradação pode reagir com os grupos hidroxila das moléculas de amido, fazendo com que as cadeias químicas enfraqueçam e, portanto, acelerando o processo de biodegradação das embalagens. Neste caso, possivelmente, as ligações de hidrogênio e as interações moleculares entre as moléculas de amido são destruídas (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019).

Figura 9 - Visualização da presença de microrganismos nas embalagens biodegradáveis ativa.



Fonte: Do autor (2022).

Em comparação com os filmes com licopeno, as embalagens de amido de mandioca ($ATP_{100} - CST_{0 \text{ deg}}$) se degradam mais lentamente, sendo que no décimo oitavo dia ainda se observa um pouco de amostra. Para análise de perda de massa das embalagens, ao se passar o pincel sobre a amostra não foi possível a retirada total da terra aderida aos filmes. Conseqüentemente, não foi possível realizar os cálculos referentes à taxa de perda de massa ao longo do processo de biodegradação,

de modo que as embalagens apresentaram um ganho de massa, uma vez que resíduos de terra se encontram aderidos na superfície da amostra. Além disso, foi observado que quanto mais tempo a amostra se encontrava em contato com o solo, mais difícil a retirada do solo. Nos estudos de MORCATTI (2020), referente a produção e caracterização de filme de cutina com quitosana a partir de resíduo do tomate, também foi observado efeito semelhante, com a dificuldade da retirada do solo na superfície dos filmes.

Através da visualização das amostras, observa-se que a degradação das embalagens com licopeno é bem mais rápida comparada com as embalagens com amido de mandioca, de forma que a degradabilidade completa das amostras foi concluída no décimo oitavo dia. Percebe-se também, que quanto maior a concentração de licopeno presente nas amostras mais rápido é o processo biodegradação e mais frágil é a amostra. Conseqüentemente, maior a taxa de perda de massa e a presença de microrganismos na superfície do material. Porém, novamente, não foi possível determinar a taxa de perda massa devido a presença do solo na superfície das amostras, de modo que no 12º dia ao se passar o pincel sobre as amostras estas já se desfaziam.

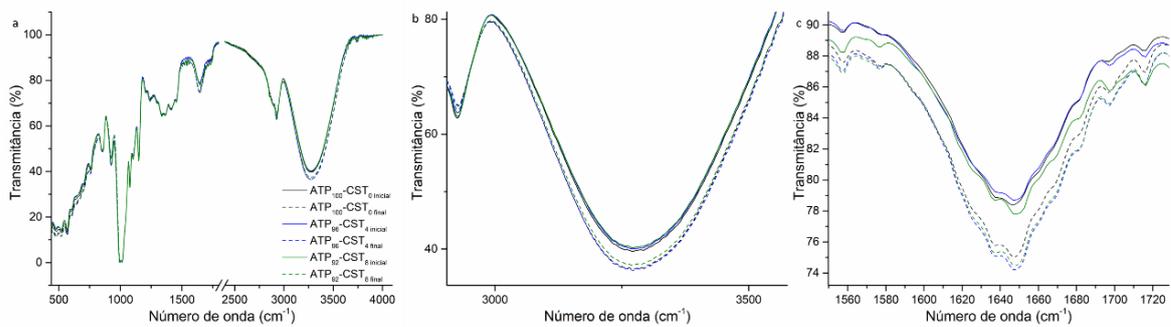
Resultado semelhante foi observado nos estudos de ASSIS et al. (2017) referente a filmes de amido de mandioca biodegradáveis ativo incorporado com nanocápsulas de licopeno, onde verificou-se que todos os filmes apresentaram rápida biodegradabilidade, em um intervalo de 15 dias, indicando uma boa alternativa para o descarte inadequado desses materiais no meio ambiente.

5.1.2 Avaliação da biodegradação das embalagens a base de amido de mandioca e agentes naturais antioxidantes através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para fornecer informações sobre a presença ou ausência de grupos funcionais específicos, bem como sobre a estrutura química dos materiais biopolímeros após a degradação no solo das embalagens. A Figura 10, segundo o estudo de FERREIRA (2021), representa o espectro de FTIR das embalagens de amido de mandioca com licopeno antes (inicial) e depois (final) do

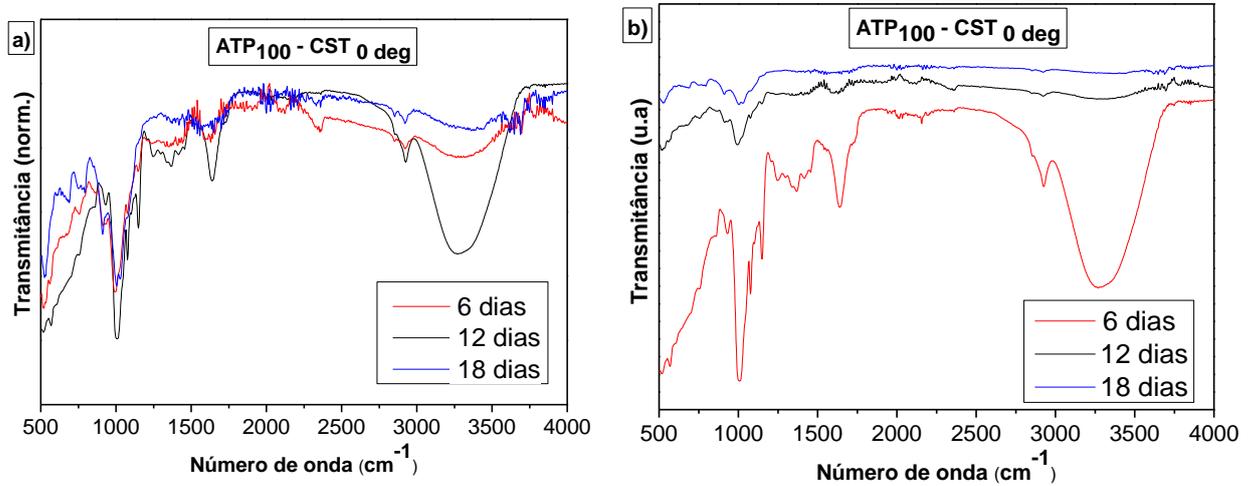
armazenamento para os filmes não biodegradados. As Figuras 11, 12 e 13 representam os espectros FTIR das embalagens após a degradação indicando suas modificações químicas observadas. Vale destacar que antes da análise foi realizada a retirada do máximo possível de solo aderido na superfície do filme e para que os espectros possam ser comparados uns aos outros foi necessário realizar a correlação da linha de base, a normalização.

Figura 10 - FTIR das embalagens estudadas antes e depois do armazenamento, referente a seguintes embalagens: ATP₁₀₀ - CST₀ inicial, ATP₁₀₀ - CST₀ final, ATP₉₆ - CST₄ inicial, ATP₉₆ - CST₄ final, ATP₉₂ - CST₈ inicial, ATP₉₂ - CST₈ final antes da degradação. a) região entre 500 e 4000 cm⁻¹, b) região entre 3000 e 3500 cm⁻¹ e c) região entre 1500 e 1720 cm⁻¹



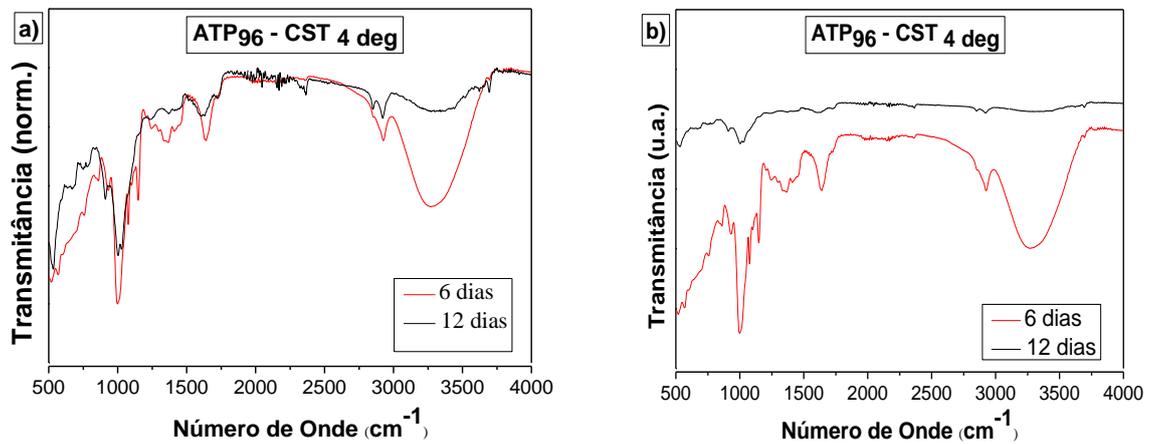
Fonte: FERREIRA (2021)

Figura 11 - FTIR das embalagens de ATP₁₀₀ - CST_{0 deg} de amido de mandioca depois da degradação no solo, onde: a) gráfico normalizado b) gráfico sem normalização.



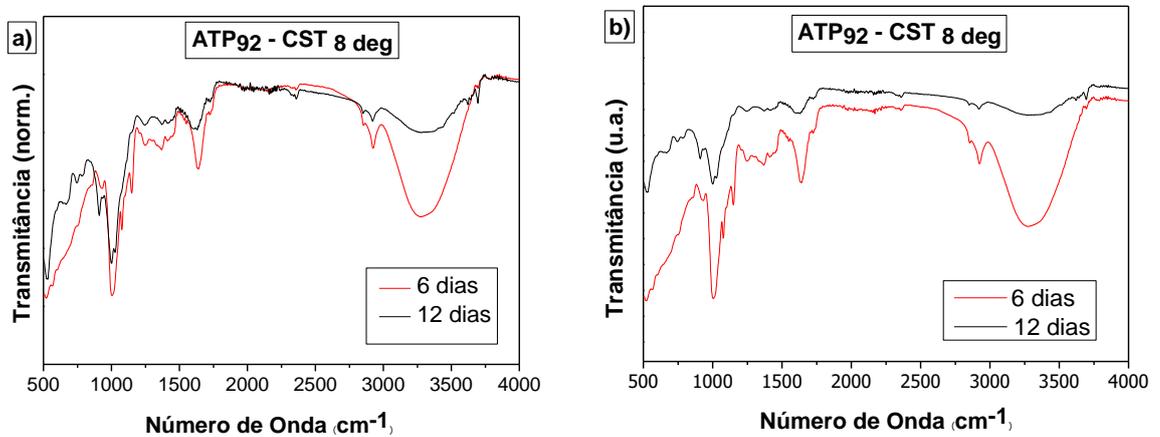
Fonte: Do autor (2022)

Figura 12 - FTIR das embalagens de ATP₉₆ - CST_{4 deg} de amido de mandioca com 4% de licopeno depois da degradação no solo, onde: a) gráfico normalizado b) gráfico sem normalização.



Fonte: Do autor (2022)

Figura 13 - FTIR das embalagens de ATP₉₂ - CST_{8 deg} de amido de mandioca com 8% de licopeno depois da degradação no solo, onde: a) gráfico normalizado b) gráfico sem normalização.



Fonte: Do autor (2022)

Pelos espectros FTIR, a banda de adsorção entre as regiões de 3000 cm^{-1} até 3500 cm^{-1} , presente nas três amostras estudadas, é atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (OH) da unidade de glicose do amido, água ou do glicerol. Segundo a literatura, o pico em $\sim 1645\text{ cm}^{-1}$ é atribuído à água adsorvida na região amorfa do filme e pela presença de lipídios que passaram do tomate para a matriz polimérica. Já as bandas em $\sim 997\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1073\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1149\text{ cm}^{-1}$ representam uma ligação glicosídica característica de amido (FERREIRA, 2021; TAI et al., 2019).

Observa-se que os espectros de infravermelho para as embalagens antes e após a degradação até o sexto dia apresentam uma pequena diferença em algumas intensidades das bandas de adsorção. Porém, não é observado nenhum desvio claro do comprimento de onda das bandas.

Segundo LV et al., (2018) os picos entre as regiões 2856 e 2927 cm^{-1} correspondem ao alongamento CH das cadeias alquílicas e suas intensidades fornecem informações sobre o tamanho das cadeias nas estruturas dos compostos orgânicos. Observa-se que as intensidades dos picos para todas as amostras apresentam uma redução após o décimo segundo dia da biodegradação, significando o encurtamento de longas cadeias alquílicas presentes nas embalagens de amido de mandioca com ou sem

licopeno. A banda referente ao estiramento em torno de 1640 e 1705 cm^{-1} representa a vibração de estiramento do carbonil ($\text{CO}=\text{}$), e foi observado uma redução na intensidade deste pico a medida que ocorre a degradação, indicando que todas as amostras foram degradadas ocorrendo a hidrólise com do amido / licopeno, ou seja, a quebra das moléculas em unidades menores.

Como pode ser visto na análise acima, durante o processo de degradação das amostras verifica-se que não houve ocorrência de formação de novas bandas, ou seja, não ocorreu formação de uma nova estrutura química. Assim sendo, as intensidades dos picos reduzem gradativamente após exposição dos filmes ao solo, indicando o enfraquecimento / quebra das ligações, até desaparecerem por completo, que se referem às mudanças físico-químicas da estrutura sofrida através dos ataques por microrganismos na superfície da amostra.

5.2. Solubilidade em água

Por meio da análise de solubilidade em água das embalagens biodegradáveis com ou sem o agente ativo (licopeno) foi possível visualizar que após a imersão destas embalagens em água deionizada, sob agitação constante, em geral, permaneceram inteiras. Além disso, foram observados demais características nas embalagens, como um caráter gelatinoso, esbranquiçado e inchamento na matriz polimérica. Quanto aos dados de solubilidade média dos filmes é possível observar na Tabela 3, que estes resultados dependem dos componentes químicos de sua estrutura, e sua interação com as moléculas de água pode indicar a aplicação pretendida.

Tabela 3 - Valores médios de solubilidade das embalagens com ou sem licopeno

Embalagens	Solubilidade (%)
<i>ATP₁₀₀ - CST₀</i>	48,113 ± 7,215
<i>ATP₉₆ - CST₄</i>	29,676 ± 0,424
<i>ATP₉₂ - CST₈</i>	24,628 ± 0,468

Fonte: Do autor (2022)

Através da tabela foi possível observar que a percentagem da solubilidade das embalagens variou de 48,113% para as embalagens somente com amido de mandioca ($ATP_{100} - CST_0$) até 24,628% para as embalagens com amido de mandioca com licopeno ($ATP_{92} - CST_8$). Comparando-se as embalagens com ou sem licopeno, foi possível verificar que a adição de licopeno apresentou diferença significativa na solubilidade de água, ou seja, a percentagem de solubilidade reduziu. Além disso, foi verificado que com o aumento do teor de licopeno na matriz polimérica a percentagem de solubilidade também reduziu de 29,676% para 24,628%.

Como esperado, as embalagens com o agente ativo tiveram uma diminuição da solubilidade de água devido ao caráter hidrofóbico do licopeno. A razão para tal redução se deve ao fato de que, na presença deste agente ativo, um número menor do grupo hidroxila (-OH) presente nas embalagens está disponível para interagir com a molécula de água. Isso faz com que as moléculas de licopeno possam interagir com os grupos hidrofílicos livres na matriz via interação de hidrogênio, diminuindo a adesão das moléculas de água e afetando a forma como as embalagens biodegradáveis com licopeno absorvem as moléculas de água. (ABDOLLAHI et al., 2013; FARIAS et al., 2021)

Resultado semelhante foi encontrado por (NIETO-SUAZA et al., 2019) no seu estudo sobre a produção de filmes compostos de amido de banana e gel Aloe Vera incorporados com nanopartículas de amido nativo e acetilado carregados com curcumina. Através deste estudo, os autores observaram que a adição de nanopartículas em filmes compósitos podem levar a um caminho mais difícil para a passagem de água, reduzindo assim a solubilidade de água. Além disso, devido à natureza hidrofóbica da curcumina, esta também influencia na solubilidade de água dos filmes. Além desta literatura, também foram encontradas outras literaturas em que a adição do agente ativo reduz a percentagem de solubilidade em água, como em ABDOLLAHI et al. (2013), BHAT et al., (2022) e FARIAS et al., (2021).

5.2. Isoterma de Sorção de água

As isotermas de sorção fornecem informações dos fenômenos que envolvem as interações das moléculas de água com os sítios ativos de adsorção nas superfícies das embalagens em uma determinada temperatura, avaliando a vida útil e a estabilidade de produtos alimentícios durante o armazenamento. Os valores dos parâmetros dos modelos Halsey, Oswin, Smith, BET e GAB e as análises estáticas, a 5°C, 15°C e 25°C das isotermas de sorção de água para as embalagens de amido de mandioca composto com agentes naturais antioxidantes são apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4 - Parâmetros de ajustes da isotermas de sorção para a temperatura de 5°C e atividade de água variando de 0,336 a 0,985.

Modelos das isotermas	Embalagens	Constantes de ajuste linear			R ²	RMD
		A	B			
HALSEY	ATP ₁₀₀ - CST ₀	2,3400	1,2337		0,9558	26,3767
	ATP ₉₆ - CST ₄	2,5174	1,2522		0,9273	27,1605
	ATP ₉₂ - CST ₈	2,2003	1,1839		0,9712	22,5573
OSWIN	ATP ₁₀₀ - CST ₀	6,6094	0,5859		0,8823	29,8656
	ATP ₉₆ - CST ₄	5,7249	0,7182		0,9407	22,1406
	ATP ₉₂ - CST ₈	6,0682	0,7425		0,9804	18,5295
SMITH	ATP ₁₀₀ - CST ₀	3,8559	0,5290		0,9850	56,1541
	ATP ₉₆ - CST ₄	4,6571	0,1490		0,9910	61,7758
	ATP ₉₂ - CST ₈	0,2279	19,2956		0,9721	36,0955
BET		X_m (g/100g)	C	N		
	ATP ₁₀₀ - CST ₀	6,5430	1,1625	24,8129	0,9968	8,5447
	ATP ₉₆ - CST ₄	45,1755	0,9133	0,3282	0,6366	55,2355
	ATP ₉₂ - CST ₈	3,0689	7,5124	123,5739	0,9772	21,1211
GAB		X_m (g/100g)	C	K		
	ATP ₁₀₀ - CST ₀	11,0166	0,6393	0,9336	0,9997	8,2009
	ATP ₉₆ - CST ₄	14,5033	0,3759	0,9147	0,9974	2,5380
	ATP ₉₂ - CST ₈	7,5384	1,0260	0,9614	0,9988	8,2620

Fonte: Do autor (2022)

Tabela 5 - Parâmetros de ajustes da isotermas de sorção para a temperatura de 15°C e atividade de água variando de 0,336 a 0,985.

Modelos de isotermas	Embalagens	Constantes de ajuste linear			R ²	RMD
		A	B			
HALSEY	ATP ₁₀₀ - CST ₀	2,2414	1,1074		0,9762	15,9685
	ATP ₉₆ - CST ₄	108,4608	2,9520		0,9934	47,8238
	ATP ₉₂ - CST ₈	29,6244	1,6751		0,9962	8,9258
OSWIN	ATP ₁₀₀ - CST ₀	6,5458	0,6845		0,9376	16,1468
	ATP ₉₆ - CST ₄	8,3804	0,7150		0,9922	14,5214
	ATP ₉₂ - CST ₈	15,0399	0,5463		0,9989	3,4324
SMITH	ATP ₁₀₀ - CST ₀	0,1289	22,2020		0,9686	28,8973
	ATP ₉₆ - CST ₄	0,4577	24,1882		0,9655	32,1691
	ATP ₉₂ - CST ₈	2,7734	46,2932		0,9725	14,0276
BET		X_m (g/100g)	C	N		
	ATP ₁₀₀ - CST ₀	6,4999	1,2598	26,6216	0,9972	4,1864
	ATP ₉₆ - CST ₄	6,6276	1,8296	39,5646	0,9963	7,2512
	ATP ₉₂ - CST ₈	6,8285	452,7062	36,0539	0,9987	3,1418
GAB		X_m (g/100g)	C	K		
	ATP ₁₀₀ - CST ₀	12,9905	0,4624	0,9315	0,9996	5,1640
	ATP ₉₆ - CST ₄	8,2470	1,3808	0,9539	0,9975	5,7650
	ATP ₉₂ - CST ₈	8,8924	7,5013	0,9430	0,9994	3,7980

Fonte: Do autor (2022)

Tabela 6 - Parâmetros de ajustes da isotermas de sorção para a temperatura de 25 °C e atividade de água variando de 0,336 a 0,985.

Modelos de isotermas	Embalagens	Constantes de ajuste linear			R ²	RMD
		A	B			
HALSEY	ATP ₁₀₀ - CST ₀	187,9371	1,9620		0,9048	18,3929
	ATP ₉₆ - CST ₄	71,7982	1,8138		0,9906	7,9376
	ATP ₉₂ - CST ₈	435,2481	2,1710		0,9794	8,5281
OSWIN	ATP ₁₀₀ - CST ₀	26,1816	0,2978		0,5896	22,3937
	ATP ₉₆ - CST ₄	22,0051	0,4776		0,9972	4,2438
	ATP ₉₂ - CST ₈	29,2445	0,4086		0,9879	7,2483
SMITH	ATP ₁₀₀ - CST ₀	0,3353	101,1457		0,9883	5,6324
	ATP ₉₆ - CST ₄	5,1517	60,4395		0,9863	6,5594
	ATP ₉₂ - CST ₈	4,9928	77,1464		0,9898	5,7681
BET		X_m (g/100g)	C	N		
	ATP ₁₀₀ - CST ₀	24,7871	1,8905	7,6627	0,9151	7,6009
	ATP ₉₆ - CST ₄	10,2348	915,7966	25,7345	0,9908	6,5605
	ATP ₉₂ - CST ₈	12,3224	1222,4567	21,6535	0,9877	9,4619
GAB		X_m (g/100g)	C	K		
	ATP ₁₀₀ - CST ₀	34,9335	1,6761	0,8026	0,9975	2,8013
	ATP ₉₆ - CST ₄	11,7938	26,6945	0,9284	0,9991	2,6210
	ATP ₉₂ - CST ₈	16,6787	9,3730	0,8944	0,9999	6,6820

Fonte: Do autor (2022)

Perante os resultados obtidos das Tabelas 4, 5 e 6, é possível selecionar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, sendo este o qual se obtém os valores de coeficiente de determinação (R²) o mais próximo de um e o menor erro médio relativo (RMD). Assim, dentro de todos os modelos avaliados, o modelo de GAB foi o mais adequado para descrever os dados experimentais referentes às três faixas de temperaturas estudadas e nas diferentes formulações das embalagens. Já os modelos Halsey, Smith, Oswin e BET não conseguiram descrever algumas isotermas de sorção uma vez que apresentaram o erro médio relativo acima de 10%. De acordo com LARA et al., (2020), relata-se que dos cinco modelos teóricos de sorção de

umidade ajustados aos dados experimentais em embalagens de isolado protéico de soro de leite com álcool polivinílico, o modelo de GAB mostrou-se o melhor modelo para descrever as adsorções referentes as isotermas de sorção. O modelo GAB também foi o que melhor ajustou as isotermas de sorção do trabalho de EDRISI SORMOLI; LANGRISH (2015) referente ao estudo de sorção para suco de laranja puro em pó seco por pulverização. Segundo SCIAMMARO et al., (2021), o modelo GAB também é reconhecido como a equação isotérmica teórica mais satisfatória, devido aos parâmetros físicos que contém na equação são de grande importância para as análises do material.

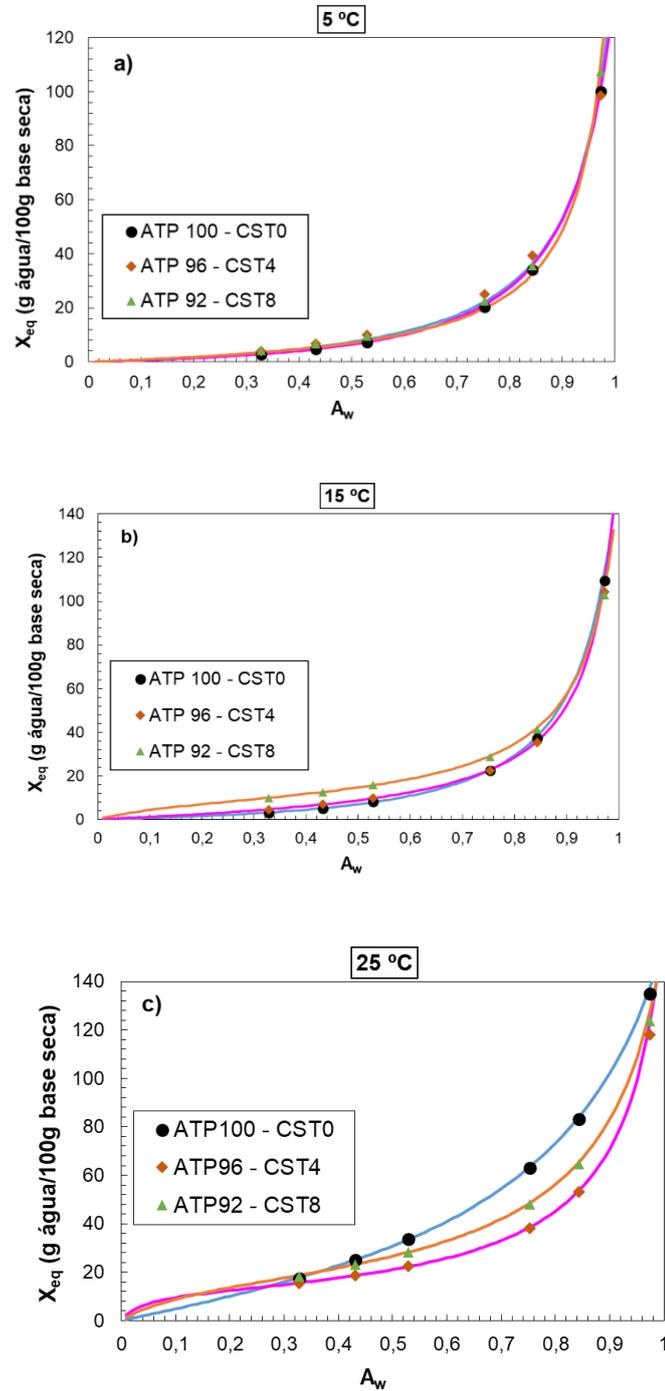
Nas Tabelas 4, 5 e 6 pode ser observado que o parâmetro de teor de umidade da monocamada (X_m), no geral, aumentou com o aumento da temperatura. Todavia, este comportamento não é muito comum nos alimentos e nos filmes. Tal comportamento pode ser explicado por FIGUEIREDO (2019), visto que, o aumento na temperatura pode ser atribuído às alterações na estrutura física dos filmes, disponibilizando maior quantidade de sítios ativos com afinidade por moléculas de água ou elevar a solubilidade de soluto presentes nos materiais poliméricos, retendo mais moléculas de água na monocamada. Assim, resultados semelhantes foram observados nos estudos de FIGUEIREDO (2019) e MOREIRA et al. (2013).

Em relação aos valores de C e K não foi possível observar com clareza nenhuma tendência para as embalagens de amido de mandioca com ou sem o agente antioxidante. Por fim, o termo C é um parâmetro derivado de compensação matemática, que representa o calor total de sorção da primeira camada e tem significado físico relacionado ao efeito da temperatura. Já o termo K, que representa a medida de interação entre as moléculas do adsorvato com o adsorvente, apresenta valores abaixo ou/e próximo de 1, para todos os tipos de embalagens (TAO et al., 2018).

A Figura 13 - a, b e c ilustra as curvas de sorção polinomial de segunda ordem dos modelos de GAB referente aos dados experimentais ajustados para as três diferentes temperaturas. De acordo com a classificação de BRUNAUER et al., (1940), estas curvas seguem o formato referente ao tipo II, que de acordo com a literatura, representam um comportamento muito comum entre diversos produtos alimentícios com característica de alto teor de proteína (GOULA et al., 2008). É possível observar que na região de sorção multicamada, o conteúdo de umidade de equilíbrio para todas

as amostras de embalagens exibe uma tendência de aumento lento em atividades de água abaixo de 0,6 ($a_w < 0,6$), seguindo por aumento acentuado e rápido nas atividades de água superior a 0,7 ($a_w > 0,7$). Nesta região, as moléculas de água estão fracamente ligadas à matriz do produto, sendo que estão disponíveis para reações químicas e microbiológicas (ROSA et al., 2021). Este efeito também é observado por diversos autores, como KAUR; MODI; SHARMA, (2022); TAO et al., (2018); TAVARES et al., (2021), indicando que uma maior quantidade de água foi absorvida em $a_w < 0,7$, o que provoca um aumento na dissolução dos polímeros, um aumento nas taxas de reações químicas indesejáveis e crescimento de microrganismo nas embalagens. Nesse sentido, o tolueno foi utilizado para inibir alguns destes efeitos (TAVARES; NOREÑA, 2021).

Figura 14- Representação gráfica de isotermas de adsorção referente ao ajustado no modelo GAB nas temperaturas de a) 25°C, b) 15°C e c) 5°C.



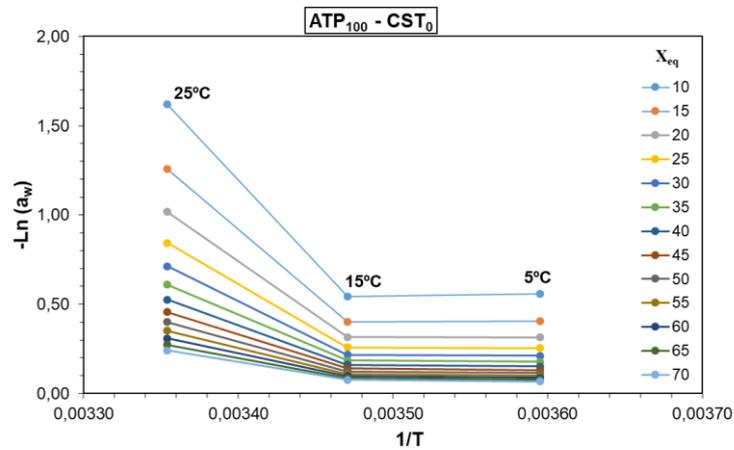
Fonte: Do autor (2022)

Verifica-se também que o teor de umidade de equilíbrio (X_{eq}) das embalagens aumenta com o aumento da a_w , à temperatura constante. Porém, o teor de umidade de equilíbrio diminui ligeiramente com o aumento da concentração de licopeno na matriz polimérica para uma dada temperatura. Isso se deve ao fato da água ter menor afinidade pelos filmes antioxidantes, provavelmente, devido a diminuição do número de sítios ativos para a ligação de água e a formação de fortes ligações entre o amido e a estrutura química do licopeno. Este efeito é mais evidente no gráfico da Figura 13 - c. Segundo GOULA et al., (2008), a influência do efeito da temperatura na isotérmica de sorção geralmente não é muito estudada, porém é de grande importância científica, já que os alimentos são expostos a diversas faixas de temperatura durante o seu armazenamento e processamento. Como já foi discutido neste trabalho, a temperatura afeta a mobilidade das moléculas de água e o equilíbrio dinâmico entre o vapor e as fases adsorvidas.

5.2.1 Parâmetros termodinâmicos de sorção

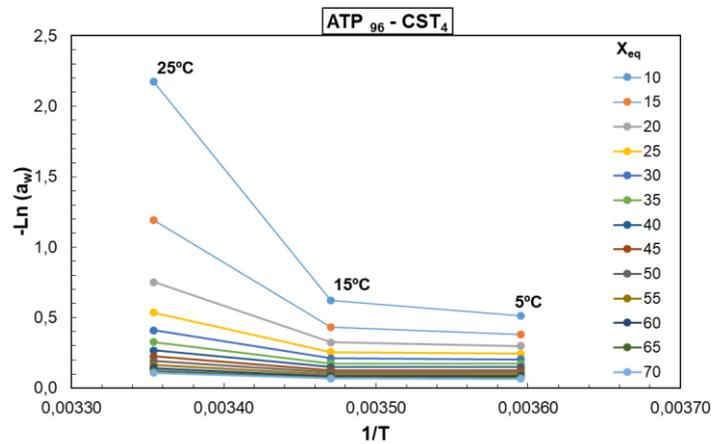
Os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir do modelo que melhor representou as curvas de isothermas de sorção, modelo de GAB. Desta forma, as Figuras 15, 16 e 17 são referentes a representação linear de $\ln(a_w)$ em função $1/T$, obtidas através da equação de Clausius-Clapeyron (equação 6), para cada valor específico de umidade em equilíbrio do material (X_{eq}). Através destes gráficos, também foram calculados a inclinação e a interceptação das curvas que representam os valores ΔH_{dif} e ΔS_{dif} , respectivamente.

Figura 15 - Representação gráfica de A_w correspondente a diferentes teores de umidade (X_{eq}), ajustado no modelo GAB para a embalagem ATP₁₀₀ - CST₀



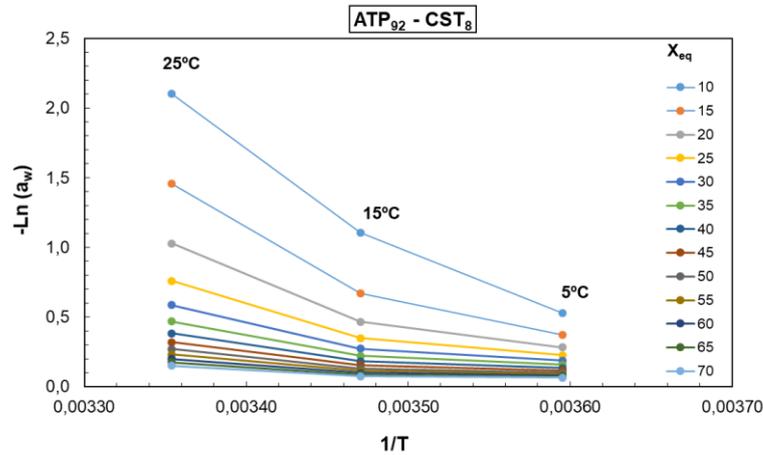
Fonte: Do autor (2022)

Figura 16 - Representação gráfica de A_w correspondente a diferentes teores de umidade (X_{eq}), ajustado no modelo GAB para a embalagem ATP₉₆ - CST₄



Fonte: Do autor (2022)

Figura 17 - Representação gráfica de A_w correspondente a diferentes teores de umidade (X_{eq}), ajustado no modelo GAB para a embalagem ATP₉₂ – CST₈

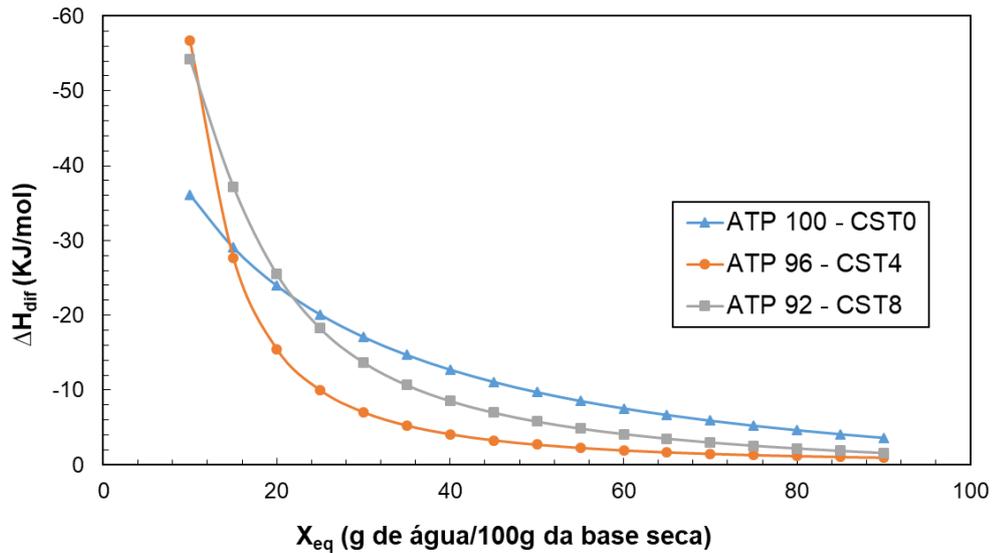


Fonte: Do autor (2022)

5.2.2 Entalpia diferencial (ΔH_{dif})

A entalpia diferencial, assim como o calor isostérico de sorção, fornece algumas informações interessantes sobre o estado adsorção de água, que pode refletir nas estabilidades física, química e microbiológica dos alimentos e das embalagens. Como é mostrado na Figura 18, as curvas de entalpia diferencial (ΔH_{dif}) aumentam exponencialmente para todas as amostras com o aumento do teor de umidade, até valores próximos de zero. Assim o valor de (ΔH_{dif}) em baixo teor de umidade indica a presença de sítios de sorção mais ativos, ou seja, exibem uma maior interação da ligação polímero-água. Com base nas curvas de entalpia diferencial é possível perceber que ela tende a valores mais altos à medida que o teor de umidade aumenta, até atingir um valor máximo e estabilizar, indicando que o calor de evaporação neste momento era o mesmo que o calor latente de vaporização da água pura (GU et al., 2021). Observa-se também que todas as embalagens apresentaram uma aproximação de ΔH_{dif} a zero em teores de umidade sempre acima de 80%, comportamento semelhante ao relatado por outros pesquisadores em diversos trabalhos na literatura (LARA et al., 2020).

Figura 18 - Representação gráfica da entalpia diferencial



Fonte: Do autor (2022)

Nota-se que os valores de entalpia diferencial das embalagens são negativos dentro de todo o teor de água e faixa de temperatura estudada, sugerindo que o processo de adsorção é exotérmico, ou seja, a energia total absorvida na quebra de ligação é menor que a energia total liberada ao ligar as moléculas de adsorvato e de adsorvente, resultando na liberação de energia na forma de calor. Resultados semelhantes para o ΔH_{dif} também foi observado nos estudos de ECHAVARRIA; TORRES; MONTOYA (2021). A entalpia diferencial de adsorção apresenta um aumento contínuo ao longo do aumento do teor de umidade de equilíbrio. Tal comportamento indica que a medida que os sítios ativos são ocupados, as moléculas multicamadas apresentam propriedades semelhantes às moléculas de água, e a sorção ocorre em espaços menos ativos, como ligações peptídicas ou locais de hidratação hidrofóbicos, produzindo calores de sorção com valores mais baixos (JAYENDRA KUMAR et al., 2005; LÓPEZ-VIDAÑA et al., 2021).

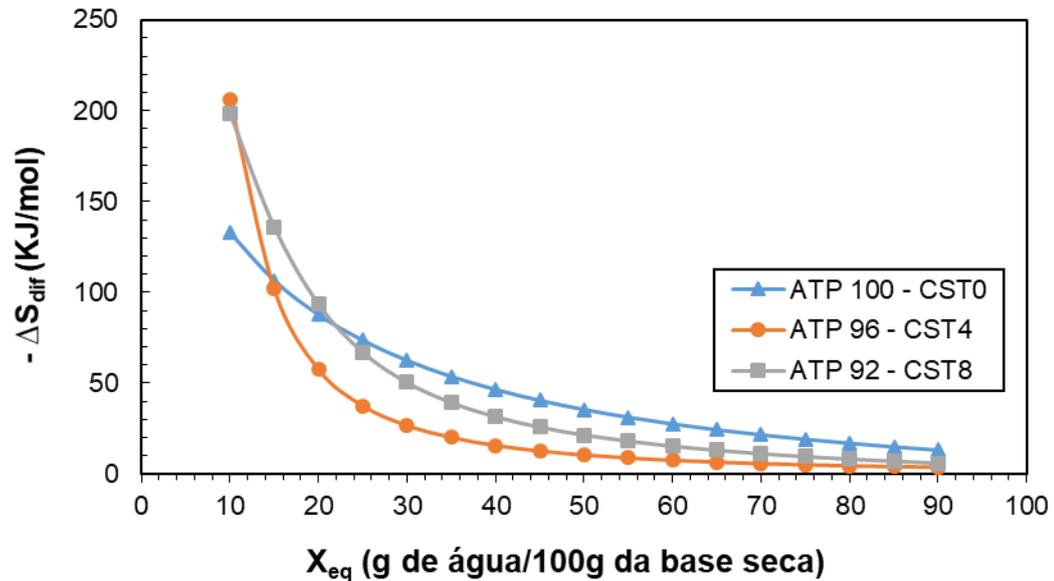
Observa-se ainda que, conforme o teor de umidade aumentava ao longo da diminuição da ΔH_{dif} , as moléculas de água penetravam na matriz polimérica, ocupando assim todos os sítios ativos disponível. Este comportamento sugere que ocorre infiltração das moléculas de água ao longo da parede da matriz polimérica ocorrendo assim um inchaço no material. Além disso, foi observado que para as embalagens

biodegradáveis com o agente ativo (ATP₉₆ – CST₄ e ATP₉₂ – CST₈) o inchaço foi maior comparado com as embalagens somente com o amido de mandioca (ATP₀ – CST₁₀₀), indicando que existem interações mais fortes. Também é observado na Figura 18 que a entalpia diferencial (ΔH_{dif}) para as embalagens compostas de amido de mandioca com o licopeno apresentou valores de ΔH_{dif} mais elevados, indicando que os sítios de adsorção são mais ativos e com energias mais altas. Por fim, em estudo semelhante PÉREZ-ALONSO et al. (2006), sobre análise termodinâmica das isotermas de sorção de polímeros de carboidratos puros e misturados, foi observado que os sítios de sorção menos ativos e formação de multicamadas ocorrem em entalpias com o teor de umidade elevada.

5.2.2 Entropia diferencial (ΔS_{dif})

Em contraste com a entalpia, a entropia é um índice de padrões que mede a desordem das moléculas de água adsorvidas no material, ou seja, matematicamente valores negativos de entropia diferencial significam que a sorção de água ocorre de forma organizada. Segundo TOĞRUL; ARSLAN (2007), valores altamente negativos da entropia explicam que este comportamento pode ser atribuído à existência de adsorção química e ou modificações estruturais do adsorvente. A Figura 19 representa graficamente os valores de entropia diferencial ($-\Delta S_{dif}$) obtidos a partir da interceptação das curvas das Figuras 15, 16 e 17 em função do teor de água de equilíbrio.

Figura 19 - Representação gráfica da entropia diferencial



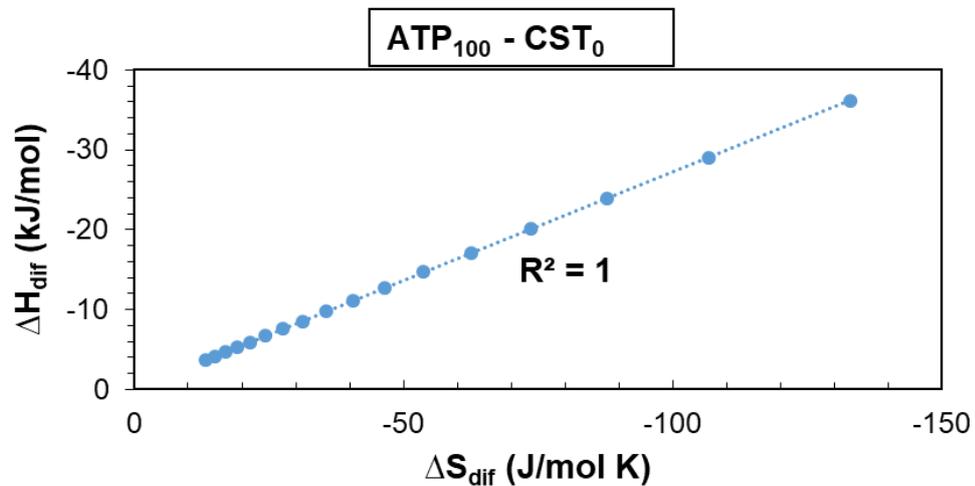
Fonte: Do autor (2022)

De acordo com figura é possível observar que os valores de $-\Delta S_{dif}$ são maiores para teores de umidade mais baixo, o que mostra que as moléculas de água sorvida são mais ordenadas, indicando baixo grau de liberdade rotacional e aleatoriedade devido à forte ligação com a matriz adsorvente. Desta forma, para valores mais altos de $-\Delta S_{dif}$ são necessárias maiores energias para remover as moléculas de água presente na superfície da matriz polimérica, já que água está fortemente ligada na superfície das embalagens biodegradáveis com ou sem o agente ativo. À medida que o teor de umidade de equilíbrio aumenta, os sítios ativos de energia começam a saturar. Ou seja, as embalagens apresentam características físicas de inchamento e a entropia diferencial tende para a entropia da água livre ($0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$), permitindo assim uma maior mobilidade das moléculas de água adsorvida, aumentando sua aleatoriedade e a entropia dos materiais. MCMINN; MAGEE (2003) explicam que o mínimo de entropia diferencial ocorre em torno do teor de umidade da monocamada, isto é, quando a água sorvida se torna cada vez mais localizada à medida que a primeira camada é coberta. Este comportamento dos valores obtidos de $-\Delta S_{dif}$ também foi observado por CANO-HIGUITA et al. (2015), JIDEANI; MPOTOKWANA (2009), LARA et al. (2020), LIU et al. (2010) e entre outros.

5.2.3 Teoria da compensação de entalpia-entropia

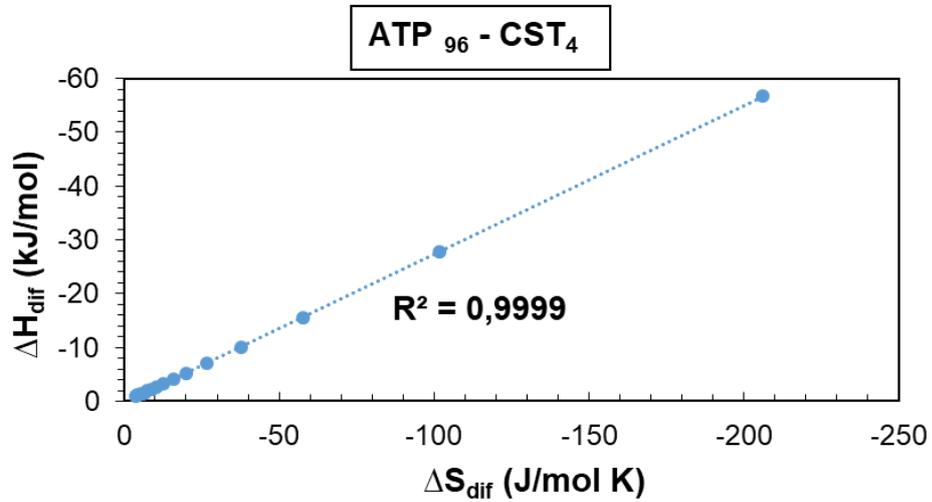
A relação linear entre a entalpia e a entropia dos produtos submetidos a um processo de adsorção de água é conhecida como a teoria da compensação de entalpia-entropia ou teoria da compensação isocinética, e sua relação sob diferentes condições de temperatura absoluta foi obtida nas Figuras 20, 21 e 22. Segundo VELÁZQUEZ-GUTIÉRREZ et al., (2021) a teoria fornece informações úteis para avaliar as interações das moléculas de água com os componentes dos alimentos ou embalagens, levando ao aumento da ordem (relacionada à entalpia) sobre a desorganização e ao aumento da liberdade das moléculas de água (relacionada à entropia).

Figura 20 - Relação linear entre a entalpia e a entropia referente a amostra ATP₁₀₀ - CST₀



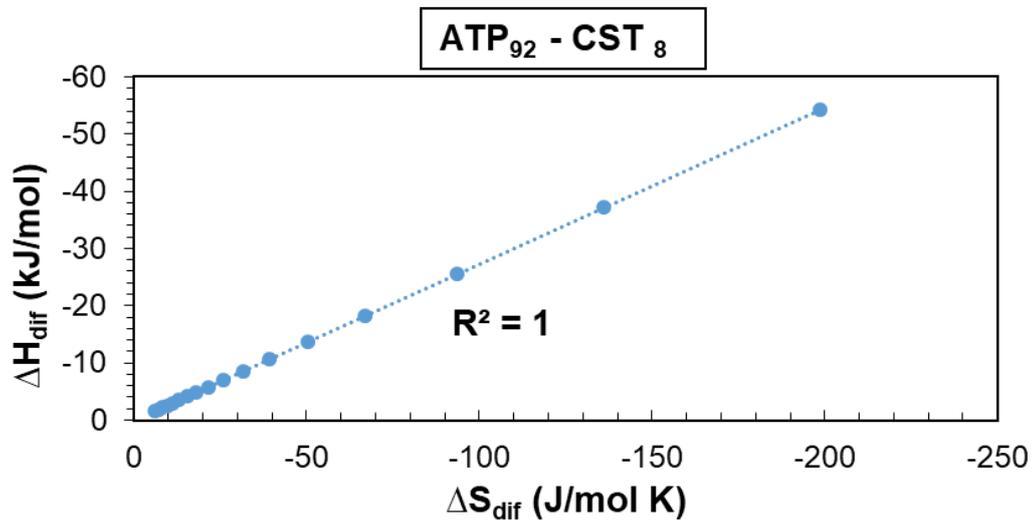
Fonte: Do autor (2022)

Figura 21 - Relação linear entre a entalpia e a entropia referente a amostra ATP₉₆ - CST₄



Fonte: Do autor (2022)

Figura 22 - Relação linear entre a entalpia e a entropia referente a amostra ATP₉₂ - CST₈



Fonte: Do autor (2022)

Verifica-se que o coeficiente de determinação encontrado em todas as embalagens foi de $R^2=1$, indicando que a teoria da compensação pode ser aplicada na faixa de umidade estudada para todas as embalagens. Como descrito anteriormente, a teoria só é aplicada quando o parâmetro isocinético (T_β) difere da

temperatura média harmônica (T_{hm}). Assim, a Tabela 7 apresenta os diferentes valores obtidos dos parâmetros isocinéticos e temperatura harmônica.

Tabela 7- Temperatura isocinética (T_{β}), temperatura média harmônica (T_{hm}) e energia livre de Gibbs (ΔG)

Embalagens	T_{β} (K)	ΔG_{β} (J mol⁻¹)	T_{hm} (K)
ATP ₁₀₀ - CST ₀	271,879 ±30,965	-0,052	287,919
ATP ₉₆ - CST ₄	275,286 ± 39,080	0,193	287,919
ATP ₉₂ - CST ₈	273,412 ±41,717	0,076	287,919

Fonte: Do autor (2022)

Com base na Tabela 7 é possível verificar que $T_{\beta} < T_{hm}$ para todas as embalagens estudadas. Logo, podemos concluir que o processo de sorção é dirigido por entropia. De acordo com BERISTAIN; GARCIA; AZUARA (1996), o número de sítios ativos para ligação são mais influentes do que a composição química do filme, portanto a interação entre as moléculas de água e as embalagens estudadas é restrita principalmente por fatores estruturais externos, sendo assim são independentes da afinidade iônica ou polar entre as moléculas de água e a matriz do alimento.

Por fim, o último parâmetro termodinâmico a ser analisado é a energia livre de Gibbs (ΔG). Tal parâmetro é necessário para descrever a afinidade entre o solvente-água e também fornece informações para identificar se o processo de sorção de umidade é espontâneo ($-\Delta G$) ou não espontâneo ($+\Delta G$). O valor obtido de ΔG é negativo para as embalagens de ATP₁₀₀ - CST₀ de amido de mandioca e positivo para as embalagens com amido de mandioca e licopeno (ATP₉₆ - CST₄ e ATP₉₂ - CST₈). Este resultado indica que o processo de sorção de umidade de embalagens somente com amido de mandioca foi espontâneo, enquanto as embalagens com licopeno ocorreram de forma não espontânea, respectivamente. Isto sugere que a embalagem somente com amido de mandioca tem uma alta afinidade por moléculas de água. Da mesma forma, supondo que o licopeno pode promover interações entre os componentes das embalagens e as moléculas de água, ocorre assim uma redução da liberdade para configuração das moléculas de água (TAO et al., 2018).

Finalmente, podemos observar que apesar do amido de mandioca ter uma afinidade por moléculas de água, o tempo para sua biodegradação das embalagens somente com o amido foi maior. Porém, precisamos levar em consideração que a metodologia proposta por FERREIRA (2021) utilizou fibras de licopeno naturais, portanto, era esperado um aumento no ataque de microrganismos tanto nas embalagens ATP₉₆ – CST₄ e ATP₉₂ - CST₈ e uma redução na liberdade da configuração das moléculas de água, já que as fibras de licopeno são insolúveis.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

Neste trabalho foi proposto o estudo físico e termodinâmico de embalagens a base de amido de mandioca com agente antioxidante natural (licopeno). Para tanto, foram realizadas caracterizações referentes a biodegradação das embalagens a base de polietileno e a base de amido de mandioca e agentes naturais antioxidantes. Para a embalagem de polietileno foi possível concluir que não ocorreu a degradação durante os 18 dias de análises. Porém, para as embalagens compostas de amido de mandioca com ou sem licopeno foi possível observar os fatores fundamentais da presença da biodegradação no polímero, como o caráter rugoso da superfície, formação de buracos ou rachaduras, fragmentação, presença de microrganismo, mudança de cor e entre outros. Assim, é possível concluir que as embalagens modificadas degradam, sendo que as embalagens com a presença da fibra do tomate degradam bem mais rápido quando comparadas com a embalagem somente de amido de mandioca.

Para melhor confirmação da biodegradação das embalagens foi realizada a caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras após a degradação do solo. Assim sendo, foi possível concluir que as amostras de degradação no solo não apresentaram nenhum desvio claro no comprimento de onda das bandas, e sim somente a redução gradativa da intensidade dos picos, indicando o enfraquecimento / quebra das ligações, até desaparecerem por completo, que se referem às mudanças físico-químicas da estrutura sofrida através dos ataques por microrganismos na superfície da amostra.

A partir da análise de solubilidade em água foi possível observar que a percentagem de solubilidade das embalagens estudadas reduziu com a adição do licopeno na matriz polimérica. Além disso, foi observado que quanto maior a concentração de licopeno na matriz polimérica menor foi o valor da solubilidade dos filmes. Portanto, foi possível concluir que as embalagens compostas com licopeno têm um caráter hidrofóbico.

Os resultados obtidos referentes a isoterma mostram que o modelo de GAB foi o mais adequado para descrever os dados experimentais referente às três faixas de temperaturas estudadas e nas diferentes formulações das embalagens. O teor de umidade da monocamada (X_m), no geral, aumentou com o aumento da temperatura. Em relação aos valores de C e K não foi possível observar com clareza nenhuma tendência para as embalagens de amido de mandioca com ou sem o agente antioxidante. Através dos parâmetros termodinâmicos foi possível complementar que tanto a entalpia e entropia aumentam com o aumento do teor de umidade, e a ocorrência de compensação entalpia-entropia foi confirmada com entropia conduzindo o processo de adsorção. Por fim, foi concluído que as embalagens somente com amido de mandioca foram espontâneas, enquanto as embalagens com licopeno ocorreram de forma não espontânea, respectivamente.

6.2 Perspectivas de trabalhos futuros

Recomenda-se para trabalhos futuros o estudo referente a fotodegradação das embalagens com o objetivo de avaliar a degradação / envelhecimento das amostras através da fonte de luz UV, análise de termogravimétrica (TGA/DSC) das amostras após a biodegradação para monitorar a massa de uma amostra enquanto a temperatura do forno aumenta sob um fluxo de um gás inerte. Análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o intuito de analisar a morfologia das embalagens após a biodegradação. Análises de difração de raio X e espectroscopia Raman também são recomendadas.

Finalmente, sugere-se um estudo de como aprimorar a retirada do solo completamente das amostras após sua biodegradação, de modo a melhorar a análise da embalagem.

7 REFERÊNCIAS

ABDOLLAHI, M. et al. Comparing physico-mechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. **Food Hydrocolloids**, v. 32, n. 2, p. 416–424, 2013.

ABDULLAHI, N.; KABIRUYUNUSA, A.; ALIYU, A. Croatian Journal of Food Science and Technology. **Croatian Journal of Food Science and Technology**, v. 12, p. 84–89, 2020.

ACEVEDO-GUEVARA, L. et al. Development of native and modified banana starch nanoparticles as vehicles for curcumin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 111, p. 498–504, 2018.

ADILAH, A. N. et al. Development of polyethylene films coated with gelatin and mango peel extract and the effect on the quality of margarine. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, n. October, p. 100577, 2020.

ADILAH, Z. A. M.; JAMILAH, B.; HANANI, Z. A. N. Food Hydrocolloids Functional and antioxidant properties of protein-based films incorporated with mango kernel extract for active packaging. **Food hydrocolloids**, v. 74, p. 207–218, 2018.

AGUIRRE-LOREDO, R. Y.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, A. I.; VELAZQUEZ, G. Modelling the effect of temperature on the water sorption isotherms of chitosan films. **Food Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 112–118, 2017.

ANTHERO, A. G. D. S. **TERMOCONVERSÃO DO AMIDO DE MANDIOCA (Manihot esculenta Crantz) NA PRESENÇA DO ÁCIDO LÁTICO: CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E APLICAÇÃO COMO MATERIAL ENCAPSULANTE DO ÁCIDO ASCÓRBICO**. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação—Campo Mourão: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

ASSIS, R. Q. et al. Active biodegradable cassava starch films incorporated lycopene nanocapsules. **Industrial Crops & Products**, v. 109, n. March, p. 818–827, 2017.

ASSIS, R. Q. et al. Industrial Crops & Products Biodegradable packaging of cellulose acetate incorporated with norbixin, lycopene or zeaxanthin. **Industrial Crops & Products**, v. 147, n. October 2019, p. 112212, 2020.

AVELINO, Kely Regina de Souza. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COMESTÍVEIS À BASE DE TOMATE (Lycopersicon esculentum)**. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2019.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S. A. Sorption Equilibrium and Thermodynamic Characteristics of Soya Bean. **Biosystems Engineering**, v. 87, p. 179–190, 2004.

AZEVEDO, V. M. et al. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 971–980, 2017.

BAHRAMI, A. et al. Antimicrobial-loaded nanocarriers for food packaging applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 102140, 2020.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. International Journal of Biological Macromolecules Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 2017.

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 30, n. 3–4, p. 405–415, 1996.

BHAT, V. G. et al. Development and evaluation of Moringa extract incorporated Chitosan/Guar gum/Poly (vinyl alcohol) active films for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 200, n. September 2021, p. 50–60, 2022.

BIBER, N. F. A.; FOGGO, A.; THOMPSON, R. C. Characterising the deterioration of different plastics in air and seawater. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, n. February, p. 595–602, 2019.

BRANT, A. et al. Influence of Ionizing Radiation on Biodegradable Foam Trays for Food Packaging Obtained from Irradiated Cassava Starch. **BRAZILIAN ARCHIVES OF BIOLOGY AND TECHNOLOGY**, v. 61, p. 1–16, 2018.

BROCKGREITENS, J.; ABBAS, A. Responsive Food Packaging : Recent Progress and Technological Prospects. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. Butler 2001, p. 3–15, 2016.

BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723–1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CANO-HIGUITA, D. M. et al. Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. **Food and Bioproducts Processing**, v. 93, n. October, p. 19–28, 2015.

CASTRO, P. DE et al. Development of bionanocomposites of pectin and nanoemulsions of carnauba wax and neem oil pectin / carnauba wax / neem oil composites. **Polymer Composites**, v. 41, n. August 2019, p. 858–870, 2020.

CEBALLOS, R. L. et al. Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 244, n. December 2019, p. 116495, 2020.

CEFALI, L. C. et al. Tomate salada: Uma alternativa como fonte de antioxidante para uso tóxico. **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 28, n. 4, p. 589–593, 2009.

CHEVALIER, E. et al. Food Hydrocolloids Development and characterization of a novel edible extruded sheet based on different casein sources and influence of the glycerol concentration. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 182–191, 2018.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: II. Evaluation of various two-parameter models. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 13, n. 4, p. 319–327, 1978.

CUI, H. et al. Biodegradable zein active film containing chitosan nanoparticle encapsulated with pomegranate peel extract for food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 24, n. January, p. 100511, 2020.

DEY, A.; NEOGI, S. Oxygen scavengers for food packaging applications : A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 90, n. August 2018, p. 26–34, 2019.

DOMÍNGUEZ, R. et al. Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry : A review. **Food Research International**, v. 113, n. April, p. 93–101, 2018.

ECHAVARRIA, J. A. C.; TORRES, A. M. R.; MONTOYA, J. E. Z. Sorption isotherms and thermodynamic properties of the dry silage of red tilapia viscera (*Oreochromis spp.*) obtained in a direct solar dryer. **Heliyon**, v. 7, n. 4, 2021.

EDRISI SORMOLI, M.; LANGRISH, T. A. G. Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 875–882, 2015.

EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2017.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, n. August, p. 115234, 2019.

FAN, Y.; PICCHIONI, F. Modification of starch : A review on the application of “ green ” solvents and controlled functionalization. **Carbohydrate Polymers journal**, v. 241, n. April, 2020.

FANG, Z. et al. Active and intelligent packaging in meat industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 61, n. 2, p. 60–71, 2017.

FARIAS, P. M. DE et al. Nopal cladode as a novel reinforcing and antioxidant agent for starch-based films: A comparison with lignin and propolis extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 183, p. 614–626, 2021.

FERREIRA, L. F. et al. Characterization of cassava starch/soy protein isolate blends obtained by extrusion and thermocompression. **Industrial Crops and Products**, v. 160, n. March 2020, p. 113092, 2021.

FERREIRA, L. F. **DEVELOPMENT OF CASSAVA STARCH / SOY PROTEIN BLENDS INCORPORATED WITH ACTIVE AGENTS BY EXTRUSION**. Dissertação (mestrado) — Lavras - MG: Universidade Federal de Lavras, 2021.

FERREIRA L. F *et al.* Desenvolvimento de embalagens ativas para castanha-do-pará a partir de amido de mandioca e casca de tomate pelo método de extrusão. In: simpósio sobre inovação em engenharia e ciência de alimentos – Canal Ineca 2020. **Simpósio**. Ineca 2020, 2020.

FIGUEIREDO, J. D. E. A. **Estabilidade Dos Compostos Bioativos Do Extrato De Camu-Camu Em Pó**. Dissertação (Mestrado) — Lavras - MG: Universidade Federal de Lavras, 2019.

GAIKWAD, K. K.; SINGH, S.; AJJI, A. Moisture absorbers for food packaging applications. **Environmental Chemistry Letters**, 2018.

GARCÍA, L. et al. Glass transition temperatures of cassava starch – whey protein concentrate systems at low and intermediate water content. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1375–1382, 2012.

GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 39–50, 1994.

GONZÁLEZ, A. et al. Development of edible films prepared by soy protein and the galactomannan fraction extracted from *Gleditsia triacanthos* (Fabaceae) seed. **Food Hydrocolloids**, v. 97, n. July, p. 105227, 2019.

GOULA, A. M. et al. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 73–83, 2008.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry**, v. 81, n. 1, 1977.

GU, Z. et al. Mathematical modelling of water sorption isotherms and thermodynamic properties of wastewater sewage sludge. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 16, n. 4, p. 1150–1163, 2021.

HAIDER, T. P. et al. Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 1, p. 50–62, 2019.

HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 10, p. 931–937, 1948.

HASHIMOTO, N. et al. Consumption of lycopene - rich tomatoes improved glucose homeostasis in rats via an increase in leptin levels. **Journal of Natural Medicines**, v. 74, n. 1, p. 252–256, 2020.

HASSINI, L. et al. Desorption isotherms and thermodynamic properties of prickly pear seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 457–465, 2015.

HERNÁNDEZ-GARCÍA, E. et al. Biodegradable antimicrobial films for food packaging: Effect of antimicrobials on degradation. **Foods**, v. 10, n. 6, 2021.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches : a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, 2001.

HUNTRAKUL, K.; HARNKARNSUJARIT, N. Effects of plasticizers on water sorption and aging stability of whey protein / carboxy methyl cellulose films. **Journal of Food Engineering**, v. 272, n. October 2019, p. 109809, 2020.

ILYAS, R. A. et al. Development and characterization of sugar palm nanocrystalline cellulose reinforced sugar palm starch bionanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 202, n. May, p. 186–202, 2018.

JAYENDRA KUMAR, A. et al. Effect of temperature on moisture desorption isotherms of kheer. **LWT - Food Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 303–310, 2005.

JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 2, p. 182–188, 2009.

KAEWKLIN, P. et al. Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 523–529, 2018.

KAUR, M.; MODI, V. K.; SHARMA, H. K. Effect of carbonation and ultrasonication assisted hybrid drying techniques on physical properties, sorption isotherms and glass transition temperature of banana (Musa) peel powder. **Powder Technology**, v. 396, p. 519–534, 2022.

KOCH, L.; EMIN, M. A.; SCHUCHMANN, H. P. Influence of processing conditions on the formation of whey protein- citrus pectin conjugates in extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 193, p. 1–9, 2017.

KUMAR, S.; MUKHERJEE, A.; DUTTA, J. Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives. **Trends in Food Science & Technology**, v. 97, n. December 2019, p. 196–209, 2020.

KUROZAWA, L. E.; EL-AOUAR, Â. A.; MURR, F. E. X. Obtenção de isothermas de dessorção de cogumelo in natura e desidratado osmoticamente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 828–834, 2005.

- LARA, B. R. B. et al. Water sorption thermodynamic behavior of whey protein isolate / polyvinyl alcohol blends for food packaging. **Food Hydrocolloids journal**, v. 103, n. September 2019, 2020.
- LEE, D. S. Carbon dioxide absorbers for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 57, p. 146–155, 2016.
- LEITE, L. S. F. et al. Scaled-up production of gelatin-cellulose nanocrystal bionanocomposite films by continuous casting. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, n. March, p. 116198, 2020.
- LIU, Y. et al. Preparative separation and purification of lycopene from tomato skins extracts by macroporous adsorption resins. **Food Chemistry**, v. 123, n. 4, p. 1027–1034, 2010.
- LÓPEZ-VIDAÑA, E. C. et al. Moisture sorption isotherms, isosteric heat, and Gibbs free energy of stevia leaves. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 1, p. 1–11, 2021.
- LÓPEZ, D. et al. Influence of Starch Composition and Molecular Weight on Physicochemical Properties of Biodegradable Films. **polymers**, v. 11, p. 1–17, 2019.
- LUCHESE, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Industrial Crops & Products Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops & Products**, v. 109, n. May, p. 619–626, 2017.
- LUCKACHAN, G. E.; PILLAI, C. K. S. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, p. 637–676, 2011.
- LUNA, C. B. B. et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. November, p. 67–80, 2015.
- LV, S. et al. Physicochemical evolutions of starch/poly (lactic acid) composite biodegraded in real soil. **Journal of Environmental Management**, v. 228, n. February, p. 223–231, 2018.
- MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283–289, 2005.
- MAQSOOD, S.; OMER, I.; ELDIN, A. K. Quality attributes, moisture sorption isotherm, phenolic content and antioxidative activities of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) as influenced by method of drying. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 11, p. 7059–7069, 2015.
- MARAN, J. P. et al. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1335–1347, 2013.

MATOS, J. A. **FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS A BASE DO POLISSACARÍDEO SULFATADO DA ALGA VERMELHA (*Hypnea musciformis*) INCORPORADOS DE ÁCIDO CAFEICO PARA APLICAÇÃO EM PESCADO**. Dissertação (Mestrado) — FORTALEZA: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2020.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 2, p. 157–165, 2003.

MENDES, J. F. **EXTRUSÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO TERMOPLÁSTICO ADICIONADO DE QUITOSANA PLASTIFICADA**. Dissertação (Mestrado) — Lavras - MG: Universidade Federal de Lavras, 2017.

MORCATTI, N. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME DE CUTINACOM QUITOSANA A PARTIR DE RESÍDUOS DO TOMATE**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) — Goiânia: Pontifícia Universidade Católica de Goiás, 2020.

MOREIRA, T. B. et al. Comportamento das isotermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada Behavior of adsorption isotherms of freeze-dried mango pulp powder. **Controle De Qualidade No Moinho De Trigo**, v. 17, n. 10, p. 1093–1098, 2013.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 605–610, 2011.

NIETO-SUAZA, L. et al. Characterization of Aloe vera-banana starch composite films reinforced with curcumin-loaded starch nanoparticles. **Food Structure**, v. 22, n. September 2018, p. 100131, 2019.

NOBILE, M. A. DEL et al. Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 1, p. 1–6, 2009.

NOGUEIRA, G. F. et al. Methods of Incorporating Plant-Derived Bioactive Compounds into Films Made with Agro-Based Polymers for Application as Food Packaging: A Brief Review. **polymers**, v. 12, 2020.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life. III. The isotherm. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 65, n. 12, p. 419–421, 1946.

PASQUALONE, A. et al. Use of Legumes in Extrusion Cooking : A Review. **Foods**, v. 9, p. 1–17, 2020.

PEREIRA, R. C. et al. Mechanical and structural characterization of whey protein concentrate/montmorillonite/lycopene films. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 14, p. 4978–4986, 2017.

PÉREZ-ALONSO, C. et al. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 753–760, 2006.

PETIT, T.; PUSKAR, L. FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. **Diamond and Related Materials**, v. 89, n. December 2017, p. 52–66, 2018.

REN, F. et al. Applications of ionic liquids in starch chemistry: a review. **Green Chem**, v. 22, p. 2162–2183, 2020.

RODRIGUES, S. C. S. et al. Morphological structural , thermal properties of a native starch obtained from babassu mesocarp for food packaging application. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 15670–15678, 2020.

ROMANI, V. P.; MARTINS, V. G.; GODDARD, J. M. Radical scavenging polyethylene fi lms as antioxidant active packaging materials. **Food Control**, v. 109, n. October 2019, p. 106946, 2020.

ROSA, D. P. et al. Water sorption properties of papaya seeds (Carica papaya L.) formosa variety: An assessment under storage and drying conditions. **Lwt**, v. 138, n. June 2020, 2021.

ROVINA, K. et al. Development of films based on tapioca starch/gold nanoparticles for the detection of organophosphorus pesticides. **Journal fur Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit**, v. 16, n. 2, p. 143–152, 2021.

SANTANA, M. C. C. B. et al. Incorporação de urucum como aditivo antioxidante em embalagens biodegradáveis a base de quitosana The incorporation of annatto as antioxidant additive based biodegradable packaging chitosan. **Ciência Rural, Santa Maria**, v. 43, p. 544–550, 2013.

SCIAMMARO, L. P. et al. Prosopis spp. powder: influence of chemical components in water adsorption properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 1, p. 278–286, 2021.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.

SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 3, p. 561–584, 2008.

SIRACUSA, V.; DALLA, M. Biodegradable polymers for food packaging : a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.

SMITH, S. E.; SMITH, S. E. The Sorption of Water Vapor by High Polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 3, p. 646–651, 1947.

SUN, Q.; SUN, C.; XIONG, L. Mechanical, barrier and morphological properties of pea starch and peanut protein isolate blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 630–637, 2013.

SUWANARUANG, T. Analyzing Lycopene Content in Fruits. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 11, p. 46–48, 2016.

SYAFIQ, R. et al. Antimicrobial Activities of Starch-Based Biopolymers and Biocomposites Incorporated with Plant Essential Oils : A Review. **Polymers**, v. 12, p. 1–26, 2020.

SYAHIRAH, W. N. et al. Preparation, characterization and biodegradation of blend films of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with natural biopolymers. **Polymer Bulletin**, v. 78, n. 7, p. 3973–3993, 2021.

SZABO, K. et al. Active packaging-poly (vinyl alcohol) films enriched with tomato by-products extract. **Coatings**, v. 10, n. 2, p. 1–18, 2020.

TAI, N. L. et al. Aerobic biodegradation of starch–polyurethane flexible films under soil burial condition: Changes in physical structure and chemical composition. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 145, n. September, p. 104793, 2019.

TAO, Y. et al. Thermodynamic sorption properties, water plasticizing effect and particle characteristics of blueberry powders produced from juices, fruits and pomaces. **Powder Technology**, v. 323, p. 208–218, 2018.

TAVARES, L. et al. Physicochemical and microstructural properties of composite edible film obtained by complex coacervation between chitosan and whey protein isolate. **Food Hydrocolloids**, v. 113, n. June 2020, 2021.

TAVARES, L.; NOREÑA, C. P. Z. Characterization of the physicochemical, structural and thermodynamic properties of encapsulated garlic extract in multilayer wall materials. **Powder Technology**, v. 378, p. 388–399, 2021.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings : past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p. 71–78, 2003.

TIAN, H. et al. International Journal of Biological Macromolecules Fabrication, properties and applications of soy-protein-based materials : A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 475–490, 2018.

TOĞRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, n. 3, p. 252–264, 2007.

URANGA, J. et al. Compression Molded Soy Protein Films with Exopolysaccharides Produced by Cider Lactic Acid Bacteria. **polymers**, v. 12, 2020.

VEDOVE, T. M. A. R. D.; MANIGLIA, B. C.; TADINI, C. C. Production of sustainable smart packaging based on cassava starch and anthocyanin by an extrusion process. **Journal of Food Engineering**, v. 289, n. August 2020, p. 110274, 2021.

VELÁZQUEZ-GUTIÉRREZ, S. K. et al. Influence of the wall material on the moisture sorption properties and conditions of stability of sesame oil hydrogel beads by ionic gelation. **Lwt**, v. 140, n. December 2020, 2021.

VIANA, E. B. M. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES À BASE DE AMIDO DE BANANA VERDE (*Musa paradisíaca* L.) NATIVO E MODIFICADO POR TRATAMENTO HIDROTÉRMICO** Autor: Dissertação (Mestrado) — Itapetinga, Bahia: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2020.

WANG, S. et al. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015.

WANG, Y.; RAKOTONIRAINY, A. M.; PADUA, G. W. Thermal behavior of zein-based biodegradable films. **Starch/Staerke**, v. 55, n. 1, p. 25–29, 2003.

WORANUCH, S.; YOKSANA, R.; AKASHI, M. Ferulic acid-coupled chitosan: Thermal stability and utilization as an antioxidant for biodegradable active packaging film. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 744–751, 2014.

XIAO, Q.; TONG, Q. Thermodynamic properties of moisture sorption in pullulan-sodium alginate based edible films. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 1605–1612, 2013.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 576–602, 2006.

ZEYMER, Juliana Soares. **EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E ANÁLISE TERMODINÂMICA DA SORÇÃO DE ÁGUA EM GRÃOS DE ARROZ EM CASCA**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Sorption isotherm and plasticization effect of moisture and plasticizers in pea starch film. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 7, 2008.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.