



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ANTONIO WILLIAN DE OLIVEIRA ARAÚJO

FILME À BASE DE MUCILAGEM DE QUIABO E AMIDO DE MILHO PARA
APLICAÇÃO EM ALIMENTOS

FORTALEZA

2019

ANTONIO WILLIAN DE OLIVEIRA ARAÚJO

FILME À BASE DE MUCILAGEM DE QUIABO E AMIDO DE MILHO PARA
APLICAÇÃO EM ALIMENTOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Larissa Morais Ribeiro da Silva.

Coorientadora: Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A687f Araújo, Antonio Willian de Oliveira.
Filme à base de mucilagem de quiabo e amido de milho para aplicação em alimentos / Antonio Willian de Oliveira Araújo. – 2019.
64 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Curso de Engenharia de Alimentos, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Larissa Morais Ribeiro da Silva.
Coorientação: Prof. Dr. Maria do Socorro Rocha Bastos.

1. Filmes comestíveis. 2. Biopolímeros. 3. Quiabo. 4. Toxicidade. I. Título.

CDD 664

ANTONIO WILLIAN DE OLIVEIRA ARAÚJO

FILME À BASE DE MUCILAGEM DE QUIABO E AMIDO DE MILHO PARA
APLICAÇÃO EM ALIMENTOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Aprovado em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Larissa Morais Ribeiro da Silva (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos (Coorientadora)
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)

Profa. Dra. Kaliana Sitonio Eça
Universidade Federal do Ceará (UFC)

MSc. Jorgiane da Silva Severino Lima
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Antonio e Valderina.

Ao meu irmão, Wíkney.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pela força para caminhar todos os dias em rumo aos meus sonhos, outrora e constantemente objetivados.

Aos meus pais, Antonio e Valderina, e meu irmão, Wíkney, por serem sustento e exemplo bem presente em minha vida.

Aos meus demais familiares, por sempre acreditarem em mim e me apoiarem em todos os meus projetos e iniciativas.

À EEEP Alan Pinho Tabosa e todo o seu corpo docente, por ser base para a minha formação enquanto ser humano hoje.

À Fábيا Costa, minha professora do curso Técnico em Agroindústria, por ser ponte entre a escola e o meu primeiro contato com a pesquisa científica; por despertar em mim o desejo de ser Engenheiro de Alimentos.

À Universidade Federal do Ceará e ao Departamento de Engenharia de Alimentos, por contribuírem na minha formação profissional e intelectual.

À Embrapa Agroindústria Tropical, por todo apoio, suporte e orientação ao longo de, no mínimo, três constantes anos de participação.

A todos do Laboratório de Embalagens da Embrapa. Gratidão por me receberem tão bem em 2015 e desde então representarem para mim uma grande família. Externo meus agradecimentos a todos os bolsistas, IC's, mestrandos, doutorandos e pós-docs. Em nome de todos, gratidão à Andrêssa Galvão e à Marília Albuquerque, por me ajudarem muito nesse trabalho do quiabo.

Gratidão afetuosa à Dra. Socorro Bastos, minha eterna orientadora e minha maior inspiração no ramo científico-acadêmico. Muito do que sou e da experiência que tenho hoje, sem dúvidas, tiveram grande contribuição do seu grande exemplo de profissional. Obrigado por todos os ensinamentos, ajudas, por todas as vezes que sentou junto comigo para propor melhorias nos meus textos.

Às demais pesquisadoras do Laboratório de Embalagens, Dra. Selene Benevides e Dra. Roselayne Furtado, por toda parceria e apoio.

Às grandes amigas que fiz na Universidade e que levarei para o resto da minha vida, em especial a todos os que fazem o Jurema/Araturi, sem exceções, de antes e de agora. Sem vocês, meus dias e noites com certeza seriam mais duros para prosseguir. Hoje eu levo comigo a consideração por todos vocês: Samara Patrício, Thalita Cavalcante, Alana Uchôa, Carlos Alberto, Carlos Almeida, Davi Portela, Eduarda Lopes,

Eliscia Lima, Larissa Moreira, Lucas Moura, Mariana Gondim, Mateus Leal, Matheus Calixto, Monalisa Varela, Nhaiara Monteiro, Rayanne Menezes, Sádwa Fernandes e Vanessa Alencar. Obrigado por todos os momentos.

Gratidão à Eduarda Lopes, por ser o que conhecemos como ícone atemporal, me ajudando na finalização desse texto, com precisão e apreço sob o olhar de minhas referências.

Ao meu amigo e irmão de consideração, Thiago Sousa, por compartilhar de todos os meus momentos, bons e ruins, por ser apoio, escuta presente e sempre acreditar nos meus projetos. Gratidão pela amizade de mais de cinco anos, a qual pretendo levar aonde quer que eu vá.

Aos meus demais amigos, Kayann Soares e Thomé Wilson, que mesmo com a correria do dia a dia se fazem presentes e que me fazem ter a certeza de sempre ter alguém com quem contar. Obrigado!

A todos aqueles que compreenderam meus momentos de ausência por estar dedicando tempo à escrita deste trabalho, mas mesmo assim me apoiaram e me motivaram, vocês fizeram toda a diferença. Sou eternamente grato aos que compartilham dos meus momentos e que me fazem sempre querer melhorar cada vez mais em um processo de autoaperfeiçoamento.

Aos demais pesquisadores que me auxiliaram com a realização das análises, na escrita do nosso artigo e que também torceram junto comigo pelo aceite, o meu muito obrigado! Em especial ao Rogênio Mendes, por sempre ser tão solícito e ter me ajudado bastante com os testes de toxicidade e com as discussões de FTIR.

À Professora Larissa Morais, por ter aceito escrever comigo mais um capítulo da minha trajetória acadêmica, por sua atenção, delicado rigor na sugestão de melhorias, por sua prestatividade e dedicação para que o texto ficasse cada vez melhor.

À Professora Kaliana Eça e à Jorgiane Lima, por terem aceito contribuir com o meu trabalho e por somarem também ao desenvolvimento acadêmico-científico.

A todos os que estiveram comigo, direta ou indiretamente, construindo a realização deste sonho, o meu muito obrigado. Cada conquista sempre é coletiva, pois estamos constantemente vivendo o que se denomina como interdependência positiva.

O que sou hoje chama-se gratidão.

Muitíssimo obrigado.

De tudo ficaram três coisas: a certeza de que estamos sempre começando, a certeza de que é preciso continuar e a certeza de que seremos interrompidos antes de terminar. Portanto, façamos da interrupção um caminho novo, da queda um passo de dança, do medo uma escada, do sonho uma ponte e da procura um encontro.

Fernando Sabino.

RESUMO

O desenvolvimento e a aplicação de embalagens obtidas a partir de biopolímeros tem recebido atenção especial. Os filmes ou revestimentos obtidos de fontes naturais apresentam significativas vantagens em relação às embalagens convencionais, derivadas do petróleo, no que diz respeito à sua biodegradabilidade e efeitos sobre o meio ambiente. Entre os materiais utilizados na elaboração de filmes e revestimentos para alimentos, encontram-se carboidratos, proteínas vegetais e animais e lipídeos. Atualmente, novas alternativas de materiais têm sido estudadas como forma de aumentar a variedade de fontes disponíveis a esta finalidade e como forma de valorizar a biodiversidade existente. O quiabeiro (*Abelmoschus esculentus*) é uma planta bastante conhecida no Brasil e que produz os frutos popularmente conhecidos como quiabo. Bastante apreciado na culinária e com atividades biológicas destacadas (antidiabética, antioxidante e agente regulador dos índices de colesterol), o quiabo se destaca quanto a riqueza de componentes minerais e vitamínicos, propriedade de formar géis e suas aplicações nas indústrias alimentícias e farmacêuticas, onde a mucilagem obtida deste fruto pode ser utilizada como agente espessante, estabilizante e aglutinante. Com isso, este trabalho objetivou desenvolver filmes com a mucilagem de quiabo e o amido de milho, estudar suas características quanto às propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, além de sua toxicidade. As propriedades do material precipitado da mucilagem de quiabo também foram avaliadas quanto às suas características térmicas, sendo avaliada também sua influência na estrutura do filme. O experimento seguiu o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), variando concentrações de amido de milho e glicerol (variáveis independentes), obtendo-se 11 tratamentos. Os resultados foram submetidos à análise estatística. Os filmes apresentaram estrutura compacta e uniforme, baixa Permeabilidade ao Vapor de Água (1,32 a 2,84 g.mm/kPa.h.m²), baixa solubilidade em água (cerca de 15%), boas propriedades térmicas e mecânicas, apresentando uma maior resistência à tração quando comparada a de filmes elaborados somente com amido. Além disso, apresentaram boa capacidade de intumescimento (cerca de 95%), o que se associa à sensibilidade da estrutura a diferentes faixas de pH, como as utilizadas no experimento. A solução filmogênica não resultou em nenhuma resposta toxicológica quando ministrada em animais, o que assegura sua utilização para a elaboração e aplicação de filmes. O material precipitado da mucilagem de quiabo apresentou características semelhantes às de polissacarídeos de cadeia longa e boas propriedades térmicas. A mucilagem de quiabo se mostrou eficiente na melhoria das propriedades do filme, possivelmente associado às ligações intermoleculares de qualidade estabelecidas entre os constituintes da mucilagem, o amido de milho e o glicerol, agente plastificante utilizado na formulação. A formulação F9 do delineamento foi a que apresentou os melhores resultados gerais em relação aos atributos avaliados. Com isso, os filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho apresentam potencialidade para serem utilizados como material de embalagem para alimentos.

Palavras-chave: Filmes comestíveis, biopolímeros, quiabo, toxicidade.

ABSTRACT

The development and application of packaging made from biopolymers has received special attention. Films or coatings obtained from natural sources have significant advantages over conventional petroleum-derived packaging in terms of their biodegradability and environmental effects. Among the materials used in film making and food coatings are carbohydrates, plant and animal proteins and lipids. Currently, new material alternatives have been studied as a way of increasing the variety of sources available for this purpose and as a way of enhancing existing biodiversity. The okra (*Abelmoschus esculentus*) is a well known plant in Brazil and produces the fruits popularly known as okra. Much appreciated in cooking and with outstanding biological activities (antidiabetic, antioxidant and cholesterol regulating agent), okra stands out for the richness of mineral and vitamin components, property of forming gels and their applications in the food and pharmaceutical industries, where the mucilage obtained from this fruit can be used as a thickening, stabilizing and binding agent. Thus, this work aimed to develop films with okra mucilage and cornstarch, to study their characteristics regarding mechanical, thermal and barrier properties, as well as their toxicity. The properties of okra mucilage precipitated material were also evaluated for their thermal characteristics, as well as their influence on the film structure. The experiment followed the Central Compound Rotational Design (CCRD), varying concentrations of corn starch and glycerol (independent variables), obtaining 11 treatments. The results were submitted to statistical analysis. The films presented compact and uniform structure, low Water Vapor Permeability (1.32 to 2.84 g.mm/kPa.h.m²), low water solubility (about 15%), good thermal and mechanical properties, presenting a higher resistance to traction when compared to films made with starch only. Moreover, they presented good swelling capacity (about 95%), which is associated with the sensitivity of the structure to different pH ranges, such as those used in the experiment. The filmogenic solution did not result in any toxicological response when administered to animals, which ensures its use for film making and application. The precipitated material of okra mucilage presented characteristics similar to those of long chain polysaccharides and good thermal properties. Okra mucilage proved to be effective in improving film properties, possibly associated with quality intermolecular bonds established between the mucilage constituents, corn starch and glycerol, the plasticizer used in the formulation. The design formulation F9 presented the best overall results in relation to the evaluated attributes. Thus, okra and cornstarch mucilage films have the potential to be used as food packaging material.

Keywords: Edible films, biopolymers, okra, toxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Resumo gráfico das fases para obtenção dos filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho.	30
Figura 2 - Imagens superficiais dos filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho.	31
Figura 3 - Grau de intumescimento do filme de mucilagem de quiabo e amido de milho em soluções com diferentes faixas de pH (3, 7 e 9) por 24h. Filme 9 (F9 - DCCR): 7,5% de amido de milho e 0,9% de glicerol.	39
Figura 4 - Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de mucilagem de quiabo e amido de milho. Filme 9 (F9 - DCCR): 7,5% de amido de milho e 0,9% de glicerol.	44
Figura 5 - Curvas de DSC para (A) filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho e (B) material precipitado da mucilagem de quiabo.	46
Figura 6 - Análise Termogravimétrica (TGA e DTG) dos filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho e do material precipitado da mucilagem de quiabo.	47
Figura 7 - Curvas de TGA e DTG para amido de milho, glicerol e mucilagem de quiabo.	48
Figura 8 - Espectros de FTIR de (A) filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho e (B) material precipitado da mucilagem de quiabo.	51
Figura 9 - Espectros obtidos por MEV/EDS do material precipitado da mucilagem de quiabo: Espectro 1 (menor área de varredura de raios-X); Espectro 2 (maior área de varredura de raios-X).	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis codificadas e não codificadas do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e composição das soluções filmogênicas..... 29

Tabela 2 - Resultados de espessura, Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA), solubilidade em água e propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo de elasticidade e alongação) dos filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho. 42

Tabela 3 - Massa (%) de íons e suas fórmulas obtidas por MEV/EDS (menor e maior áreas de varreduras de raios-x) do material precipitado da mucilagem de quiabo..... 53

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Geral	17
2.2 Específicos	17
3 REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1 Embalagens para alimentos	18
3.2 Filmes e revestimentos na conservação de alimentos	20
3.3 Matrizes biopoliméricas utilizadas na elaboração de filmes e revestimentos e a influência sobre suas propriedades físicas	23
3.4 Aplicações tecnológicas do quiabo	25
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 Extração da mucilagem do quiabo e separação do material precipitado	28
4.2 Preparação de filme	28
4.3 Caracterização do filme de mucilagem do quiabo e material precipitado	30
4.3.1 Espessura	30
4.3.2 Solubilidade em água	32
4.3.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	32
4.3.4 Propriedades mecânicas	33
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
4.3.6 Grau de intumescimento	33
4.3.7 Análise térmica - filmes e material precipitado	34
4.3.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) - filmes e material precipitado	34
4.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) do material precipitado	34
4.3.10 Teste de toxicidade aguda da solução filmogênica	35
4.3.11 Análise estatística	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Espessura	37
5.2 Solubilidade em água e grau de intumescimento	37
5.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	39
5.4 Propriedades mecânicas	40

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
5.6 Análise térmica de filmes de amido de milho e mucilagem de quiabo e material isolado da mucilagem por precipitação.....	45
5.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de filmes e material precipitado.....	50
5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) do material precipitado	52
5.9 Teste de toxicidade.....	53
6 CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS.....	55
APÊNDICE	64

1 INTRODUÇÃO

Os efeitos dos filmes e revestimentos comestíveis e biodegradáveis nas embalagens convencionais têm recebido grande interesse, destacando a preservação das características da qualidade dos alimentos (GALUS; KADZIŃSKA, 2015a) e representando uma estratégia única na redução dos impactos ambientais negativos resultantes da degradação das embalagens derivadas de óleo por muitos anos (GENSKOWSKY et al., 2015). Entre outros fatores, vale ressaltar que os materiais utilizados são baratos, naturais, renováveis (HASSAN et al., 2018) e são facilmente encontrados na natureza.

Abelmoschus esculentus (L.) Moech é uma espécie produtora de frutas conhecida popularmente como "quiabo" e é amplamente apreciada na culinária brasileira. Atividades antidiabéticas, antioxidantes e anticolesterol foram relatadas para o quiabo, bem como a presença de minerais, carboidratos, proteínas e vitaminas (DOS SANTOS et al., 2013; SABITHA et al., 2011). Além disso, a presença de mucilagem também é relatada no quiabo. A mucilagem do quiabo consiste em polissacarídeos aleatórios de galactose, ramnose e ácido galacturônico (ZAHARUDDIN; NOORDIN; KADIVAR, 2014) e outros constituintes essenciais.

O uso da mucilagem apresenta vantagens sobre os polímeros sintéticos devido ao menor custo de aquisição e à sua biodegradabilidade (JANI et al., 2009). A mucilagem é usada como espessante, emulsão estabilizadora, agente de suspensão e aglutinante nas indústrias alimentícias e farmacêuticas (ARCHANA et al., 2013). Nesse caso, seu uso também oferece vantagens de biocompatibilidade e não toxicidade (KHATHURIYA et al., 2015). A mucilagem do quiabo é constituída principalmente por pectina, que é um polissacarídeo formado por unidades de ácido galacturônico e seus ésteres metílicos (BARRERA et al., 2002; EINHORN-STOLL; KUNZEK; DONGOWSKI, 2007a).

Estudos sobre as características químicas, físico-químicas e reológicas da mucilagem de quiabo foram relatados (KONTOGIORGOS et al., 2012; SENGKHAMPARN et al., 2009a, 2010), bem como sobre as suas modificações estruturais (MISHRA; CLARK; PAL, 2008), aplicações farmacêuticas e como biofloculantes (GHORI et al., 2014; LEE et al., 2015). Filmes de mucilagem de quiabo com carboximetilcelulose foram avaliados quanto a parâmetros mecânicos e à sua atividade antibacteriana (MOHAMMADI; KAMKAR; MISAGHI, 2018).

Outros estudos avaliaram filmes de mucilagem de quiabo para verificar propriedades termoplásticas (CHANDRA MOHAN et al., 2018) e outras aplicações foram relatadas. Por outro lado, os filmes comestíveis à base de amido são amplamente utilizados porque esses materiais têm alta hidrofiliabilidade, o que confere aos filmes uma considerável solubilidade na água e, portanto, enfraquece a barreira ao vapor de água (JIANG; NEETOO; CHEN, 2011; NEETOO; YE; CHEN, 2010).

Logo, associar as conhecidas propriedades da mucilagem do quiabo e utilizá-la como material para a formação de filmes, juntamente com polímeros já conhecidos nessa área, como o amido de milho, é importante para se compreender qual a influência que a mesma exerce sobre a sua estrutura e como as características de filmes convencionais de amido podem ser modificadas com a adição de componentes mucilaginosos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Elaborar filmes utilizando mucilagem de quiabo e amido de milho, e estudar as características do material precipitado da mucilagem do quiabo, a fim de compreender sua influência na estrutura do filme.

2.2 Específicos

- ✓ Avaliar propriedades físicas e térmicas do filme;
- ✓ Avaliar o comportamento térmico do material precipitado da mucilagem do quiabo;
- ✓ Avaliar a toxicidade da solução filmogênica.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Embalagens para alimentos

Durante a elaboração de embalagens componentes típicos precisam ser utilizados, como os polímeros formadores de barreira, além dos materiais que facilitam a eliminação de oxigênio, que controlem a umidade, que facilitem o controle microbiano e que forneçam aos alimentos proteção aos raios ultravioletas (EKIELSKI, 2019). Estes fatores estão associados visam simultaneamente a preservação e o prolongamento das características sensoriais e de qualidade intrínsecas aos alimentos.

Os materiais de embalagem exercem efeitos significativos na qualidade dos alimentos, principalmente quando se refere à transferência de vapor ou migração de compostos comumente presentes no ambiente, como os aromáticos, levando à interação com os alimentos (HUBER; RUIZ; CHASTELLAIN, 2002). Contudo, o inverso também pode ser observado no material de embalagem, quando este consegue remover do alimento os seus compostos aromáticos (VAN WILLIGE et al., 2002).

Entre os diversos materiais utilizados na elaboração de embalagens, os plásticos são os mais comuns. O aumento no seu uso pode estar intimamente relacionado à sua baixa densidade, eficiência de custos, características polivalentes e à sua resistência (HAHLADAKIS et al., 2018).

Entre os conhecidos materiais plásticos utilizados em embalagens destacam-se o tereftalato de polietileno (PET), cloreto de polivinila (PVC), polipropileno (PP) e o polietileno de baixa densidade (PE). Estes materiais podem ser utilizados individualmente ou ainda associados em embalagens multicamadas, com a combinação de vários tipos de polímeros. Em relação aos materiais utilizados para aplicações como embalagem, estes podem ser classificados como naturais ou sintéticos, baseado na procedência dos seus componentes; ou ainda classificados em relação às suas reações de polimerização, que são necessárias à sua obtenção, sendo classificados geralmente em condensação ou adição, entre outras classificações (MERCEA; PIRINGER, 2008).

Após os processos de polimerização, são empregados aos materiais diferentes formatos, como o das próprias garrafas, a fim de serem usadas como embalagem. Os plásticos são formados a partir da polimerização de unidades monoméricas, conhecidas como materiais de partida. Embora o uso de matérias-primas renováveis para a obtenção de embalagens plásticas tenha tido um avanço significativo nos últimos anos, as matérias-

primas derivadas de combustíveis fósseis ainda são as mais utilizadas para esta finalidade (GEUEKE; GROH; MUNCKE, 2018).

Muitos fatores podem afetar a segurança, a qualidade e a vida útil dos alimentos. Em relação às embalagens de alimentos, em contato direto estes produtos, estes fatores são: a composição, a estrutura, as características e as condições gerais e tecnológicas envolvidas com a utilização de diversos materiais pela indústria de alimentos (DOMÍNGUEZ et al., 2018).

A escolha correta do sistema de embalagem e do material de embalagem influenciam diretamente na garantia e na segurança do armazenamento dos alimentos. A escolha inadequada do tipo ou do sistema de embalagem pode ocasionar em mudanças no comportamento de diversos microrganismos patogênicos, influenciando o crescimento e o metabolismo destes, podendo levar à formação de toxinas. Além disso, a interação entre a embalagem e os alimentos também pode levar à migração de monômeros, plastificantes e outros componentes, que são comumente utilizados em embalagens laminadas. Destaca-se também que as embalagens são expostas a uma série de compostos químicos que compõem a microflora dos alimentos e de superfícies (STEINKA, 2017).

Entende-se que a embalagem para aplicação em alimentos é um indispensável componente da cadeia de suprimentos de alimentos, servindo como agente de proteção ou barreira contra as possíveis contaminações presentes no meio externo, além de danos mecânicos frequentemente relacionados à etapa de transporte, que indiretamente pode levar à ocorrência de efeitos deteriorantes na qualidade dos produtos (BIJI et al., 2015).

As embalagens servem como ferramentas na prevenção e garantia de que o processo de selagem dos produtos se manterá em todas as etapas de distribuição, até que possa ser aberto pelo consumidor final, garantindo durante todas as etapas que não ocorra extravasamento do produto e problemas associados à violação. Destaca-se também a atuação da embalagem de alimentos como ferramenta de identificação e também de comunicação entre o produtor e consumidor, informando a este os detalhes do produto, como os benefícios à saúde, instruções de preparo, uso e armazenamento, local e data de fabricação, validade e informações nutricionais (MARSH; BUGUSU, 2007).

Mais além, a embalagem também exerce seu viés de marketing, que está vinculado diretamente a um apelo voltado a diferentes classes de consumidores que variam entre cultura, sexo, idade e outros. A embalagem é uma ferramenta que otimiza e ajuda o processo de compra de um alimento na quantidade desejada, além de atuar também sobre o controle e na redução de resíduos afins (SOHAIL; SUN; ZHU, 2018).

Um dos fatores críticos envolvidos com a utilização de derivados fósseis como material para a elaboração de embalagens, seja para alimentos ou não, são os danos causados ao meio ambiente, especialmente pela geração considerável de resíduos e a falta de políticas suficientes que trabalhem com a reciclagem e a reutilização destas embalagens. Além disso, o uso de embalagens de alimentos recicladas não aumentam somente as possíveis fontes de contaminação, mas também agrava o número e os níveis de compostos químicos que podem migrar da embalagem para os alimentos, podendo causar danos irreparáveis à saúde humana (PIVNENKO et al., 2016).

No entanto, novas alternativas às embalagens convencionais têm sido destacadas e mostrado resultados significativamente positivos, como os filmes e revestimentos obtidos de materiais da biodiversidade, que, além de atuarem na manutenção das características físicas e organolépticas dos alimentos, atuam também na contramão aos danos causados ao meio ambiente, uma vez que são facilmente degradados e não apresentam efeitos nocivos a quem os consome.

3.2 Filmes e revestimentos na conservação de alimentos

Os alimentos podem estar suscetíveis à uma série de alterações devido a deteriorações ocasionadas pela ocorrência de processos químicos e microbiológicos, decorrente de condições inadequadas de produção, processamento, distribuição e armazenamento (GÓMEZ-ESTACA et al., 2014), além da ação deletéria do oxigênio, na maioria das vezes envolvido nesses processos degradantes.

Em alimentos ricos em lipídeos, a oxidação lipídica é reconhecida como uma das principais causas de deterioração. Quando os lipídeos possuem alto grau de insaturação são mais propensos a tal. Com isso, ocorre nesses alimentos a formação de sabores e aromas estranhos, típicos do processo de rancificação, diminuindo a aceitação por parte dos consumidores dos produtos acometidos por essas alterações (GANIARI; CHOULITOU DI; OREOPOULOU, 2017).

Durante o processo este processo de deterioração pode-se destacar a formação de compostos aldeídos tóxicos, como explica Guillen & Goicoechea (2008), levando à perda das propriedades nutricionais dos alimentos devido à degradação de ácidos graxos poli-insaturados que podem estar presentes. O processo de oxidação nos alimentos é um assunto que possui complexidade e que tem atraído grande interesse no decorrer dos últimos anos, o que se deve às suas repercussões sobre a economia, propriedades

tecnológicas dos alimentos e sobre os danos à saúde do consumidor (GUILLÉN; RUIZ, 2005).

A ação do oxigênio está associada, além da própria oxidação de lipídeos, ao crescimento de microrganismos aeróbios, incluindo os patogênicos; à perda de vitaminas que são sensíveis ao processo de oxidação; e também ao escurecimento enzimático que ocorre normalmente em frutos (AYRANCI; TUNC, 2003). Além disso, os processos oxidativos também causam a degradação de proteínas, de pigmentos e lipídeos em carnes, o que compromete a vida útil desses alimentos (LIU et al., 2010).

Ressalta-se que a presença de oxigênio é importante para muitos processos, como para a respiração de tecidos vivos. Não obstante, este processo está relacionado com a aceleração do consumo de açúcares e também de outros compostos, além de aumentar a produção de etileno, o fitormônio associado ao processo de amadurecimento de frutos. Quando a presença de etileno é elevada, mais rápido o fruto atinge o seu estágio de senescência (OMS-OLIU; SOLIVA-FORTUNY; MARTÍN-BELLOSO, 2008).

A taxa de respiração de um produto é capaz de sugerir a rapidez com que este pode ser danificado, uma vez que a ação respiratória danifica tecidos e assim promove a redução significativa da sua vida útil. Filmes e revestimentos comestíveis são capazes de oferecer aos alimentos uma barreira parcialmente permeável ao movimento de solutos, umidade, oxigênio e dióxido de carbono (CO₂), dessa forma, diminuindo a perda de água e as taxas de respiração e oxidação (PEREZ-GAGO et al., 2005).

Em frutos, por exemplo, o processamento mínimo pode trazer consigo muitos danos relacionados à perda de água, amolecimento dos tecidos, crescimento microbiano, o escurecimento da superfície por meio da atividade enzimática, respiração prolongada e a produção de etileno. Como o crescimento microbiano ocorre principalmente na camada externa do alimento, a embalagem oferece um papel de substancial importância neste controle (FRAZÃO; BLANK; DE AQUINO SANTANA, 2017).

Para reduzir a oxidação dos lipídeos, diversas estratégias vêm sendo aplicadas e avaliadas, como a adição de antioxidantes aos alimentos ou a utilização de tecnologias de embalagem adequadas, como o uso de sistemas à vácuo ou atmosfera modificada, combinados ou não com materiais de alta barreira a gases, luz e outros (LÓPEZ-DE-DICASTILLO et al., 2010; LÓPEZ DE DICASTILLO et al., 2016).

Como bem cita Ganiari, Choulitoudi & Oreopoulou (2017), a embalagem não é somente mais um agente passivo que executa sua função de proteger e auxiliar na comercialização dos produtos alimentares. Novos conceitos de embalagens têm sido

estabelecidos, como as embalagens ativas e inteligentes, sendo filmes ou revestimentos, que cada vez mais desempenham um papel importante aos produtos e aos consumidores, como manter, melhorar ou monitorar a segurança do alimento, a qualidade e prolongar a sua vida útil.

Embalagens comestíveis são definidas como aquelas que formam uma fina camada comestível que envolve o alimento e que atua como barreira entre o ambiente e o alimento (MILANI; MALEKI, 2012). Filmes são estruturas independentes que são aplicadas sobre os alimentos ou entre diferentes partes de sistemas alimentares, enquanto os revestimentos são películas, normalmente em estado líquido quando aplicadas sobre os alimentos, com o objetivo de envolvê-los (DEHGHANI; HOSSEINI; REGENSTEIN, 2018).

O uso de revestimentos comestíveis pode ser considerado positivo e eficiente quando representar uma alternativa ou puder substituir tecnologias como atmosfera controlada e o armazenamento hipobárico, pois estes são considerados métodos onerosos. Quando não puder substituir tecnologias, o uso de revestimentos pode estar associado a outros métodos, atuando como agente complementar (ROBLES-SÁNCHEZ et al., 2013).

Filmes ou revestimentos comestíveis são capazes de formarem barreira à umidade, oxigênio e também ao movimento de solutos dos alimentos. Possuem alto potencial de transporte de ingredientes ativos, como agentes antioxidantes, corantes, nutrientes, compostos antimicrobianos, especiarias, nutrientes e outros capazes de proporcionar um prolongamento da vida útil do produto, melhorar também suas características sensoriais, bem como preservar sua composição nutricional. Vale destacar o apelo ambiental positivo, pois estes filmes podem ser consumidos com os alimentos, diferentemente das embalagens convencionais (BOURTOOM, 2008).

A embalagem ativa é definida como um sistema de embalagem capaz de incorporar deliberadamente componentes que conseguem absorver ou liberar substâncias de interesse nos alimentos embalados ou até mesmo no ambiente próximo a esses alimentos a fim de prolongar sua vida útil, melhorar ou manter as condições de alimentos embalados (DE ABREU; RODRIGUEZ; CRUZ, 2012).

Filmes e revestimentos vêm ganhando interesse considerável nos últimos anos pelos seus benefícios, quando comparados às embalagens artificiais. Além disso, representam uma fonte de resultados promissores no campo de preservação de alimentos (GALUS; KADZIŃSKA, 2015b).

Estes materiais podem ser utilizados de maneira versátil em produtos alimentares e, entre tantas peculiaridades, podem restringir a absorção de oxigênio, o que se torna positivo para diminuir os processos oxidativos; reduzir a perda de umidade, diminuir a migração de lipídeos, melhorar as propriedades mecânicas, além de conferir uma das principais características das embalagens, que é proteger o alimento. Logo, representa uma fonte alternativa aos materiais de embalagens comerciais conhecidos (ENUJIUGHA; OYINLOYE, 2019).

Os revestimentos comestíveis são vantajosos por serem biodegradáveis e ecológicos, sendo utilizados para reduzir o uso das conhecidas embalagens plásticas. A melhoria e o aumento do prazo de validade dos alimentos tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores, como tecnólogos e engenheiros de alimentos, mesmo quer seja uma extensão do prazo por mais alguns dias, pois mesmo assim são capazes de representar uma vantagem econômica que seja significativa para as empresas, para os alimentos (HASSAN et al., 2018) e especialmente para os consumidores.

3.3 Matrizes biopoliméricas utilizadas na elaboração de filmes e revestimentos e a influência sobre suas propriedades físicas

Diversos materiais são utilizados na elaboração de filmes para aplicação em alimentos. Estes materiais, em seu maior destaque, biopolímeros, podem ser escolhidos para determinadas aplicações quando são consideradas suas interações com os alimentos e quais influências exercem sobre a estrutura do filme.

Biopolímeros de característica hidrofóbica, como ceras ou resinas, ou até mesmo algumas proteínas insolúveis exercem forte influência sobre a estrutura dos filmes, especialmente na sua barreira à umidade, tornando-a melhor. Contudo, hidrocolóides solúveis em água, como proteínas e polissacarídeos geralmente possuem sua utilização associada ao melhoramento das propriedades mecânicas (alongamento na ruptura e resistência à tração) desses filmes, diferentemente dos materiais hidrofóbicos (TOLDRÁ, 2011).

Filmes formados com a utilização de hidrocolóides possuem uma excelente barreira ao dióxido de carbono (CO₂) e ao oxigênio (O₂), o que está atribuído à sua conformação estrutural compactada, ligada fortemente por ligações de hidrogênio de maneira ordenada (BONILLA et al., 2012; NUSSINOVITCH, 2009). Logo, utilizar filmes ou revestimentos elaborados com estes materiais pode prolongar a vida útil dos

alimentos, uma vez que as taxas de desidratação, escurecimento superficial e ranço oxidativo podem ser reduzidas significativamente (DHANAPAL; RAJAMANI; BANU, 2012).

Viebke, Al-Assaf & Phillips (2014) explicam que os hidrocolóides também podem ser utilizados como ingredientes alimentares nutritivos. Benefícios variados à saúde humana associados à sua ingestão já foram relatados, entre eles a redução de fatores de risco relacionados às doenças cardiovasculares, melhoramento de funções imunológicas, redução de problemas intestinais, bem como o controle do peso.

De acordo com o tipo de material do qual os filmes e revestimentos se derivam, assim estes podem ser classificados. Ressalta-se que cada classe química possui suas vantagens e desvantagens, além das suas limitações, quando utilizadas para este fim. Polissacarídeos, proteínas e lipídeos são largamente utilizados em estudos para o desenvolvimento de filmes e revestimentos para aplicação em alimentos. Os polissacarídeos estão bem presentes na natureza, geralmente de fácil encontro, além de serem geralmente econômicos (DEHGHANI; HOSSEINI; REGENSTEIN, 2018), o que destaca sua utilização como material de embalagem viável e que torna o custo de sua elaboração competitivo, quando comparado aos processos convencionais.

A maioria dos polissacarídeos apresentam cargas tendendo à neutralidade, exceto alguns, negativamente carregadas. Pesquisas recentes trazem a utilização de diversas gomas na elaboração de filmes e revestimentos para alimentos e como estas influenciam positivamente em diversas características, como solubilidade, antimicrobianas e de viscosidade, utilizando gomas como a de guar, de cajueiro, gelana, de linhaça, alfarroba e outras (TAHIR et al., 2019).

Devido, geralmente, a presença de um grande número de hidroxilas e outros grupos polares também presentes nos carboidratos, as ligações de hidrogênio formadas se destacam por exercer funções de extrema importância na formação do filme e também em suas características finais; gomas que geralmente possuem cargas negativas, como alginato e pectina, em determinadas faixas de pH podem apresentar comportamentos diferentes (QIU et al., 2014).

Entre os principais polímeros utilizados na elaboração de filmes, encontram-se os amidos, de variadas fontes vegetais. Filmes obtidos a partir de amido geralmente possuem reduzida propriedade de barreira (SAHRAEE et al., 2019). Contudo, alternativas para contornar essa limitação e reduzir a permeabilidade dos filmes de amido a diferentes gases, especialmente ao vapor de água, têm sido estudadas, como a utilização de

nanopartículas minerais (YEN; YANG; MAU, 2008) e também a utilização de extratos vegetais e óleos essenciais (PAJAK et al., 2017). Os resultados têm se mostrado promissores e indicam um novo direcionamento e novas aplicações dos filmes que utilizam amido como matriz polimérica.

Entre as proteínas formadoras de filme, estão as de origem animal, como as proteínas do soro do leite, a gelatina, a albumina do ovo, o colágeno e outras. Entre as proteínas de origem vegetal estão as conhecidas proteínas do milho, a zeína, proteínas de soja, amendoim, arroz, trigo e semente de algodão e arroz. A utilização das proteínas como agentes formadores de filme necessita do mecanismo que proporcione a desnaturação proteica, que também pode ser iniciada pelo uso de solventes, calor ou simplesmente por alteração de pH. Após a desnaturação, ocorre uma nova associação das cadeias polipeptídicas presentes, o que se dá por meio de novas interações intermoleculares que são formadas (AZEREDO, 2012).

A utilização de filmes de proteínas está associada à sua aderência à superfície, especialmente hidrofílicas, como na carne, por exemplo. Logo, podem fornecer barreiras à difusão de dióxido de carbono e oxigênio. Ressalta-se que mesmo sendo barreira a esses gases, não se há o comprometimento da difusão de água em filmes elaborados a partir de proteínas (SÁNCHEZ-ORTEGA et al., 2014).

3.4 Aplicações tecnológicas do quiabo

O quiabeiro (*Abelmoschus esculentus* L. Moench) é uma planta herbácea anual de cultura vegetal, pertencente à família Malvaceae, que origina um fruto, popularmente conhecido como quiabo. Provavelmente seu cultivo tenha sido originado na região africana e atualmente tem sido amplamente cultivado em regiões do planeta como a Ásia, sul da Europa e América (YUAN; RITZOULIS; CHEN, 2018).

O quiabo é um vegetal amplamente aceito e utilizado em regiões subtropicais e tropicais devido a sua palatabilidade, além de representar uma boa fonte de antioxidantes e nutrientes, como polifenóis, minerais, vitamina C e polissacarídeos. O quiabo apresenta elevado teor de umidade (aproximadamente 90% em peso), apresentando um nível de umidade considerado seguro em torno de 10% (SHIVHARE et al., 2000).

O quiabo pode ser armazenado em temperatura ambiente apenas entre dois a três dias, pois com o decorrer do tempo as vagens tendem a murchar, envelhecerem e a perderem os seus nutrientes. Em seguida, seu consumo é comprometido, devido à fibrose,

muito característica em vegetais que perdem umidade consideravelmente (RAI; BALASUBRAMANIAN, 2009).

Estudos têm relevado inúmeras propriedades e aplicações do quiabo, como suas atividades hipolipidêmicas e antidiabéticos (LIU et al., 2018), atividades antioxidantes (WANG et al., 2018; ZHANG et al., 2018), atividades de redução dos níveis de colesterol (CHEN et al., 2015), entre outras aplicabilidades. Logo, como bem cita Nie et al. (2019), o quiabo é atualmente um recurso vegetal com excelentes propriedades e potencial para ser mais explorado em indústrias de alimentos, especialmente os funcionais.

Segundo o que explica Ghori et al. (2014), o que quiabo é capaz de formar soluções viscosas e espessas quando entra em contato com a água devido à sua elevada concentração de polissacarídeos, e assim possui grande interesse em aplicações alimentares e não alimentares. Estas soluções são conhecidas como mucilagens e podem ser utilizadas como espessantes, emulsificantes, gelificantes e intensificadores de viscosidade (ALBA; LAWS; KONTOGIORGOS, 2015). No trabalho realizado por Costantino & Romanchik-Cerpovicz (2004) destaca-se a utilização da mucilagem de quiabo como ingrediente alternativo à clara de ovo e à gordura em sobremesas lácteas congeladas e barras de chocolate. Devido à elevada capacidade de retenção de água pelos polissacarídeos e também suas consideráveis capacidades de solubilidade, estes podem fortalecer a massa usada para assar bolos e biscoitos, como explicam Alamri, Mohamed & Hussain (2012).

A utilização do quiabo como emulsão em ambientes ácidos tem mostrado bons resultados e propriedades de estabilidade. Logo, seu uso demonstra ter elevado potencial em bebidas de frutas e laticínios, geralmente apresentando certo caráter ácido (ALBA et al., 2013; KPODO et al., 2018). Além de aplicações no ramo alimentício, o uso do quiabo também se destaca na medicina tradicional, utilizado como fibra dietética no tratamento de irritações gástricas e úlceras, além de possuir efeitos positivos no tratamento de hemorroidas e doenças dentárias (KUMAR et al., 2010).

Entre os polissacarídeos presentes no quiabo, destaca-se a presença de galactose, ácido galacturônico e ramnose (SENGKHAMPARN et al., 2009b). Os polissacarídeos do quiabo podem apresentar heterogeneidade quando se remete às suas características estruturais e macromoleculares, dependendo de como são extraídos, o que também pode levar ao comprometimento de suas propriedades funcionais (ALBA; KONTOGIORGOS, 2017).

Como citado, o quiabo é um vegetal amplamente consumido em todo o mundo e destaque característico na culinária de vários países. Estudos desenvolvidos relatam que os polissacarídeos presentes no quiabo são altamente ramificados e possuem cadeiras laterais curtas de galactose com elevada viscosidade intrínseca (XU; GUO; DU, 2017).

Os polissacarídeos do quiabo apresentaram resultados positivos quando utilizados como estabilizadores de proteínas em processos de elaboração de cerveja de trigo, destacando-se suas propriedades estabilizadoras e de realce de aroma (XU et al., 2018). Além dessas propriedades em cerveja, os polissacarídeos de quiabo estiveram relacionados com a melhoria da aparência, textura e corpo de iogurte que foram elaborados com sua adição (HUSSEIN et al., 2011).

Nas plantas, as mucilagens geralmente são consideradas produtos normais do metabolismo e a sua formação se dá no interior da célula vegetal, sendo produzidas sem maiores prejuízos à planta (JANI et al., 2009). Sendo o quiabo formador de um gel mucilaginoso espesso e viscoso (ARCHANA et al., 2013), portanto, o mesmo surge como uma nova fonte de biopolímeros para a produção de misturas poliméricas utilizadas na elaboração de filmes e revestimentos, como explicam Mohammadi et al. (2019).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Extração da mucilagem do quiabo e separação do material precipitado

A extração e purificação da mucilagem do quiabo foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Ghorri et al. (2014). O quiabo (1,2 kg) foi adquirido no mercado local de Fortaleza-Ceará, lavado com água e higienizado com solução de cloro (100 ppm), fatiado em cortes transversais e misturado com água destilada na proporção de 1:3 (quiabo:água) e mantido sob agitação moderada por 30 minutos em um dispersor de sólidos (Solab™). A mistura foi filtrada através de um pano de nylon (mesh 200), seguida pela precipitação da mucilagem com etanol (P.A) na proporção de 1:2 (solução:álcool). O material precipitado obtido foi macerado por 30 minutos a 25 °C e purificado por ressolubilização, filtração e lavagem com acetona (P.A). Após a secagem, o produto final (529,0 mg.kg⁻¹, 0,04% de eficiência) foi armazenado em um dessecador à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). O material precipitado foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS), análises térmicas – Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) – e por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

4.2 Preparação de filme

Os filmes foram preparados de acordo com a metodologia descrita por Choulitoudi et al. (2017), usando o método de *casting*, que consiste em preparar soluções coloidais seguidas de aplicação em uma placa de vidro medindo 30×44 cm de área usando uma barra de alumínio retangular com um espaço de 1,6 mm de altura entre a barra e a placa de vidro, até a secagem completa, formando o filme. Neste trabalho, foram utilizados 25 mL de solução formadora de filme, também conhecida como solução filmogênica. De início, amido de milho, glicerol e 10 mL de água destilada foram submetidos a agitação (100 rpm por 24 h a 25°C). As formulações dos filmes juntamente com as quantidades de amido, mucilagem de quiabo e glicerol seguiram o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Variáveis codificadas e não codificadas do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e composição das soluções filmogênicas.

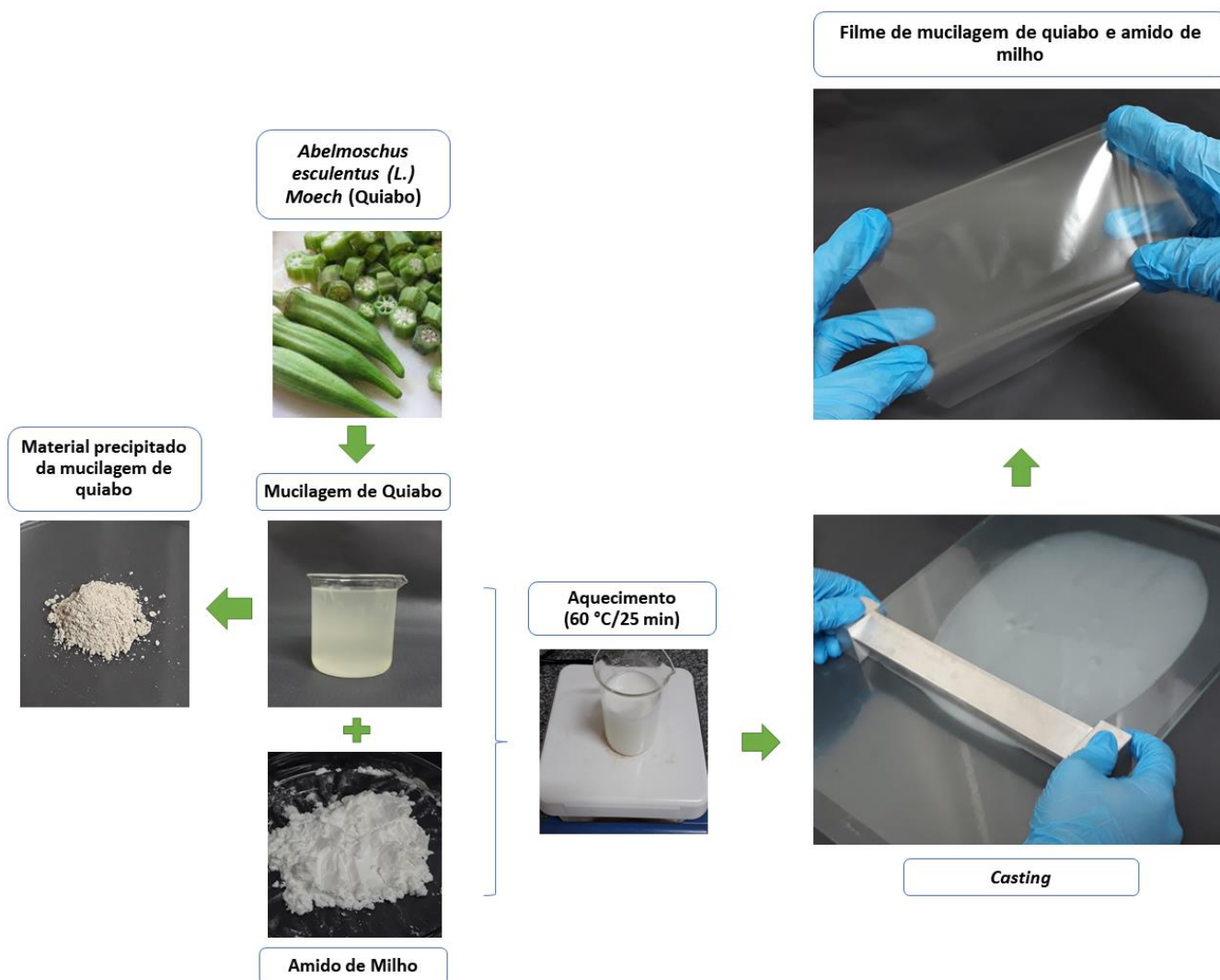
Solução Filmogênica	Variáveis		Composição	
	Amido de milho (%)	Glicerol (%)	Amido de milho (g)	Glicerol (mL)
F1	5 (-1)	0,6 (-1)	2,0	0,240
F2	5 (-1)	1,2 (+1)	2,0	0,480
F3	10 (+1)	0,6 (-1)	4,0	0,240
F4	10 (+1)	1,2 (+1)	4,0	0,480
F5	4 (-1,41)	0,9 (0)	1,6	0,360
F6	11 (+1,41)	0,9 (0)	4,4	0,360
F7	7,5 (0)	0,48 (-1,41)	3,0	0,192
F8	7,5 (0)	1,33 (+1,41)	3,0	0,532
F9	7,5 (0)	0,9 (0)	3,0	0,360
F10	7,5 (0)	0,9 (0)	3,0	0,360
F11	7,5 (0)	0,9 (0)	3,0	0,360

Fonte: Dados da pesquisa.

Após 24 h de agitação, 40 mL de mucilagem de quiabo foram adicionados à solução (amido de milho, glicerol e água) e aquecidos por 25 minutos após a temperatura da solução atingir 60 °C, formando assim a solução filmogênica. Todas as formulações foram espalhadas em placas de vidro e secas à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), depois os filmes foram removidos das placas de vidro e caracterizados. A Figura 1 mostra as etapas para a obtenção dos filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho.

As análises de grau de intumescimento, MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e toxicidade aguda foram realizadas apenas para a amostra central (F9) do DCCR. Os filmes obtidos neste trabalho estão representados na Figura 2 e para a obtenção dos mesmos utilizou-se amido de milho comercial e o glicerol que foi adquirido da Merck.

Figura 1 - Resumo gráfico das fases para obtenção dos filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho.



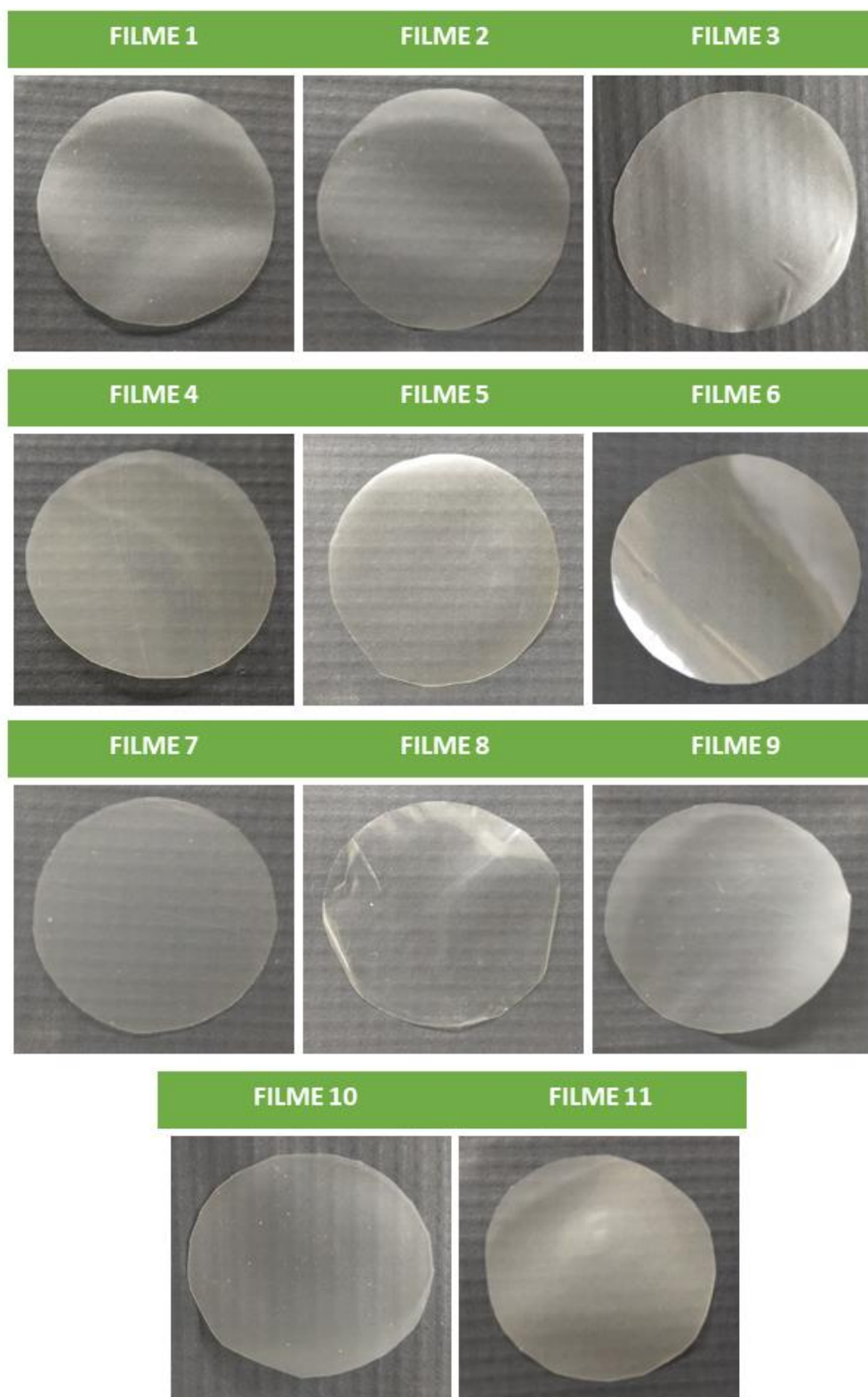
Fonte: O autor.

4.3 Caracterização do filme de mucilagem do quiabo e material precipitado

4.3.1 Espessura

As medições da espessura do filme foram realizadas em oito pontos ao longo da superfície das amostras utilizando um micrômetro digital (Mitutoyo®) com precisão de 0,001 mm. A temperatura foi mantida em torno de $25 \pm 3^\circ\text{C}$ com umidade de $50 \pm 6\%$.

Figura 2 - Imagens superficiais dos filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho.



Fonte: O autor.

4.3.2 Solubilidade em água

A solubilidade em água do filme foi determinada como descrito por Wang et al. (2015). Cinco amostras de filmes com 30 mm de diâmetro foram secas a 105 °C por 24 h em um forno de circulação de ar forçada (marca Solab, modelo SL 102) e, em seguida, o conteúdo inicial de sólidos foi medido. Cada amostra de filme foi colocada em um balão Erlenmeyer de 250 mL com 50 mL de água destilada, selada com parafilme e depois colocada em uma incubadora agitadora Solab (modelo SL 222) a 25 °C, sob agitação de 75 rpm por 24 h. Decorridas as 24 h de hidratação na condição anterior, os filmes foram removidos da água com um procedimento simples de filtração e secos em estufa a 105 °C, sendo novamente pesados. O percentual de solubilidade em água do filme (%) foi definido como a proporção de sólidos solúveis pelo conteúdo inicial de sólidos. A solubilidade do filme (%) foi definida utilizando a Equação 1:

$$\text{Solubilidade dos Filmes (\%)} = [(M_f - M_i) / M_i] \times 100\% \quad (1)$$

Onde: M_i é a massa inicial da amostra, antes da imersão, e M_f é o peso da amostra seca, após imersão.

4.3.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água do filme foi determinada seguindo o método descrito no método da Sociedade Americana para Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*) ASTM E96-00 (ASTM, 2000). Cinco células acrílicas circulares contendo pedaços de filmes (área exposta ~ 15.2 cm²) foram colocadas em dessecador com umidade relativa do ambiente de cerca de 70%. Os valores de PVA (g.mm / kPa.h.m²) foram calculados utilizando a Equação 2:

$$\text{PVA} = G \times e / S \times t \times A \quad (2)$$

onde G é a massa obtida (g); e é a espessura do filme (mm); S é pressão de vapor saturado a 25 °C (kPa); t é hora (h); e A é a área exposta de cada amostra (m²).

4.3.4 Propriedades mecânicas

A resistência à tração (MPa), o módulo de elasticidade (MPa) e o alongamento na ruptura (%) da amostra de filme foram determinados de acordo com o Método D882-09 em um testador mecânico (EMIC DL 3000) usando tiras de filme retangulares de 12,8 × 1,2 cm. As amostras foram condicionadas em um dessecador com nitrato de magnésio hexa-hidratado, a fim de manter uma temperatura em torno de $25 \pm 3^\circ\text{C}$ e umidade de $50 \pm 6\%$, por aproximadamente 48 h. A separação inicial das barras de amarração e a velocidade do ensaio foram ajustadas para 10 cm/min. A força (N) e a deformação (mm) foram registradas durante a extensão. A resistência à tração foi calculada dividindo a força necessária para a ruptura do filme pela área da seção transversal, e o alongamento na ruptura foi calculado como o aumento percentual no comprimento da amostra até o momento da ruptura. O módulo de elasticidade foi calculado a partir da inclinação da curva tensão-deformação na região de deformação elástica. Os resultados foram apresentados como as médias de cinco medições.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do filme foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, Zeiss DSM, modelo 940A). A amostra F9 (seca e intumescida) foi revestida com ouro usando um dispositivo de revestimento em spray (Electron Microscopy Sciences, Hatfield, PA, EUA) e depois examinada em MEV usando uma tensão de aceleração de 15 kV com uma ampliação de 3000–6000x. O filme intumescido (submetido à hidratação em água destilada por 24 horas) foi liofilizado, a fim de manter a sua estrutura preservada até a análise microscópica.

4.3.6 Grau de intumescimento

O grau de intumescimento dos filmes foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Xu, Bartley e Johnson (2003), usando três réplicas. A massa total inicial (M_i) da amostra de filme foi quantificada. A amostra F9 foi então imersa em soluções de pH 3, 7 e 9. O filme foi pesado 9 vezes no primeiro dia de análise; e depois mais três vezes, com um intervalo de 1 h entre cada pesagem. No segundo dia, o filme foi pesado três vezes (às 22, 23 e 24 h). O peso por 24 h foi expresso como a evolução do

grau de intumescimento e esse indicador foi calculado em função da massa inicial da amostra, conforme a Equação 3:

$$\text{Intumescimento (\%)} = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde: M_i é a massa inicial da amostra e M_f é a massa final da amostra, intumescida.

4.3.7 Análise térmica - filmes e material precipitado

A Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) foi realizada em um dispositivo MDSC Q2000 (TA Instruments, New Castle, Delaware, EUA, modelo V24.9 Build 121). As amostras de filme e do material precipitado (2,5 a 3 mg) foram colocadas, separadamente, em uma panela de alumínio hermeticamente selada e o calor foi aplicado de 0 a 300 °C, com uma taxa de aquecimento equivalente a 10°C/min e taxa de remoção de nitrogênio de 50 mL/min.

A Análise Termogravimétrica (TGA) dos filmes e do material precipitado foi realizada em um dispositivo Q500 TGA (TA Instruments, New Castle, Delaware, EUA). Para o procedimento, 3 a 5 mg das amostras a serem analisadas foram colocadas, separadamente, em um prato aberto e tarado. Cada amostra foi aquecida sob nitrogênio a uma taxa de 10°C/min a partir de uma temperatura inicial de 25 °C até a temperatura de 800°C, com uma taxa de remoção de nitrogênio de 50 mL/min.

4.3.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) - filmes e material precipitado

As análises de FTIR dos filmes foram obtidas em um espectrofotômetro (modelo IR-Tracer 100 Shimadzu, Tóquio, Japão). As medidas foram obtidas por ATR na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com 64 varreduras por segundo e uma resolução de 4 cm^{-1} . Um espectrofotômetro Varian TM (620-IR) foi usado para a análise do material precipitado.

4.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) do material precipitado

A detecção de íons no precipitado da mucilagem do quiabo foi analisada usando um dispositivo HITACHI EDS (SWIFT ED 3000) com diferentes graus de varredura da

superfície da amostra. O tempo de aquisição foi de 30 s, o tempo de processo foi de 5 min e a tensão acelerada foi de 15 kV.

4.3.10 Teste de toxicidade aguda da solução filmogênica

4.3.10.1 Animais e ética

O estudo de toxicidade foi realizado em ratos da raça *Wistar*, fêmeas, pesando entre 120 e 180 g com idades entre 8 e 12 semanas. Os animais foram adquiridos no Núcleo de Biologia Experimental (NUBEX) da Universidade de Fortaleza (UNIFOR) e mantidos em uma sala com ar condicionado ($24 \pm 2^\circ\text{C}$), em local claro/escuro (12:12h), recebendo comida e água em abundância, e mantido sob umidade controlada até o procedimento. Todo o procedimento seguiu as regras da Lei Brasileira 11.794, de 08 de Outubro de 2008, Decreto nº 6.899, de 15 de Julho de 2009, bem como as normas do Conselho Nacional de Controle de Experimentação Animal (CONCEA), e também aprovadas pelo Comitê de Ética sobre Uso de Animais da Universidade de Fortaleza (CEUA/UNIFOR) através do protocolo nº 7083260118 (APÊNDICE A – Certificado do Comitê de Ética da Universidade de Fortaleza (UNIFOR) aprovando o início dos ensaios de toxicidade em ratos).

4.3.10.2 Procedimento

Foi realizada uma avaliação toxicológica aguda do ensaio central do delineamento experimental (F9: 40 mL de mucilagem de quiabo, 7,5% de amido e 0,9% de glicerol. Tabela 1); foram utilizados dois grupos de cinco animais. O grupo controle ingeriu apenas água filtrada. Alíquotas da solução filmogênica usada na elaboração dos filmes foram retiradas, a serem administradas aos animais pelo método de gavagem, compreendendo a proporção de 2000 mg/kg por animal. Após o procedimento, os animais foram realocados nas mesmas condições e foram observados por um período de quinze dias. Os animais foram avaliados quanto a reflexos, parâmetros visuais, irritabilidade, resposta ao toque, agarrar a cauda e bem-estar geral. Por fim, foram submetidos a procedimentos de descarte realizados pelo mesmo centro da universidade.

4.3.11 Análise estatística

Os experimentos foram conduzidos para duas variáveis, utilizando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), envolvendo 11 experimentos, que consistiam em quatro pontos fatoriais, quatro pontos axiais e três repetições nos pontos centrais (a fim de permitir a estimativa do erro puro), como mostra a Tabela 1. Foram selecionadas duas variáveis independentes (fatores), amido (%) e glicerol (%). Os intervalos de variáveis independentes foram determinados a partir dos resultados experimentais preliminares e os experimentos foram estabelecidos com dois fatores em três níveis: -1, 0 e + 1. Os dados experimentais foram analisados usando o software Statistica versão 10.0 (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, EUA). As tabelas de análise de variância (ANOVA) foram geradas e os coeficientes de efeito e regressão de termos lineares, quadráticos e de interação individuais foram determinados. Todos os termos do modelo foram testados e estatisticamente verificados pelo teste de Tukey no nível de probabilidade ($p < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espessura

A Tabela 2 mostra as espessuras dos filmes. Embora a quantidade de amido tenha variado entre as formulações, não houve influência aparente, especialmente no aspecto visual. No entanto, é possível notar algumas diferenças significativas, mesmo que sutis, por intermédio do Teste de Tukey, quando se observa uma maior espessura dos filmes dos tratamentos F3, F4 e F6, ambos apresentando 0,08 mm, quando comparados aos demais. Isto pode estar associado à formulação dos filmes, pois, neste caso, estes tratamentos representam os que possuem um maior percentual de amido, o que possivelmente levou à formação de um filme um pouco mais espesso.

Mohammadi, Kamkar e Misagui (2018) relataram em seu trabalho que a presença de mucilagem de quiabo e nanopartículas de ZnO nos filmes resultaram na obtenção de filmes com maiores espessuras. No entanto, 50% da mucilagem de quiabo ocasionou a formação de filmes mais espessos. A espessura do filme está relacionada ao teor de sólidos da solução filmogênica utilizada neste estudo, representada principalmente por amido de milho e mucilagem de quiabo.

5.2 Solubilidade em água e grau de intumescimento

A solubilidade é um atributo importante na caracterização do filme. Este ensaio permite entender o comportamento que o filme apresenta quando entra em contato com a água. A solubilidade em água de filmes biodegradáveis é um parâmetro que depende diretamente da aplicação e finalidade do material. Os filmes devem ter baixa solubilidade quando usados em produtos com alta umidade.

Por outro lado, o uso de filmes comestíveis deve ser avaliado, pois geralmente deve ter alta solubilidade em água (BIDUSKI et al., 2017), especialmente quando sua finalidade é, em linhas gerais, aplicação em alimentos secos.

A Tabela 2 mostra os valores encontrados para a solubilidade dos filmes de amido de milho e mucilagem de quiabo (que variaram de $11,53\% \pm 1,53$ a $89,82\% \pm 3,52$). Os resultados foram semelhantes aos encontrados no trabalho de Wang et al. (2017), que avaliaram a influência de diferentes tipos de amido e colágeno nas propriedades mecânicas e na solubilidade de filmes. Os percentuais de solubilidade encontrados por

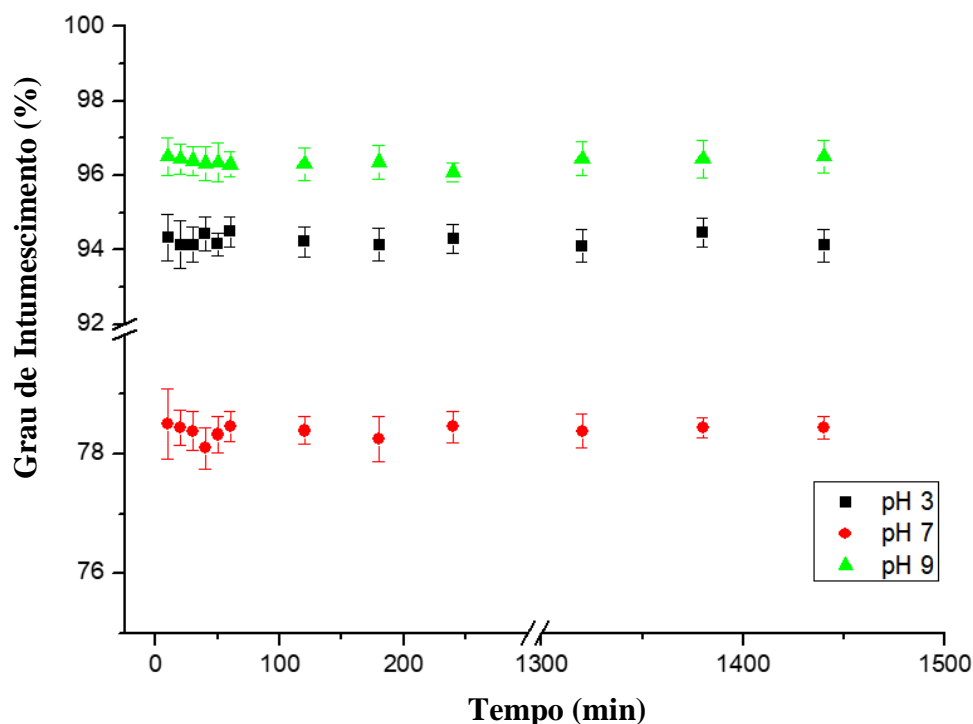
Wang et al. (2017) variaram entre 26 e 37%. É importante verificar que a mucilagem do quiabo foi capaz de adicionar características físicas positivas ao filme com amido de milho. Isto pode ser explicado pela possível interação entre os constituintes da mucilagem e os grânulos de amido, juntamente com o agente plastificante utilizado no trabalho, o glicerol. Os resultados também corroboram com os encontrados por Rahmani et al. (2017) em um estudo com filmes de polietileno revestidos com quitosana ou alginato (18 a 20%) e também se assemelham aos percentuais de solubilidade observados por Kchaou et al. (2017) em filmes com gelatina extraída da pele de peixe (34-76%). Portanto, a solubilidade (11 a 23%) da maioria dos filmes com mucilagem de quiabo e amido de milho foi considerada relativamente baixa. Nas micrografias de MEV (Figura 3), observa-se que não houve a formação aparente de lacunas ao longo da estrutura dos filmes, o que possivelmente está relacionado à redução da capacidade de solubilização do filme em água e ao aumento do grau de intumescimento.

A quantidade de grupos hidroxila livres presentes na matriz polimérica pode influenciar diretamente a solubilidade dos filmes na água, uma vez que existem maiores chances do estabelecimento de ligações de hidrogênio entre ambos (McHUGH; KROCHTA, 1994). Quanto maior o número de ligações de hidrogênio formadas, maior a solubilidade do filme.

O grau de intumescimento de um filme está relacionado à capacidade do material em intumescer ou dilatar; é um parâmetro importante a ser analisado, pois indica o suposto comportamento do material em diferentes ambientes. Neste experimento, os filmes foram imersos em soluções com diferentes níveis de pH (3, 7 e 9), sendo ácido, neutro e básico, respectivamente, o que permitiu compreender a ação dessas soluções no desempenho estrutural do filme por meio de uma análise gravimétrica, mediante seu comportamento em função do tempo.

A Figura 3 mostra a evolução do grau de intumescimento do filme de amido de milho com a mucilagem do quiabo no período de 24 horas. O filme apresentou intumescimento em torno de 78% em pH 7, diferentemente do comportamento obtido em pH 3 e 9, que apresentou intumescimento entre 94 e 96%, respectivamente, sendo a faixa de pH alcalino responsável por proporcionar ao filme sua maior capacidade de intumescer, embora sejam percentuais próximos.

Figura 3 - Grau de intumescimento do filme de mucilagem de quiabo e amido de milho em soluções com diferentes faixas de pH (3, 7 e 9) por 24h. Filme 9 (F9 - DCCR): 7,5% de amido de milho e 0,9% de glicerol.



Fonte: Dados da pesquisa.

É possível supor que as estruturas do filme tenham-se alargado em pH ácido e alcalino devido à formação de possíveis ligações de hidrogênio e possível repulsão eletrostática ocasionada às estruturas do filme pelos íons H^+ e OH^- dispersos na solução utilizada na análise, aumentando assim a afinidade do material com a água e facilitando o aumento da capacidade de retenção no interior da matriz do filme, o que não apresentam o mesmo comportamento quando comparado ao pH 7 (neutro).

5.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A Tabela 2 mostra os valores de PVA encontrados para filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho. Os fatores de permeação obtidos são considerados baixos e sem grandes diferenças entre si. No entanto, uma baixa permeabilidade pode indicar que o filme é resistente às interações com moléculas de água na forma de vapor e sua uniformidade estrutural dificulta sua passagem. Portanto, há a diminuição do fator de permeação.

Os valores de PVA variaram de $1,32 \pm 0,04$ a $2,84 \pm 0,39$ g.mm/kPa.h.m², e observou-se que o aumento no percentual de glicerol utilizado como plastificante aumentou a permeabilidade do filme, fato que possivelmente se explicada pela extensão das estruturas do filme devido ao arranjo entre o glicerol e os outros componentes da matriz filmogênica (Tabela 2). No entanto, como os filmes apresentaram baixa permeabilidade, esses resultados corroboram com os relatados por Bastos et al. (2016) – no que diz respeito a utilização do filme como material de barreira – que analisaram a influência da adição de três óleos essenciais em filmes obtidos dos ésteres de acetato para as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e opacidade. Segundo os mesmos autores, filmes com baixa permeabilidade podem ser utilizados para aplicações em alimentos que requerem pequenas alterações no vapor de água com o meio ambiente durante o período de armazenamento e quanto menor a permeabilidade ao vapor de água maior a eficiência do filme como material de barreira.

Muitos fatores podem interferir diretamente nos valores de PVA, incluindo a interação entre os grupos funcionais da matriz polimérica, a razão cristalina/amorfa e a mobilidade dos polímeros na cadeia (AZEREDO et al., 2009). Quanto maior for o grau de cristalinidade do polímero maior o grau de organização estrutural e conseqüentemente menor o coeficiente de permeação. O glicerol tem a capacidade de se ligar fortemente aos polissacarídeos, possivelmente devido ao comportamento químico da molécula que se liga entre as cadeias poliméricas dispostas de maneira padronizada (CHENG et al., 2002). Logo, quanto mais resistentes as ligações formadas e quanto maior o grau de organização dessas, menor também será o fator de permeação.

Portanto, os resultados de permeabilidade ao vapor de água encontrados para o filme de amido de milho e mucilagem de quiabo possivelmente indicam alta interação das cadeias poliméricas no amido e os possíveis polissacarídeos presentes na mucilagem do quiabo, juntamente com o glicerol, o que torna o filme mais compacto e mais resistente.

5.4 Propriedades mecânicas

De acordo com Biduski et al. (2017), as propriedades mecânicas de um filme dependem de sua aplicação. Quando seu alongamento é baixo, é importante ter maior resistência à tração, proporcionando uma melhor propriedade de resistência do material a fatores externos. Os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho estão

representados na Tabela 2. O módulo de elasticidade consiste na relação entre a força aplicada a um determinado material e sua consequente deformação. Filmes que possuem elevado módulo de elasticidade apresentam alta rigidez, pois necessitam de uma maior tensão a ser aplicada sobre sua estrutura para que ocorra uma deformação significativa.

A resistência à tração variou de $66,98 \pm 2,12$ a $140,30 \pm 2,89$ MPa (Tabela 2). A concentração de amido possivelmente pode ter influenciado negativamente neste parâmetro, uma vez que o filme 6 (11% de amido) apresentou um dos menores resultados para resistência à tração. Destaca-se que esta formulação era a que possuía o maior percentual de amido entre os tratamentos gerados pelo DCCR (Tabela 1). A elevada concentração de amido na formulação pode ter contribuído na dificuldade do polímero de atingir o seu estado de gelatinização, que, para ocorrer, precisa estar em proporções ideais que possibilitem o uniforme distribuição da energia térmica advinda da elevação da temperatura, que se faz necessária para o rompimento das ligações não-covalentes que se localizam especialmente na zona cristalina do grânulo de amido. Logo, quando a gelatinização não ocorre de maneira uniforme e eficaz, a estrutura do filme formado se torna frágil e conseqüentemente sua resistência à tração será baixa, o que caracteriza um filme muitas vezes quebradiço.

Os demais resultados obtidos, com exceções, foram elevados quando comparados aos observados no estudo de filmes de amido de mandioca realizado por Luchese, Spada e Tessaro (2017), que encontraram uma resistência à tração máxima de 17,1 MPa ao avaliar filmes de PVC e filmes à base de amido de milho e mandioca. As diferenças resultantes na magnitude aumentada da resistência à tração podem ser atribuídas à mucilagem do quiabo, único material diferente utilizado no estudo em questão. Outros estudos relataram que a pectina foi identificada como o hidrocolóide responsável pela textura viscosa dos extratos de quiabo e é de grande interesse tecnológico para aplicações alimentícias e farmacêuticas, uma vez que também exerce função estrutural, o que se observa especialmente em células vegetais. Acredita-se que o melhoramento da estrutura do filme, no que diz respeito às suas propriedades mecânicas, possa estar associado aos constituintes presentes na mucilagem do quiabo, como o que explica sua utilização em outros estudos relacionados ao desenvolvimento de filmes (GEORGIADIS et al., 2011; GHORI et al., 2014, 2017).

Tabela 2 - Resultados de espessura, Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA), solubilidade em água e propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo de elasticidade e alongação) dos filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho.

Filme	Espessura (mm)	PVA (g.mm/kPa.h.m ²)	Solubilidade (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação (%)
F1	0,04 ± 0,00 ^b	1,50 ± 0,00 ^{bc}	78,69 ± 2,83 ^b	140,30 ± 2,89 ^a	174,82 ± 4,17 ^a	5,98 ± 0,00 ^a
F2	0,05 ± 0,00 ^{ab}	2,12 ± 0,35 ^{de}	89,82 ± 3,52 ^a	133,30 ± 0,16 ^f	156,29 ± 3,80 ^b	5,91 ± 0,12 ^a
F3	0,08 ± 0,02 ^c	2,42 ± 0,06 ^{ad}	17,27 ± 0,31 ^{cd}	66,98 ± 2,12 ^e	81,18 ± 3,04 ^c	5,98 ± 0,00 ^a
F4	0,08 ± 0,01 ^{cd}	2,84 ± 0,39 ^a	11,53 ± 1,53 ^d	85,08 ± 3,78 ^c	101,01 ± 3,63 ^f	5,98 ± 0,00 ^a
F5	0,04 ± 0,00 ^b	1,32 ± 0,04 ^c	23,69 ± 4,13 ^c	135,22 ± 0,34 ^f	35,07 ± 1,54 ^d	5,97 ± 0,00 ^a
F6	0,08 ± 0,00 ^{cd}	1,95 ± 0,06 ^{bde}	12,54 ± 3,04 ^d	78,65 ± 2,79 ^d	95,37 ± 3,96 ^f	5,97 ± 0,00 ^a
F7	0,07 ± 0,01 ^{cd}	1,36 ± 0,34 ^c	18,29 ± 3,02 ^{cd}	97,44 ± 0,80 ^b	117,13 ± 1,92 ^g	5,97 ± 0,00 ^a
F8	0,07 ± 0,02 ^{cd}	1,85 ± 0,29 ^{bce}	20,79 ± 5,27 ^{cd}	105,88 ± 2,04 ^g	132,78 ± 2,92 ^e	5,97 ± 0,00 ^a
F9	0,06 ± 0,00 ^{abd}	2,06 ± 0,16 ^{de}	12,39 ± 0,97 ^d	103,64 ± 2,72 ^g	122,49 ± 2,03 ^g	5,97 ± 0,00 ^a
F10	0,06 ± 0,00 ^{abd}	2,14 ± 0,18 ^{de}	15,64 ± 3,78 ^{cd}	104,92 ± 0,99 ^g	125,51 ± 3,15 ^g	5,97 ± 0,00 ^a
F11	0,06 ± 0,00 ^{abd}	2,09 ± 0,07 ^{de}	14,70 ± 4,26 ^{cd}	105,10 ± 1,18 ^g	122,56 ± 0,28 ^g	5,99 ± 0,03 ^a

* Médias ± desvio-padrão. Diferentes sobrescritos na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as amostras dos filmes (p<0,05) pelo Teste de Tukey. Fonte: Dados da pesquisa.

O módulo de elasticidade variou de $35,07 \pm 1,54$ a $174,82 \pm 4,17$ MPa. Os resultados dos tratamentos do filme 5 (4% de amido) e filme 6 (11% de amido) referentes aos pontos axiais da variável amido no DCCR apresentaram baixos valores para módulo de elasticidade, o que pode ser justificado pelas concentrações de amido na interação com a mucilagem de quiabo, que possivelmente não estabeleceram eficazes interações intermoleculares capazes de conferirem um bom módulo de elasticidade. Os resultados obtidos com a análise desse parâmetro são considerados satisfatórios em comparação aos observados no estudo que desenvolveu filmes de amido com adição de nanopartículas de prata, realizado por Ortega et al. (2017), que obtiveram 166,8 MPa como módulo máximo de elasticidade na formulação que possuía uma concentração de 143 ppm de nanocompósitos de AgNPs nos filmes.

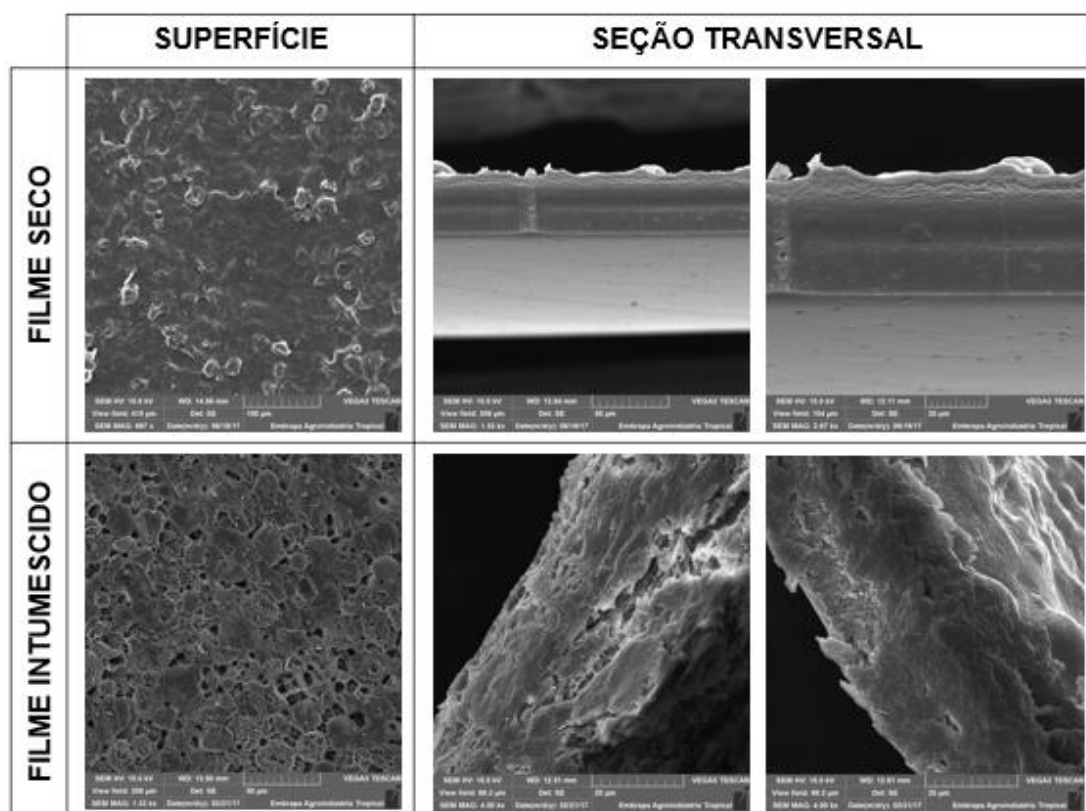
Em relação ao módulo elástico, observa-se resultados com variações nos filmes 1 a 7, considerando cada formulação apresentada no DCCR. No entanto, os filmes 9 a 11 apresentaram a mesma tendência nos valores desse parâmetro, confirmando a condição padronizada da formulação central do delineamento experimental. Pode-se observar nos resultados que os filmes apresentaram uma curta transição entre as fases elástica e plástica (Tabela 2). É relevante destacar que o filme pode ser considerado como um material resistente, mas com baixa elasticidade.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4 mostra as micrografias eletrônicas de varredura, superficial e transversal, dos filmes secos e intumescidos. Pode-se observar que o filme seco possui uma estrutura plana, sem grandes imperfeições, isento de lacunas e com aparência compacta e homogênea. Isso pode estar relacionado à intensa interação entre a mucilagem do quiabo, o glicerol e o amido, que foi submetido ao processo de gelatinização durante o aquecimento da solução. O grânulo de amido possui duas zonas (amorfa e cristalina). De acordo com Garcia et al. (1997) as ligações de hidrogênio que estão na região cristalina são rompidas com o aquecimento, favorecendo assim o intumescimento da zona amorfa ocasionado pela interação com a água presente no meio, que leva à expansão do grânulo e assim ocasiona a formação de um gel de amido. Após o resfriamento da solução, ocorre uma diminuição na energia térmica, o que permite uma nova associação entre as moléculas em arranjos semelhantes.

Jiménez et al. (2012) explicam que os hidrocolóides podem se organizar de diferentes maneiras nas matrizes de filmes, dependendo, principalmente, da natureza dos componentes e também das interações que são formadas entre eles. Assim, pressupõe-se que fortes ligações podem ter sido estabelecidas entre as estruturas dos possíveis polissacarídeos presentes na mucilagem do quiabo, juntamente com o amido, durante a secagem do filme, além de possivelmente terem sido reforçadas pela atuação do agente plastificante utilizado nas formulações dos filmes, o que resultou na obtenção de determinados tratamentos com flexibilidade considerável.

Figura 4 - Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de mucilagem de quiabo e amido de milho. Filme 9 (F9 - DCCR): 7,5% de amido de milho e 0,9% de glicerol.



Fonte: Dados da pesquisa.

Ainda na mesma imagem (Figura 4), o lado do suporte (em contato com a placa de vidro) possui uma característica brilhante, enquanto do lado oposto (em contato com o oxigênio ambiente) o filme apresenta uma aparência áspera. O mesmo foi observado por Basiak, Lenart e Debeaufort (2017) ao estudarem o efeito de diferentes tipos de amido nas propriedades físico-químicas de filmes comestíveis; e por Bonilla et al. (2013), no

estudo das propriedades de dispersões filmogênicas do amido de trigo afetadas pela adição de quitosana.

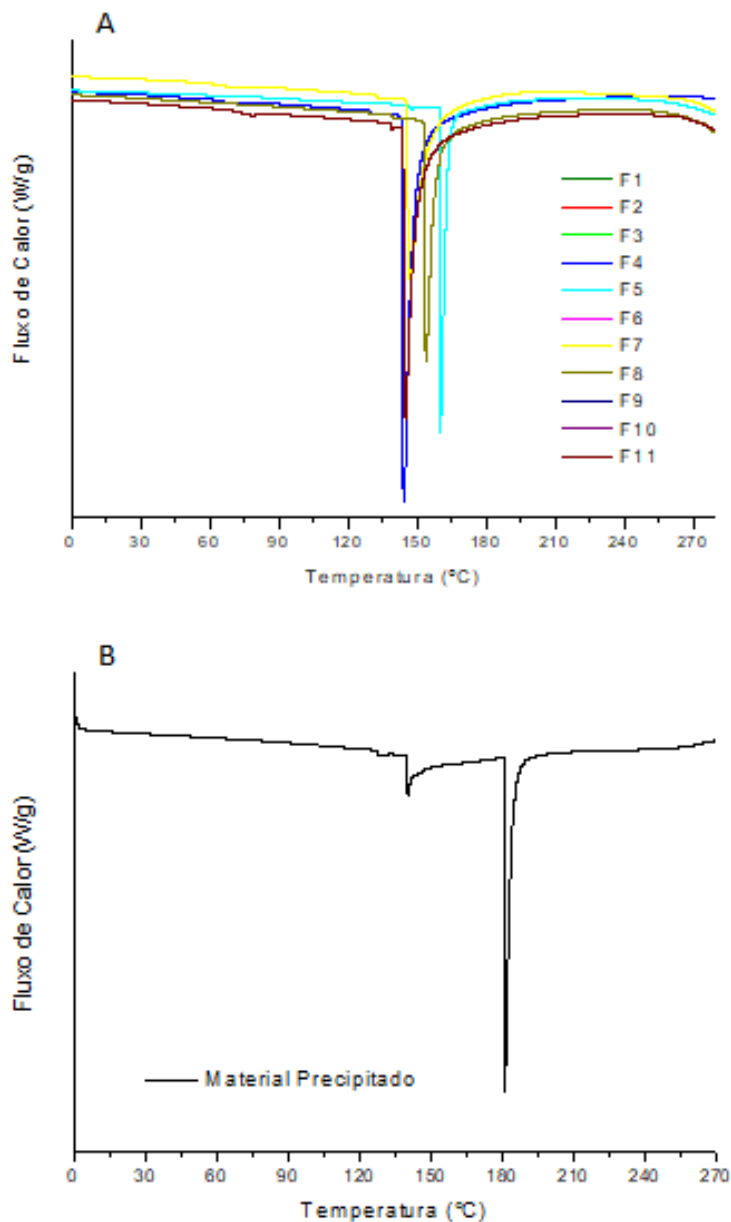
Na Figura 4 as micrografias superficiais e transversais do filme que foram submetidas ao processo de hidratação (intumescimento) em um período de 24 horas, e depois liofilizadas após esse período (a fim de manter uma estrutura preservada até a análise microscópica), mostram o inchaço esperado na amostra de filme devido a hidratação, e também apresenta uma aparência áspera com rachaduras superficiais. No entanto, a presença de lacunas que comprometem a estrutura do material não é notável, o que reforça a hipótese de alta interação intermolecular entre os constituintes do filme, que permanecem em boa integridade mesmo após serem expostos a um meio aquoso.

Gutiérrez et al. (2015) explicam que a heterogeneidade superficial e interna de uma matriz de filme influencia diretamente aspectos como espessura e microestrutura. A partir disso, entende-se que quanto mais complexo e irregular o arranjo entre as moléculas, maior a possibilidade de imperfeições serem encontradas nas micrografias, diferentemente de quando se é estabelecido um arranjo regular entre as moléculas e quando as mesmas apresentam um grau de cristalinidade elevado, o que confere à estrutura do filme uma característica uniforme e resistente.

5.6 Análise térmica de filmes de amido de milho e mucilagem de quiabo e material isolado da mucilagem por precipitação

Os resultados encontrados na Figura 5 referem-se às curvas DSC para: (A) filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho em variadas concentrações de amido e glicerol; e (B) material precipitado de mucilagem de quiabo. As análises de DSC e TGA foram realizadas para identificar possíveis diferenças entre formulações distintas, mudanças no comportamento e nas regiões de fusão ou outras transições de fase. Semelhanças podem ser observadas entre as curvas obtidas experimentalmente através da análise das 11 formulações de filmes através do delineamento experimental (DCCR). A perda de água do material é observada nas temperaturas de 0 e 140 °C, e um acentuado pico endotérmico é observado na região da curva localizada entre aproximadamente 140 e 160 °C, o que indica a região de fusão do material.

Figura 5 - Curvas de DSC para (A) filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho e (B) material precipitado da mucilagem de quiabo.



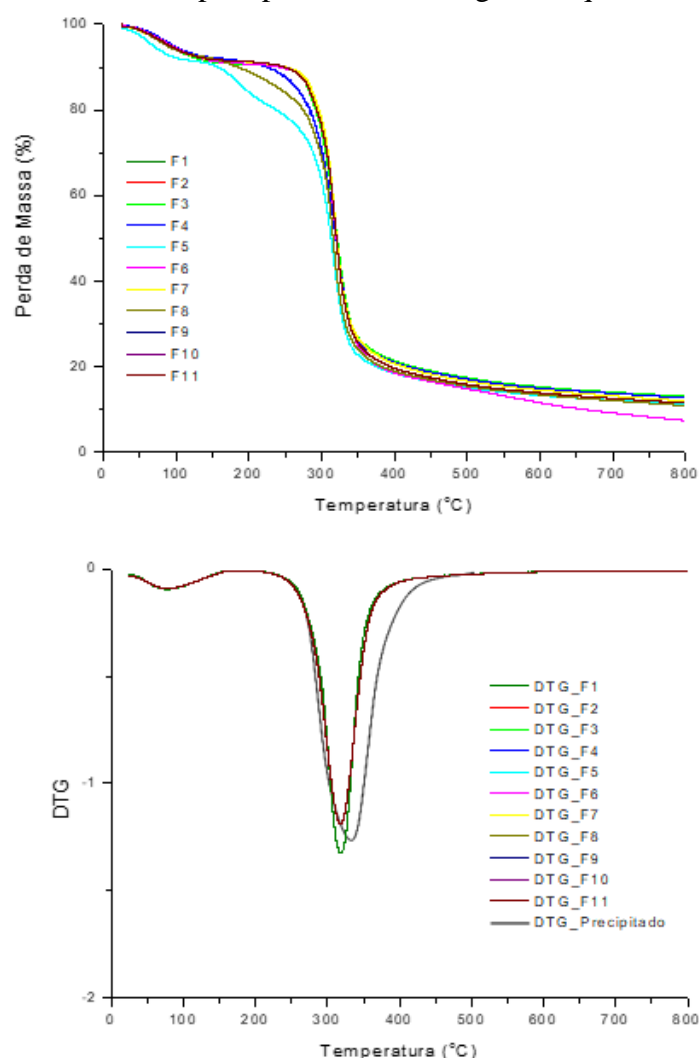
Fonte: Dados da pesquisa.

A curva DSC do material precipitado da mucilagem do quiabo indica perda de água do material na região entre cerca de 0 e 175 °C e um pico endotérmico em torno de 180 °C, que pode ser atribuído à temperatura de fusão dos constituintes precipitados da mucilagem do quiabo. Um pico endotérmico incomum é observado na região próxima a 140 °C na curva de DSC do material precipitado da mucilagem de quiabo, o que pode ser levado em consideração na comparação da curva DSC em um estudo com pectinas modificadas (EINHORN-STOLL; KUNZEK; DONGOWSKI, 2007a), onde foram

observados dois picos incomuns a 128 °C e a 140 °C, sendo atribuída à perda de água por ser pouco adsorvida no material ou a reações de decomposição do próprio material. O alto grau de metoxilação dos ácidos carboxílicos da pectina é responsável pela alta taxa de degradação da mucilagem (EINHORN-STOLL; KUNZEK; DONGOWSKI, 2007b) em temperaturas elevadas.

As propriedades térmicas podem variar de acordo com a estrutura e conformação das moléculas. A Figura 6 mostra as curvas TGA e DTG obtidas experimentalmente para as amostras de filmes obtidas mediante execução do delineamento experimental e do material precipitado da mucilagem do quiabo, permitindo observar assim os estágios de perda de massa. As diferenças nas formulações não influenciaram nenhum dos aspectos avaliados, como pode ser observado pela similaridade entre as curvas nos gráficos.

Figura 6 - Análise Termogravimétrica (TGA e DTG) dos filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho e do material precipitado da mucilagem de quiabo.

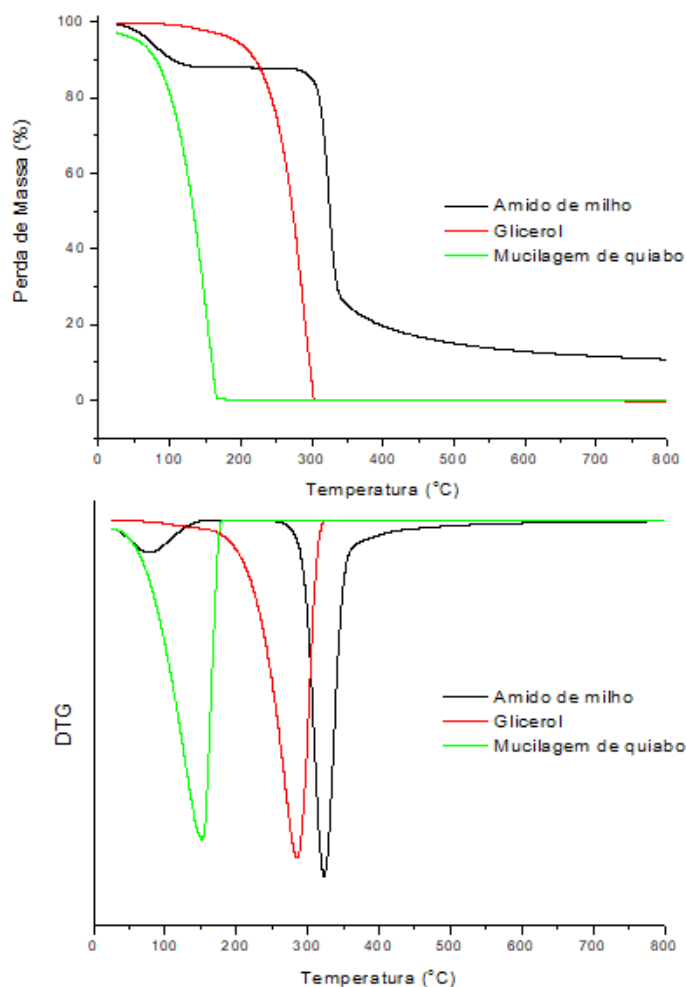


Fonte: Dados da pesquisa.

Há uma perda geral de peso do material (aproximadamente 10% da perda de massa) na região próxima a 150 °C, o que pode estar relacionado à perda de água livre ou adsorvida na própria amostra. A degradação dos filmes começa a ser observada em temperaturas de aproximadamente 250 °C, atingindo um estágio de degradação com aparente perda de massa a temperaturas em torno de 315 °C, o que está de acordo com os resultados observados no estudo realizado por Gilfillan et al. (2015), que avaliou a extrusão térmica de amido e álcool; e os resultados obtidos por Colussi et al. (2015) no estudo sobre a influência da acetilação do amido de arroz em diferentes propriedades, incluindo térmicas.

Os resultados obtidos experimentalmente nas curvas TGA e DTG dos filmes podem ser melhor compreendidos por uma análise isolada das curvas dos materiais que compõem o filme (amido de milho, glicerol e mucilagem de quiabo), Figura 7.

Figura 7 - Curvas de TGA e DTG para amido de milho, glicerol e mucilagem de quiabo.



Fonte: Dados da pesquisa.

Pode ser observado pela análise gráfica que o primeiro constituinte do filme a ser completamente degradado termicamente é a mucilagem de quiabo, a aproximadamente 152 °C, podendo ser explicado levando em consideração o seu considerável conteúdo de água, que em condições adequadas pode ser facilmente evaporada.

Posteriormente, a degradação do glicerol, que ocorre a aproximadamente 285 °C, uma vez que possui uma estrutura molecular diferente e é capaz de suportar temperaturas um pouco mais elevadas. Finalmente, a degradação completa do amido de milho ocorre em torno de 324 °C, constituindo um material complexo, molecularmente maior, de natureza sólida. Portanto, nas curvas do filme, a resistência a temperaturas superiores a 300 °C pode ser atribuída à presença do amido de milho.

Machado et al. (2014) relatam que a degradação completa do amido ocorre em temperaturas acima de 300 °C, o que corrobora os resultados deste trabalho, levando em consideração que os filmes contêm amido em sua composição. Além disso, é relatado que quanto maior a quantidade de amilose presente na composição dos grânulos de amido, maior a temperatura total de degradação, o que se associa à conformação estrutural da fração de amilose, que se destaca por ser linear. Logo, maior a probabilidade de organização molecular e conseqüentemente maior a resistência à elevadas temperaturas. Capek, Drábik e Turjan (2010) explicam que o estudo das características térmicas pode ajudar como um indicador para a compreensão das mudanças estruturais que ocorrem no amido. Logo, conhecer as características do amido a ser utilizado como material de embalagem para aplicação em alimentos se torna pré-requisito em qualquer estudo que busca aplicações afins.

Observando as curvas obtidas pela análise do material precipitado, inicia-se uma etapa de perda de massa a aproximadamente 200 °C, que é possivelmente caracterizada pela perda de grupos carboxila que podem existir nas cadeias de pectina e os carbonos dos monômeros constituintes por decomposição pirolítica (MONFREGOLA et al., 2011). Esse estágio se estende até a região da curva compreendida até aproximadamente 350 °C, momento em que ocorre a degradação do material, seguida pela oxidação da amostra.

No trabalho realizado por Šešlija et al. (2017) usando misturas de pectina e etilenoglicol para a elaboração de filmes comestíveis, as curvas de TGA e DTG obtidas experimentalmente corroboram as curvas obtidas no estudo térmico de filmes de amido de milho e mucilagem de quiabo. Na análise térmica da pectina, a temperatura de degradação atingiu até 320 °C, e esse fato pode indicar a possível presença de cadeias de pectina na mucilagem de quiabo, além de outros polissacarídeos, além de outros

polissacarídeos com propriedades semelhantes, o que explica a menor solubilidade da mucilagem em álcool, quando a mesma foi submetida a esta etapa para que fosse feita a sua suspensão. Além disso, a presença de polissacarídeos de cadeia longa tem, entre outras, a propriedade de conferir uma maior viscosidade às soluções.

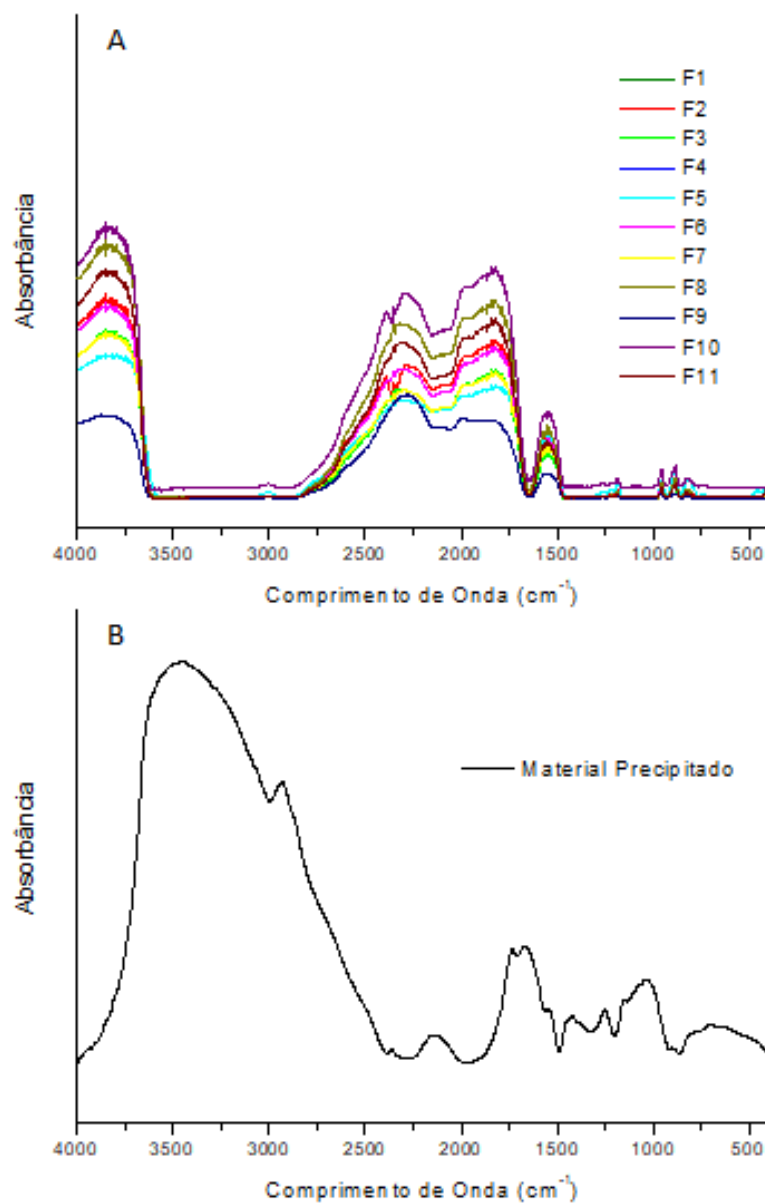
5.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de filmes e material precipitado

No espectro de FTIR do material precipitado (Figura 8B), observou-se uma banda larga em torno de 3460 cm^{-1} , característica dos grupos esticados (OH). Uma absorção a $2926\text{-}2899\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída à vibração simétrica e assimétrica de ligações CH (CERQUEIRA et al., 2011). Um forte pico a 1650 cm^{-1} pode ser atribuído ao alongamento da água adsorvida nas regiões amorfas do polímero (SCHUSTER et al., 2000). Dois picos fortes em 1146 cm^{-1} e 1042 cm^{-1} estão relacionados aos grupamentos de (CO) presentes nas ligações glicosídicas entre as unidades de monossacarídeos, o que também explicam Schuster et al. (2000).

A banda a 1160 cm^{-1} está associada ao ângulo de vibração δ da tensão do módulo (CO), que pode ser atribuída à vibração de alongamento característica do anel de piranose (FIGUEIRÓ et al., 2004; MENDES et al., 2017) e às vibrações de alongamento do álcool primário a 1260 cm^{-1} (COATES, 2000). As absorções entre 800 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} são únicas para cada componente, logo, essa região é chamada de "impressão digital" do material (CHEN et al., 2014).

A absorção entre 1600 e 1700 cm^{-1} nos filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho (Figura 8A) também sugere a presença de água adsorvida nas moléculas de amido, mucilagem e glicerol, utilizado como plastificante, assim como a banda (OH) foi modificada nos filmes devido a essas interações poliméricas e às moléculas de água adsorvida (KURT; KAHYAOGU, 2014). Absorções de grupos (CO) a 1655 cm^{-1} de grupos carboxila esterificados não foram evidenciadas no espectro avaliado, sugerindo um baixo grau de metoxilação de acordo com Tamaki et al. (2008), o que pode estar associado à possível presença de pectinas com baixo grau de metoxilação, ou conhecida como pectina BTM, que é capaz de gelificar em condições de temperatura menos elevada.

Figura 8 - Espectros de FTIR de (A) filmes de mucilagem de quiabo e amido de milho e (B) material precipitado da mucilagem de quiabo.



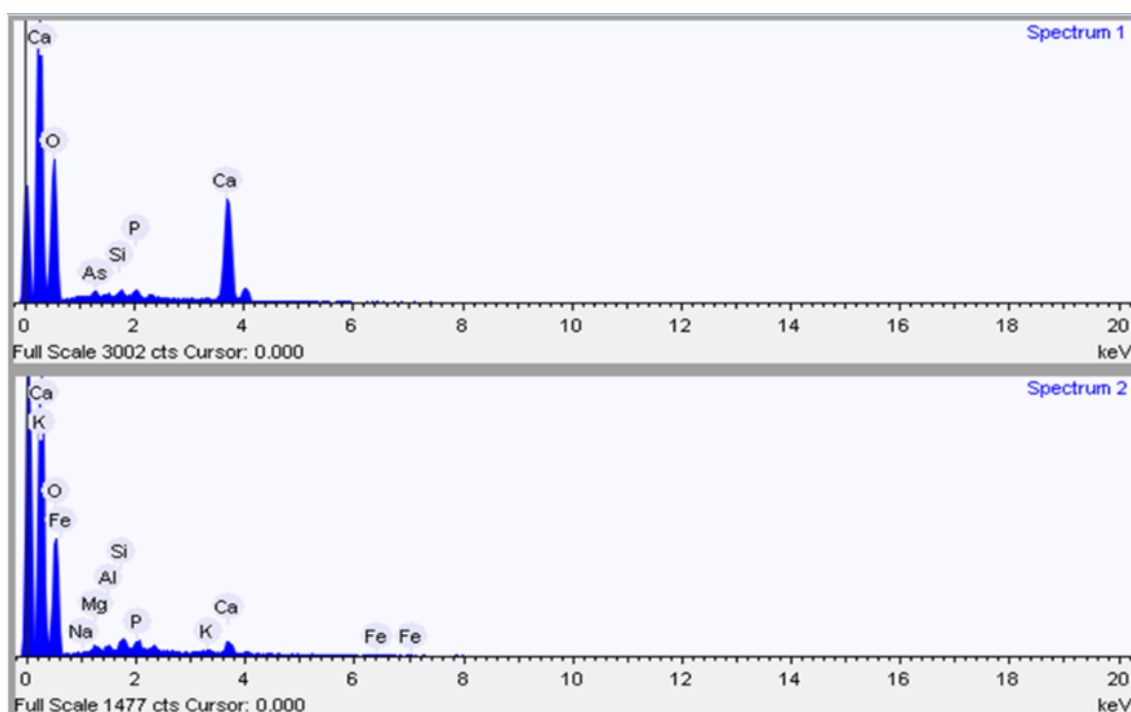
Fonte: Dados da pesquisa.

Neste caso, como pectinas BTM formam géis em temperaturas não tão elevadas quanto as pectinas ATM, de alto grau de metoxilação, podem-se considerar positivas à resistência dos filmes as possíveis interações que tenham sido estabelecidas entre as pectinas e o amido de milho, em solução, juntamente com o agente plastificante.

5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) do material precipitado

Nessa análise foram realizadas varreduras em duas ampliações: menor e maior; a fim de se obterem os espectros que se encontram na Figura 9. No espectro 1 (varredura menor) observa-se que o íon cálcio apresentou uma porcentagem maior em massa (61%), seguido de fósforo (2,8%), arsênio (2,7%) e silício (2,0%). Os elementos alumínio e arsênio (na forma inorgânica) são prejudiciais à saúde humana e precisam ser analisados quantitativa e qualitativamente por outros métodos, uma vez que os resultados aqui apresentados são semiquantitativos e referem-se apenas à área analisada. O alto teor de cálcio identificado na mucilagem do quiabo pode influenciar a facilidade de formar soluções viscosas, especialmente quando é associado à presença de pectinas.

Figura 9 - Espectros obtidos por MEV/EDS do material precipitado da mucilagem de quiabo: Espectro 1 (menor área de varredura de raios-X); Espectro 2 (maior área de varredura de raios-X).



Fonte: Dados da pesquisa.

Uma maior ampliação e uma maior área de varredura foram aplicadas na Figura 7 (Espectro 2), onde foi observado que o íon cálcio ainda assim foi determinado como o elemento mais abundante, com 19,6% em massa, seguido de fósforo (11,8%), silício (9,8

%), alumínio (5,9%), magnésio (4,2%), potássio (3,0%), ferro (1,8%) e sódio (0,3%), detalhadamente contidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Massa (%) de íons e suas fórmulas obtidas por MEV/EDS (menor e maior áreas de varreduras de raios-x) do material precipitado da mucilagem de quiabo.

Área menor de varredura de raios-x			Área maior de varredura de raios-x		
Elemento	Massa (%)	Fórmula	Elemento	Massa (%)	Fórmula
Silício	2,022	SiO ₂	Sódio	0,308	Na ₂ O
Fósforo	2,883	P ₂ O ₅	Magnésio	4,233	MgO
Cálcio	61,029	CaO	Alumínio	5,877	Al ₂ O ₃
Arsênio	2,786	H ₃ AsO ₄	Silício	9,823	SiO ₂
Oxigênio	31,280		Fósforo	11,804	P ₂ O ₅
			Potássio	3,021	K ₂ O
			Cálcio	19,581	CaO

Fonte: Dados da pesquisa.

5.9 Teste de toxicidade

A solução filmogênica de amido de milho, mucilagem de quiabo e glicerol foi avaliada e os resultados obtidos no teste de toxicidade aguda por via oral não mostraram mortalidade na dose avaliada. Isso significa que a solução formadora de filme é completamente segura para ingestão oral (não letal) por administração da dose de 2000 mg/kg de animal.

Os animais não mostraram sinais de toxicidade, como irritação ou insensibilidade ao toque, entre outros. Além disso, eles responderam satisfatoriamente a todos os estímulos e continuaram a executar normalmente todas as suas necessidades fisiológicas. Esse resultado demonstra que a ingestão da solução filmogênica pelos animais não alterou o sistema nervoso central dos mesmos, o que se torna positivo quando foi levantada a hipótese de que os constituintes químicos presentes na mucilagem poderiam ter grau tóxico.

6 CONCLUSÃO

É possível formar filme utilizando mucilagem de quiabo e amido de milho.

A mucilagem do quiabo contribuiu para fortalecer a estrutura do filme e, com isso, tornou o mesmo mais resistente à tração e melhorou outras propriedades tecnológicas de interesse, como a barreira ao vapor de água, quando comparadas aos filmes feitos apenas com amido de milho, de acordo com vários estudos encontrados na literatura. Os filmes elaborados com estes materiais apresentaram estrutura compacta e uniforme, o que faz da sua aplicação em alimentos uma alternativa viável, uma vez que a embalagem atua como mecanismo de proteção às possíveis intempéries do meio externo.

As diferenças de composição entre as formulações dos filmes não influenciaram a degradação térmica do material, o que se deve à uniformidade entre as estruturas do material e amplia as possibilidades de utilização dos filmes como material de embalagem.

O material precipitado apresenta características que se assemelham às de polissacarídeos de cadeia longa e o seu estudo foi importante para compreender a influência da associação de hidrocolóides a matrizes formadoras de filmes, além de subsidiar a ocorrência dos primeiros estudos registrados na literatura utilizando o quiabo como material constituinte de filmes para aplicações alimentares, destacando cada vez mais a importância e as propriedades deste fruto que anteriormente já havia sido muito empregado na indústria farmacêutica.

A solução filmogênica não causa reação toxicológica e reforça uma das principais características que os materiais utilizados como embalagem precisam ter: serem atóxicos. Além disso, os filmes formados com esta solução possuem boa capacidade de intumescimento e são sensíveis a soluções com diferentes faixas de pH, fator interessante quando se utilizam estes materiais como embalagem ativa, carreando compostos de interesse que visam prolongar a vida útil dos alimentos. Portanto, os filmes têm grande potencial para serem utilizados em estudos e em aplicações como embalagens de alimentos.

REFERÊNCIAS

- ALAMRI, M. S.; MOHAMED, A. A.; HUSSAIN, S. Effect of okra gum on the pasting, thermal, and viscous properties of rice and sorghum starches. **Carbohydrate Polymers**, v.89, n. 1, p. 199-207, 2012.
- ALBA, K. et al. Okra extracts as emulsifiers for acidic emulsions. **Food Research International**, v.54, n. 2, p. 1730-1737, 2013.
- ALBA, K.; KONTOGIORGOS, V. Pectin at the oil-water interface: Relationship of molecular composition and structure to functionality. **Food Hydrocolloids**, v. 68, [s.n.], p. 211-218, 2017.
- ALBA, K.; LAWS, A. P.; KONTOGIORGOS, V. Isolation and characterization of acetylated LM-pectins extracted from okra pods. **Food Hydrocolloids**, v. 43, [s.n.], p. 726-735, 2015.
- ARCHANA, G. et al. Preparation and characterization of mucilage polysaccharide for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 89–94, 2013.
- ASTM. **ASTM E96-95 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**ASTM, v. 10, [s.n.], p. 1-8, 2000.
- AYRANCI, E.; TUNC, S. A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. **Food Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 423-431, 2003.
- AZEREDO, H. M. C. et al. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 5. p. 31-35, 2009.
- BARRERA, A. M. et al. Effect of pectins on the gelling properties of surimi from silver carp. **Food Hydrocolloids**, v. 16, n. 5, p. 441–447, 2002.
- BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 2017.
- BIDUSKI, B. et al. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53–60, 2017.
- BIJI, K. B. et al. Smart packaging systems for food applications: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 10, p. 6125-6135, 2015.
- BONILLA, J. et al. Edible films and coatings to prevent the detrimental effect of oxygen on food quality: Possibilities and limitations. **Journal of Food Engineering**. v. 110, n. 2, p. 208-213, 2012.
- BONILLA, J. et al. Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 3, p. 303–312, 2013.

- BOURTOOM, T. Edible films and coatings: Characteristics and properties. **International Food Research Journal**, v. 117, n. 3, p. 415-420, 2008.
- CAPEK, P.; DRÁBIK, M.; TURJAN, J. Characterization of starch and its mono and hybrid derivatives by thermal analysis and FT-IR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 99, n. 2, p. 667–673, 2010.
- CERQUEIRA, M. A. et al. Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food applications. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 12, p. 662-671, 2011.
- CHANDRA MOHAN, C. et al. Extraction and characterization of polysaccharides from tamarind seeds, rice mill residue, okra waste and sugarcane bagasse for its Bio-thermoplastic properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 394–401, 2018.
- CHEN, Y. et al. Pectin from *Abelmoschus esculentus*: Optimization of extraction and rheological properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 70, p. 498–505, 2014.
- CHEN, Y. et al. Physicochemical properties and adsorption of cholesterol by okra (*Abelmoschus esculentus*) powder. **Food and Function**, v.6, n. 12, p. 3728-3736, 2015.
- CHENG, L. H. et al. Modification of the microstructural and physical properties of konjac glucomannan-based films by alkali and sodium carboxymethylcellulose. **Food Research International**, v. 35, n. 9, p. 829–836, 2002.
- CHOULITOU DI, E. et al. Edible coating enriched with rosemary extracts to enhance oxidative and microbial stability of smoked eel fillets. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 12, p. 107–113, 2017.
- COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, [s.l: s.n.], p. 10815–10837, 2000.
- COLUSSI, R. et al. Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 1076–1082, 2015.
- COSTANTINO, A. .; ROMANCHIK-CERPOVICZ, J. . Physical and sensory measures indicate moderate fat replacement in frozen dairy dessert is feasible using okra gum as a milk-fat ingredient substitute. **Journal of the American Dietetic Association**, v.104, n. 8, p. 44, 2004.
- DE ABREU, D. A. P.; RODRIGUEZ, K. V.; CRUZ, J. M. Extraction, purification and characterization of an antioxidant extract from barley husks and development of an antioxidant active film for food package. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.13, [s.n], p. 134-141, 2012.
- DE AZEREDO, H. M. C. Edible coatings. In_____ : **Advances in Fruit Processing Technologies**: Boca Raton: CRC Press, 2012. cap. 14.

DEHGHANI, S.; HOSSEINI, S. V.; REGENSTEIN, J. M. **Edible films and coatings in seafood preservation: A review** *Food Chemistry*, v. 240 [s.n], p.505-513, 2018.

DHANAPAL, A.; RAJAMANI, L.; BANU, M. Edible films from Polysaccharides. *Food Science and Quality*, v. 3, n. 1, p. 9-18, 2012.

DO SOCORRO ROCHA BASTOS, M. et al. Physical and mechanical testing of essential oil-embedded cellulose ester films. *Polymer Testing*, v. 49, p. 156–161, 2016.

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

DOS SANTOS, I. F. et al. Multivariate analysis of the mineral content of raw and cooked okra (*Abelmoschus esculentus* L.). *Microchemical Journal*, v. 110, p. 439–443, 2013.

EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H.; DONGOWSKI, G. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 7, p. 1101–1112 2007a.

EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H.; DONGOWSKI, G. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 7, p. 1101–1112, 2007b.

EKIELSKI, A. Interactions Between Food Ingredients and Nanocomponents Used for Composite Packaging. In: *Encyclopedia of Food Chemistry*. [s.l: s.n.].

ENUJIUGHA, V. N.; OYINLOYE, A. M. Protein-Lipid Interactions and the Formation of Edible Films and Coatings. In: *Encyclopedia of Food Chemistry*. [s.l: s.n.].

FIGUEIRÓ, S. D. et al. On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan-collagen films. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, n. 3, p. 313–320, 2004.

FRAZÃO, G. G. S.; BLANK, A. F.; DE AQUINO SANTANA, L. C. L. Optimisation of edible chitosan coatings formulations incorporating *Myrcia ovata* Cambessedes essential oil with antimicrobial potential against foodborne bacteria and natural microflora of mangaba fruits. *LWT - Food Science and Technology*, v. 79, [s.n], p. 79-101, 2017.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology*, v. 45, n. 2, p. 273–283, 2015a.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science and Technology*, v. 45. n. 2, p. 273-283, 2015.

GANIARI, S.; CHOULITOU, E.; OREOPOULOU, V. Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food. *Trends in Food Science and Technology*, v. 68, [s.n], p. 70-82, 2017.

GARCIA, V. et al. Structural Changes of Cassava Starch Granules after Heating at Intermediate Water Contents. **Starch - Stärke**, v. 49, n. 5, p. 171–179, 1997.

GENSKOWSKY, E. et al. Assessment of antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with maqui berry (*Aristotelia chilensis*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1057–1062, 2015.

GEORGIADIS, N. et al. Contribution of okra extracts to the stability and rheology of oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 991-999, 2011.

GEUEKE, B.; GROH, K.; MUNCKE, J. Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, [s.n.], p. 491-505, 2018.

GHORI, M. U. et al. Okra extracts in pharmaceutical and food applications. **Food Hydrocolloids**, v. 42, n. P3, p. 342–347, 2014.

GHORI, M. U. et al. Impact of purification on physicochemical, surface and functional properties of okra biopolymer. **Food Hydrocolloids**, v. 71, [s.n.], p. 311-320, 2017.

GILFILLAN, W. N. et al. Thermal extrusion of starch film with alcohol. **Journal of Food Engineering**, v. 170, p. 92–99, 2015.

GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v.35, n. 1, p. 42-51, 2014.

GUILLEN, M. D.; GOICOECHEA, E. Formation of oxygenated α,β -unsaturated aldehydes and other toxic compounds in sunflower oil oxidation at room temperature in closed receptacles. **Food Chemistry**, v.11, n. 1, p. 157-164, 2008.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. Oxidation process of oils with high content of linoleic acyl groups and formation of toxic hydroperoxy- and hydroxyalkenals. A study by ^1H nuclear magnetic resonance. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.85, n. 14, p. 2413-2420, 2005.

GUTIÉRREZ, T. J. et al. Edible films based on native and phosphated 80:20 waxy:normal corn starch. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 1–2, p. 90–97, 2015.

HAHLADAKIS, J. N. et al. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, [s.n.], p. 179-199, 2018.

HASSAN, B. et al. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A reviewInternational. **Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, [s.n.], p. 1095-1107, 2018.

HUBER, M.; RUIZ, J.; CHASTELLAIN, F. Off-flavour release from packaging materials and its prevention: A foods company's approach. **Food Additives and Contaminants**, v. 19, n. 1, p. 221-228, 2002.

- HUSSEIN, M. M. et al. Utilization of some plant polysaccharides for improving yoghurt consistency. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 56, n. 2, p. 97-103, 2011.
- JANI, G. K. et al. Gums and mucilages: Versatile excipients for pharmaceutical formulations. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 4, n. 5, p. 309-323, 2009.
- JIANG, Z.; NEETOO, H.; CHEN, H. Efficacy of freezing, frozen storage and edible antimicrobial coatings used in combination for control of *Listeria monocytogenes* on roasted turkey stored at chiller temperatures. **Food Microbiology**, v. 28, n. 7, p. 1394–1401, 2011.
- JIMÉNEZ, A. et al. Effect of sodium caseinate on properties and ageing behaviour of corn starch based films. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 2, p. 265–271, 2012.
- KCHAOU, H. et al. Development and characterization of cuttlefish (*Sepia officinalis*) skin gelatin-protein isolate blend films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, [s.n.], p. 1491-1500, 2017.
- KHATHURIYA, R. et al. Recent Approaches and Pharmaceutical Applications of Natural Polysaccharides: a Review. **International journal of pharmaceutical sciences and research**, v. 6, n. 12, p. 4904–4919, 2015.
- KONTOGIORGOS, V. et al. Rheological characterization of okra pectins. **Food Hydrocolloids**, v. 29, n. 2, p. 356–362, 2012.
- KPODO, F. M. et al. Structure-Function Relationships in Pectin Emulsification. **Food Biophysics**, v. 13, n. 1, p. 71-79, 2018.
- KUMAR, S. et al. Okra (*abelmoschus* spp.) in west and central africa: Potential and progress on its improvement African. **Journal of Agricultural Research**, v. 5, n. 25, p. 3590-3598, 2010.
- KURT, A.; KAHYAOGU, T. Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan. **Carbohydrate polymers**, v. 104, p. 50–8, abr. 2014.
- LEE, C. S. et al. Optimisation of extraction and sludge dewatering efficiencies of bio-flocculants extracted from *Abelmoschus esculentus* (okra). **Journal of Environmental Management**, v. 157, p. 320–325, 2015.
- LIU, F. et al. Optimizing color and lipid stability of beef patties with a mixture design incorporating with tea catechins, carnosine, and α -tocopherol. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 2 p, 170-177, 2010.
- LIU, J. et al. Structure characterisation of polysaccharides in vegetable “okra” and evaluation of hypoglycemic activity. **Food Chemistry**, v. 242, [s.n.], p. 211-216, 2018.
- LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C. et al. Improving the antioxidant protection of packaged food by incorporating natural flavonoids into ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 20, p. 10958-

10964, 2010.

LÓPEZ DE DICASTILLO, C. et al. Antioxidant films based on cross-linked methyl cellulose and native Chilean berry for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, [s.n.], p. 1052-1060, 2016.

LUCHESE, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 619–626, 2017.

MACHADO, B. A. S. et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Quimica Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275–1282, 2014.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 3, p. 39-55, 2007.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol-vs Glycerol-Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MENDES, F. R. S. et al. Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 181–190, 2017.

MERCEA, P.; PIRINGER, O. Possibilities and Limitations of Migration Modeling. In: **Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals, Second Edition**. [s.l: s.n.], 2008.

MILANI, J.; MALEKI, G. Hydrocolloids in Food Industry. In: **Food Industrial Processes - Methods and Equipment**. [s.l: s.n.], 2012.

MISHRA, A.; CLARK, J. H.; PAL, S. Modification of Okra mucilage with acrylamide: Synthesis, characterization and swelling behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 4, p. 608–615, 2008.

MOHAMMADI, H. et al. Nanocomposite films with CMC, okra mucilage, and ZnO nanoparticles: Extending the shelf-life of chicken breast meat. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, [s.n.], p. 1-7, 2019.

MOHAMMADI, H.; KAMKAR, A.; MISAGHI, A. Nanocomposite films based on CMC, okra mucilage and ZnO nanoparticles: Physico mechanical and antibacterial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, [s.n.], p. 351-357, 2018.

MONFREGOLA, L. et al. Physical and water sorption properties of chemically modified pectin with an environmentally friendly process. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 6, p. 2311–2318, 2011.

NEETOO, H.; YE, M.; CHEN, H. Bioactive alginate coatings to control *Listeria monocytogenes* on cold-smoked salmon slices and fillets. **International Journal of Food Microbiology**, v. 136, n. 3, p. 326–331, 2010.

NIE, X.-R. et al. Structural characteristics, rheological properties, and biological activities of polysaccharides from different cultivars of okra (*Abelmoschus esculentus*) collected in China. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, [s.n.], p. 459-467, 2019.

NUSSINOVITCH, A. Biopolymer Films and Composite Coatings. In: **Modern Biopolymer Science**. [s.l: s.n.], p. 295-326, 2009.

OMS-OLIU, G.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTÍN-BELLOSO, O. Edible coatings with antibrowning agents to maintain sensory quality and antioxidant properties of fresh-cut pears. **Postharvest Biology and Technology**, v. 50, n. 1, p. 87-94, 2008.

ORTEGA, F. et al. Active composite starch films containing green synthesized silver nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 152–162, 2017.

PAJAŁ, P. et al. Antioxidant properties of apple slices stored in starch-based films. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 5, p. 1117-1128, 2017.

PEREZ-GAGO, M. B. et al. Effect of whey protein- and hydroxypropyl methylcellulose-based edible composite coatings on color change of fresh-cut apples. **Postharvest Biology and Technology**, v. 36, n. 1, p. 77-85, 2005.

PIVNENKO, K. et al. Recycling of plastic waste: Presence of phthalates in plastics from households and industry. **Waste Management**, v. 54, [s.n.], p. 44-52, 2016.

QIU, X. et al. Quality enhancement in the Japanese sea bass (*Lateolabrax japonicus*) fillets stored at 4 °C by chitosan coating incorporated with citric acid or licorice extract. **Food Chemistry**, v. 162, [s.n.], p. 156-160, 2014.

RAHMANI, B. et al. Development and characterisation of chitosan or alginate-coated low density polyethylene films containing *Satureja hortensis* extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, [s.n.], p. 121-130, 2017.

RAI, D. R.; BALASUBRAMANIAN, S. Qualitative and textural changes in fresh okra pods (*hibiscus esculentus* L.) under modified atmosphere packaging in perforated film packages. **Food Science and Technology International**, v. 15, n. 2, p. 131-138, 2009.

ROBLES-SÁNCHEZ, R. M. et al. Influence of alginate-based edible coating as carrier of antibrowning agents on bioactive compounds and antioxidant activity in fresh-cut Kent mangoes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 240-246, 2013.

SABITHA, V. et al. Antidiabetic and antihyperlipidemic potential of *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench. in streptozotocin-induced diabetic rats. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences**, v. 3, n. 3, p. 397–402, 2011.

SAHRAEE, S. et al. Protection of foods against oxidative deterioration using edible films and coatings: A review. **Food Bioscience**, v.32, [s.n.], p. 1-8, 2019.

SÁNCHEZ-ORTEGA, I. et al. Antimicrobial edible films and coatings for meat and

- meat products preservation. **Scientific World Journal**, [s.l: s.n.], p. 1-18, 2014.
- SCHUSTER, K. C. et al. On-line FT-Raman spectroscopic monitoring of starch gelatinisation and enzyme catalysed starch hydrolysis. **Vibrational Spectroscopy**, v. 22, n. 1-2, p. 181–190, 2000.
- SENGKHAMPARN, N. et al. Characterisation of cell wall polysaccharides from okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 14, p. 1824–1832, 2009a.
- SENGKHAMPARN, N. et al. Okra pectin contains an unusual substitution of its rhamnosyl residues with acetyl and alpha-linked galactosyl groups. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 14, p. 1842-1851, 2009b.
- SENGKHAMPARN, N. et al. Physicochemical properties of pectins from okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 1, p. 35–41, 2010.
- ŠEŠLIJA, S. et al. Edible blend films of pectin and poly(ethylene glycol): Preparation and physico-chemical evaluation. **Food Hydrocolloids**, v. 77, [s.n.], p. 494-501, 2017.
- SHIVHARE, U. S. et al. Drying characteristics and product quality of okra. **Drying Technology**, v. 18, n. 1-2, p. 409-419, 2000.
- SOHAIL, M.; SUN, D. W.; ZHU, Z. Recent developments in intelligent packaging for enhancing food quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s.l: s.n.], p. 1-13, 2018.
- STEINKA, I. Microbiological Aspects of the Interaction Between Food and Packaging. In: **Reference Module in Food Science**. [s.l: s.n.], p. 1-8, 2017.
- TAHIR, H. E. et al. Recent developments in gum edible coating applications for fruits and vegetables preservation: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s.l: s.n.], p. 1-61, 2019.
- TAMAKI, Y. et al. Isolation and structural characterisation of pectin from endocarp of *Citrus depressa*. **Food Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 352–361, 2008.
- TOLDRÁ, F. Irradiation of food commodities: techniques, applications, detection, legislation, safety and consumer opinion. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 1, p. 50, 2011.
- VAN WILLIGE, R. W. G. et al. Influence of flavour absorption on oxygen permeation through LDPE, PP, PC and PET plastics food packaging. **Food Additives and Contaminants**, v. 19, n. 3, p. 303-313, 2002.
- VIEBKE, C.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O. Food hydrocolloids and health claims Bioactive. **Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 4, n. 2, p. 102-114, 2014.
- WANG, K. et al. Mechanical properties and solubility in water of corn starch-collagen

composite films: Effect of starch type and concentrations. **Food Chemistry**, v. 216, [s.n.], p. 209-216, 2017.

WANG, K. et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) polysaccharides based on response surface methodology and antioxidant activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 217, [s.n.], p. 43-49, 2018.

WANG, Y. et al. Transglutaminase-induced crosslinking of gelatin-calcium carbonate composite films. **Food Chemistry**, v. 166, [s.n.], p. 414-422, 2015.

XU, J. B.; BARTLEY, J. P.; JOHNSON, R. A. Preparation and characterization of alginate-carrageenan hydrogel films crosslinked using a water-soluble carbodiimide (WSC). **Journal of Membrane Science**, v. 218, n. 1-2, p. 131-146, 2003.

XU, K. et al. Cloudy wheat beer enriched with okra [*abelmoschus esculentus* (L.) moench]: Effects on volatile compound and sensorial attributes. **International Journal of Food Properties**, v. 21, n. 1, p. 1289-300, 2018.

XU, K.; GUO, M.; DU, J. Molecular characteristics and rheological properties of water-extractable polysaccharides derived from okra (*Abelmoschus esculentus* L.). **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 1, p. 899-909, 2017.

YEN, M. T.; YANG, J. H.; MAU, J. L. Antioxidant properties of chitosan from crab shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 840-844, 2008.

YUAN, B.; RITZOULIS, C.; CHEN, J. Extensional and shear rheology of okra hydrocolloid–saliva mixtures. **Food Research International**, v. 106, [s.n.], p. 204-212, 2018.

ZAHARUDDIN, N. D.; NOORDIN, M. I.; KADIVAR, A. The use of hibiscus *esculentus* (Okra) gum in sustaining the release of propranolol hydrochloride in a solid oral dosage form. **BioMed Research International**, [s.l., s.n.], p. 1-8, 2014.

ZHANG, T. et al. Preliminary characterization and anti-hyperglycemic activity of a pectic polysaccharide from okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). **Journal of Functional Foods**, v. 41, [s.n.], p. 19-24, 2018.

APÊNDICE

APÊNCIDE A - CERTIFICADO DO COMITÊ DE ÉTICA DA UNIVERSIDADE DE FORTALEZA (UNIFOR) APROVANDO O INÍCIO DOS ENSAIOS DE TOXICIDADE EM RATOS.



FUNDAÇÃO EDSON QUEIROZ
UNIVERSIDADE DE FORTALEZA
ENSINANDO E APRENDENDO

COMISSÃO DE ÉTICA
NO USO DE ANIMAIS

CERTIFICADO

Certificamos que a proposta intitulada "Filmes à base de amido/mucilagem de quiabo: elaboração e caracterização", protocolada sob o CEUA nº 7083260118, sob a responsabilidade de **Francisco Rogênio da Silva Mendes** - que envolve a produção, manutenção e/ou utilização de animais pertencentes ao filo Chordata, subfilo Vertebrata (exceto o homem), para fins de pesquisa científica ou ensino - está de acordo com os preceitos da Lei 11.794 de 8 de outubro de 2008, com o Decreto 6.899 de 15 de julho de 2009, bem como com as normas editadas pelo Conselho Nacional de Controle da Experimentação Animal (CONCEA), e foi **aprovada** pela Comissão de Ética no Uso de Animais da Universidade de Fortaleza (CEUA/UNIFOR) na reunião de 27/02/2018.

We certify that the proposal "Films based on starch/mucilage of okra: elaboration and characterization", utilizing 20 Knockout rats (20 females), protocol number CEUA 7083260118, under the responsibility of **Francisco Rogênio da Silva Mendes** - which involves the production, maintenance and/or use of animals belonging to the phylum Chordata, subphylum Vertebrata (except human beings), for scientific research purposes or teaching - is in accordance with Law 11.794 of October 8, 2008, Decree 6899 of July 15, 2009, as well as with the rules issued by the National Council for Control of Animal Experimentation (CONCEA), and was **approved** by the Ethic Committee on Animal Use of the Fortaleza's University (CEUA/UNIFOR) in the meeting of 02/27/2018.

Finalidade da Proposta: [Pesquisa \(Acadêmica\)](#)

Vigência da Proposta: de [03/2018](#) a [03/2018](#)

Área: [Medicina Veterinária](#)

Origem: [Amostras biológicas estocadas](#)

Espécie: [Ratos Knockout](#)

sexo: [Fêmeas](#)

idade: [8 a 12 semanas](#)

N: [20](#)

Linhagem: [Ratus Wistar](#)

Peso: [120 a 180 g](#)

Local do experimento: sala de experimentação 2 (Nubex)

Fortaleza, 27 de fevereiro de 2018

Prof. Dr. Ramon da Silva Raposo
Coordenador da Comissão de Ética no Uso de Animais
Universidade de Fortaleza

Prof. Dr. Saulo Ellery Santos
Vice-Coodenador da Comissão de Ética no Uso de Animais
Universidade de Fortaleza