



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

**Desenvolvimento de Filmes Biodegradáveis a partir da Semente e da Mucilagem de Chia
(*Salvia hispanica* L.)**

MELINA DICK

PORTO ALEGRE, 2014

MELINA DICK

Desenvolvimento de Filmes Biodegradáveis a partir da Semente e da Mucilagem de Chia
(*Salvia hispanica* L.)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como um dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dra. Simone Hickmann Flôres

Co-orientador: Prof. Dr. Alessandro de Oliveira Rios

Porto Alegre, 2014

CIP - Catalogação na Publicação

Dick, Melina

Desenvolvimento de Filmes Biodegradáveis a partir da Semente e da Mucilagem de Chia (*Salvia hispanica* L.) / Melina Dick. -- 2014.
93 f.

Orientadora: Simone Hickmann Flôres.

Coorientador: Alessandro de Oliveira Rios.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Porto Alegre, BR-RS, 2014.

1. filmes comestíveis. 2. chia (*Salvia hispanica* L.). 3. mucilagem da chia. 4. propriedades físico-químicas. 5. propriedades mecânicas. I. Flôres, Simone Hickmann, orient. II. Rios, Alessandro de Oliveira, coorient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Autor: Melina Dick (Engenheira de Alimentos/UFRGS).

Título da dissertação: Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir da semente e da mucilagem de chia (*Salvia hispanica* L.).

Submetida como parte dos requisitos para obtenção do grau de
MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Aprovada em: 31/03/2014

Homologada em:/...../.....

Pela Banca Examinadora:

Por:

Prof^ª. Dr^ª. Simone Hickmann Flôres
Orientadora
Docente do ICTA/UFRGS
PPGCTA/UFRGS

Prof. Dr. Marco Antonio Zachia Ayub
Coordenador do Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de
Alimentos (PPGCTA/UFRGS)

Prof. Dr. Alessandro de Oliveira Rios
Co-orientador
Docente do ICTA/UFRGS
PPGCTA/UFRGS

Prof. Dr. Vitor Manfroi
Diretor do Instituto de Ciência e
Tecnologia de Alimentos (ICTA/UFRGS)

Banca: Prof. Dr. Adriano Brandelli
Doutor em Ciências Químicas
PPGCTA/UFRGS.

Banca: Prof^ª. Dr^ª. Ligia Damasceno F. Marczak
Doutora em Engenharia Mecânica – UFSC.
DEQUI/UFRGS.

Banca: Prof^ª. Dr^ª. Alcilene Rodrigues M. Fritz
Doutora em Engenharia de Alimentos - UNICAMP
Departamento de Eng. e de Alimentos – UFSC

Porto Alegre, 2014

AGRADECIMENTOS

À minha querida *family* (como diz minha irmã), aos meus pais Rui e Nidea, pelos ensinamentos e por sempre mostrarem que o estudo vem em primeiro lugar. Em especial à minha mãe sempre querida e disposta a ajudar.

À minha irmã e companheira, Maíra, saudades de te ter por perto...

Ao Jonathas por todos esses anos compartilhados...

À Prof^a Simone Hickmann Flôres pela orientação, preocupação, dedicação... tudo. Acho que ultrapassamos as barreiras de orientadora e orientada. Ganhei uma amiga.

Ao Prof. Alessandro de Oliveira Rios pela co-orientação e por mostrar-se sempre disponível nos momentos de dúvida e/ou questionamentos.

Ao Prof. Julio Alberto Nitzke, por me dar a oportunidade de conhecer o Canadá. Não tenho palavras para descrever minha gratidão. E além disso, por ser essa pessoa tão legal e preocupada. Com certeza foi a minha “bengala” no Canadá. Quatro meses de crescimento profissional e pessoal.

À nossa querida Prof^a Erna (*in memorium*)... você estará em minha memória sempre que eu andar pelos corredores do ICTA... beijoqueira.

Às amigas do coração, Camila, Ciba, Aline, Cinthia, Lucinha e Toti.

À Marília companheira de Canadá. E como falamos dessas nossas dissertações...

Aos colegas do lab. 211. Em especial os que iniciaram junto comigo, Carol, Carlos e Gicele. A Gi pelas nossas “noitadas” no lab. E o Carlos pelas parcerias nos trabalhos (nossos queridos biofilmes...).

À Jordaninha que às vezes aparece no lab. 211. De colega de faculdade, virou colega de Pós...

I would like to gratefully acknowledge the people I worked with during the four months period of my master's degree internship at Université Laval, Québec – Canada. Mrs. Muriel Subirade, PhD (Professeure, INAF/ Stela) for her supervision and for accepting me in her group, Dr. Ahmed Gomaa (Post Doctoral Research Fellow) for his valuable assistance, and Diane Gagnon (Professionnelle de Recherche, Center de Recherche INAF/Stela) for her assistance and enormous help.

À banca examinadora.

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

RESUMO

A utilização de polímeros naturais na produção de materiais biodegradáveis tem sido uma alternativa, uma vez que as embalagens produzidas com plásticos sintéticos se tornaram um problema ambiental por serem não-biodegradáveis. Neste trabalho, foi avaliada a capacidade filmogênica da farinha de chia (FC) e da sua mucilagem (MC), através de análises físico-químicas, mecânicas e estruturais. Os filmes comestíveis de FC foram incorporados de amido de milho (AM) em algumas formulações, sendo os mesmos elaborados na seguinte proporção de FC:AM, 1:0, 1:1 e 1:2 p/p, com 6 % p/v de sólidos totais, e com a mesma concentração de glicerol para todas as formulações testadas, 1 % p/v. Ao passo que os filmes de MC foram elaborados com 1 % p/v de MC, variando-se o nível de glicerol em 25, 50 e 75 % p/p (baseado no peso da MC). Ambos filmes biodegradáveis e comestíveis foram elaborados pela técnica de *casting*. Os filmes de FC apresentaram, nas diferentes formulações 1:0, 1:1 e 1:2 (FC:AM, p/p), as variações na espessura (de 0,247 a 0,194 mm), no conteúdo de umidade (de 12,23 a 7,27 %), na solubilidade (de 25,57 a 25,34 %), na permeabilidade ao vapor de água (de 0,567 a 0,293 g mm/kPa g m²), na resistência à tração (de 0,77 a 6,26 MPa), no alongamento (de 5,16 a 1,05 %), no módulo de Young (de 25,64 a 681,39 MPa), na força de perfuração (de 1,38 a 7,02 N) e na deformação na perfuração (de 1,03 a 1,42 %). Estes resultados demonstram que os filmes de FC obtiveram baixa solubilidade, baixa permeabilidade ao vapor da água, intermediária resistência à tração e baixo alongamento. Já os filmes de MC apresentaram, nas seguintes formulações CM25, CM50 e CM75, as variações na espessura (de 0,054 a 0,060 mm), no conteúdo de umidade (de 18,18 a 41,88 %), na solubilidade (de 52,74 a 84,50 %), na permeabilidade ao vapor de água (de 0,131 a 0,442 g mm/kPa g m²), na resistência à tração (de 17,75 a 9,44 MPa), no alongamento (de 1,93 a 15,89 %) e no módulo de Young (de 778,40 a 105,15 MPa). Estes resultados demonstram que a quantidade de glicerol nos filmes de MC interferiu significativamente em todos os atributos avaliados ($p < 0,05$). A medida que a concentração de glicerol aumentou, a permeabilidade ao vapor da água, o alongamento e a solubilidade do filme aumentaram, em contrapartida, a resistência à tração e o módulo de Young diminuíram. Além disso, os filmes de MC apresentaram baixa permeabilidade ao vapor da água, alta a intermediária resistência à tração e intermediário alongamento. Em relação à cor, os filmes de FC apresentaram coloração escura, a qual ficou mais clara à medida que se adicionou mais AM, além disso, apresentaram baixa a intermediária transparência. Já os filmes de MC, apresentaram cor levemente amarela-avermelhada, mas ainda transparente na aparência. Ambos filmes apresentaram excelente absorção da radiação ultravioleta, o que indica que os mesmos podem ter a capacidade de proteger os alimentos que sejam futuramente embalados pelos mesmos. Diante do exposto, o estudo demonstrou que, em geral, os filmes elaborados com a matéria-prima semente de chia (farinha e mucilagem) são promissores para serem utilizadas na produção de filmes comestíveis com especificações interessantes.

Palavras-chave: filmes comestíveis, chia (*Salvia hispanica* L.), mucilagem da chia, propriedades físico-químicas, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The use of natural polymers for the production of biodegradable materials has been an alternative, since packaging made with synthetic plastics have become an environmental problem due to they are non-biodegradable. In this study, it was evaluated the filmogenic capacity of chia flour (CF) and its mucilage (CM), through physicochemical, mechanical, and structural analysis. Corn starch (CS) was incorporated to some CF edible films, and were prepared in the following proportion of CF:CS, 1:0, 1:1 and 1:2 w/w, 6 % w/v of total solids, and the same glycerol concentration for all tested formulations, 1 % w/v. Whereas the CM films were prepared using 1 % w/v of CM, varying the level of glycerol in 25, 50 and 75 % w/w (based on CM weight). Both edible films were prepared by casting technique. The CF films presented, in the different formulations 1:0, 1:1 and 1:2 (CF: C:S, w/w), the variations in thickness (from 0.247 to 0.194 mm), in moisture content (from 12.23 to 7.27 %), in solubility (from 25.57 to 25.43 %), in water vapor permeability (from 0.567 to 0.293 g mm/kPa g m²), in tensile strength (from 0.77 to 6.26 MPa), in elongation at break (5.16 to 1.05 %), in Young's modulus (from 25.64 to 681.39 MPa), in puncture strength (from 1.38 to 7.02 N), and in puncture deformation (from 1.03 to 1.42 %). These results demonstrate that CF films showed low solubility, low water vapor permeability, intermediate tensile strength and low elongation at break. While the CM films presented, in the following formulations CM25, CM50 and CM75, variations in thickness (from 0.054 to 0.060 mm), in moisture content (18.18 to 41.88 %), in solubility (from 52.74 to 84.50 %), in water vapor permeability (0.131 to 0.442 g mm/kPa g m²), in tensile strength (17.75 to 9.44 MPa), in elongation at break (from 1.93 to 15.89 %) and in Young's modulus (from 778.40 to 105.15 MPa). These results demonstrate that the amount of glycerol in the CM films caused significant differences in all tested attributes ($p < 0.05$). As glycerol concentration increased, water vapor permeability, elongation at break and solubility of CM films increased, whilst, tensile strength and Young's modulus decreased. Moreover, the CM films showed low water vapor permeability, high to intermediate tensile strength and intermediate elongation. Regarding the color, the CF films presented dark coloration, which became clearer as more CS was added, in addition, had low to intermediate transparency. While CM films presented slightly yellow-reddish color, but still transparent in appearance. Both films had excellent absorption of ultraviolet radiation, indicating that these films may have the ability to protect the foods that will be packed by them hereafter. This study revealed that, in general, the films produced with chia seed raw material (flour and mucilage) are promising for use in the production of edible films with interesting specifications.

Keywords: edible films, chia (*Salvia hispanica* L.), chia mucilage, physicochemical properties, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA

Figura 1 – Imagens óticas das sementes de chia.	17
Figura 2 – Semente de chia (imagens óticas).	26

CAPÍTULO 2: ARTIGOS CIENTÍFICOS

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF EDIBLE FILMS BASED ON CHIA (*SALVIA HISPANICA* L.) FLOUR

Fig. 1. Microscopy by SEM of surface (left column – magnification of 200x) and cross-section (right column – magnification of 500x) of chia flour-based films: (a) and (b) 1:0; (c) and (d) 1:1; (e) and (f) 1:2, respective ratio of chia flour: corn starch (w/v).	47
--	----

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL BIODEGRADABLE EDIBLE FILM MADE FROM CHIA (*SALVIA HISPANICA* L.) MUCILAGE

Fig. 1. Thermo-gravimetric curves of CM films. Numbers denoted the level of glycerol concentration (% based on CM content).	74
Fig. 2. Microscopy by SEM of surface (left column – magnification of 100x) and cross-section (right column – magnification of 500x) of CM films: (a) and (b) film containing 1 g of CM/100 mL water plus 25 g of glycerol/100 g of CM; (c) and (d) film containing 1 g of CM/100 mL water plus 50 g of glycerol/100 g of CM; (e) and (f) film containing 1 g of CM/100 mL water plus 75 g of glycerol/100 g of CM.	76

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2: ARTIGOS CIENTÍFICOS

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF EDIBLE FILMS BASED ON CHIA (*SALVIA HISPANICA* L.) FLOUR

Table 1. Thickness, moisture content, solubility and water vapor permeability of chia flour-based films.....	48
Table 2. Color measurements of chia flour-based films.	51
Table 3. Light transmittance and transparency value (A_{600}/mm) of chia flour-based films.	52
Table 4. Tensile and puncture properties of chia flour-based films.	53

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL BIODEGRADABLE EDIBLE FILM MADE FROM CHIA (*SALVIA HISPANICA* L.) MUCILAGE

Table 1. Thickness, moisture content, solubility and water vapor permeability of CM films.....	68
Table 2. Color measurements of CM films.....	71
Table 3. Light transmittance and transparency value (A_{600}/mm) of CM films.....	72
Table 4. Mechanical properties of CM films.	72
Table 5. Thermo-gravimetric data of CM films with different glycerol concentration.....	74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA	16
3 REVISÃO	17
3.1 Chia (<i>Salvia hispanica</i> L.)	17
3.1.1 <i>Compostos bioativos e atividade antioxidante da semente de chia</i>	21
3.1.2 <i>Mucilagem da chia</i>	24
3.2 Filmes comestíveis e/ou biodegradáveis	27
3.3 Plastificantes	30
3.4 Propriedades avaliadas nos filmes	31
3.4.1 <i>Espessura</i>	32
3.4.2 <i>Solubilidade em água</i>	33
3.4.3 <i>Permeabilidade ao vapor de água</i>	34
3.4.4 <i>Propriedades óticas</i>	35
3.4.5 <i>Propriedades mecânicas</i>	35
CAPÍTULO 2: ARTIGOS TÉCNICO-CIENTÍFICOS	37
DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF EDIBLE FILMS BASED ON CHIA (<i>SALVIA HISPANICA</i> L.) FLOUR	38
Abstract	38
1 Introduction	38
2 Materials and Methods	41
2.1 <i>Materials</i>	41
2.2 <i>Proximate analysis of the chia flour</i>	41
2.3 <i>Preparation of the films containing chia flour</i>	42
2.4 <i>Film characterization</i>	42
2.4.1 <i>Film thickness</i>	42
2.4.2 <i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i>	42
2.4.3 <i>Moisture content and solubility in water</i>	43
2.4.4 <i>Water Vapor Permeability (WVP)</i>	43
2.4.5 <i>Color measurement</i>	44
2.4.6 <i>Light transmittance and transparency value</i>	44
2.4.7 <i>Mechanical properties</i>	45
2.5 <i>Statistical analysis</i>	45
3 Results and Discussion	46
3.1 <i>Proximate analysis of the chia flour</i>	46
3.2 <i>Film characterization</i>	46
3.2.1 <i>Film thickness</i>	46
3.2.2 <i>Film morphology</i>	46
3.2.3 <i>Moisture content and solubility in water</i>	48

3.2.4 Water Vapor Permeability (WVP)	49
3.2.5 Color measurement.....	50
3.2.6 Light transmittance and transparency value	51
3.2.7 Mechanical analysis	52
4 Conclusions	54
Acknowledgments.....	55
References.....	55

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL BIODEGRADABLE EDIBLE FILM MADE FROM CHIA (*SALVIA HISPANICA* L.) MUCILAGE.....

Abstract	60
1 Introduction	60
2 Materials and Methods	62
2.1 Materials.....	62
2.2 Mucilage extraction.....	62
2.3 Film Formation.....	63
2.4 Film Characterization	63
2.4.1 Thickness.....	63
2.4.2 Moisture content	64
2.4.3 Water solubility (WS).....	64
2.4.4 Water vapor permeability (WVP) measurement	64
2.4.5 Film color	65
2.4.6 Light transmittance and transparency value	65
2.4.7 Mechanical properties	66
2.4.8 Thermal properties	66
2.4.9 Scanning Electron Microscopy (SEM)	66
2.5 Statistical Analysis.....	66
3 Results and Discussion	67
3.1 Film Characterization	67
3.1.1 Film formation and thickness	67
3.1.2 Moisture content	67
3.1.3 Water solubility (WS).....	68
3.1.4 Water vapor permeability (WVP) measurement.....	69
3.1.5 Film color	70
3.1.6 Light transmittance and transparency value	71
3.1.7 Mechanical properties	72
3.1.8 Thermal properties	73
3.1.9 Scanning Electron Microscopy (SEM)	75
4 Conclusions	76
Acknowledgments.....	76
References.....	77

CAPÍTULO 3: DISCUSSÃO GERAL.....

REFERÊNCIAS

MATERIAL COMPLEMENTAR.....

1 INTRODUÇÃO

A grande produção de resíduos à base de plástico não degradável tornou-se um problema global, tanto em termos de custo quanto ambiental. Ingredientes à base de polissacarídeos, proteínas e lipídios, extraídos de plantas, alimentos e tecidos animais oferecem opções alternativas de embalagens que minimizem a poluição ambiental. Aplicações desses ingredientes nas indústrias de alimentos e farmacêuticas estão sendo bastante estudados (WANG; AUTY; KERRY, 2010).

O potencial para a produção de alimentos de alta qualidade, com uma imagem mais “verde” para materiais de embalagem, que forneçam uma alternativa real para materiais à base de plástico convencional, pode oferecer benefícios, tanto às empresas produtoras, quanto aos consumidores (ARVANITOYANNIS, 1999; LETIEN et al., 2001; CARVALHO et al., 2009).

Embalagens comestíveis e revestimentos podem funcionar como uma barreira para a água, o oxigênio e a transferência de lipídeos e aromas em sistemas de alimentos e, por conseguinte, contribuir para o prolongamento da vida de prateleira do alimento. Também devem possuir propriedades mecânicas adequadas e propriedades de barreira ótimas que se sustentem até o uso do consumidor final (KESTER & FENNEMA, 1986; GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992; PARRIS et al., 1995; KROCHTA & MULLER-JOHNSON, 1997).

Biopolímeros como polissacarídeos, proteínas, lipídios são considerados os candidatos mais promissores para a obtenção de novas fontes de materiais de embalagem, devido à sua biodegradabilidade, sustentabilidade e abundância (SOTHORNVIT et al., 2010). Como exemplos mais utilizados, têm-se as proteínas (gelatina, caseína, ovoalbumina, glúten de trigo, zeína e proteínas miofibrilares), os polissacarídeos (amido e seus derivados, pectina, celulose e seus derivados, alginato e carragena) e os lipídios (monoglicerídeos acetilados, ácido esteárico, ceras e ésteres de ácido graxo) ou a combinação dos mesmos que são então misturados durante o processamento do biofilme (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1995; ANDRADE-MAHECHA; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2012).

A utilização de biopolímeros agrícolas para o desenvolvimento de filmes comestíveis e biodegradáveis pode ser uma alternativa para aumentar as suas aplicações e criar novos mercados (TAPIA-BLÁCIDO et al., 2007). Portanto, o uso de farinhas que são misturas complexas naturais de polissacarídeos, proteínas, lipídios e fibras, pode ser uma alternativa. O interesse em combinar essas misturas naturais obtidas diretamente a partir de fontes agrícolas tira proveito de cada componente em seu sistema original e parece ser uma oportunidade de

novos materiais na área de filmes comestíveis (BALDWIN; NISPEROS-CARRIEDO; BAKER, 1995; TAPIA-BLÁCIDO et al., 2007).

Nos últimos anos, a semente de chia (*Salvia hispanica* L.), nativa da região do México, tornou-se cada vez mais importante para a saúde e nutrição humana devido ao seu alto teor de ácidos graxos essenciais, fibra alimentar e proteínas (AYERZA & COATES, 2011; PEIRETTI & GAI, 2009). Esta semente também pode ser usada como fonte importante de antioxidantes naturais, devido à presença de compostos fenólicos (REYES-CAUDILLO; TECANTE; VALDIVIA-LÓPEZ, 2008). Recentemente, a semente de chia tem sido utilizada como suplemento nutricional, bem como na fabricação de barras e cereais matinais, e biscoitos, nos Estados Unidos, América Latina e Austrália (MUÑOZ et al., 2012b).

Quando as sementes da chia são mergulhadas em água, um gel transparente mucilaginoso é exsudado e permanece firmemente ligado à semente. As propriedades mucilaginosas da goma possuem qualidades que podem dar-lhe aplicação na indústria de alimentos (LIN et al., 1994). De acordo com Muñoz (2012a), essa mucilagem da chia é um novo ingrediente, e apesar de seu grande potencial de aplicabilidade em alimentos, tem sido pouco estudada; é um polissacarídeo ramificado composto essencialmente de xilose, glicose e ácido glicurônico (LIN et al., 1994; MUÑOZ et al., 2012b). Representam cerca de 5 % a 6 % da semente de chia e pode ser usada como fibra dietética (REYES-CAUDILLO; TECANTE; VALDIVIA-LÓPEZ, 2008). Estudos preliminares da extração da mucilagem encontraram rendimentos que variaram de 5 % a 15,5 % (AYERZA & COATES, 2001a; MARIN et al., 2008; MUÑOZ et al., 2012b; REYES-CAUDILLO; TECANTE; VALDIVIA-LÓPEZ, 2008).

Muitos polissacarídeos utilizados como espessantes alimentares ou estabilizadores, como alginatos, carragenas, pectinas, gomas de exsudado, entre outros, também podem ser empregados como constituintes de filmes comestíveis e revestimentos alimentícios (THE et al., 2009). Portanto, a mucilagem da chia poderia ser uma nova fonte de polissacarídeo, com o potencial de gerar diferentes misturas para produzir filmes comestíveis e revestimentos com propriedades melhoradas.

A utilização de biofilmes para uma vasta gama de produtos alimentares, tais como frutas e vegetais frescos minimamente processados, recebe cada vez mais interesse, porque melhoram a vida de prateleira do produto, podem adicionar características sensoriais, e são ambientalmente sustentáveis. Os filmes comestíveis e revestimentos biodegradáveis produzidos a partir de materiais biológicos oferecem inúmeras vantagens sobre os materiais sintéticos convencionais (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996).

Diante disso, torna-se relevante o estudo da utilização da farinha obtida da semente de

chia, do mesmo modo que sua mucilagem, como matéria-prima para elaboração de filmes comestíveis com valor funcional agregado, objetivando avaliar as características físicas (umidade e solubilidade), óticas (cor e transparência), assim como a microestrutura, as propriedades de barreira ao vapor de água e as propriedades mecânicas.

Esta dissertação está estruturada na forma de capítulos. No **Capítulo 1** encontra-se uma revisão bibliográfica pertinente a matéria-prima utilizada para a elaboração dos filmes biodegradáveis, assim como alguns aspectos relacionados à caracterização desses filmes. No **Capítulo 2** são apresentados dois artigos técnico-científicos que contemplam os estudos realizados neste trabalho, o primeiro artigo é relacionado a elaboração e caracterização de filmes com a farinha da chia, e o segundo artigo com a elaboração e caracterização de filmes com a mucilagem da chia. No **Capítulo 3** é apresentada a discussão geral desta dissertação. No **Material Complementar** é possível visualizar fotos dos filmes biodegradáveis elaborados a partir da semente e mucilagem de chia.

2 OBJETIVOS

As tendências à substituição de materiais que causam danos ao meio ambiente, assim como ao desenvolvimento de novas embalagens, criaram um nicho na indústria de alimentos: filmes comestíveis e biodegradáveis. Neste contexto, esse trabalho tem como objetivos:

2.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir da semente (farinha) e da mucilagem de chia (*Salvia hispanica L.*) pela técnica de *casting* e avaliação das suas propriedades físico-químicas, mecânicas e estruturais.

2.2 Objetivos Específicos

1. Determinação da composição química da farinha de chia utilizada na elaboração dos filmes, através da quantificação de proteínas, lipídeos, fibra dietética (total, solúvel e insolúvel), cinzas, umidade e carboidratos.
2. Desenvolvimento de filmes a partir da farinha integral e da mucilagem da chia.
3. Caracterização dos filmes através da determinação da espessura, umidade, microestrutura, solubilidade, permeabilidade ao vapor da água, cor, transparência e propriedades mecânicas.

CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA

3 REVISÃO

3.1 Chia (*Salvia hispanica* L.)

A chia (*Salvia hispanica* L.) é uma planta herbácea pertencente à família Labiatae, produtora de sementes, nativa da região que se estende do centro-oeste do México ao norte da Guatemala. Juntamente com o milho, o feijão e o amaranto foi um dos alimentos mais importantes para mais de 11 milhões de pessoas quando Colombo chegou à América. Após a conquista espanhola, a chia essencialmente desapareceu por 500 anos, sendo substituída pelas culturas trazidas e preferidas pelos europeus. Também contribuiu para isso as perseguições religiosas, visto que era utilizada em cerimônias religiosas pagãs, e o fato de que aparentemente não poderia crescer na Europa (AYERZA & COATES, 2005; 2011).

Suas sementes foram amplamente utilizadas por tribos astecas, principalmente como alimento, na medicina e na pintura, e em cultos, sendo oferecida ao deus Nahua (MARTÍNEZ et al., 2012). Na culinária, a chia tem sido utilizada como semente inteira, farinha, mucilagem e óleo. A importância da chia para os mexicanos pré-colombianos em bebidas e alimentos é um ponto abordado por muitos autores. A prática comum de torrefação e moagem das sementes para obtenção de uma farinha conhecida como *Chianpinolli* imitou o processamento dos grãos de milho e, muitas vezes, as duas sementes eram processadas simultaneamente (CAHILL, 2003).

A chia é constituída de pequenas sementes (1,87 mm de comprimento, 1,21 mm de largura e 0,88 mm de espessura) com uma forma oval achatada, variando a cor do café escuro para o bege, com manchas escuras pequenas, embora algumas sementes apresentem cor cinza ou branca (Figura 1) (MUÑOZ et al., 2013).

Figura 1 – Imagens óticas das sementes de chia.



Fonte: MUÑOZ et al. (2013).

Atualmente, a chia é cultivada principalmente no México, Bolívia, Equador e Guatemala. Desde 1991, esta cultura tem sido desenvolvida com sucesso na Argentina, predominantemente no norte do país, nas províncias de Salta e Jujuy onde tem se tornado uma importante atividade econômica (MARTÍNEZ et al., 2012).

A chia é uma fonte interessante de ácidos graxos poli-insaturados, variando o seu teor de óleo entre 25 % a 35 % nas sementes (TAGA; MILLER; PRATT, 1984). Alguns estudos relataram uma grande variedade no conteúdo de óleo e composição de ácidos graxos das sementes cultivadas sob diferentes condições climáticas e localizações geográficas (AYERZA & COATES, 2004; AYERZA, 1995).

A semente de chia contém a proporção mais elevada de ácido graxo α -linolênico (~ 60 %) que pode ser encontrada em fonte de origem vegetal (AYERZA & COATES, 2011). Esse ácido graxo poli-insaturado pertence à família *n*-3, que é essencial para o crescimento normal e desenvolvimento do corpo humano e desempenha um importante papel na prevenção e tratamento de doenças relacionadas à artéria coronária, hipertensão, diabetes, artrite, doenças inflamatórias e autoimunes, e câncer (SIMOPOULOS, 2002). Além disso, a semente de chia contém baixo teor de ácidos graxos saturados (IXTAINA; NOLASCO; TOMÁS, 2011b).

Um estudo realizado por Ixtaina et al. (2011a) com o óleo de chia bruto extraído por prensagem e por solvente, demonstrou que o principal ácido graxo encontrado foi o ácido α -linolênico (entre 64,5 % e 69,3 %, respectivamente). A razão de ácidos graxos *n*-3/*n*-6 dos óleos de chia variou entre 3,18 (extraído por prensagem) e 4,18 (extraído com solvente), sendo estes valores bastante superiores à maioria dos óleos vegetais, por exemplo, óleo de canola (0,45), óleo de oliva (0,13), óleo de soja (0,15) e óleo de noz (0,20). Portanto, a incorporação de óleo de semente de chia na dieta seria muito benéfica, devido ao elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados que contém, e que são documentados por fornecerem numerosos benefícios à saúde. Em média, os ácidos graxos dos óleos (extraídos por prensagem e por solvente) foram classificados na seguinte ordem de abundância: ácido α -linolênico (C18:3) > ácido linoleico (C18:2) > ácido oleico (C18:1) \approx ácido palmítico (C16:0) > ácido esteárico (C18:0).

Muitos trabalhos científicos têm relatado a vantagem nutricional da chia sobre outras fontes de ácidos graxos poli-insaturados em dietas de aves para produção de ovos (AYERZA & COATES, 1999; 2000; 2001b; 2002a), e produção de carne (AYERZA; COATES; LAURIA, 2002), na dieta de vacas leiteiras para produção de leite (AYERZA & COATES, 2002b), e em dietas para coelhos (MEINER & PEIRETTI, 2007; PEIRETTI & MEINER, 2008).

A semente de chia é uma boa fonte de proteína (teor entre 19 % a 27 %) (WEBER et al., 1991). O conteúdo de proteína é maior do que a de outras culturas tradicionais, tais como trigo, milho, arroz, aveia, cevada e amaranto (AYERZA & COATES, 2005). Embora a chia não seja cultivada comercialmente como uma fonte de proteína, o seu perfil de aminoácidos não possui fatores limitantes na dieta de um adulto (BUSHWAY; BELYA; BUSHWAY, 1981), mas treonina, leucina e lisina foram os aminoácidos limitantes para a dieta de crianças com idade pré-escolar (WEBER et al., 1991; OLIVOS-LUGO; VALDIVIA-LÓPEZ; TECANTE, 2010). Segundo Ayerza e Coates (2005), o ácido glutâmico é o aminoácido presente em maior proporção, seguido por ácido aspártico e arginina. Aminoácidos não polares como valina, leucina e alanina também foram encontrados, embora em menor grau do que os aminoácidos citados anteriormente, mas ainda em uma proporção superior aos demais.

Em geral, os aminoácidos essenciais das proteínas de sementes oleaginosas constituem cerca de 35 % a 45 % do total dos aminoácidos. Estes níveis são inferiores quando comparados à maioria das proteínas animais (OLIVOS-LUGO; VALDIVIA-LÓPEZ; TECANTE, 2010). Os valores para o ovo, a carne e o leite de vaca são, respectivamente, 52 %, 55 % e 54 % (BODWELL & HOPKINS, 1985). O conteúdo de aminoácidos essenciais da proteína da semente de chia variou entre 41,8 % a 42,8 % (OLIVOS-LUGO; VALDIVIA-LÓPEZ; TECANTE, 2010), enquanto que para a soja é de 42 %, e para o girassol e o algodão é de 39 % (BODWELL & HOPKINS, 1985). Tal como encontrado na proteína da chia, as proteínas das oleaginosas mostram um elevado teor de ácido glutâmico, ácido aspártico e arginina, bem como valina e leucina, o que mostra que semente chia tem uma composição de proteína semelhante a outras oleaginosas (OLIVOS-LUGO; VALDIVIA-LÓPEZ; TECANTE, 2010).

Os resultados encontrados por Olivos-Lugo, Valdivia-López e Tecante (2010) para a digestibilidade *in vitro*, utilizando a enzima pepsina, demonstrou que o isolado protéico de semente de chia apresentou maior porcentagem de digestibilidade (49,4 %) do que a farinha desengordurada de chia (28,4 %), mas ambas apresentaram um menor valor do que o hidrolisado de caseína (72,0 %) utilizado como referência. Um dos efeitos do aquecimento durante o processamento é de aumentar a digestibilidade das proteínas, principalmente aquelas provindas de fontes vegetais. Os tratamentos térmicos destroem a parede celular e deixam as proteínas disponíveis para o ataque enzimático (OLIVOS-LUGO; VALDIVIA-LÓPEZ; TECANTE, 2010). Os mesmos autores argumentaram que ao obter a proteína isolada da chia, a digestibilidade da farinha desengordurada foi notavelmente melhorada, possivelmente atribuído ao tratamento térmico aplicado à farinha durante o isolamento da

proteína, isto é, aquecimento a 90 °C durante 10 minutos. Por outro lado, Sandoval-Oliveiros e Paredes-López (2013) e Vázquez-Ovando et al. (2010), utilizando um preparado multienzimático (tripsina, quimotripsina e peptidase) encontraram digestibilidade *in vitro* para a farinha desengordurada de chia de 78,9 % e 77,5 %, respectivamente. Esses valores foram mais elevados que os encontrados para alguns cereais como o milho (66,6 %), o arroz (59,4 %), o sorgo (59,1 %) e o trigo (52,7 %) (BETANCUR-ANCONA; GALLEGOS-TINTORÉ; CHEL-GERRERO, 2004; SIDDHURAJU & BECKER, 2001). Além disso, não foram encontrados na literatura relatos sobre fatores antinutricionais presentes na semente de chia, descartando a presença de inibidores de protease que poderiam retardar a digestibilidade *in vitro* (SANDOVAL-OLIVEROS & PAREDES-LÓPEZ, 2013).

No mesmo estudo de Olivos-Lugo, Valdivia-López e Tecante (2010) realizou-se a caracterização da fração proteica extraída da semente de chia, onde concluíram que a boa capacidade de retenção de água (4,06 g de água/g de proteína) e a excelente capacidade de retenção de óleo (4,04 g de óleo/g de proteína) da proteína isolada poderia ser útil para melhorar a estrutura de emulsões alimentícias, como em produtos panificados e embutidos.

A chia contém pequenas quantidades de carboidratos digeríveis e uma grande quantidade de fibras alimentares (34,6 %). A ingestão de fibra dietética tem efeitos benéficos para a superação de fatores de risco associados ao aparecimento de várias doenças crônicas, além de muitas das doenças de importância para a saúde pública como a obesidade, doenças cardiovasculares e diabetes do tipo 2 (OLIVOS-LUGO; VALDIVIA-LÓPEZ; TECANTE, 2010).

A fibra extraída de alguns grãos e sementes exibe propriedades fisiológicas e funcionais que a torna promissora para aplicações na indústria de alimentos (VÁZQUEZ-OVANDO et al., 2009). Dentre as funcionalidades tecnológicas, destacam-se: ligação com a gordura, formação de gel, ação quelante e de texturização (REYES-CAUDILLO; TECANTE; VALDIVIA-LÓPEZ, 2008).

Um estudo realizado por Vázquez-Ovando et al. (2009) obteve uma fração rica em fibra (FRF), produzida por fracionamento a seco da farinha desengordurada da semente de chia, com 56,46 % de teor de fibra dietética total, dos quais 53,45 % eram de fibra dietética insolúvel e 3,01 % foram de fibra dietética solúvel. O percentual relativamente alto de fibra dietética insolúvel na FRF da chia sugere possíveis aplicações em produtos dietéticos. A ingestão deste tipo de fibra está ligada a uma sensação de saciedade, uma vez que a fibra absorve água e ocupa espaço no estômago, diminuindo a necessidade de consumir mais alimentos. Além disso, aumenta o volume e o peso do bolo fecal, promovendo melhor

funcionamento do sistema digestivo e auxiliando na prevenção de doenças, como prisão de ventre e câncer de cólon.

A capacidade de retenção de água (CRA) da FRF, obtida no mesmo estudo de Vázquez-Ovando et al. (2009), foi de 15,41 g de água retida/g de amostra, considerada alta e maior que a CRA de resíduos fibrosos obtidos de outras sementes, grãos e frutas. Este valor de CRA é um grande indicativo do papel fisiológico da FRF da chia no controle das funções intestinais e controle no nível açúcar no sangue. Algumas fibras vegetais com alta CRA têm sido utilizadas como ingredientes de produtos cárneos (DALGETTY & BAIK, 2003). A atividade emulsificante da FRF da chia foi de 53,26 % e a estabilidade da emulsão foi de 94,84 %. Esse valor da atividade emulsificante pode ter atribuído ao seu conteúdo elevado de proteínas (28,14 g de proteína/100 g de FRF da chia), visto que muitas proteínas são fortes emulsificantes. Dado a estabilidade da emulsão ser maior do que 94 % na FRF da chia estudada, esta pode servir como um bom agente emulsificante (estabilidade da emulsão baixa é de aprox. 50%). Por conseguinte, essa FRF poderia ser utilizada e funcionar bem em alimentos que requerem a formação de emulsão e aqueles com vida de prateleira longa (VÁZQUEZ-OVANDO et al., 2009).

Capitani et al. (2012) estudaram subprodutos obtidos da semente de chia, tais como: farinhas obtidas por extração do óleo com solvente e por pressão, e destas farinhas obteve-se frações ricas em fibras (através do peneiramento das farinhas desengorduradas). Os minerais detectados em todas as amostras foram fósforo, cálcio, magnésio, zinco, ferro e cobre, sendo o cálcio, o fósforo e magnésio na proporção mais elevada.

A razão de cálcio/fósforo (Ca: P) nas amostras analisadas foi encontrada dentro do intervalo entre 0,49 e 0,79; o menor valor correspondeu a fração rica em fibra obtida da extração do óleo por pressão e o maior valor a farinha obtida por extração do óleo com solvente. Os subprodutos da chia podem ser utilizados como suplementos em farinhas de outros cereais, devido ao seu alto teor de cálcio. Levando em conta seu elevado nível de fibras dietéticas, uma análise mais detalhada da disponibilidade poderia permitir a obtenção de informação adicional, a fim de analisar a biodisponibilidade potencial deste mineral (CAPITANI et al., 2012; KENNEFICK & CASHMAN, 2000).

3.1.1 Compostos bioativos e atividade antioxidante da semente de chia

As sementes de chia são consideradas fonte de antioxidantes devido à presença de polifenóis. O isolamento e preparação de compostos bioativos a partir das sementes de chia

podem produzir potentes antioxidantes naturais ou ingredientes funcionais, com aplicações comerciais (REYES-CAUDILLO; TECANTE; VALDIVIA-LÓPEZ, 2008). Tais compostos, com potente atividade antioxidante, são citados por Taga et al. (1984) como sendo os ácidos cinâmico, clorogênico e cafeico, juntamente com os flavonoides, miricetina, quercetina e campoferol. Além disso, a chia não contém nenhum fator antinutricional ou composto tóxico (BUSHWAY et al., 1981; 1984; WEBER et al., 1991; LIN et al., 1994), e não tem demonstrado qualquer um dos problemas associados com outras fontes de ácidos graxos poli-insaturados, como linhaça ou produtos marinhos, relacionados com o sabor de peixe, perda de peso animal ou problemas digestivos (AYERZA & COATES, 2000; 2001b; AYERZA; COATES; LAURIA, 2002).

Reyes-Caudillo, Tecante e Valdivia-López (2008) utilizaram duas metodologias diferentes para obtenção de extratos da semente de chia (extrato bruto e extrato hidrolisado) provindas de duas regiões do México (Jalisco e Sinaloa), a fim de obter maiores informações sobre a concentração e composição dos compostos fenólicos totais. O conteúdo de compostos fenólicos (mg/g de extrato bruto de semente de chia, expressos como equivalentes de ácido gálico, GAE) em sementes de Jalisco ($0,921 \pm 0,040$) e sementes de Sinaloa ($0,880 \pm 0,008$) não foi significativamente diferente. Além disso, não houve diferença significativa entre os extratos hidrolisados analisados (sementes de Jalisco: $0,889 \pm 0,02$ e sementes de Sinaloa: $0,880 \pm 0,008$). A concentração média do ensaio foi de cerca de 0,88 mg GAE/g de extrato de sementes de chia. A hidrólise foi escolhida de forma a obter um máximo rendimento de ácidos polifenólicos como no caso de grãos de cereais (KIM et al., 2006).

Os extratos de sementes de chia analisados por Reyes-Caudillo, Tecante e Valdivia-López (2008) não contiveram antocianinas. Em ambas as sementes de chia (Jalisco e Sinaloa), o grupo flavonoides estava presente em maior quantidade; as sementes de chia procedentes de Sinaloa contiveram a maior quantidade, sendo de 0,590 mg/mL de extrato bruto e 0,650 mg/mL de extrato hidrolisado, enquanto que as sementes procedentes de Jalisco contiveram 0,379 mg/mL de extrato bruto e 0,427 mg/mL de extrato hidrolisado. Estas diferenças podem ser explicadas pelo fato do conteúdo de compostos fenólicos ser afetado por fatores externos, como condições meteorológicas e pós-colheita. Os autores concluíram que os componentes fenólicos principais dos extratos brutos foram uma mistura de glicosídeos de quercetina e campoferol. Em contraste, quantidades significativas de quercetina e campoferol nas formas aglicona estiveram presentes nos extratos hidrolisados. Pequenas quantidades de ácidos clorogênicos e cafeico foram detectadas apenas nos extratos brutos; provavelmente estes ácidos foram sensíveis às condições de hidrólise.

A habilidade dos diferentes compostos presentes no extrato bruto da semente de chia (200 ppm) em eliminar o radical ABTS^{•+} (2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) foi monitorada através do decaimento da absorbância no tempo de 12 minutos, e comparada ao Trolox[®] (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico). Não houve diferença significativa entre os extratos das sementes de Jalisco e Sinaloa. No entanto, o extrato da semente de Jalisco (95,78 %) demonstrou uma atividade sequestradora do radical mais rápida do que o extrato da semente de Sinaloa (87,84 %), mas essencialmente a mesma que a do Trolox[®] (96,60 %) (REYES-CAUDILLO; TECANTE; VALDIVIA-LÓPEZ, 2008).

No estudo de Ixtaina et al. (2011a), os óleos de chia extraídos por prensagem e por solvente obtiveram um conteúdo total de polifenóis que variou de 6×10^{-6} a $2,1 \times 10^{-5}$ mol/kg. Os compostos fenólicos principais foram os ácidos clorogênico e cafeico, seguido por miricetina, quercetina e campoferol, que também foram os mesmos detectados em sementes de chia inteira (REYES-CAUDILLO; TECANTE; VALDIVIA-LÓPEZ, 2008; TAGA et al., 1984). O ácido clorogênico e os compostos fenólicos totais foram significativamente mais elevados nos óleos extraídos por pressão do que por solvente. É interessante notar que a maioria dos compostos fenólicos encontrados no óleo de semente de chia não estão presentes em outras oleaginosas (TUBEROSO et al., 2007).

Os resíduos do processo de extração do óleo das sementes oleaginosas contêm compostos fenólicos com atividade antioxidante que os tornam adequados como antioxidantes naturais para gorduras e óleos (MATTHÄUS, 2002). Vázquez-Ovando et al. (2009), verificaram a atividade antioxidante de uma fração rica em fibra (FRF) da chia, encontrando o valor de 488,8 μmol equivalente ao Trolox (TE)/g de FRF, que é maior do que muitos outros cereais, tais como farelo de trigo e sorgo, e semelhante a algumas bebidas, tais como vinho, café, chá (631 μmol TE/100 mL) e suco de laranja (249 μmol TE/100 mL). Esta atividade antioxidante elevada da FRF da chia é principalmente devido à presença dos ácidos cafeico e clorogênico, bem como outros compostos fenólicos (TAGA et al., 1984). Entre estes últimos encontra-se a quercetina, um dos compostos puros mais potentes e estáveis, para o qual a atividade antioxidante foi avaliada (HUANG; OU; PRIOR, 2005). Diante do exposto, tão pouco quanto 7 g de FRF da chia poderia contribuir substancialmente para reagir com radicais livres, e atender os níveis totais de atividade antioxidante na dieta (quantificado como 3549 μmol TE/dia em uma dieta mediterrânea) (VÁZQUEZ-OVANDO et al., 2009; SAURA-CALIXTO & GOÑI, 2006).

Capitani et al. (2012) analisaram os tocoferóis da farinha desengordurada e da fração rica em fibra da chia obtidas com extração por prensagem e estas apresentaram uma

concentração de tocoferol total de cerca de 470 e 545 mg/kg, respectivamente, onde γ -tocoferol foi o principal componente (~ 95 %), seguido por α -tocoferol e δ -tocoferol, não sendo detectado β -tocoferol. Estas amostras apresentaram maior concentração de tocoferol total do que o óleo de chia obtido pelo mesmo método de extração (238 mg/kg) no estudo de Ixtaina et al. (2011a).

No óleo de chia extraído com solvente, Ixtaina et al. (2011a) encontraram 427 mg/kg de tocoferol total, sendo o conteúdo de tocoferol significativamente maior nos óleos obtidos por extração com solvente do que por prensagem. Os autores concluíram que a quantidade total de tocoferóis nos óleos chia, extraídos por prensagem e por solvente, foi semelhante aos dados relatados para óleo de amendoim (398,6 mg/kg), mas inferior às registradas no óleo de linhaça (588,5 mg/kg), girassol (634,4 mg/kg) e soja (1797,6 mg/kg). Normalmente quantidades elevadas de tocoferóis estão associadas com teores elevados de ácidos graxos poli-insaturados (TUBEROSO et al., 2007).

Ixtaina et al. (2011a) não detectaram pigmentos de clorofila nos óleos de semente de chia, apenas a presença de carotenoides, não sendo encontrada diferença estatisticamente significativa nos óleos extraídos pelos diferentes métodos (extração por prensagem e com solvente). O conteúdo total de carotenoides variou de 0,53 mg/kg (solvente) a 1,21 mg/kg (prensagem), sendo que a maior parte da quantidade medida correspondeu ao β -caroteno, que é predominante em óleos de sementes; α -caroteno não foi detectado. Estes valores foram maiores do que os relatados para soja (0,3 mg/kg) e girassol (0,1 mg/kg), semelhante ao da linhaça (0,7 mg/kg) e do milho (0,9 mg/kg), mas menor à da colza (1,7 mg/kg) (TUBEROSO et al., 2007).

3.1.2 Mucilagem da chia

Em contato com a água, as sementes da chia exsudam um gel transparente mucilaginoso que permanece firmemente ligado à semente. A estrutura geral do polissacarídeo exsudado da semente de chia foi examinada, e constatou-se elevado teor de ácido urônico, que é esperado para mucilagens; a goma da semente de chia correspondeu a um polissacarídeo com elevado peso molecular (variando entre $0,8 \times 10^6$ a 2×10^6 Da) (LIN et al., 1994).

Em 1996, a FAO descreveu a mucilagem da chia como uma potencial fonte de goma polissacarídica devido às suas excepcionais propriedades mucilaginosas em baixa concentração em soluções aquosas (HULSE, 1996). Uma tentativa da estrutura da unidade

básica do polissacarídeo foi proposta por Lin et al. (1994) como um tetrassacarídeo com resíduos de 4-*O*-metil- α -D-glicuronopiranosil ocorrendo como ramificações de β -D-xilopiranosil na principal cadeia. Os monossacárideos β -D-xilose, α -D-glicose e 4-*O*-metil- α -ácido-D-glicorônico foram obtidos por hidrólise ácida na proporção 2:1:1, respectivamente.

Em geral, os hidrocolóides são amplamente utilizados em diferentes aplicações em alimentos, devido à sua capacidade de retenção de água. Eles também são notáveis por suas propriedades de espessamento e de geleificação, controle de sinerese e estabilização de emulsões (PHILLIPS & WILLIAMS, 2000). A semente de chia contém de 5 % a 6 % de mucilagem que pode ser usada como fibra alimentar (AYERZA & COATES, 2005; REYES-CAUDILLO; TECANTE; VALDIVIA-LÓPEZ, 2008).

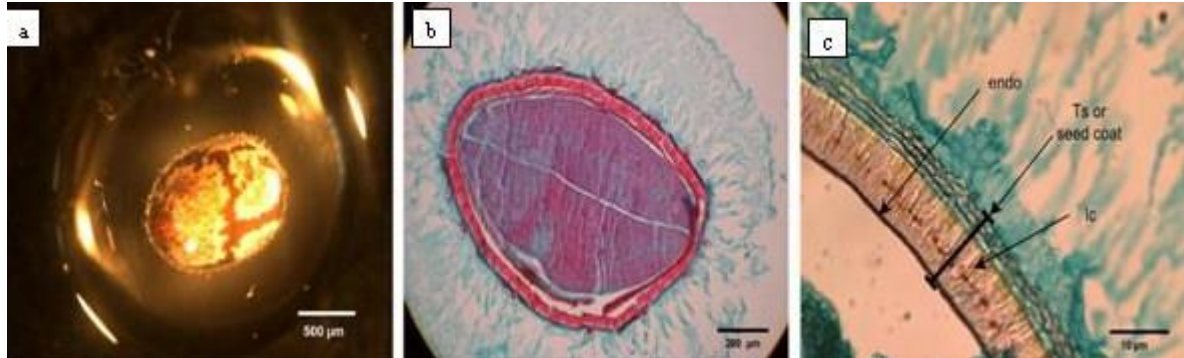
O estudo de Reyes-Caudillo, Tecante e Valdivia-López (2008) verificou que a fibra dietética solúvel (FDS) representa cerca de 6 % da semente de chia. Neste produto a presença da fibra dietética solúvel fica evidente a partir da cápsula mucilaginosa formada quando as sementes são embebidas em água. A FDS é composta principalmente de açúcares neutros (AN_{FDS}), que indica a presença de diversos carboidratos que formam a estrutura da mucilagem. A baixa quantidade de ácidos urônicos na fibra dietética solúvel (AU_{FDS}) encontrada na semente sugere que não há pectina associada com a mucilagem e que a quantidade de AU_{FDS} vem dos resíduos de ácido urônico presentes nas cadeias polissacarídicas da mucilagem.

Muñoz et al. (2012b) estudaram a extração e a hidratação da semente de chia, e verificaram que a espessura média da mucilagem formada pela cápsula contínua e transparente quando a semente é hidratada foi de cerca de $414 \pm 35 \mu\text{m}$. Este gel transparente mucilaginoso atingiu a sua espessura máxima após 2 horas de hidratação. A mucilagem pareceu ser firmemente aderida à semente e de difícil separação. Presume-se que a mucilagem esteja localizada nas células exteriores que formam o tegumento, chamadas de células mucilaginosas (WINDSOR et al., 2000); tão imediato quando a semente entra em contato com a água, pequenos filamentos (fibras de mucilagem) aparecem na superfície e começam a se esticar lentamente até tornarem-se totalmente estendidos (Figura 2).

De acordo com Muñoz et al. (2012b), após imersão em água e secagem por ar quente, as sementes parecem ser rodeadas por um filme fino, formado pelo remanescente da mucilagem. No momento em que a mucilagem extraída foi reidratada, também formou-se uma solução altamente viscosa. Alguns pesquisadores acreditam que este fenômeno de formação de gel pode ocorrer da mesma forma no interior do estômago, quando alimentos que contenham fibras gomosas ou mucilagens são consumidos (SCHEER, 2001). O gel cria uma

barreira física entre carboidratos e as enzimas digestivas que as hidrolisam, diminuindo assim a conversão de carboidratos em açúcares, e também aumenta a sensação de saciedade (RUBIO, 2002).

Figura 2 – Semente de chia (imagens óticas).



(a) Semente inteira hidratada, formando-se uma cápsula mucilaginosa em torno da semente. (b-c) Seção histológica da semente fixa sob condições de água. (b) A parede celular externa das células epidérmicas estoura, e a mucilagem é liberada para envolver a semente. (c) Ts ou revestimento da semente): é possível observar as três camadas de células retangulares que formam o revestimento da semente; endo: corresponde a camada do endocarpo; lc: camada esclereíde.

Fonte: MUÑOZ et al. (2012b).

A extração da mucilagem da semente de chia foi testada em diferentes proporções de semente: água destilada, e condições de pH e temperatura (MUÑOZ et al., 2012b). Um delineamento experimental (Box Behnken) foi utilizado para avaliar as condições de extração da mucilagem, que incluiu 30 ensaios experimentais com três pontos centrais em níveis altos e baixos de cada variável independente: temperatura (4 °C; 40 °C; 80 °C), pH (4; 6; 8) e razão de semente: água (1:20; 1:30; 1:40). A resposta (variável dependente) foi o rendimento (%) de extração sob as diferentes condições. O estudo concluiu que o processo de extração ótimo foi realizado a uma temperatura de 80 °C, com uma proporção de semente: água de 1:40 (7 % de rendimento). Este valor ótimo de rendimento foi diferente dos relatados por Marin et al. (2008), 15,1 %; Reyes-Caudillo, Tecante e Valdivia-López (2008), 6 %; e Ayerza e Coates (2001a), 5 %.

A avaliação da composição centesimal da mucilagem (em flocos) da chia produzida em escala de laboratório (MUÑOZ et al., 2012a), revelou ser de 15 % de umidade e 85 % de sólidos totais, dos quais 48 % eram de carboidratos, 23,22 % de ácido urônico, 8 % de cinzas, 4 % de proteínas e 1,78 % de lipídeos.

No mesmo estudo de Muñoz et al. (2012b) foram realizados ensaios preliminares da hidratação da mucilagem que demonstraram que a absorção de água foi muito rápida nos

primeiros minutos e depois se tornou mais lenta, mas as condições de equilíbrio foram somente alcançadas com cerca de 2 horas de hidratação. Comportamento semelhante foi relatado em estudos realizados com plantas *psyllium* (gênero *Plantago*), cujas sementes são utilizadas comercialmente para a produção de mucilagem (SINGH et al., 2006; 2007). Os resultados do estudo de Muñoz et al. (2012b) mostraram que a mucilagem pode ser facilmente extraída e hidratada para atingir uma retenção de água de 27 vezes o seu peso em água. Este valor foi quase o dobro do relatado por Vázquez-Ovando et al. (2009), no qual somente a fração fibrosa foi hidratada. As sementes de chia e sua mucilagem têm um grande potencial como ingrediente funcional a ser utilizado como espessante em alimentos (MUÑOZ et al., 2012b).

Muñoz et al. (2012b) também estudaram o comportamento da mucilagem durante a hidratação com a presença de sais. Alguns hidrogéis, como a mucilagem chia, podem absorver pouca ou nenhuma água na presença de íons. A seleção da temperatura, pH e força iônica como variáveis independentes e os valores limites (altos e baixos) foram escolhidos após vários experimentos preliminares de hidratação. A combinação de fatores e níveis reflete condições que podem ocorrer no processamento de alimentos, e não podem ser estudadas separadamente, porque estão sempre inter-relacionadas (MONTERO & PÉREZ-MATEOS, 2002).

3.2 Filmes comestíveis e/ou biodegradáveis

Filme comestível, filme biodegradável, biofilme ou simplesmente filme é definido neste trabalho como material produzido a partir de polímero biodegradável como, por exemplo, a chia.

Atualmente, as indústrias de alimentos e de embalagens estão juntando esforços para reduzir a quantidade de materiais nas embalagens de alimentos. Esta atitude está intimamente ligada com a crescente importância das questões ambientais ao nível do consumidor, que estão sendo traduzidos para políticas mais restritivas por parte dos governos de muitos países. Como resposta a estas questões, o uso comercial de embalagens primárias de alimentos baseada em biomateriais está sendo implementada, impulsionada pelos esforços de pesquisa que estão sendo realizados por vários grupos de todo o mundo (CARNEIRO-CUNHA et al., 2009).

A principal função da embalagem é preservar e proteger todos os tipos de alimentos, particularmente da deterioração oxidativa e microbiana, também estender seu prazo de validade. Devido a sua grande disponibilidade e baixo custo, as embalagens sintéticas são as mais utilizadas, além de apresentarem boas características mecânicas e boa barreira aos gases

e aromas. Contudo, o aumento do uso de embalagens sintéticas conduziu a problemas ecológicos devido a sua não biodegradabilidade (THARANATHAN, 2003).

Apesar de parecer uma técnica recente, o uso de filmes e coberturas comestíveis em produtos alimentícios vem sendo utilizada desde os séculos XII e XIII na China, com a aplicação de ceras em frutas cítricas, objetivando retardar a desidratação e melhorar a aparência das mesmas (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILLEY, 1998). O desenvolvimento de aplicações a partir de produtos naturais e sua utilização nos locais de produção para aumentar a vida útil de frutas e vegetais pode ser uma contribuição importante para a economia de países como o Brasil (CARNEIRO-CUNHA et al., 2009).

No que diz respeito à nomenclatura, alguns pesquisadores usam os termos “filme” e “cobertura” indiscriminadamente. No entanto, a cobertura é uma fina camada de material aplicada e formada diretamente na superfície do produto, enquanto que o filme é pré-formado separadamente e utilizado posteriormente sobre o produto (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996; KROCHTA & MULDER-JOHNSTON, 1997). Podem ser classificados em comestíveis e/ou biodegradáveis, dependendo dos constituintes utilizados para sua produção e da quantidade das substâncias empregadas (SHIH, 1996). Quando são completamente degradados por micro-organismos são considerados biodegradáveis, sendo chamados de biofilmes. Nos casos em que também podem ser comestíveis, os filmes devem ser reconhecidos como seguros para alimentação humana GRAS (*Generally Recognized as Safe*) e para tal, todos os seus componentes devem ser individualmente reconhecidos como “GRAS” (KROCHTA & MULDER-JOHNSTON, 1997)

Polissacarídeos, proteínas e lipídeos têm sido utilizados como materiais para a elaboração de filmes comestíveis. A maioria das pesquisas tem se concentrado em películas com apenas um dos componentes anteriores (OSÉS et al., 2009). Uma alternativa para melhorar as propriedades tecnológicas dos filmes comestíveis é o projeto de filmes compostos de vários componentes, combinando as vantagens de cada um. Deste modo, filmes comestíveis com propriedades aperfeiçoadas e modificadas poderiam ser obtidos de acordo com as especificações de cada aplicação (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILLEY, 1998).

O princípio de obtenção dos biofilmes baseia-se na dispersão das macromoléculas em um solvente (água, etanol, etanol/água ou ácidos orgânicos), com a posterior adição de aditivos (plastificantes, agentes de ligação, entre outros) para reforçar as propriedades mecânicas ou protetoras, obtendo-se uma solução filmogênica que será submetida a operações de secagem para a formação de uma rede tridimensional ou biofilme (MONTERREY &

SOBRAL, 1999). O método mais utilizado para a elaboração dos biofilmes é o de secagem por moldagem, denominado de *casting*, onde a solução filmogênica é depositada sobre um molde ou superfície não adesiva (acrílico, teflon, entre outros) e levada à secagem, geralmente em estufas ou secadores de bandejas (ANDRADE-MAHECHA, 2009).

As proteínas e os polissacarídeos possuem a capacidade de estabelecer interações, criando assim, uma rede contínua responsável pelas propriedades funcionais das películas comestíveis constituídas por esses componentes (GIANCONE et al., 2009; PEREZ et al., 2009). Os estudos das propriedades de filmes comestíveis compostos a partir de proteínas e polissacarídeos são escassos, apesar do fato da sua combinação parecer melhorar as características físicas desses filmes (COUGHLAN et al., 2004; OSÉS et al., 2009; PEREZ et al., 2009).

A principal vantagem dos filmes comestíveis é que eles podem ser consumidos em conjunto com o alimento, podendo fornecer nutrientes adicionais, melhorando as características sensoriais, e podendo ser enriquecidos com antimicrobianos. Visto que eles podem ser consumidos, a composição de tais filmes deve estar em conformidade com os regulamentos que se aplicam ao produto alimentar em questão (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996).

O conhecimento das características de produto e das condições de estocagem e distribuição ditam as propriedades de barreira do material da embalagem para aplicação específica. As propriedades de barreira incluem permeabilidade a gases (O_2 , CO_2 , N_2 , etileno, etc.), vapor da água, aromas, e luz. Estes são fatores vitais para manter a qualidade dos alimentos. No entanto, o material da embalagem não pode ser escolhido apenas baseando-se na sua propriedade de barreira. Fatores como processabilidade, propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento, força de rasgo, resistência à perfuração, fricção, etc), migração/absorção (global e específica), e resistência química, também devem ser avaliadas. O fato de o alimento embalado interagir com o material da embalagem, torna o cenário ainda mais complicado, e isso pode alterar as propriedades mecânicas e de barreira iniciais da embalagem (PETERSEN et al., 1999). Fica evidente que certos tipos de filmes são específicos para determinadas aplicações. Películas com baixa propriedade de barreira ao vapor da água são mais adequados para alimentos com elevado teor de umidade e vida de prateleira longa (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996).

Os filmes elaborados a partir de polissacarídeos ou proteínas possuem boas propriedades mecânicas, ópticas e sensoriais, porém são sensíveis à umidade e apresentam alto coeficiente de permeabilidade ao vapor da água. Ao contrário, as coberturas compostas de

lipídios apresentam boas propriedades de barreiras ao vapor da água, mas são opacas e pouco flexíveis, além de apresentarem sabor residual, o que pode influenciar as características sensoriais do alimento. A combinação dos biopolímeros tem como vantagem agregar os pontos positivos de cada um dos constituintes utilizados (GALLO et al., 2000).

Em um estudo realizado com a semente de chia, utilizando-a como matéria-prima para a formação de filmes comestíveis, foi utilizada a mucilagem extraída da chia em combinação com isolado proteico do soro do leite (MUÑOZ et al., 2012a). Foram avaliadas as propriedades micro estruturais, físicas e funcionais de filmes (espessura entre 90 e 110 μm) feitos a partir da mistura da mucilagem da chia (*Salvia hispanica* L.) (MC) e de concentrado proteico de soro de leite (WPC). O total de sólidos das soluções filmogênicas utilizado foi de 1,6% de sólidos. Primeiramente, sete proporções de MC e WPC foram testadas (1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 2:1 e 0:1; p/p). Contudo, um comportamento instável na formação dos filmes foi observado para as proporções 1:0, 1:1, 1:2, 2:1 e 0:1, além disso, as proporções com maior teor de MC (acima de 1 %), tais sendo 1:0 e 2:1, foram difíceis de dissolver, resultando na formação de partes não dissolvidas. Desta forma, apenas duas proporções de MC: WPC deram continuidade aos testes (1:3 e 1:4), variando-se o pH para ambas proporções (7 e 10), e utilizando o glicerol como plastificante.

Os efeitos da relação entre MC: WPC e pH na cor, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, propriedades mecânicas e micro estruturais foram investigados. Filmes produzidos em pH 10 e razão MC: WPC de 1:3 apresentaram propriedades mecânicas superiores aos dos outros filmes, apresentando maior resistência e flexibilidade. Além disso, os filmes produzidos em pH 10 demonstraram melhor barreira ao vapor de água ($0,620 \pm 0,08$ g mm/kPa h m^2) do que os filmes em pH 7. O pH mais elevado (pH 10) e maior proporção de polissacarídeo (1:3) tiveram influência positiva sobre as propriedades mecânicas e de barreira. A mucilagem de chia em combinação com o concentrado proteico de soro de leite foi utilizado com sucesso para produzir filmes comestíveis. A utilização deste polissacarídeo (mucilagem da chia) pode ser uma nova opção para modificar e melhorar as propriedades físicas de filmes comestíveis hidrofílicos combinando componentes da MC e do WPC (MUÑOZ et al., 2012a).

3.3 Plastificantes

Com a finalidade de melhorar as propriedades dos filmes, são utilizados aditivos na sua produção, como os plastificantes. A influência do aditivo nas propriedades dos filmes

depende de alguns fatores como concentração, grau de dispersão e interação com o polímero (KESTER & FENNEMA, 1986). Os agentes plastificantes incorporados aos filmes podem modificar benéficamente suas propriedades mecânicas, sensoriais e de proteção. O material plastificante reduz as forças intermoleculares, suaviza a rigidez estrutural do filme e aumenta a mobilidade entre as cadeias biopoliméricas, o que resulta na melhoria de suas propriedades mecânicas (VEIGA-SANTOS et al., 2005).

Os plastificantes comumente utilizados em biofilmes são monossacarídeos, oligossacarídeos (glicose, frutose e sacarose), polióis (glicerol e sorbitol) e lipídios (ácidos graxos e tensoativos). Estas substâncias apresentam moléculas pequenas que podem ser facilmente incorporadas entre as cadeias poliméricas, provocando mudanças na temperatura de transição vítrea e, desta forma, nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos filmes (MCHUGH & KROCHTA, 1994).

O sorbitol e o glicerol são plastificantes bastante utilizados na elaboração de filmes, sendo o sorbitol cristalino a temperatura ambiente e o glicerol líquido (ANKER; STADING; HERMANSSON, 2000). Estes agentes possuem caráter hidrofílico devido à presença de grupos hidroxila na cadeia, possibilitando uma maior interação com a matéria-prima utilizada. Apesar destes plastificantes hidrofílicos serem bons aditivos para os filmes, pois melhoram a sua flexibilidade e facilitam seu manuseio, a sua utilização pode prejudicar as propriedades de barreira, aumentando a permeabilidade aos vapores de água e a solubilidade dos filmes (SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012).

3.4 Propriedades avaliadas nos filmes

Os métodos utilizados para a determinação das propriedades dos filmes biodegradáveis são derivados dos métodos clássicos aplicados aos materiais sintéticos. No entanto, estes métodos foram adaptados às características dos biofilmes, particularmente à sua grande sensibilidade à umidade relativa e à temperatura (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1995).

O uso de biofilmes para diversas finalidades depende de suas propriedades funcionais, como barreira à umidade, gases e solutos, solubilidade em água, propriedades óticas, características mecânicas, reológicas e propriedades térmicas, que em princípio, dependem do polímero, do processo de obtenção e modo de aplicação, do condicionamento e da espessura do filme (VICENTINI, 2003).

As propriedades físicas dos filmes biodegradáveis, assim como de embalagens

sintéticas convencionais, podem mudar significativamente com alterações de temperatura e umidade relativa durante a realização dos ensaios de caracterização. Desta forma, para que se possa comparar diferentes materiais e resultados de ensaios de diferentes laboratórios, é necessário padronizar as condições de temperatura e umidade relativa aos quais as amostras são submetidas durante as análises (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

3.4.1 Espessura

Segundo Gennadios, Weller e Testin (1993), o controle da espessura dos filmes é importante para manter a uniformidade desses materiais, permitindo a repetibilidade das medidas das propriedades e validade das comparações entre essas propriedades. Variações na espessura dos filmes podem causar deficiência nas propriedades mecânicas e de barreira, principalmente a força de ruptura e a permeabilidade ao vapor de água, comprometendo o desempenho da embalagem (OLIVEIRA et al., 1996)

O controle da espessura é difícil, sobretudo nos processos de produção tipo *casting*, quando se trabalha com soluções filmogênicas viscosas, pois dificulta o espalhamento sobre a placa (SOBRAL, 1999). Na técnica de *casting* é respeitada a proporção de volume/massa da solução filmogênica aplicada sobre um suporte de área conhecida, com a finalidade de se obter uma espessura determinada, e também para facilitar a retirada do filme após a sua secagem (VICENTINI, 2003; VEIGA-SANTOS, 2004).

Como a espessura é um parâmetro que depende de vários fatores, na literatura é encontrada uma ampla faixa de variação para filmes biodegradáveis. Por exemplo, Fakhouri et al. (2012) avaliando filmes produzidos a partir da mistura de amido de mandioca e gelatina, plastificados com glicerol, obtiveram espessuras que variaram de 0,032 a 0,075 mm. Enquanto Souza, Silva e Druzian (2012), avaliando filmes de fécula de mandioca com adição de polpa de manga e acerola, obtiveram espessuras superiores, que variaram de 0,123 a 0,141 mm.

As condições utilizadas durante o processo de confecção dos filmes podem modificar a espessura final dos mesmos. Um estudo realizado com filmes de glúten de trigo, avaliando diferentes temperaturas de secagem (20 °C, 50 °C e 80 °C) revelou que a espessura reduziu significativamente com o aumento da temperatura de secagem (KAYSERILIUĞLU et al., 2003).

Os filmes também podem apresentar diferentes espessuras para a mesma quantidade e concentração, dependendo do polissacarídeo. Por exemplo, os filmes de pectina tendem a ser

mais finos do que os filmes de alginato, pois alcançam um arranjo molecular mais compacto, fato atribuído à menor massa molecular da pectina em relação ao alginato (SRIAMORNSAK & KENNEDY, 2008).

3.4.2 Solubilidade em água

A solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes e coberturas comestíveis no que se refere às suas aplicações. Esta propriedade direciona a aplicação do biofilme como embalagem de produtos alimentícios. Para certos casos, a sua total solubilização em água pode ser benéfica, como nos produtos semiprontos destinados ao preparo sob cozimento, como por exemplo as sopas instantâneas acondicionadas em envelopes comestíveis. Entretanto, quando o alimento é líquido, possui alta atividade de água, ou exsuda solução aquosa (transpira), biofilmes com elevada solubilidade não são indicados (FAKHOURI et al., 2007).

Para determinar a solubilidade de materiais biodegradáveis, uma das metodologias mais utilizadas é a proposta por Gontard, Guilbert e Cuq (1992). A solubilidade em água é avaliada pela porcentagem de peso seco não solubilizado, após a imersão da amostra (discos de 2 cm de diâmetro) em água por 24 horas. Pela diferença entre o peso seco inicial da amostra e peso seco após a etapa de solubilização, calcula-se a porção solúvel da amostra.

Por vezes pode tornar-se necessário um ajuste do pH da solução para que assim uma matriz homogênea possa vir a ser constituída, ou seja, uma maior solubilidade da macromolécula seja atingida. O pH do solvente, a força iônica e o tipo de solvente empregados na elaboração das soluções filmogênicas são parâmetros que podem ser modificados para alterar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (ARVANITOYANNIS; NAKAYAMA; AIBA, 1998). Dentre os ajustadores de pH utilizados em filmes biodegradáveis, pode-se citar o ácido acético glacial, ácido clorídrico, ácido láctico, hidróxido de sódio, hidróxido de amônia e a trietilamônia (TAPIA-BLÁCIDO, 2006).

Müller, Yamashita e Laurindo (2008) avaliaram os efeitos da concentração dos plastificantes (glicerol e sorbitol) e da umidade relativa do ar sobre a permeabilidade ao vapor de água e a solubilidade em água de filmes de amido de mandioca. Estes autores observaram uma alta influência da concentração de plastificante sobre as propriedades de barreira dos filmes, pois os grupamentos hidroxila, presentes nos plastificantes, tornaram os filmes mais higroscópicos, aumentando assim sua solubilidade.

3.4.3 Permeabilidade ao vapor de água

Nos produtos alimentícios muitos efeitos indesejáveis, como o crescimento de microrganismos, alterações de cor, sabor e textura e ressecamento são ocasionados devido à perda ou ganho de umidade. Para esses alimentos a embalagem deve funcionar como uma barreira à passagem de vapor de água, de modo a assegurar sua estabilidade (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A permeabilidade ao vapor de água é a medida da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água. A norma da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) E96-95 define permeabilidade como a taxa de transmissão de vapor de água através da unidade de área do material plano, a uma determinada espessura, induzida pela diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, sob condições de temperatura definidas (ASTM E96-95, 1995). É um método gravimétrico que envolve a vedação do filme a ser testado em uma cápsula parcialmente cheia de água ou solução saturada de sal (método da água) ou dessecante (método do dessecante), deixando um espaço de ar entre o filme e a solução de água, sal saturado ou dessecante. Em seguida, a capsula é colocada em um ambiente com temperatura e umidade relativa controlada e a mudança de peso com o tempo, deve ser acompanhada para determinar o estado de fluxo estável de água para o filme. O fluxo é dividido pela diferença de pressão parcial sobre o filme durante o teste e multiplicado pela sua espessura para calcular os valores de WVP (*water vapor permeability*) do filme (MCHUGH; AVENA-BUSTILLOS; KROCHTA, 1993).

A permeabilidade aos vapores de água pelos filmes é fortemente dependente da umidade relativa e da temperatura em que estão acondicionados, ou seja, quanto maior a umidade relativa e a temperatura, maior é a permeabilidade e a absorção, devido ao inchamento da matriz polimérica que leva ao incremento na difusão das moléculas de água (MOORE et al., 2006).

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para a aplicação dos filmes porém, não é uma propriedade restritiva: um material muito permeável, como é o caso dos filmes de amido, poderá ser indicado para embalagem de vegetais frescos, enquanto que um filme pouco permeável poderá ser indicado, por exemplo, para produtos desidratados (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Nos biofilmes é evidenciado um aumento na permeabilidade aos vapores com o aumento do teor de plastificantes atribuída a uma diminuição da densidade dos filmes, ocasionada pelo caráter hidrofílico dos mesmos, o que levaria a um aumento da difusão da

água na matriz e também ao aumento da sua solubilidade, devido ao aumento de grupos hidroxila, que facilitam a migração de água pela matriz (BERTUZZI; ARMADA; GOTTIFREDI, 2007; MOORE et al., 2006).

3.4.4 Propriedades óticas

As propriedades óticas de filmes estão relacionadas à opacidade (transparência), cor e brilho. A cor pode ser considerada um importante parâmetro na caracterização dos biofilmes, pois está relacionada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos mesmos (VICENTINI, 2003). Por exemplo, os filmes à base de farinha de amaranto (*Amaranthus caudatus*) apresentam coloração amarelada (TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2005), enquanto filmes à base de gelatina que são praticamente incolores (SOBRAL, 1999). No caso dos biofilmes, a cor tem sido determinada empregando-se o método HunterLab (HUNTERLAB, 1997), através do uso de colorímetros, como em filmes de farinha de biri (*Canna indica* L.) (ANDRADE-MAHECHA; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2012) e filmes à base de fécula de mandioca e goma xantana desacetilada (VEIGA-SANTOS et al., 2005).

Um objeto é dito transparente quando a luz incidente o atravessa com um mínimo de absorção ou reflexão. Já o seu oposto, isto é, um objeto opaco, absorve e/ou reflete toda luz nele incidente, sem que ocorra alguma transmissão de luz (FERREIRA, 1981). Para uma boa apresentação visual do produto, é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevado brilho e alta transparência. Por outro lado, muitas vezes a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), como no acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (OLIVEIRA et al., 1996). Portanto, a cor deve ser determinada, mas não é fator limitante de uso.

Em filmes à base de arabinosilana, Péroval et al. (2002) observaram que a aparência dos filmes tornou-se mais opaca com a adição de lipídios. Cao, Fu e He (2007) desenvolveram filmes à base de isolado protéico de soja e gelatina, e observaram que os filmes desenvolvidos com maior proporção de isolado protéico de soja apresentaram-se mais opacos, em virtude da presença de partículas insolúveis.

3.4.5 Propriedades mecânicas

Os filmes devem ser resistentes à ruptura quando submetidos à tração, rasgamento,

impacto e abrasão, para que possam proteger o alimento e facilitar sua manipulação. Os filmes também devem ser flexíveis, para que possam se adaptar às possíveis deformações sem sofrer uma ruptura (GONTARD & GUILBERT, 1996). As propriedades mecânicas dependem da formulação do material filmogênico (macromolécula, solvente, plastificante, pH) e do processo de obtenção. Dentro da formulação, o teor de plastificante, conforme já citado, é um importante fator capaz de alterar o perfil de propriedades mecânicas de um filme (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Para avaliação das propriedades mecânicas dos filmes, pode-se realizar testes de perfuração e/ou tração. Nos testes de perfuração, uma sonda cilíndrica desce perpendicularmente à superfície do filme, que está fixada sobre um suporte, até que ocorra o rompimento da amostra; são medidas a força e deformação na ruptura através dos gráficos de força versus deslocamento. As propriedades de tração são as mais relatadas na literatura e expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento, quando submetido à tração (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). As metodologias de análise das propriedades mecânicas se baseiam principalmente na norma da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) (ASTM D882-12, 2012), que se aplica à determinação das propriedades de tração de filmes com espessura inferior a 1 mm.

O ensaio de determinação das propriedades de tração de um filme flexível envolve a separação, em uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação. A deformação é o alongamento relativo do corpo-de-prova em relação a seu comprimento original (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Dentre as propriedades de tração mais estudadas estão a resistência máxima à tração, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade ou de Young. A resistência máxima à tração (comumente expressa em MPa) é a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura. O alongamento (comumente expresso em %) é a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova no teste e seu comprimento inicial. O módulo de Young (comumente expresso em MPa) é a relação entre a resistência à tração e a deformação na região elástica, em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento é crescente e linearmente proporcional à tração imposta. O módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, sendo que, quanto maior o módulo, mais rígido é o filme (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

CAPÍTULO 2: ARTIGOS TÉCNICO-CIENTÍFICOS

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF EDIBLE FILMS BASED ON CHIA (*SALVIA HISPANICA* L.) FLOUR

The article was formatted according to the Carbohydrate Polymers.

Abstract

The aim of this study was to develop and evaluate the physico-chemical and mechanical properties of chia flour (CF)-based films. Corn starch (CS) was incorporated to some formulas, in order to improve film properties, and glycerol was added as plasticizer. The films were made by the casting method, using different ratios of CF:CS (1:0, 1:1 and 1:2 w/w, respectively), with total solids of 6% w/v, and the same glycerol concentration 1% w/v for all tested proportions. The films were characterized based on their structural, physicochemical barrier, optical, and mechanical properties. The results revealed films with dark coloration, with increased transparency as more corn starch was added to the film. Chia flour-based films presented low solubility and good water barrier properties, compared to other biopolymers, and resulted to be UV radiation barriers. The presence of starch in the composite film elevated the molecular interaction and led to a more compact structure, resulting in an improved strength, although, the elongation at break still remained low. The presence of other components (protein, lipids, and fiber) in the chia flour had important effects on its properties. In general, chia flour-based films are a promising material for the formulation of edible films, especially due to its good nutritional quality.

Keywords: chia flour, corn starch, edible films, microstructure, barrier properties, mechanical properties.

*Corresponding author. Tel.: +5551 3308-9789; fax: +5551 3308-7048. E-mail address: simone.flores@ufrgs.br.

1 Introduction

The environmental impact caused by the excessive quantity of non-degradable waste materials discarded every day is one of the issues of great concern nowadays since most of the packaging materials used are still made from the petroleum based synthetic polymers (Tapia-Blácido, Sobral, & Menegalli, 2011). Biopolymers such as polysaccharides, proteins, lipids and their blends are considered the most promising candidates for promotion of a new source of packaging materials because of their biodegradability, sustainability, and abundance

(Sothornvit, Hong, An, & Rhim, 2010). To produce such films, researchers have usually employed commercial biopolymers and lipids, which are then mixed during film processing (Andrade-Mahecha, Tapia-Blácido, & Menegalli, 2012).

The use of agricultural biopolymers for the development of edible and biodegradable films could be an alternative to increase their applications and create new markets, as well as substituting non-degradable synthetic plastic in pharmaceutical and food applications (Tapia-Blácido, Mauri, Menegalli, & Añón, 2007). Therefore, the use of flours, which are naturally occurring complex blends of polysaccharides, protein, lipids, and fibers, should be encouraged. The interest in combining these natural mixtures directly obtained from agricultural sources takes advantage of each component in their original system and appears to be a new opportunity for materials in the area of edible films (Baldwin, Nisperos-Carriedo, & Baker, 1995; Tapia-Blácido et al., 2007).

In the last decade, only a few number of studies have described about the use of flour as raw material suitable for preparing films. Some authors have reported on the potential application of flours obtained from whole materials such as banana, soy, amaranth, achira, rice and wheat for film production (Andrade-Mahecha et al., 2012; Colla, Sobral & Menegalli, 2006; Dias, Müller, Larotonda, & Laurindo, 2010; Mariniello, Pierro, Esposito, Sorrentino, Masi, & Porta, 2003; Pelissari, Andrade-Mahecha, Sobral, & Menegalli, 2013b; Rayas, Hernandez, & Ng, 1997; Tapia-Blácido, Sobral, & Menegalli, 2005; Tapia-Blácido et al., 2007; Tapia-Blácido et al., 2011). The excellent characteristics of these films are due to the natural and intrinsic molecular interactions taking place between their polysaccharides, protein, lipid, and fiber components (Pelissari et al., 2013b).

An interesting renewable raw material for the preparation of edible and biodegradable films is the chia seeds (*Salvia hispanica* L.). Chia belongs to the Labiatae family, is native to southern Mexico and northern Guatemala. The seeds are small size (1-2 mm), with an oval, flattened shape and ranged in color from dark coffee to beige with small darker spots (Muñoz, Cobos, Diaz, & Aguilera, 2012). For a long time, it remained as critical ingredient for human consumption in these societies, but was eventually forgotten on arrival of the Spaniards. In the last decade of the XXth century, chia was revived by a group of scientists and farmers due to its nutritional and functional characteristics (Ayerza & Coates, 2005). Foods, such as cereal bars, biscuits, pasta, bread, snacks, yogurt, and cakes, among others, can be produced using the chia seeds as ingredient (Muñoz, Cobos, Diaz, & Aguilera, 2013).

Chia seeds are an excellent source of omega-3 fatty acids, protein, antioxidants and dietary fiber, in addition to vitamins and minerals (Muñoz et al., 2013). The chia seed protein

is of high biological value (19-23 g/100g), and possesses greater content than those of other traditional crops such as wheat, corn, rice, oat, barley, and amaranth (Coates & Ayerza, 1996; Sandoval-Oliveros & Paredes-López, 2013). It has a significant quantity of oil (about 25-38 g/100g). This lipid fraction contains polyunsaturated fatty acids: (omega-3) alpha-linolenic acid (which has been said to be the highest known percentage of alpha-linolenic fatty acid of any known vegetable source, comprising approximately 60%), and (omega-6) linoleic acid (comprising approximately 20%) (Ixtaina, Martínez, Spotorno, Mateo, Maestri, Diehl, Nolasco, & Tomás, 2011). Both essential fatty acids are required by the human body for good health, and they cannot be artificially synthesized. The total chia dietary fiber (34-40 g/100g) has been researched for its outstanding soluble and insoluble fiber ratio, and it has greater values than quinoa, flaxseed, and amaranth. Chia soluble dietary fiber is partially expelled from the seed as it comes in contact with water, resulting in a clear mucilaginous gel (about 5-6% of seed weight). The dietary fiber portion includes lignin, which contains antioxidant compounds and has some hypocholesterolemic effect. The major phenolic compounds found in chia seeds are chlorogenic and caffeic acid, followed by myricetin, quercetin, and kaempferol (Muñoz et al., 2013; Reyes-Caudillo, Tecante, & Valdivia-López, 2008).

Edible films are formed from a biopolymer base material (starch, protein, and/or lipid, etc), a solvent, and a plasticizer. Plasticizers must be added at a certain amount to increase film flexibility and processibility of edible films. Used as a plasticizer, glycerol is a relatively small hydrophilic molecule, which can be incorporated between adjacent polymeric chains, decreasing intermolecular attractions and increasing molecular mobility (Sablani, Dasse, Bastarrachea, Dhawan, Hendrix, & Min, 2009). Edible plasticized films are thin, flexible materials (made from biopolymers) and capable of forming a continuous matrix by adding food grade plasticizers (Araujo-Farro, Podadera, Sobral, & Menegalli, 2010). They are usually manufactured by the wet method, which is based on the drying of a film-forming solution or dispersion by casting on a convenient support. Moreover, the wet process is generally preferred in order to form edible preformed films or to applied coatings directly onto food products (Colla et al., 2006; Sobral, Menegalli, Hubinger, & Roques, 2001).

Since chia seeds do not possess starch, it is likely that films produced with this raw material will have poor resistance to break; this was verified in preliminary tests. Therefore, in this study, it was added corn starch to increase the mechanical strength, aiming to produce synergistic effect with chia flour, and to provide films with higher stiffness. The use of corn starch for producing edible films has a long history. Generally, such films have the advantage of lower cost compared to other alternative high tensile strength materials (Wang, Sun, Liu, Li, & Ma, 2011).

Chia flour-based films may have a potential to be commercial because they can be used as food or food packaging. Furthermore, the possibility to form films from the chia flour seed has not been yet explored, and even its combination with corn starch. In this context, the objective of this study was to investigate the use of chia flour for the elaboration of edible films (with or without corn starch), and to compare different formulation of chia flour blends in relation to their structural, physicochemical, barrier, optical and mechanical properties.

2 Materials and Methods

2.1 Materials

Chia seeds (*Salvia hispanica* L.) used in this study were grown in the region of Jalisco state, Mexico. The seeds were cleaned (manually separated the dust, vain seeds, and straw from the threshed seeds) and stored at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ in vacuum sealed bags until they were tested. Corn starch (CS) (Unilever Alimentos, Guaranhuns, Brazil) was obtained from the local market in Porto Alegre, Brazil. Glycerol PA was purchased from Nuclear (CAQ Ind. e Com. Ltda, Diadema, Brazil). All the chemical used were reagent grade.

2.2 Proximate analysis of the chia flour

Chia seeds were ground with the aid of a kitchen blender (Arno, Mod.wwB3 400W, Brazil) and screened through an 60 mesh sieve to obtain the chia flour (CF) with standard granulometry $\leq 250\text{ }\mu\text{m}$ and stored in sealed containers until it was used. Chemical analyses were performed to determine the proximate composition of the CF (mesh 60) used to elaborate the films, according to the standard AOAC methods (1995). The total protein content was determined by the Kjeldahl method using the value 6.25 as the nitrogen-to-protein conversion factor. The lipid content was determined using a Soxhlet extractor (Foss Soxtec, model 2055, Denmark). The ash content was performed in a muffle furnace (Elektro Therm Linn, 312.6 SO LM 1729, Germany) set to $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. The moisture content was determined by desiccation of the sample at $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ in an oven (DeLeo, model TLK 48, Porto Alegre, Brazil). The total dietary fiber, soluble and insoluble, was determined by the enzyme-gravimetric method. The carbohydrate content was determined by the difference, from the contents of the others components. All analyses were performed in triplicate. The results are expressed as grams per 100 g of dry basis.

2.3 Preparation of the films containing chia flour

The films were prepared according to the casting technique. The total solids content, glycerol concentration, pH value, drying conditions and chia film technique were established according to preliminary tests. Film-forming solutions were prepared by dispersing chia flour (CF) and corn starch (CS) (6% w/v; 6 g total solids/100 mL water) in distilled water with different ratios of CF:CS (1:0, 1:1 and 1:2 w/w, respectively). Dispersions were mechanical stirred (Fisatom, 713-D, São Paulo, Brazil) at least for 1 h at room temperature (25 °C) and their pH were adjusted to 7.5 with 0.1 M NaOH in order to dissolve the protein. The solutions were heated in a water bath under stirring at 70 °C for 15 min. After heating, the glycerol (1% w/v; 1 g glycerol/100 mL water) was added as a plasticizer and the solution was stirred for more 30 minutes. Next, solutions were poured onto a series of acrylic plates (40 g of each film solution on a 14 cm diameter; 0.26 g/cm²) and were dried for 12 - 14 h at 35 °C in an oven with air flow circulation (DeLeo oven, model TLK 48, Porto Alegre, Brazil). After this time the dried films solutions were peeled-off the casting surface, cut into adequate samples and conditioned at 25 °C and 52% RH with saturated solutions of Mg(NO₃)₂ for 48 h prior to characterization in terms of moisture content, tensile and puncture properties, and water vapor permeability. All the experiments were done in triplicate, unless otherwise indicated.

2.4 Film characterization

2.4.1 Film thickness

Film thickness (mm) was determined with a digital micrometer (Digimess, model IP40, São Paulo, Brazil) with an accuracy of 0.001 mm. The measurements were determined on three film samples per CF:CS ratio, averaging five measurements at different regions for each film.

2.4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

In an attempt to study microstructural changes in the films, the surface and cross-section (fractured under liquid nitrogen prior to visualization) morphology of the dried films were examined using a scanning electron microscope (Jeol, model JSM-5800, Tokyo, Japan) with an accelerating voltage from 5 to 8 kV. Before analyses, all samples were mounted on

aluminium stubs with double-sided adhesive tape, and coated with a thin layer of platinum.

2.4.3 Moisture content and solubility in water

Film solubility (S) was determined in triplicate according to Gontard, Guilbert and Cuq (1992) as the percent of dry matter of the film solubilized after 24 h immersion in water. First of all, three replications of each film sample (2 cm in diameter), previously equilibrated at 52% RH, were weighed, and the moisture content (MC) was determined by film weight loss using a laboratory oven (Weiss-Gallenkamp, BS model OV 160, Leicestershire, UK) at 105 °C for 24 h. The initial dry matter (W_i) was calculated by difference between the weight of the original sample and moisture content. Dried pieces of film samples were immersed in 30 mL of distilled water and the system gently shaken for 24 h at room temperature. The samples were then filtered using desiccated pre-weighed filter paper. The filter paper, containing unsolubilized fraction of film, was dried for 24 h at 105 °C (Weiss-Gallenkamp, BS model OV 160, Leicestershire, UK) and the resulting material was weighed for determination of the final dry matter (W_f). Thus, the solubility in water (%) of the films was computed according to Eq. (1):

$$(1) \quad S(\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} * 100$$

2.4.4 Water Vapor Permeability (WVP)

Water vapor permeability tests were conducted using ASTM method E96-95 (1995) with some modifications (McHugh, Avena-Bustillas, & Krochta, 1993). The samples were placed in permeation cells (inner diameter = 63.5 mm, height = 25 mm) over a circular opening of 0.0032 m² filled with granular anhydrous calcium chloride and hermetically sealed with six screws around the permeation cell circumference. The permeation cells were placed in a glass chamber with a saturated sodium chloride solution to obtain relative humidity gradient of 0-75% at 25 °C. The mass gain was determined by weighing the cell permeation on an analytical balance (Shimadzu, AY 220, Kyoto, Japan) at intervals of 2 h during the first 24 h. The water vapor permeability of the samples was determined in triplicate using Eq. (2):

$$(2) \quad WVP = \frac{w \cdot L}{A \cdot t \cdot \Delta p}$$

where w is the weight of the water that permeated through the film (g), L is the thickness of the film (m), A is the permeation area (m²), t is the time of permeation (h), and Δp is the water vapor pressure difference between the two sides of the film (Pa).

2.4.5 Color measurement

Color values of the films were measured with a colorimeter (Minolta, CR-400, Osaka, Japan). Film specimens were placed on the surface of a white standard plate and Hunter L , a , and b color values were measured. The three color coordinates ranges were: L (0 black to 100 white), a (– greenness to + redness), and b (– blueness to + yellowness). Total color difference (ΔE) was calculated using Eq. (3):

$$(3) \quad \Delta E = \sqrt{(L_{film} - L_{standard})^2 + (a_{film} - a_{standard})^2 + (b_{film} - b_{standard})^2}$$

Standard values refer to the white calibration plate ($L = 94.23$, $a = -0.55$, and $b = 9.68$). Three replicates of each film were evaluated. Five readings were made in each replicate by changing the position of the colorimeter over the film.

2.4.6 Light transmittance and transparency value

The light transmittance of films was measured at the ultraviolet and visible range (200–800 nm) using a UV–vis spectrophotometer (Shimadzu Corporation, UV-1800, Kyoto, Japan) as described by Shiku, Hamaguchi, Benjakul, Visessanguan, and Tanaka (2004). Film specimens were cut into rectangles and directly placed in a spectrophotometer test cell, and air was used as the reference. The transparency value of the films was calculated by the equation of Han and Floros (1997) as the ratio between absorbance at 600 nm (A_{600}) and film thickness (mm) and was expressed as A_{600}/mm . The greater transparency value represents the lower transparency of film.

2.4.7 Mechanical properties

The tensile mechanical properties were determined on a Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) machine (TA Instruments, model RSA-3, New Castle, USA) controlled by the Orchestrator v7.2.0.4 software, according to the ASTM D882-12 (2012). The dimensions of film samples used in tests were 70 mm x 10 mm, cut with sharp scissors. Prior to mechanical tests, samples were conditioned at 25 °C and 52% RH for 48 h. Tensile strength (TS, MPa), elongation at break (EB, %) and Young's modulus (YM, MPa) were determined from five replicates for each film formulation. Samples were clamped between grips and force and deformation were recorded during extension at 20 mm/min, with an initial separation between the grips of 60 mm.

The puncture properties were determined using a Texture Analyser TA.XT2 Plus (Texture Technologies Corp., Hamilton, USA), in order to determine the puncture force (PF) and puncture deformation (PD). In this test, a 4 mm diameter cylinder stainless probe was used to puncture the uncut films. The circular samples films (50 mm diameter) were fixed in an acrylic plate with a hole at the center of 20 mm diameter and perforated by the probe moving at 60 mm/min, and trigger force at 0,01 N. The puncture force (PF) was determined directly from the force displacement curves. The puncture deformation (PD) was calculated using Eq. (4) described by Sobral, Menegalli, Hubinger & Roques, (2001):

$$(4) \quad PD = \Delta l/l_0 = [(D^2 + l_0^2)^{1/2} - l_0]/l_0$$

where l_0 is the initial length of the film, corresponding to the disc radius (10 mm) and D the displacement of the probe until the break point. Again, a total of five measurements were done for each type of film.

2.5 Statistical analysis

Statistica 8.0 from Statsoft Inc. was used for statistical analysis. Analysis of variance (ANOVA) and Tukey test to significance of differences between means at p level of 0.05 were used.

3 Results and Discussion

3.1 Proximate analysis of the chia flour

Chia flour (mesh 60) was composed, on dry basis, of $4.77 \pm 0.16\%$ of moisture content, $23.08 \pm 0.67\%$ of protein, $32.15 \pm 0.98\%$ of lipids, $4.71 \pm 0.27\%$ of ash, $33.26 \pm 1.58\%$ of total fiber, $32.59 \pm 0.02\%$ of insoluble fiber, $0.67 \pm 0.80\%$ of soluble fiber, $6.80 \pm 0.88\%$ carbohydrate (by difference). These results are in accordance to Ayerza and Coates (2005).

3.2 Film characterization

3.2.1 Film thickness

The thickness values for chia flour-based films ranged from 0.194 ± 0.001 to 0.247 ± 0.014 mm (Table 1). Note that the ratio 1:0 exhibited a significant increase ($p < 0.05$) in film thickness compared to ratios 1:1 and 1:2, which had a lower thickness measure. Similar results were found by Wu, Wang, Li, Mao, and Adhikari (2013) studying corn starch-based films made with incorporation of flaxseed meal, with the thickness range from 0.242 to 0.278 mm.

3.2.2 Film morphology

The scanning electron microscopy of the surfaces and cross-sections of the chia flour-based films can be seen in Fig. 1. The surface microstructure of ratio 1:0 (Fig. 1a) reveals a non-homogeneous structure, less smooth surface with some imperfections, while ratios 1:1 (Fig. 1c) and 1:0 (Fig. 1e) (with corn starch added) displays a more uniform surface. The larger amount of components of different sizes present in chia flour, as compared to corn starch, may afford the rougher surface of 1:0 films. It is also noteworthy that the ratio 1:0 exuded some oil after peeling, which did not occur with the films containing corn starch (1:1 and 1:2).

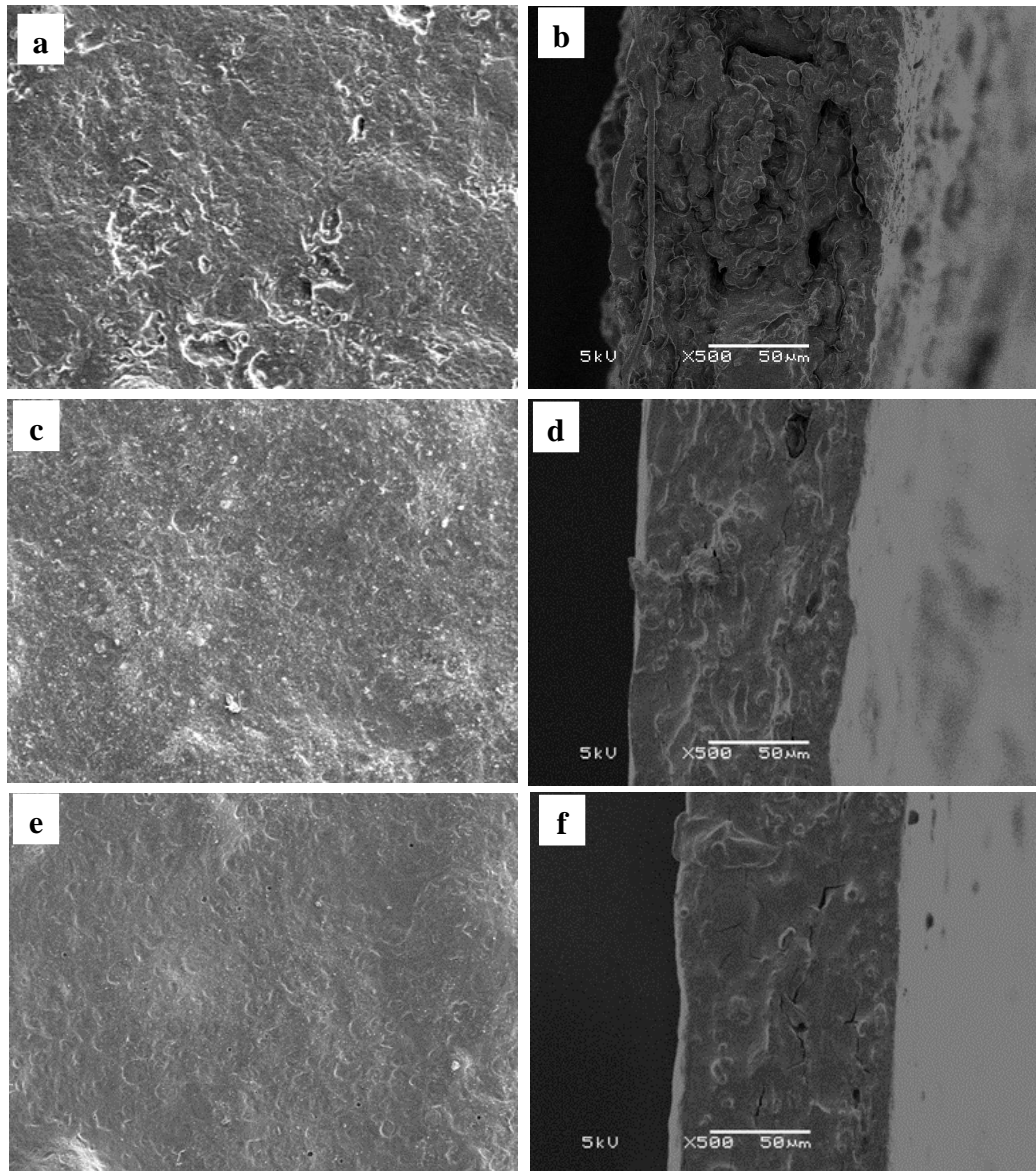


Fig. 1. Microscopy by SEM of surface (left column – magnification of 200x) and cross-section (right column – magnification of 500x) of chia flour-based films: (a) and (b) 1:0; (c) and (d) 1:1; (e) and (f) 1:2, respective ratio of chia flour: corn starch (w/v).

The irregularities on the cross-section of the chia flour-based films (Fig. 1b, d, f) may be related to the presence of more than one macromolecule in the polymer matrix (starch, protein, lipids, and fiber), as well as to the interactions between these components such as starch-protein and starch-cellulose (fiber) interactions, which play an important role in the final film structure. Moreover, some micro-segregation of the phases might occur. Even though with some irregularities, the films 1:1 and 1:2 showed more compact and dense structure than film 1:0, and this was favored with increasing addition of corn starch. Furthermore, these observations correlate with other properties of the films. The more ordered and homogeneous microstructure for the films 1:1 and 1:2, led to films with lower WVP

(section 3.2.4) and higher mechanical strength (section 3.2.7), than the film without corn starch (1:0).

3.2.3 Moisture content and solubility in water

Table 1 shows the results for moisture content and solubility in water of chia flour-based films. The moisture content for the ratio 1:0 was significantly higher ($p < 0.05$) than those of 1:1 and 1:2 ratios (Table 1), therefore the moisture content of the films were affected by the increasing amount of corn starch.

Table 1. Thickness, moisture content, solubility and water vapor permeability of chia flour-based films.

CF:CS ^a	Thickness (mm)	MC (%)	S (%)	WVP (g mm/kPa h m ²)
1:0	0.247 ± 0.014 ^a	12.23 ± 0.95 ^a	25.57 ± 0.54 ^a	0.567 ± 0.01 ^a
1:1	0.203 ± 0.008 ^b	8.29 ± 0.41 ^b	23.39 ± 0.27 ^b	0.326 ± 0.02 ^b
1:2	0.194 ± 0.001 ^b	7.27 ± 0.29 ^b	25.34 ± 0.94 ^a	0.293 ± 0.00 ^b

Average ± standard deviation. Means in columns followed by different letter (a to c) are significantly different ($p < 0.05$), obtained by Tukey's test.

Moisture content (%), solubility (S), WVP (water vapor permeability).

^aRatio of chia flour:corn starch (w/v).

The interactions between chia flour and corn starch is responsible for the fact that the moisture content in the CF:CS films decreases with the increasing addition of corn starch, because the interactions between CF and CS could lower the availability of hydrophilic components (protein and fiber) in the flour, which would, in turn, limit the CF interactions through hydrogen bonding (interactions with water molecules). These results for moisture content are similar to those reported by Tapia-Blácido et al. (2011) for films elaborated from amaranth flour (13.78%), as well as the findings of Pelissari, Andrade-Mahecha, Sobral, and Menegalli (2013a) for films elaborated from banana starch (12.2%) and slightly lower from films of banana flour (15.1%); however were considerably lower than those reported by Wang, Dong, Men, Tong, and Zhou (2013) for active films based on chitosan incorporated of tea polyphenols, with range from 25.95 to 42.71%.

The desired value for the solubility of a film will depend on its application or intended use (Pelissari et al., 2013a). The results presented in Table 1 showed that the ratios 1:0 and 1:2 had no significant differences ($p > 0.05$) between their solubility in water, showing values

slightly greater than the ratio 1:1 ($p < 0.05$). The presence of lipid in the chia flour increases the hydrophobicity of the films, decreasing water affinity. On the other hand, other components in the flour matrix responsible for the increase in moisture content, such as protein and fiber, should increase the water retention by the film. The presence of fibers in the flour, restrain water sensitivity and favor an almost constant equilibrium water content in the films. Therefore, the larger amount of protein and fiber present in the flour were not enough to cause greater solubility in water in all tested formulations. In addition, the protein and the lipids were homogeneously distributed throughout the film, as depicted in Fig. 1, interacting with corn starch and decreasing the solubility of the films that contains it (Andrade-Mahecha et al., 2012; Pelissari et al., 2013a; Tápia-Blácido et al., 2007). That is the reason, in general, the solubility of the tested films were around 25%. Independent of their solubility values, all of the tested films did not lose their integrity when immersed in water. According to Pelissari et al. (2013a), the comparison of the solubility of a flour or a starch from different botanical sources is a challenge because the solubility is related to many factors, including the type of material used for the formation of the polymer matrix, the type of interaction that occurs in the matrix, the plasticizers used, and the process conditions.

Compared with other biodegradable films, solubility values for chia flour-based films were lower than that found for films elaborated from amaranth flour (41.9%) (Tapia-Blácido et al., 2011), achira flour (38.3%) (Andrade-Mahecha et al., 2012), and potato peel (41.2%) (Kang & Min, 2010), but within the range of films elaborated from banana flour (27.9%) and banana starch (21.3%) (Pelissari et al., 2013a). Hence, it can be realized that chia flour-based film tends to be least soluble than other films, suggesting a good degree of fiber-matrix interactions, since these fibers are spontaneously distributed in the chia flour.

3.2.4 Water Vapor Permeability (WVP)

The food deterioration in packages depends on water transfer between the internal products and the surroundings, so the water barrier properties of the packages are required (Gennadios, Weller, & Gooding, 1994; Pitak & Rakshit, 2011). As shown in Table 1, the WVP of films produced in this study decreased with the addition and increase proportion of corn starch. The comparison of WVP values between chia flour-based films revealed significant differences ($p < 0.05$), demonstrating that the ratio 1:0 (CF:CS) showed higher WVP (0.567 ± 0.01 g mm/kPa h m²) than films ratios 1:1 and 1:2 (0.326 ± 0.02 g mm/kPa h m² and 0.293 ± 0.00 g mm/kPa h m², respectively). Higher water vapor permeability found for

films 1:0 can be explained by their more open, more porous structure, and less dense (Fig. 1) than the structures containing corn starch, that facilitates the migration of water vapor molecules through the film (Dias et al., 2010; Hendrix, Morra, Lee, Min, 2012; Pelissari et al., 2013a), which in turn, for ratios 1:1 and 1:2 is attributed to structural changes in film morphology with the addition of the starch, decreasing WVP values. Regardless this fact, the protein–protein and protein–lipid interactions forming the film matrix, together with the starch–starch interactions and starch–protein (only for the films containing corn starch) (Tápia-Blácido, Mauri, Menegalli, & Añón, 2007) allowed the chia flour-based films to present good water vapor barrier properties.

The rate of migration of water molecules in a biopolymer film decreases with decrease in the size of biopolymers in a film matrix due to increase in tortuosity in the pathway of water molecules, which results in increase in the moisture barrier property of the film (Kim, Yang, Noh, Chung, & Sea, 2012). Corn starch had smaller particle size than chia flour, and this may explain the reduced WVP for the films containing corn starch. The moisture barrier properties of the chia-based films were lower than those of many other biopolymers films, including apple peel-based films (4.20–7.56 g mm/kPa h m², Sablani et al., 2009), potato peel-based films (2.99–5.30 g mm/kPa h m², Kang & Min, 2010), defatted mustard seed meal-based film (3.40–4.96 g mm/kPa h m², Hendrix et al., 2012), a calcium caseinate film (7.91 g mm/kPa h m², Banerjee & Chen, 1995), a wheat gluten film (4.52 g mm/kPa h m², Aydt, Weller, & Testin, 1991), and a whey protein isolate (WPI) film (WPI:glycerol = 1:1) (5.16 g mm/kPa h m², McHugh et al., 1993), but higher than amaranth flour-based film (0.0093 g mm/kPa h m², Tápia-Blácido et al., 2005), and synthetic films, such as high density polyethylene film (HDPE) (0.0012 g mm/kPa h m²) and polyester film (0.0091 g mm/kPa h m²) (McHugh et al., 1993).

3.2.5 Color measurement

The color parameters values (*a*, *b*, *L*, ΔE) for the chia flour-based films are shown in Table 2. All of these attributes had significant differences ($p < 0.05$) between samples, which means that the color was affected by the different proportion of CF:CS in the films. The color parameter *L* provides a measure of lightness. Its dark to light values range from 0 to 100. A positive *a* value is a measure of redness, and a negative value of greenness. A positive *b* value is a measure of yellowness, and a negative value of blueness (Wang et al., 2011). Regarding ΔE parameter, greater values of ΔE indicate films with higher color intensity (Rotta, Ozório,

Kehrwald, Barra, Amboni, & Barreto, 2009).

Table 2. Color measurements of chia flour-based films.

CF:CS ^a	Color			
	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	ΔE
1:0	52.15 ± 1.03 ^c	8.80 ± 0.27 ^a	30.48 ± 0.34 ^a	47.87 ± 0.82 ^a
1:1	70.14 ± 0.55 ^b	4.45 ± 0.14 ^b	27.84 ± 0.25 ^b	30.58 ± 0.60 ^b
1:2	77.54 ± 0.75 ^a	2.71 ± 0.16 ^c	21.67 ± 0.77 ^c	20.81 ± 1.07 ^c

Average ± standard deviation. Means in columns followed by different letter (a to c) are significantly different ($p < 0.05$), obtained by Tukey's test.

^aRatio of chia flour: corn starch (w/v).

The difference in color (ΔE) was greatest ($p < 0.05$) for the 1:0 films, followed by the ratios 1:1 and 1:2. This was somehow expected since the chia seed has dark coloration. This same behavior was also observed for the color parameters *a* and *b*. As can be seen, films 1:0 were more yellowish (greater value for *b*) and more reddish (greater value for *a*) than the other films. The lower value for ΔE and the higher value for *L* (degree of lightness) of the 1:2 films could be explained by the higher amount of starch in these films comparing to the others ratios, so the more corn starch added to the formulation, the clearer film became.

Compared with other studies, the color values in Table 2 suggested that the chia flour-based films were darker and more red and yellow than biofilms made from amaranth flour (Tapia-Blácido et al., 2007; Tapia-Blácido et al., 2005), banana flour (Pelissari et al., 2013a), and quinoa starch (Araujo-Farro et al., 2010), although less yellowish than defatted mustard seed meal-based film (Hendrix et al., 2012), and less yellowish and reddish than carrot puree-based film (Wang et al., 2011).

3.2.6 Light transmittance and transparency value

Transmission of UV light and visible light in the range of 200-800 nm of chia flour-based films is presented in Table 3. The films had excellent barrier properties to the light in UV-ranges (200-280 nm). These results indicate that chia flour-based films have the ability to protect against UV radiation due to its UV barrier capability, and therefore this suggests their potential preventive effect on the retardation of product oxidation induced by UV light. In contrast, some synthetic polymers films, such as oriented polypropylene (OPP) low-density polyethylene (LDPE), did not prevent the passage of UV light above 280 nm (Table 3) (Guerreiro, Stefani, Ruseckaite, & de la Caba, 2011).

Table 3. Light transmittance and transparency value (A_{600}/mm) of chia flour-based films.

Sample ^a	Light transmittance (%) at different wavelength (nm)								Transparency value
	200	280	350	400	500	600	700	800	
1:0	0.01	0.01	0.01	0.32	1.71	2.93	3.83	4.55	7.38 ± 0.27^a
1:1	0.01	0.01	0.24	3.42	7.63	10.24	12.20	13.85	5.03 ± 0.30^b
1:2	0.01	0.05	1.81	9.72	15.73	18.86	21.10	23.05	4.04 ± 0.32^c
Synthetic films ^b									
OPP	4.22	71.79	81.09	83.33	86.10	87.51	88.25	88.71	1.57
LDPE	0.45	27.64	35.76	39.97	45.53	49.81	53.24	56.33	4.26

Average \pm standard deviation. Means in columns followed by different letter (a to c) are significantly different ($p < 0.05$), obtained by Tukey's test.

^aRatio of chia flour: corn starch (w/v).

^bLDPE: low density polyethylene, OPP: oriented polypropylene. Data obtained from Guerreiro et al. (2011).

The evaluation of transparency values (Table 3) revealed that the ratio 1:2 ($4.04 \pm 0.15 A_{600}/\text{mm}$) was more transparent than those 1:1 ($5.03 \pm 0.26 A_{600}/\text{mm}$) films, which was therefore, more transparent than 1:0 ($7.38 \pm 0.39 A_{600}/\text{mm}$), this was expected since the change in transparency is attributed to the chia flour content. This property is related to the composition of the raw materials, and in this case, the higher levels of protein, lipids and fiber (present in chia flour) might contribute to the less transparency (greater opacity) of 1:0 films. Hence, the transparency values achieved for chia flour-based films could be explained in terms of the composition of chia flour and the presence of phenolic compounds. Moreover, comparing with commercial films used for packaging purposes, the transparency of chia-flour based films were lower than oriented polypropylene (OPP), but closer to low-density polyethylene (LDPE) in the case of ratios 1:1 and 1:2 (Guerrero et al., 2011).

3.2.7 Mechanical analysis

The tensile strength is a property that is commonly used to evaluate the resistance of films (Andrade-Mahecha et al., 2012). In this study, the evaluation for tensile (TS, EB, and YM) and puncture (PS and PD) properties are summarized in Table 4. The ratio 1:0 had significant ($p < 0.05$) lower values of puncture force, tensile strength and Young's modulus as compared to the other ratios (containing corn starch). This indicates that the films 1:0 were more flexible (although not very expressive values), and films 1:1 and 1:2 were more resistant and rigid.

Table 4. Tensile and puncture properties of chia flour-based films.

CF:CS ^a	TS (MPa)	EB (%)	YM (MPa)	PF (N)	PD (%)
1:0	0.77 ± 0.13 ^c	5.16 ± 0.82 ^a	25.64 ± 0.07 ^c	1.38 ± 0.07 ^b	1.03 ± 0.23 ^a
1:1	4.78 ± 0.07 ^b	1.52 ± 0.09 ^b	374.62 ± 28.85 ^b	6.73 ± 0.39 ^a	1.09 ± 0.93 ^a
1:2	6.26 ± 0.48 ^a	1.05 ± 0.09 ^b	681.39 ± 94.02 ^a	7.02 ± 0.28 ^a	1.42 ± 0.11 ^a

Average ± standard deviation. Means in columns followed by different letter (a to c) are significantly different ($p < 0.05$), obtained by Tukey's test.

Tensile strength (TS), elongation at break (EB), Young's modulus (YM), puncture force (PF), puncture deformation (PD).

^aRatio of chia flour:corn starch (w/v).

CF:CS films plasticized with glycerol presented low to intermediate TS values ranging from 0.77 ± 0.13 to 6.26 ± 0.48 MPa. These results confirm that the protein and lipids present in the films could collaborate with the plasticizing effect, and that the protein did not contribute to the formation of a stronger network in this case (Pelissari et al., 2013a; Sobral et al., 2001). Meanwhile, in their attempt to clarify the lower TS values for rice flour-based film compared to rice starch-based film Dias et al. (2010) found that these results could be explained by the existence of irregularities at the microstructure level, and the presence of lipids in the flour, because lipids are unable to form a cohesive and continuous matrix. Thus, these may explain the lower TS value for 1:0 films found in this study. Even more, the rice flour used to produce the film previously cited contained high amount of starch in its structure, which did not occur in 1:0 films. The rice flour-based films developed by Dias et al. (2010) presented TS of 10.3 MPa and 1.3 MPa, for the lowest (20% glycerol) and the highest (30% glycerol) glycerol concentration, respectively, based on rice flour weight. These TS values are within the results found for 1:1 and 1:2 chia flour-based films (in the present study it has been used 17% of glycerol, based on total solids weight). Furthermore, compared to other biodegradable films, the 1:0 ratio had the lowest value for TS. However, ratios 1:1 and 1:2 had higher TS results than amaranth flour (1.5 MPa; 22.5% glycerol, Tápiá-Blácido et al., 2005), and similar results to quinoa flour (4.1 MPa; 21% glycerol, Araujo-Farro, 2008), and achira flour (7.0 MPa; 17% glycerol, Andrade-Mahecha et al., 2012), but lower results than banana flour (9.2 MPa; 19% glycerol, Pelissari et al., 2013a).

The chia flour based-films presented low flexibility, as seen by elongation at break values ranging from 1.05 ± 0.09 (ratio 1:2) to $5.16 \pm 0.82\%$ (ratio 1:0), with significant difference ($p < 0.05$) between samples. The moisture content and lipids could account for these different values. In fact, the larger moisture and lipids content in the 1:0 films exert an important and well-known plasticizer effect, which reduces the mechanical resistance and

increases the flexibility (elongation at break) of biopolymer films, contributing to plasticization (Pelissari et al., 2013a; Tapia-Blácido et al., 2005). The ratios 1:1 and 1:2 did not present significant differences ($p > 0.05$). Dias et al. (2010) found elongation at break value of 2.7% for the rice flour film (plasticized with 20% glycerol), and Kang and Min (2010) found 5.3% for potato peel-based film (plasticized with 30% of glycerol).

Young's modulus, which is an indicator of film rigidity, was calculated as being within 25.64 ± 0.07 and 681.39 ± 94.02 MPa. Again, the existence of higher protein, lipids, and fiber contents in the 1:0 ratio significantly influences film rigidity ($p < 0.05$; Table 3), decreasing this value for such films. In addition, the increased rigidity of the films 1:1 and 1:2 also takes account the formation of a network between the corn starch and the chia flour, enabling the formation of a denser polymer matrix with greater TS, consequently, greater YM. For the rice flour-based film, Dias et al. (2010) found YM value of 560.7 MPa (plasticized with 20% of glycerol).

Regarding mechanical properties derived from puncture testes, similar results were obtained comparing to the tensile tests. Puncture force followed the same trend as TS, however, puncture deformation did not present significant differences ($p > 0.05$) for all tested formulations, which is a different behavior than presented for EB. Andrade-Mahecha et al. (2010) studying achira flour-based films found 5.8 N for PF and 7.8% for PD, whilst Araujo-Farro (2008) working with quinoa flour-based films found 7.0 N for PF and 2.2% for PD.

4 Conclusions

This work was conducted to evaluate the capacity of chia seed flour (*Salvia hispanica* L.) to form edible films. Chia flour has the ability to form films without addition of a starch, however the resistance to break and elongation of the film is impaired, so the aggregation of starch (in this study, corn starch) into the film formulation has the ability to increase this properties, due to a formation of a more compact structure.

The results from studies of water vapor permeability and water solubility indicated that the chia flour-based films had relatively better water resistance compared to other edible films made from different sources in previous studies, which can be explained by the presence of native lipids, proteins and fiber on its formulation. Thus, these evidences show the potencial for such film be applied to food products over a large range of moisture content. Furthermore, the developed films possess dark coloration (red to yellow), low to intermediate transparency and have the ability to protect against UV radiation. The color parameters have

been changed as more corn starch was added, with the films becoming clearer.

Considering the actual trend towards an increasing consumption of functional foods, and taking into account the high nutritional value of chia seeds, and consequently its film, it is interesting to explore the development of edible films made from this raw material, and use it as a package or a coating that might be eaten together with the food product. Nevertheless, the properties of chia flour-based films should be further improved in order to obtain films with greater mechanical properties.

Acknowledgments

The authors are grateful to Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brazil) for the financial support. We also acknowledge the Canadian Bureau for the International Education (CBIE) that benefited M. Dick with a scholarship for a research training visit at Université Laval, and Diane Gagnon for her technical assistance during this period.

References

- Andrade-Mahecha, M. M., Tapia-Blácido, D. R., & Menegalli, F. C. (2012). Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydrate Polymers*, 88(2), 449-458.
- Araujo-Farro, P. C. (2008). *Development and optimization of biodegradable films made of products derivated from “royal” variety quinoa (Chenopodium quinoa Willdenow) seeds*. PhD thesis, Unicamp, Brazil.
- Araujo-Farro, P. C., Podadera, G., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2010). Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. *Carbohydrate Polymers*, 81, 839-848.
- Aydt, T. P., Weller, C. L., & Testin, R. F. (1991). Mechanical and barrier properties of edible corn and wheat protein films. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 34, 207–211.
- AOAC (1995). *Association of Official Analytical Chemist: Official Methods of Analysis*, 16th ed. Washington, D.C.
- ASTM. (2012). Designation D882-12: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia: American Society

for Testing and Materials.

- ASTM (1995). Designation E96-95: Standard test method for water vapor transmission of materials. In *Annual Book of ASTM standards*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- Ayerza, R. & Coates, W. (2005). *Chia: Rediscovering a Forgotten Crop of the Aztecs*. The University of Arizona Press, Tucson, Arizona, USA.
- Baldwin, E. A., Nisperos-Carriedo, M. O., & Baker, R. A. (1995). Use of edible coatings to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 35(6), 509-524.
- Banerjee, R. & Chen, H. (1995). Functional properties of edible films using whey protein concentrate. *Journal of Dairy Science*, 78, 1673–1683.
- Coates W. & Ayerza, R. (1996). Production potential of chia in Northwestern Argentina. *Industrial Crops and Products*, 5, 229-233.
- Colla, E., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2006). *Amaranthus cruentus* flour edible films: Influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6645–6653.
- Dias, A. B., Müller, C. M. O., Larotonda, F. D. S., & Laurindo, J. B. (2010). Biodegradable films based on rich starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, 51, 213-219.
- Gennadios, A., Weller, C. L., & Gooding, C. H. (1994). Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *Journal of Food Engineering*, 21, 395-409.
- Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J. L. (1992). Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 57(1), 190–195.
- Guerrero, P., Stefani, P. M., Ruseckaite, R. A., & de la Caba, K. (2011). Functional properties of films based on soy protein isolate and gelatin processed by compression molding. *Journal of Food Engineering*, 105, 65-72.
- Han, J. H. & Floros, J. D. (1997). Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 13(4), 287–298.
- Hendrix, K. M., Morra, M. J., Lee, H-B., & Sea, C. M. (2012). Defatted mustard seed meal-based biopolymer film development. *Food Hydrocolloids*, 26, 118-125.
- Ixtaina, V. Y., Martínez, M. L., Spotorno, V., Mateo, C. M., Maestri, D. M., Diehl, B. W. K.,

- Nolasco, S. M., & Tomás, M. C. (2011). Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 166-174.
- Kang, H. J. & Min, S. C. (2010). Potato peel-based biopolymer film development using high-pressure homogenization, irradiation, and ultrasound. *LWT – Food Science and Technology*, 43, 903–909.
- Kim, I-H., Yang, H-J., Noh, B-S., Chung, S-J., & Sea, C. M. (2012). Development of a defatted mustard meal-based composite film and its application to smoked salmon to retard lipid oxidation. *Food Chemistry*, 133, 1501-1509.
- Mariniello, L., Pierro, P., Esposito, C., Sorrentino, A., Masi, P., & Porta, R. (2003). Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase. *Journal of Biotechnology*, 102(2), 191-198.
- McHugh, T. H., Avena-Bustillas, R., & Krochta J. M. (1993). Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, 58(4), 899-903.
- Muñoz, L. A., Cobos, A., Diaz, O., & Aguilera, J. M. (2012). Chia seeds: microstructure, mucilage extraction and hydration. *Journal of Food Engineering*, 108, 216–224.
- Muñoz, L. A., Cobos, A., Diaz, O., & Aguilera, J. M. (2013). Chia seed (*Salvia hispanica*): an ancient grain and a new functional food. *Food Reviews International*, 29(4), 394-408.
- Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2013a). Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, 30, 681-690.
- Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2013b). Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *LWT – Food Science and Technology*, 52, 1-11.
- Pitak, N. & Rakshit, S. K. (2011). Physical and antimicrobial properties of banana flour/chitosan biodegradable and self sealing films used for preserving fresh-cut vegetables. *LWT - Food Science and Technology*, 44(10), 2310-2315.
- Rayas, L. M., Hernández, R. J., & Ng, P. K. W. (1997). Development and characterization of biodegradable/edible wheat protein films. *Journal of Food Science*, 62(1), 160-164.
- Reyes-Caudillo, E., Tecante, A., & Valdivia-López, M. A (2008). Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Food Chemistry*, 107, 656-663.

- Rotta, J., Ozório, R. Á., Kehrwald, A. M., Barra, G. M. O., Amboni, R. D. M. C., & Barreto, P. L. M. (2009). Parameters of color, transparency, water solubility, wettability and surface free energy of chitosan/hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol. *Materials Science and Engineering: C*, 29(2), 619-623.
- Sablani, S. S., Dasse, F., Bastarrachea, L., Dhawan, S., Hendrix, K. M., & Min, S. C. (2009). Apple peel-based edible film development using a high-pressure homogenization. *Journal of Food Science*, 74, E372-E381.
- Sandoval-Oliveros, M. R. & Paredes-López, O. (2013). Isolation and characterization of proteins from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 193-201.
- Shiku, Y., Hamaguchi, P. Y., Benjakul, S., Visessanguan, W., & Tanaka, M. (2004). Effect of surimi quality on properties of edible films based on Alaska pollack. *Food Chemistry* 86(4), 493–499.
- Sobral, P. J. A., Menegalli, F. C., Hubinger, M. D., & Roques, M. A. (2001). Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, 15(4–6), 423–432.
- Sothornvit, R., Hong, S-I., An, D. J. & Rhim, J-W. (2010). Effect of clay content on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/organo-clay composite films. *LWT – Food Science and Technology*, 43, 279-284.
- Tapia-Blácido, D. R., Mauri, A. N., Menegalli, F. C., Sobral, P. J. A., & Añon, M. C. (2007). Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. *Journal of Food Science*, 72(5), E293-E300.
- Tapia-Blácido, D., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2005). Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*, 67, 215–223.
- Tapia-Blácido, D. R., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2011). Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. *LWT – Food Science and Technology*, 44(8), 1731–1734.
- Wang, L., Dong, Y., Men, H., Tong, J., & Zhou, J. (2013). Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. *Food Hydrocolloids*, 32(1), 35-41.
- Wang, X., Sun, X., Liu, H., Li, M., & Ma, Z. (2011). Barrier and mechanical properties of carrot puree films. *Food and Bioprocess Processing*, 89, 149-156.

Wu, M., Wang, L-j., Li, D., Mao, Z-h, & Adhikari, B. (2013). Effect of flaxseed meal on the dynamic mechanical properties of starch-based films. *Journal of Food Engineering*, 118, 365–370.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL BIODEGRADABLE EDIBLE FILM MADE FROM CHIA (*SALVIA HISPANICA* L.) MUCILAGE

The article was formatted according to the Food Hydrocolloids.

Abstract

In this study, the properties of a novel edible film based on chia mucilage (CM) hydrocolloid were investigated. CM (1% w/v) films were prepared by incorporation of three levels of glycerol (25%, 50%, and 75% w/w). As glycerol concentration increased, water vapor permeability (WVP), elongation at break (EB) and water solubility of CM films increased whilst, tensile strength (TS) and Young's modulus decreased significantly. At the level of 25% (w/w) of glycerol, CM films showed the lowest WVP values ($0.131 \text{ g mm/kPa h m}^2$), EB (1.93%) and water solubility (52.74%) and the highest values for TS (17.75 MPa) and YM (778.40 MPa). By increasing glycerol concentration, CM films became slightly reddish and yellowish in color but still transparent in appearance. In addition, CM films were transparent and exhibited excellent absorption of light in the ultraviolet region. A thermo-gravimetric analysis indicated that CM films showed a good thermal stability. The scanning electron microscopy showed a uniform appearance, free of pores, cracks or bubbles. This study revealed that the chia mucilage hydrocolloid has good potential to be used as edible film or coating with interesting specifications.

Keywords: mucilage, chia seeds, edible films, physicochemical properties, water vapor permeability, mechanical properties.

*Corresponding author. Tel.: +5551 3308-9789; fax: +5551 3308-7048. E-mail address: simone.flores@ufrgs.br

1 Introduction

The disposal of plastic materials is difficult and hence has a very significant environmental impact. They create visual pollution problems and can have harmful effects on animals because they are non-degradable and take a long time to break down. One option that is being considered to solve this problem is the use of biodegradable plastics (Pitak & Rakshit, 2011). Development of alternative edible and/or biodegradable packaging material to partially or totally replace synthetic polymers may offer opportunities that would benefit both manufacturers and consumers (Sothornvit & Pitak, 2007).

Edible films can be prepared from proteins, polysaccharides, lipids or the combination of these components, and may also serve as gas, moisture, aroma and lipid barriers, enhancing food quality, by minimizing its deterioration, and consequently, extending its shelf life (Cao, Fu & He, 2007; Kokoszka, Debeaufort, Hambleton, Lenart & Voilley, 2010; Sothornvit & Pitak, 2007). In this context, edible films and coatings based on polysaccharides appear as potential substitutes of synthetic packaging, and have been the focus of many researches (Ahmadi, Kalbasi-Ashtari, Oromiehie, Yarmand, & Jahandideh, 2012; Bertuzzi, Vidaurre, Armada, & Gottifredi, 2007; Espino-Díaz, Ornelas-Paz, Martínez-Téllez, Santillán, Barbosa-Cánovas, Zamudio-Flores, & Olivas, 2010; Ghasemlou, Khodaiyan, Oromiehie, & Yarmand, 2011; Osés, Fabregat-Vázquez, Pedroza-Islas, Tomás, Cruz-Orea, & Maté, 2009; Yang & Paulson, 2000). Therefore, there has been a renewed interest to investigate other new resources for the production of edible and biodegradable films.

Chia seeds (*Salvia hispanica* L.) has been highlighted due to its nutritional and functional characteristics (Ayerza & Coates, 2005). When chia seeds are soaked in water, it has been observed that a clear mucilaginous gel is exuded, and remains strongly bonded to the seed. Chia seed gum it is mainly composed of xylose, glucose and glucuronic acid forming a branched polysaccharide, and has a high molecular weight (from 0.8 to 2.0×10^6 daltons) (Muñoz, Cobos, Diaz & Aguilera, 2012b). A tentative structure of the basic unit of this polysaccharide was proposed as a tetrasaccharide with 4-*O*-metil- α -D-glucuronopyranosyl residues occurring as branches of β -D-xylopyranosyl on the main chain (Lin, Daniel & Whistler, 1994); the monosaccharides β -D-xylose, α -D-glucose e 4-*O*-methyl- α -D-glucuronic acids were obtained by acid hydrolysis on a ratio of 2:1:1, respectively.

In 1996, chia mucilage was described by FAO as a potential source of polysaccharide gum because of its exceptional mucilaginous properties at low concentration in aqueous solution; this mucilage can achieve water retention of 27 times its weight in water (Muñoz, Aguilera, Rodriguez-Turienzo, Cobos, Diaz, 2012a). Reyes-Caudillo, Tecante, and Valdivia-López (2008) reported earlier that chia seeds contain about 5–6% mucilage, which is part of the soluble dietary fiber. CM could be used in the food industry as foam stabilizer suspending agent, emulsifier, adhesive or binder, as a result of its absorption, water holding capacity, and viscosity (Salgado-Cruz, Calderón-Domínguez, Chanona-Pérez, Farrera-Rebollo, Méndez-Méndez, Díaz-Ramírez, 2013). Therefore, the mucilage obtained from chia seeds could be a new source of polysaccharides with the potential of generating different polymer blends to produce films and coatings with improved properties (Muñoz et al., 2012b). This mucilage may find applications not only in food industries, but also in the cosmetics and

pharmaceutical industries.

The addition of a plasticizer to make a better film is highly essential. Various plasticizers, usually polyols, have been widely used in order to increase the workability and flexibility of edible films, being the glycerol one of the most preferred and most studied. Glycerol is a hydrophilic plasticizer, and when added at the correct level with respect to the biopolymer content, can interfere with chain to chain hydrogen bonding and the water solubility of the biopolymer, a process generally used to improve the mechanical properties of edible films (Sobral, Menegalli, Hubinger & Roques, 2001; Sothornvit & Krotcha, 2001).

To the best of our knowledge, there is only one study that used the CM as raw material to produce edible films (Muñoz et al. 2012a), however they did films that mixed CM with whey protein concentrate, and they did not study the effect of various concentrations of plasticizer on CM films properties. Since we have not come across any literature detailing the development of edible films made from chia mucilage itself, and considering all mentioned characteristics of CM, the aim of this study was to produce a novel biodegradable edible film from CM, with glycerol as plasticizer in different concentrations, and characterize its properties, such as physical, mechanical, optical, barrier, thermal and structural properties.

2 Materials and Methods

2.1 Materials

Chia seeds (*Salvia hispanica* L.) used in this study were obtained from the local market in Quebec, Canada, which were previously imported from Bolivia. The seeds were stored at room temperature under vacuum-sealed bags until they were tested. Glycerol (Sigma Aldrich Co., St. Louis, USA) and all chemical used were reagent grade.

2.2 Mucilage extraction

CM was obtained by hydration process. The chia seeds (*Salvia hispanica* L.) were soaked in distilled water at a ratio of seed: water 1:30, and mechanical stirred (Caframo Ltd, model BDC2002, Ontario, Canada) at least two hours at room temperature (25 ± 2 °C). The mucilage solution formed was separated from the seed by centrifugation (11600 g, 30 min) (Kendro Laboratory Products, Sorvall RC-5C Plus, Newtown, USA), and after this procedure, by filtration with the aid of a vacuum pump and a sieve to seize the tightly mucilaginous gel

bound to the coat seed. The CM solution was further filtered through a cheese cloth in order to remove remaining small particles. The mucilaginous gel (CM solution) was freeze-dried (SP Industries Inc., VirTis 50-SRC freeze dryer, Warminster, USA) and after stored in vacuum-sealed bags until required.

2.3 Film Formation

Film-forming solutions were prepared by dissolving CM freeze-dried in distilled water (1% w/v). The solution was mechanical stirred (Caframo Ltd, model BDC2002, Ontario, Canada) for 3 h at room temperature (25 ± 2 °C) until the disintegration of mucilage aggregates to form a homogeneous dispersion. The pH was adjusted to 9 with NaOH 0,1 M (the choice of this pH value was based on a previous study where the highest hydration capacity of the mucilage from chia was achieved at pH 9; Muñoz et al., 2012b) and the film forming solution were heated in a water bath at 80 ± 3 °C for 30 min under constant stirring (120 rpm). When the solution reached the processing temperature (80 ± 3 °C) glycerol, as a plasticizer, was added to the CM solution at three different concentration, based on CM dry weight (25%, 50% and 75%, w/w). After heating, these mixtures were stirred for 30 min to form homogeneous solutions. Then the prepared solution was casted onto a 14 cm-diameter acrylic plates (84.6 g of each film forming solution, 0.55 g/cm^2) and the film was obtained by solvent evaporation in an oven (Weiss-Gallenkamp, BS model OV-160, Leicestershire, UK) with air convection at 35 °C for 16-20 h. The films were peeled from the plates using a spatula and then stored at 52% RH (25 ± 2 °C) at least 48 h prior to moisture content, mechanical properties, and water vapor permeability characterization. The relative humidity was maintained at 52% using a saturated magnesium nitrate $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution kept in a desiccator. All the experiments were performed in triplicate, unless otherwise indicated.

The CM-based films were designed as a function of glycerol content (25%, 50%, or 75%). Films plasticized with 25%, 50% and 75% of glycerol were codified as CM25, CM50 and CM75, respectively.

2.4 Film Characterization

2.4.1 Thickness

The thickness of the films was measured with the aid of a hand-held digital

micrometer (Mitutoyo Corporation Shiwa, CD-613 Digimatic Micrometer, Japan) with a precision of 0.01 mm. The mean thickness of each type of film was determined from an average of five films, carried out at five different positions in each film specimen.

2.4.2 Moisture content

The prepared film samples (2 cm in diameter) were dried at 105 °C in an oven (Weiss-Gallenkamp, BS model OV-160 model, Leicestershire, UK) and their moisture content was analyzed gravimetrically, until their weights become constant (over 24 h).

2.4.3 Water solubility (WS)

The WS of the films was defined as the percentage of film dry matter solubilized after 24 h of immersion in distilled water and measured according to the method used by Gontard, Guilbert and Cuq (1992). The dried films obtained from the moisture content analysis, named here as the initial dry weight (W_i), were immersed in 30 mL of distilled water and gently stirred for 24 h at room temperature (25 ± 2 °C). Afterwards, the samples were filtered using desiccated pre-weighed filter paper. The filter paper, containing undissolved fragments of film, was dried at 105 °C for 24 h in an oven (Weiss-Gallenkamp, BS model OV-160, Leicestershire, UK) and the resulting material was weighed for determination of the final dry weight (W_f). All the tests were conducted in quadruplicate and the means were reported. The water solubility (%) was calculated according to the Eq. (1):

$$(1) \quad WS (\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} * 100$$

2.4.4 Water vapor permeability (WVP) measurement

The gravimetric method based on ASTM method E96-95 (1995) with some modifications (McHugh, Avena-Bustillas & Krochta, 1993) were used to determine WVP. Each film sample without any defects was sealed over a circular opening of 0.0032 m² in a permeation cell (inner diameter = 63.5 mm, height = 25 mm) that was stored at 25 °C in a glass chamber. To maintain a 75% relative humidity (RH) gradient across the film, anhydrous calcium chloride (0% RH) was placed inside the cell and a saturated NaCl solution (75% RH)

was used in the glass chamber. The RH inside the cell was always lower than outside, and water vapor transport was determined from the weight gain of the permeation cell. When steady-state conditions were reached (after 2 h) permeation cells were weighed for the first time and after at regular time intervals made over 24 h. The water vapor permeability of the samples was determined in triplicate using Eq. (2):

$$(2) \quad WVP = \frac{w \cdot L}{A \cdot t \cdot \Delta p}$$

where w is the weight of the water that permeated through the film (g), L is the thickness of the film (m), A is the permeation area (m²), t is the time of permeation (h), and Δp is the water vapor pressure difference between the two sides of the film (Pa).

2.4.5 Film color

The color of the CM films were determined using a colorimeter (Minolta Co. Ltd., CR-300, Osaka, Japan). A CIE Lab color parameters was used to measure the degree of lightness (L), redness ($+a$) or greenness ($-a$), and yellowness ($+b$) or blueness ($-b$) of the films. Films were measured on the surface of the white standard plate with color coordinates of $L = 97.11$, $a = 0.15$ and $b = 1.84$. Total color difference (ΔE) was calculated from Eq. (3):

$$(3) \quad \Delta E = \sqrt{(L_{film} - L_{s\ standard})^2 + (a_{film} - a_{s\ standard})^2 + (b_{film} - b_{s\ standard})^2}$$

Values were expressed as the means of five measurements on different areas of each film.

2.4.6 Light transmittance and transparency value

The light transmittance of films was measured at the ultraviolet and visible range (200–800 nm) using a UV–vis spectrophotometer (Shimadzu Corporation, UV-1800, Kyoto, Japan) as described by Shiku, Hamaguchi, Benjakul, Visessanguan, and Tanaka (2004). Film specimens were cut into rectangles and directly placed in a spectrophotometer test cell, and air was used as the reference. The transparency value of the films was calculated using the equation transparency value = A_{600}/x , where A_{600} is the absorbance at 600 nm and x is the film thickness (mm) (Han and Floros, 1997). The greater transparency value represents the lower

transparency of film.

2.4.7 Mechanical properties

The tensile mechanical properties (tensile strength, elongation at break and Young's modulus) were determined on Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) machine (TA Instruments, model RSA-3, New Castle, USA). The dimensions of film samples used in tests were 10 mm wide and 70 long, cut with sharp scissors. Prior to mechanical tests, samples were conditioned at 25 °C and 52% RH for 48 h. Samples were clamped between grips and force and deformation were recorded during extension at 20 mm/min, with an initial distance between the grips of 60 mm. Tensile strength (TS), elongation at break (EB) and Young's modulus (YM) were determined from five replicates for each film formulation in accordance with ASTM D882-12 (2012). TS (force/initial cross-sectional area) and EB were determined directly from the stress–strain curves, and the YM was calculated as the slope of the initial linear portion of this curve.

2.4.8 Thermal properties

Thermo-gravimetric analyses were applied on CM films using a TGA analyzer (Shimadzu Corp., model TGA-50, Tokyo, Japan) under nitrogen atmosphere. The heating rate was 10 °C/min, and temperature range was 25-650 °C.

2.4.9 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The dried film samples were mounted on aluminum stubs with double-sided adhesive tape, and coated with a thin layer of platinum. Morphological observations of the surface and cross-section (fractured under liquid nitrogen prior to visualization) of the films were done using a scanning electron microscope (Jeol, model JSM-5800, Tokyo, Japan) at 5-8 kV.

2.5 Statistical Analysis

An analysis of variance (ANOVA) and a Tukey test of multiple comparisons with a significance level of 5% were run using the Statistic 8.0 software (Statsoft Inc.) for comparison of the differences between means of the properties of the CM films.

3 Results and Discussion

3.1 Film Characterization

3.1.1 Film formation and thickness

Preliminary experiments were carried out to determine the hydrocolloid concentration (CM content) in film-forming solution. It was discovered that solutions containing 1% w/v of CM were enough to provide good film-forming solution, without being too much gummy. Regarding the plasticizer, CM edible films prepared without glycerol were brittle and cracked on the casting plates during drying. Thus, glycerol was incorporated into the film-forming solutions to obtain more flexible films. For this purpose, studies were conducted to determine the glycerol range content for film formulation. The lowest effective glycerol concentration was 25% (w/w) (based on CM content); below this concentration, the films tended to be brittle and difficult to handle, whereas films with more than 75% glycerol (w/w) were flexible but sticky.

The thickness of CM films showed similar values ranging from 0.054 to 0.060 mm (Table 1). There was no significant difference ($p > 0.05$) in thickness among CM films due to the increased content of glycerol. These results are in agreement with those obtained by Kokoszka et al. (2010) for soy protein isolated-based edible films, by Schou, Longares, Montesinos-Herrero, Monahan, O'Riordan, and O'Sullivan (2005) for sodium caseinate edible films, and by Ghasemlou et al. (2011) for kefir films who found no significant differences between samples at different concentrations of glycerol. Therefore, Ahmadi et al. (2012) studying edible films made from psyllium hydrocolloid (1.2% hydrocolloid concentration, w/v) found significantly increased thickness (from 0.050 to 0.072 mm) in response to increase in glycerol concentration. According to these authors, the films with higher concentrations of glycerol adsorbed more moisture to some extent and led to an increase in their thickness due to swelling process.

3.1.2 Moisture content

The moisture content of the CM films are shown in Table 1. When glycerol concentration increased from 25 to 50 and then to 75% (w/w) the moisture content of CM films increased significantly ($p < 0.05$), ranging from 18.18 to 41.88%. This was because film

with a higher concentration of plasticizer absorbed more moisture due to an overwhelming hydrophilicity of the plasticizer (Cho & Rhee, 2002).

Ghasemlou et al. (2011) found similar behavior when studying films prepared from kefiran (an exopolysaccharide obtained from kefir grains), as glycerol concentration increased (from 15 to 35% w/w, based on kefiran weight), moisture content increased significantly, from 23.59 to 37.04%. Polar groups (–OH) along plasticizer chains are believed to develop polymer–plasticizer hydrogen bonds that replace the polymer–polymer interactions in the biopolymer films (Yang & Paulson, 2000).

Osés et al. (2009) found results for moisture content ranging from 9.2 to 11.0% for edible films based on whey protein isolate and mesquite gum (using 30% of sorbitol, as plasticizer, based on dry total solids), while Muñoz et al. (2012a) found higher moisture content, ranging from 35.16 to 37.44% for edible films based on whey protein concentrate and CM (using 50% of glycerol, based on total solids).

Table 1. Thickness, moisture content, solubility and water vapor permeability of CM films.

Sample ^a	Thickness (mm)	MC (%)	WS (%)	WVP (g mm/kPa h m ²)
CM25	0.054 ± 0.004 ^a	18.18 ± 0.59 ^c	52.74 ± 0.96 ^c	0.131 ± 0.006 ^c
CM50	0.056 ± 0.004 ^a	32.00 ± 0.41 ^b	76.59 ± 1.90 ^b	0.325 ± 0.008 ^b
CM75	0.060 ± 0.007 ^a	41.88 ± 0.78 ^a	84.50 ± 0.74 ^a	0.442 ± 0.019 ^a

Average ± standard deviation. Means in columns followed by different letter (a to c) are significantly different ($p < 0.05$), obtained by Tukey's test.

Moisture content (%), solubility (*S*), WVP (water vapor permeability).

^aChia mucilage (CM) film with 25, 50 and 75% of glycerol (w/w).

3.1.3 Water solubility (WS)

The solubility of CM films was affected by glycerol as can be seen in Table 1. The results for water solubility showed that CM films plasticized with various concentrations of glycerol increased significantly ($p < 0.05$) from 52.74 to 84.50% (Table 1). The solubility of the films generally increased with increasing concentrations of glycerol. In glycerol-plasticized films, glycerol can diminish interactions between biopolymer molecules and increase solubility due to its hydrophilic nature, giving the polymer molecules a greater ability to attract water (Cuq, Gontard, Aymard & Guilbert, 1997).

Ahmadi et al. (2012), for edible films based on psyllium hydrocolloid, found

significantly increase in solubility from 47.69 to 52.90% when glycerol concentration increased (from 15 to 35% w/w, based on psyllium dry weight), as well as Ghasemlou et al. (2011) for kefiran films, who found values for solubility ranging from 25.30 to 28.88%, with the increased glycerol concentration.

The solubility evaluation of composite films made from CM and whey protein concentrate (proportion 1:4, polysaccharide: protein) prepared by Muñoz et al (2012a) showed total soluble matter from 48.30 to 63.96% (film forming solutions prepared at pH 10 and 7, respectively), which are lower than the results found in this study for CM. The high solubility of CM films can be explained due to the hydrophilic nature of this polysaccharide, as well due to the mucilage structure, which is slightly branched, since the film dispersion in water depends mainly on its chemical structure.

The desired value for the solubility of a film will depend on its application or intended use (Pelissari, Andrade-Mahecha, Sobral & Menegalli, 2013). Considering the hydrophilic nature of CM, it was expected that CM films might dissolve in water. During water solubility test, it is worth noting that all tested CM films lost their integrity after certain time immersed in water.

In their analysis of blend films from soy protein isolate and cod gelatin, Denavi, Pérez-Mateos, Añon, Montero, Mauri, and Gómez-Guillén (2009) observed values above 80%. The authors argued this observation would indicate a poor water resistance, however, for some applications the high solubility could be advantageous: for example, as a carrier of bioactive compounds. Moreover, soluble film packaging is convenient to use in ready to eat products as they melt in boiled water or in the consumer's mouth. Furthermore, they can be easily used as fertilizer without adding to pollution; the high solubility is an indicator of biodegradability which could be an advantage (Pitak & Rakshit, 2011).

3.1.4 Water vapor permeability (WVP) measurement

The water vapor permeability (WVP) are the most important and extensive properties of edible films because of their tight connections with deteriorative reactions (Ahmadi et al., 2012). The effect of glycerol content on the WVP of the CM films is shown in Table 1. There was a significant difference ($p < 0.05$) between the WVP values of films made with different glycerol concentrations. This effect was previously observed by Bertuzzi et al. (2007) for edible starch based films and by Yang and Paulson (2000) for edible gellan films. Glycerol is a small plasticizer molecule with the hydrophilic nature which penetrates easily to the

polymer matrix. So it can decrease the attractive forces between polymers and increase free volume and segmental movements between them. Consequently, with a higher WVP, water molecules diffused more easily in polymer films (Rodríguez, Osés, Ziani, & Maté, 2006).

Generally, water vapor transmission through a hydrophilic film depends on both diffusivity and solubility of water molecules in the film matrix (Gontard & Guilbert, 1994). An increase in the inter chain spacing due to inclusion of glycerol molecules between the polymer chains may promote water vapor diffusivity through the film and hence accelerate the water vapor transmission. The high hydrophilicity of glycerol molecules which was favorable to the adsorption of water molecules could also contribute to the increase in the film WVP (Gontard, Guilbert, & Cuq, 1993). Additionally, at a high glycerol concentration, glycerol could cluster with itself to open polymer structures, enhancing the permeability of the film to moisture (Yang & Paulson, 2000).

The WVP values obtained in the present work were lower than other biopolymers films, including whey protein concentrate and CM composite films (0.620–0.678 g mm/kPa h m², Muñoz et al., 2012a), *opuntia ficus-indica* L. mucilage based films (4.96 g mm/kPa h m², Espino-Díaz et al., 2010), whey protein isolate and mesquite gum composite films (2.0 g mm/kPa h m², Osés et al., 2009) whey protein and okra polysaccharide fraction composite films (2.9 g mm/kPa h m², Prommakool, Sajjaanantakul, Janjarasskul, & Krochta, 2011), within the range of galactomannan films (0.235 g mm/kPa h m², Cerqueira, Souza, Martins, Teixeira, & Vicente, 2010), but higher than synthetic films, such as high density polyethylene film (HDPE) (0.0012 g mm/kPa h m²) and polyester film (0.0091 g mm/kPa h m²) (McHugh et al., 1993). This results indicates the good water barrier properties of CM films and its potential use as edible packaging for dried foods.

3.1.5 Film color

The color of edible films is an important factor for consumer acceptance. Table 2 shows the measured color parameters including *L* (lightness), *a* (green-red), *b* (blue-yellow), and ΔE (total color difference) of CM films. The results showed that only the CM75 film color parameters were significantly ($p < 0.05$) altered when glycerol concentration increased.

Increasing of glycerol concentration in CM films (from 75% w/w) resulted in decrease in lightness (*L*), while green–red color (*a*) and blue–yellow color (*b*) were increased (Table 2). ΔE (the degree of total color difference from the standard color plate) increased significantly ($p < 0.05$) in agreement with the higher *a* and *b* values for CM75 films. Hence, the CM films

became slightly reddish (a+) and yellowish (b+), but they were still transparent. Furthermore, visual observation confirmed this fact.

Table 2. Color measurements of CM films.

Sample ^a	Color			
	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	ΔE
CM25	82.71 ± 0.20 ^a	0.69 ± 0.06 ^b	23.81 ± 0.25 ^b	26.27 ± 0.10 ^b
CM50	82.61 ± 0.28 ^a	0.68 ± 0.03 ^b	24.49 ± 0.18 ^b	26.90 ± 0.00 ^b
CM75	79.97 ± 0.13 ^b	0.84 ± 0.04 ^a	28.28 ± 0.25 ^a	31.52 ± 0.28 ^a

Average ± standard deviation. Means in columns followed by different letter (a to c) are significantly different ($p < 0.05$), obtained by Tukey's test.

^aChia mucilage (CM) film with 25, 50 and 75% of glycerol (w/w).

3.1.6 Light transmittance and transparency value

The study of the UV light absorption capacity of biodegradable films is relevant to determine their possible applications for food packaging; if these materials are able to absorb UV light they could be useful to package and extend shelf life of fatty foods which are susceptible to the oxidative degradation catalyzed by UV rays (López & García, 2012). Table 3 summarizes the light transmittance at selected wavelength (from 200 to 800 nm) and the transparency value for CM films, together with some synthetic films. CM films had excellent barrier properties to UV light in the 200-280 nm region, regardless the glycerol content, suggesting that CM films have the ability to protect against UV radiation due to its UV barrier capability, and therefore this indicates their potential preventive effect on the lipid oxidation induced by UV light in the food systems (Shiku et al., 2004). On the other hand, some synthetic polymers films, such as oriented polypropylene (OPP) low-density polyethylene (LDPE), did not prevent the passage of UV light above 280 nm (Table 3).

The transparency value of CM films revealed significant decreased ($p < 0.05$) from 4.49 ± 0.39 to 3.38 ± 0.15 A_{600}/mm . This result indicate that CM film incorporated with more glycerol content became more transparent. The transparency values of CM films were close to starch-based films plasticized with glycerol (López & García, 2012). Furthermore, comparing with commercial films used for packaging purposes, the transparency value of CM films were higher than those reported for OPP, but closer to LDPE (regarding CM50 and CM75) (Shiku et al., 2004). Data obtained in this study seem to indicate that CM films are fairly transparent, therefore they could be used as see-through packaging or coating materials.

Table 3. Light transmittance and transparency value (A_{600}/mm) of CM films.

Sample ^a	Light transmittance (%) at different wavelength (nm)								Transparency value
	200	280	350	400	500	600	700	800	
CM25	0.02	0.06	4.37	20.64	44.80	55.59	61.66	65.09	4.49 ± 0.39 ^a
CM50	0.01	0.14	7.73	24.66	48.92	59.63	65.92	70.06	3.43 ± 0.26 ^b
CM75	0.02	0.08	5.18	18.30	41.76	53.36	60.57	65.31	3.38 ± 0.15 ^b
Synthetic films ^b									
OPP	4.6	80.0	86.2	87.9	88.8	89.1	89.3	89.6	1.67
LDPE	13.1	67.5	79.9	83.4	85.6	86.9	87.8	83.6	3.05

Average ± standard deviation. Means in columns followed by different letter (a to c) are significantly different ($p < 0.05$), obtained by Tukey's test.

^aChia mucilage (CM) film with 25, 50 and 75% of glycerol (w/w).

^bLDPE: low-density polyethylene, OPP: oriented polypropylene. Data obtained from Shiku et al. (2004).

3.1.7 Mechanical properties

The influence of glycerol incorporation on the mechanical properties of CM films can be seen in Table 4, which shows the tensile strength (TS), elongation at break (EB) and Young's modulus (YM) of films equilibrated at 25 °C, 52% RH.

Table 4. Mechanical properties of CM films.

Sample ^a	TS (MPa)	EB (%)	YM (MPa)
CM25	17.75 ± 1.18 ^a	1.93 ± 0.34 ^c	778.40 ± 33.11 ^a
CM50	13.20 ± 0.26 ^b	10.78 ± 1.06 ^b	216.11 ± 28.76 ^b
CM75	9.44 ± 0.20 ^c	15.89 ± 2.34 ^a	105.15 ± 20.00 ^c

Average ± standard deviation. Means in columns followed by different letter (a to c) are significantly different ($p < 0.05$), obtained by Tukey's test.

Tensile strength (TS), elongation at break (EB), Young's modulus (YM).

^aChia mucilage (CM) film with 25, 50 and 75% of glycerol (w/w).

The presence of glycerol in films caused significant ($p < 0.05$) differences in TS, EB, and YM values. The TS and YM of CM films decreased with increased addition of glycerol, from 17.75 to 9.44 MPa and from 778.40 to 105.15 MPa, respectively. Conversely, EB of CM films increased from 1.93 to 15.89%. Based on these results, it can be concluded that increasing of glycerol concentration in CM films improved film extensibility and reduced its resistance. The effect of plasticizer concentration increment on the film's mechanical

properties has been widely discussed in the literature (Cuq et al., 1997; McHugh & Krochta, 1994). Lourdin, Coignard, Bizot, and Colonna (1997) stated that a small quantity of plasticizer could be easily inserted between polymer chains, producing a “cross-linker” effect that would decrease the free volume and the segmental mobility of the polymer, decreasing the mechanical strength of the films and enhancing their extensibility.

Similar behavior were reported by Ahmadi et al. (2012) for edible film based on psyllium seed gum, as glycerol content increased, TS decreased (from 14.31 to 7.88 MPa), and EB increased (from 24.57 to 34.68%). The TS values of CM plasticized films were higher than *opuntia ficus-indica* L. mucilage based films (0.4–0.95 MPa, Espino-Díaz et al., 2010), whey protein concentrate and CM composite films (2.67–4.68 MPa, Muñoz et al., 2012a), whey protein and okra polysaccharide fraction composite films (5 MPa, Prommakool et al., 2011), kefiran-based films (5.04–8.85 MPa, Ghasemlou et al. 2011), whey protein isolate and mesquite gum composite films (2.0–12.1 MPa, Osés et al., 2009), within the range of LDPE (low-density polyethylene) film (9–17 MPa), and lower than cellophane (114 MPa) (Smith, 1986).

However, CM films presented low to intermediate elongation values, specially low for CM film containing 25% of glycerol (1.93%). The results for films containing 50% and 75% of glycerol (w/w) were in the range of *opuntia ficus-indica* L. mucilage based films (14.99%, Espino-Díaz et al., 2010), but lower than whey protein concentrate and CM composite films (15.17–17.32%, Muñoz et al., 2012a), whey protein and okra polysaccharide fraction composite films (28% MPa, Prommakool et al., 2011), kefiran-based films (50.73–162.45%, Ghasemlou et al. 2011), cellophane (20%) and LDPE (500%) (Smith, 1986).

3.1.8 Thermal properties

For most of the applications it is important to know thermal stability of a material to be used. TGA thermograms representing thermal degradation behavior of CM films incorporated with different glycerol concentrations are presented in Fig. 1. The degradation temperature range, temperature peak, weight loss, and residue of all film samples are showed in Table 5. CM films exhibited three main stages of weight loss (Fig. 1).

The first stage correspond to the early minor weight loss attributed to desorption of moisture linked by hydrogen bounds to the polysaccharide structure (Zohuriaan & Shokrolahi, 2004). The second stage of weight loss corresponds to the glycerol plasticizer volatilization. For the third stage of weight loss, there was a greater weight loss. This corresponds to the

polysaccharide decomposition, and demonstrate that the main decomposition of the polysaccharides starts above 240 °C (Table 5). These results suggests that CM films showed good thermal resistance.

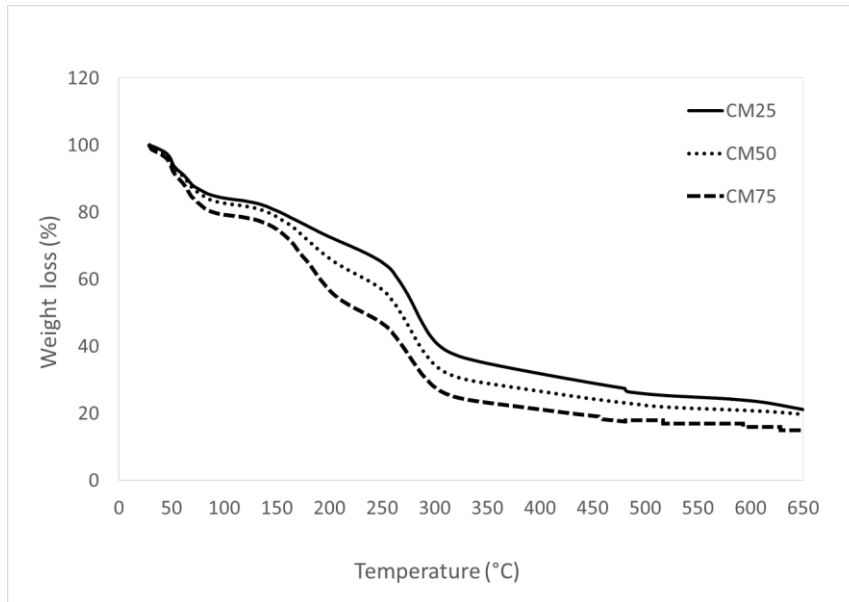


Fig. 1. Thermo-gravimetric curves of CM films. Numbers denoted the level of glycerol concentration (% based on CM content).

Temperature peak events show that the increase of glycerol concentration leads to a more significant weight loss associated with two thermal stages: chemisorbed water through the hydrogen bonds favored by the presence of glycerol (temperature peak 2) and decomposition of chia mucilage polysaccharide (temperature peak 3) (Table 5).

Table 5. Thermo-gravimetric data of CM films with different glycerol concentration.

Sample ^a	N ^o of decomposition stage	Temperature range (°C)	Temperature peak (°C) ^b	Weight loss (%)	Residue (%)
CM25	1	38.28-80.15	50.55	5	21.14
	2	119.24-225.51	167.64	22	
	3	243.17-325.80	280.72	49	
CM50	1	38.28-76.15	49.22	5	19.39
	2	128.16-224.18	175.64	27	
	3	243.12-315.66	276.72	55	
CM75	1	38.28-78.82	49.21	6	15.87
	2	135.36-213.51	179.90	35	
	3	244.45-314.33	276.72	63	

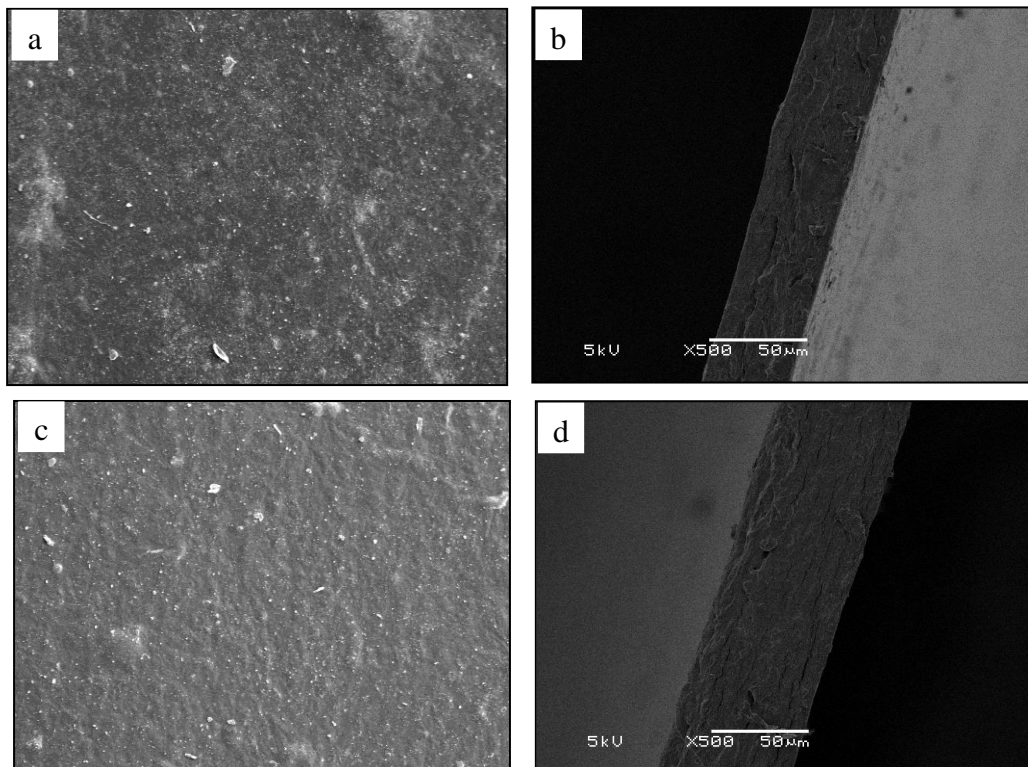
^aChia mucilage (CM) film with 25, 50 and 75% of glycerol (w/w).

^bTemperature peak correspond to the values of the derivative thermograms obtained by the TGA curve.

Additionally, all films had residual mass (representing char content) at 650 °C ranging from 15.87 to 21.14%. The lower residue for CM75 films reconfirmed that glycerol at higher content interfered the CM interaction in film network, giving lower heat resistance. Similar results were found by Tongnuanchan, Benjakul and Prodpran (2012) for increased glycerol content.

3.1.9 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM was used to investigate the microstructures of the surfaces and cross-sections of the CM films made with different glycerol concentrations (Fig. 2). Microscopic views indicated relatively smooth and uniform surface morphology without cracks, breaks, or openings on the surfaces of CM films. Fig. 2 shows scanning electron microscopy of the outer surface (left) and cross-section (right) for CM25, CM50 and CM75 films. Scanning electron microscopy observations of films with different glycerol concentrations did not present any marked difference in structure. The homogeneous matrix of CM films is an indicator of the structural integrity.



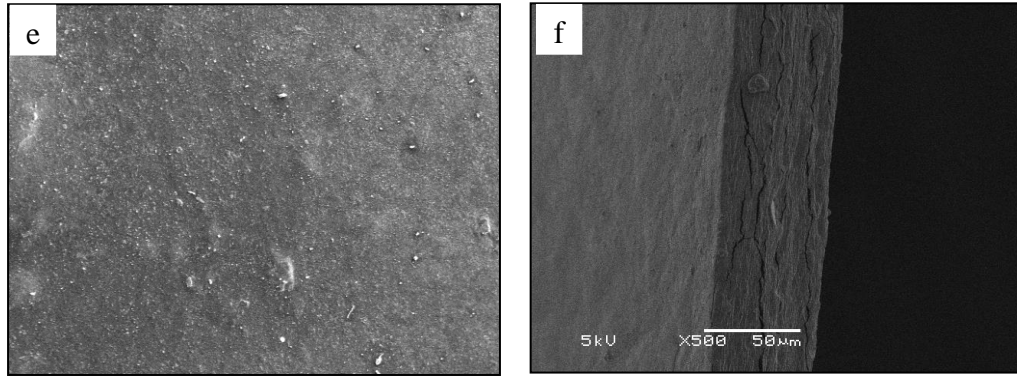


Fig. 2. Microscopy by SEM of surface (left column – magnification of 100x) and cross-section (right column – magnification of 500x) of CM films: (a) and (b) film containing 1 g of CM/100 mL water plus 25 g of glycerol/100 g of CM; (c) and (d) film containing 1 g of CM/100 mL water plus 50 g of glycerol/100 g of CM; (e) and (f) film containing 1 g of CM/100 mL water plus 75 g of glycerol/100 g of CM.

4 Conclusions

The CM hydrocolloid appears as an interesting ingredient for the design of new film-forming solutions, and CM edible film plasticized with glycerol could be prepared successfully. The extracted hydrocolloid from the chia seed and glycerol in 25%, 50% and 75% (w/w) concentration were used to prepare CM films. Glycerol had an essential role in making homogenous and flexible films and also affected physicochemical, barrier and mechanical properties of CM films significantly.

It was observed a proportional reason between plasticizer, moisture content, solubility and water vapor permeability; the higher glycerol content, the higher moisture content, solubility and water vapor permeability of the films. Increasing of glycerol concentration in films resulted in increased elongation whilst, decreased tensile strength and Young's modulus. In addition, CM films exhibited high solubility in water, good thermal resistance, fair transparency and good absorption of ultraviolet radiation, which could provide increased protection to packaged food. The CM films arise as a potential option for the elaboration of edible films and coatings.

Acknowledgments

The authors are grateful to Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brazil) for the financial support. We also acknowledge the Canadian Bureau for the International Education (CBIE) that granted to M. Dick a scholarship for a

research training visit at Université Laval, and Diane Gagnon for her technical assistance during this period.

References

- Ahmadi, R., Kalbasi-Ashtari, A., Oromiehie, A., Yarmand, M-S., & Jahandideh, F. (2012). Development and characterization of a novel biodegradable edible film obtained from psyllium seed (*Plantago ovata Forsk*). *Journal of Food Engineering*, *109*, 745-751.
- ASTM. (2012). Designation D882-12: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM (1995). Designation E96-95: Standard test method for water vapor transmission of materials. In *Annual Book of ASTM standards*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- Ayerza, R., & Coates, W. (2005). *Chia: Rediscovering a Forgotten Crop of the Aztecs*. The University of Arizona Press, Tucson, Arizona, USA.
- Bertuzzi, M. A., Vidaurre, E. F. C., Armada, M., & Gottifredi, J. C. (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, *80*(3): 972–978.
- Cao, N., Fu, Y., & He, J. (2007). Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*, *21*, 1153-1162.
- Cerqueira, M. A., Souza, B. W. S., Martins, J. T., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2010). Seed extracts of *Gleditsia triacanthos*: functional properties evaluation and incorporation into galactomannan films. *Food Research International*, *43*(8), 2031–2038.
- Cho, S. Y., & Rhee, C. (2002). Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. *LWT – Food Science and Technology*, *35*(2), 151–157.
- Cuq, B., Gontard, N., Aymard, C., & Guilbert, S. (1997). Relative humidity and temperature effects on mechanical and water vapor barrier properties of myofibrillar protein-based films. *Polymer Gels and Networks*, *5*(1), 1–15.
- Denavi, G. A., Pérez-Mateos, M., Añon, M. C., Montero, P., Mauri, A. N., & Gómez-Guillén, M. C. (2009). Structural and functional properties of soy protein isolate and cod gelatin blend films. *Food Hydrocolloids*, *23*(8), 2094-2101.
- Espino-Díaz, M., Ornelas-Paz, J. d. J., Martínez-Téllez, M. A., Santillán, C., Barbosa-

- Cánovas, G. V., Zamudio-Flores, P. B., & Olivas, G. I. (2010). Development and characterization of edible films based on mucilage of *Opuntia ficus-indica* (L.). *Journal of Food Science*, 75(6), E347–E352.
- Han, J. H., & Floros, J. D. (1997). Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 13(4), 287–298.
- Gontard, N., & Guilbert, S. (1994). Biopackaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. In M. Mathlouthi, *Food packaging and preservation*. London: Blackie Academic & Professional.
- Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J. L. (1992). Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 57(1), 190–195.
- Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J. L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat film. *Journal of Food Science*, 58(1), 206–211.
- Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., Oromiehie, A., & Yarmand, M. S. (2011). Development and characterization of new biodegradable edible film made from kefiran, an exopolysaccharide obtained from kefir grains. *Food Chemistry*, 127, 1496–1502.
- Kokoszka, S., Debeaufort, F., Hambleton, A., Lenart, A., & Voilley, A. (2010). Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 503–510.
- Lin, K.-Y., Daniel, J. R., & Whistler, R. L. (1994). Structure of chia seed polysaccharide exudate. *Carbohydrate Polymers*, 23(1), 13–18.
- López, O. V., & García, M. A. (2012). Starch films from a novel (*Pachyrhizus ahipa*) and conventional sources: development and characterization. *Materials Science and Engineering C*, 32(7), 1931–1940.
- Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., & Colonna, P. (1997). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, 38, 5401–5406.
- McHugh, T. H., Avena-Bustillas, R., & Krochta J. M. (1993). Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, 58(4), 899–903.
- McHugh, T. H., & Krochta, J. M. (1994). Water vapor permeability properties of edible whey protein–lipid. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 71(3), 307–402.

- Muñoz, L. A., Aguilera, J. M., Rodríguez-Turienzo, L., Cobos, A., & Diaz, O. (2012a). Characterization and microstructure of films made from mucilage of *Salvia hispanica* and whey protein concentrate. *Journal of Food Engineering*, *111*, 511-518.
- Muñoz, L. A., Cobos, A., Diaz, O., & Aguilera, J. M. (2012b). Chia seeds: microstructure, mucilage extraction and hydration. *Journal of Food Engineering*, *108*, 216–224.
- Osés, J., Fabregat-Vázquez, M., Pedroza-Islas, R., Tomás, S. A., Cruz-Orea, A., & Maté, J. I. (2009). Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. *Journal of Food Engineering*, *92*(1), 56–62.
- Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2013). Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, *30*(2), 681-690.
- Pitak, N., & Rakshit, S. K. (2011). Physical and antimicrobial properties of banana flour/chitosan biodegradable and self sealing films used for preserving fresh-cut vegetables. *LWT - Food Science and Technology*, *44*(10), 2310-2315.
- Prommakool, A., Sajjaanantakul, T., Janjarasskul, T., & Krochta, J. M. (2011). Whey protein-okra polysaccharide fraction blend edible films: tensile properties, water vapor permeability and oxygen permeability. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *91*, 362–369.
- Reyes-Caudillo, E., Tecante, A., & Valdivia-López, M. A (2008). Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Food Chemistry*, *107*, 656-663.
- Rodríguez, M., Osés, J., Ziani, K., & Maté, J. I. (2006). Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible film. *Food Research International*, *39*, 840–846.
- Salgado-Cruz, M. P., Calderón-Domínguez, G., Chanona-Pérez, J., Farrera-Rebollo, R. R., Méndez-Méndez, J. V., & Díaz-Ramírez, M. (2013). Chia (*Salvia hispanica* L.) seed mucilage release characterisation. A microstructural and image analysis study. *Industrial Crops and Products*, *51*, 453-462.
- Schou, M., Longares, A., Montesinos-Herrero, C., Monahan, F. J., O’Riordan, D., & O’Sullivan, M. (2005). Properties of edible sodium caseinate films and their application as food wrapping. *LWT - Food Science and Technology*, *38*, 605-610.
- Shiku, Y., Hamaguchi, P. Y., Benjakul, S., Visessanguan, W., & Tanaka, M. (2004). Effect of surimi quality on properties of edible films based on Alaska pollack. *Food Chemistry* *86*(4), 493–499.

- Smith, S. A. (1986). Polyethylene, lowdensity. In M. Bakker (Ed.), *The Wiley encyclopedia of packaging technology* (pp. 514–523). New York: John Wiley and Sons.
- Sobral, P. J. A., Menegalli, F. C., Hubinger, M. D., & Roques, M. A. (2001). Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, *15*(4–6), 423–432.
- Sothornvit, R., & Krotcha, J. M. (2001). Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, *50*(3), 149–155.
- Sothornvit, R., & Pitak, N. (2007). Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. *Food Research International*, *40*, 365-370.
- Tongnuanchan, P., Benjakul S., & Prodpran, S. (2012). Physico-chemical properties, morphology and antioxidant activity of film from fish skin gelatin incorporated with root essential oils. *Food Chemistry*, *134*, 1571-1579.
- Zohuriaan, M. J., & Shokrolahi, F. (2004). Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer Testing*, *23*, 575-579.
- Yang, L., & Paulson, A. T. (2000). Mechanical and water vapor barrier properties of edible gellan films. *Food Research International*, *33*, 563–570.

CAPÍTULO 3: DISCUSSÃO GERAL

Existe um grande interesse no desenvolvimento de filmes comestíveis ou biodegradáveis, principalmente devido à demanda por alimentos de alta qualidade, preocupações ambientais sobre o descarte de materiais não renováveis (utilizados como embalagem para alimentos) e oportunidades para criar novos mercados de matérias-primas formadoras de filme, como farinhas (misturas complexas) e hidrocolóides. A grande vantagem dos biofilmes e coberturas comestíveis é que estes podem ser consumidos juntamente com o alimento, além de serem produzidos a partir de componentes degradáveis, e também podem atuar como suporte de nutrientes e/ou aditivos que melhoram as características nutricionais e sensoriais do alimento.

Com base no exposto acima, o primeiro artigo intitulado “*Development and characterization of edible films based on chia (Salvia hispanica L.) flour*” teve como objetivo, desenvolver um filme biodegradável e comestível a partir da farinha da semente de chia e caracterizá-lo quanto às suas propriedades físico-químicas, mecânicas, estruturais e de barreira. As avaliações demonstraram que a farinha obtida da semente de chia possui capacidade de formação de um filme comestível, no entanto, este apresenta baixa resistência à ruptura. Desta forma, o amido adicionado (e testado em algumas formulações), demonstrou melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de farinha de chia. Ainda assim, todas as formulações avaliadas apresentaram permeabilidade ao vapor da água e solubilidade similares, ou mesmo, mais baixas que as obtidas de filmes biodegradáveis elaborados com outras farinhas. Isto pode ser explicado pela natureza complexa da farinha de chia (alto conteúdo de lipídeos, proteínas e fibras), e desta forma direciona o potencial deste filme poder ser aplicado em alimentos com variadas amplitudes de umidade. Os filmes apresentaram coloração escura (característica da semente de chia) próxima à cor marrom, baixa a intermediária transparência, e além disso, apresentaram a característica interessante de absorverem a radiação ultravioleta. O intuito no desenvolvimento deste filme, é que ele não seja apenas biodegradável, e sim, seja comestível, haja vista o elevado valor nutritivo da matéria-prima utilizada na sua formulação.

O segundo artigo intitulado “*Development and characterization of a novel biodegradable edible film made from chia (Salvia hispanica L.) mucilage*” teve por objetivo, desenvolver um filme biodegradável e comestível a partir da mucilagem extraída da chia e também caracterizá-lo em relação às suas propriedades físico-químicas, mecânicas, estruturais e de barreira. Os filmes desenvolvidos com a mucilagem de chia demonstraram ser tão interessantes quanto filmes elaborados com outros hidrocolóides. O teor de glicerol influenciou nas características avaliadas dos filmes, indo ao encontro dos resultados

encontrados na literatura. Com o incremento de glicerol, aumenta-se a solubilidade, a permeabilidade ao vapor da água e o alongamento do filme, contudo a resistência à tração é diminuída. Uma característica interessante destes filmes é sua alta solubilidade, o que aponta o seu potencial uso como embalagem para alimentos semiprontos destinados ao preparo sob cozimento. Além disso, esses filmes também apresentaram barreira a radiação ultravioleta.

De modo geral, os filmes desenvolvidos utilizando a farinha e a mucilagem da chia como matéria-prima, apresentam grande viabilidade de aplicação, no entanto, a escolha da embalagem deve ser de acordo com as características desejadas e de acordo com as características do alimento a ser aplicado. Além disso, são necessários novos estudos com o objetivo de melhorar determinadas propriedades desses filmes, com vista à aplicação em produtos alimentares.

Espera-se que os métodos investigados e desenvolvidos neste estudo, assim como seus resultados, sejam úteis para pesquisas futuras relacionadas com a utilização da semente de chia na elaboração de filmes comestíveis e biodegradáveis.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting – D882-12. **Annual book of ASTM**, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard test method for water vapor transmission of material – E96-95. **Annual book of ASTM**, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1995.

ANDRADE-MAHECHA, M. M. **Elaboração e caracterização de biofilmes de farinha de biri (*Canna indica* L.)**. 2009. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 449-458, 2012.

ANKER, M.; STADING, M.; HERMANSSON, A. Relationship between the microstructure and the mechanical and barrier properties of whey protein films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 9, p. 3806-3816, 2000.

ARVANITTOYANNIS, I. S. Totally and partially biodegradable polymer blends based on natural and synthetic macromolecules: preparation, physical properties, and potential as food packaging materials. **Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics C**, v. 39, n. 2, p. 205-271, 1999.

ARVANITTOYANNIS, I. S.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, n. 4, p. 371-382, 1998.

AYERZA, R. Oil content and fatty acid composition of chia (*Salvia hispanica* L.) from five northwestern locations in Argentina. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, p.1079-1081, 1995.

AYERZA, R.; COATES, W. An omega-3 fatty acid enriched chia diet: its influence on egg fatty acid composition, cholesterol and oil content. **Canadian Journal of Animal Science**, v. 79, p. 53-58, 1999.

AYERZA, R.; COATES, W. **Chia Seeds: New Source of Omega-3 Fatty Acids, Natural Antioxidants and Dietetic Fiber**. Southwest Center for Natural Products Research and Commercialization, Office of Arid Lands Studies, Tucson, Arizona, USA, 2001a.

AYERZA, R.; COATES, W. **Chia: Rediscovering a Forgotten Crop of the Aztecs**. The University of Arizona Press, Tucson, Arizona, USA, 2005.

AYERZA, R.; COATES, W. Dietary levels of chia: influence on hen weight, egg production and sensory quality, for two strains of hens. **British Poultry Science**, v. 43, p. 283-290, 2002a.

AYERZA, R.; COATES, W. Dietary levels of chia: influence on yolk cholesterol, lipid content and fatty acid composition, for two strains of hens. **Poultry Science**, v. 79, p. 724-739, 2000.

AYERZA, R.; COATES, W. Influence of chia on total fat, cholesterol, and fatty acid profile of Holstein cow's milk. In: **Association for the Advancement of Industrial Crops Meeting**. Saskatoon, Saskatchewan, Canada, p. 1. Disponível em: <<http://dspace.uces.edu.ar:8180/dspace/handle/123456789/278>>, 2002b.

AYERZA, R.; COATES, W. Omega-3 enriched eggs: the influence of dietary alpha-linolenic fatty acid source combination on egg production and composition. **Canadian Journal of Animal Science**, v. 81, p. 355-362, 2001b.

AYERZA, R.; COATES, W. Protein and oil content, peroxide index and fatty acid composition of chia (*Salvia hispanica* L.) grown in six tropical and subtropical ecosystems of South America. **Tropical Science**, v. 44, n. 3, p. 131-135, 2004.

AYERZA, R.; COATES, W. Protein content, oil content and fatty acid profiles as potential criteria to determine the origin of commercially grown chia (*Salvia hispanica* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 34, p. 1366-1371, 2011.

AYERZA, R.; COATES, W.; LAURIA, M. Chia seed (*Salvia hispanica* L.) as an omega-3 fatty acid source for broilers: influence on fatty acid composition, cholesterol and fat content of white and dark meats, growth performance, and sensory characteristics. **Poultry Science**, v.81, 826-837, 2002.

BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O.; BAKER, R. A. Use of edible coatings to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 35, p. 509-524, 1995.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 1, p. 17-25, 2007.

BETANCUR-ANCONA, D.; GALLEGOS-TINTORÉ, S.; CHEL-GERRERO, L. Wet-fractionation of *Phaseolus lunatus* seeds: partial characterization of starch and protein. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 84, n. 10, p. 1193-1201, 2004.

BODWELL, C. E.; HOPKINS, D. T. Nutritional characteristics of oilseed proteins. In: Altschul A. M. and Wilcke H. L. (eds), *New Protein Foods, Seed Storage Proteins*, vol. 5, New York: Academic Press, p. 221-257, 1985.

BUSHWAY, A. A.; BELYA, P. R.; BUSHWAY, R. J. Chia seed as a source of oil, polysaccharide, and protein. **Journal of Food Science**, v. 46, 1349-1350, 1981.

BUSHWAY, A. A.; WILSON, A. M.; HOUSTON, L.; BUSHWAY, R. J. Selected properties of the lipid and protein fractions from chia seed. **Journal of Food Science**, v. 49, p. 555-557, 1984.

CAHILL, J. P. Ethnobotany of chia, *Salvia hispanica* L. (Lamiaceae). **Economic Botany**, v.

57, p. 604-618, 2003.

CAO, N.; FU, Y.; HE, J. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1153-1162, 2007.

CAPITANI, M. I; SPOTORNO, V; NOLASCO; S. M; TOMÁS, M. C. Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (*Salvia hispanica* L.) seeds from Argentina. **Food Science and Technology**, v. 45, p. 94-102, 2012.

CARNEIRO-CUNHA, M. G.; CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; SOUZA, M. P.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Physical properties of edible coatings and films made with a polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 3, p. 379-385, 2009.

CARVALHO, R. A.; MARIA, T. M. C.; MORAES, I. C. F.; BERGO, P. V. A.; KAMIMURA, E. S.; HABITANTE, A. M. Q. B.; SOBRAL, P. J. A. Study of some physical properties of biodegradable films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol) using a response surface methodology. **Materials Science & Engineering C – Biomimetic and Supramolecular Systems C**, v. 29, p. 485-491, 2009.

COUGHLAN, K.; SHAW, N. B.; KERRY, J. F.; KERRY, J. P. Combined effects of proteins and polysaccharides on physical properties of whey protein concentrate-based edible films. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 6, p. E271–E275, 2004.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Edible film and coating as active layers. In: ROONEY, M. L. (Ed.) **Active food packaging**. London: Blackie Academic & Professional, 1995, p. 111-142.

DALGETTY, D.; BAIK, B. Isolation and characterization of cotyledon fibers from peas, lentils, and chickpeas. **Cereal Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 310-315, 2003.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J. A.; VOILLEY A. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, n. 4, p. 299-313, 1998.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; BERTAN, L. C.; YAMASHITA, F.; MEI, L. H. I.; QUEIROZ, F. P. C. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 01, p. 149-154, 2012.

FAKHOURI, F. M; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, C. R.; STEEL, C. J.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 369-375, 2007.

FERREIRA, V. L. P. **Princípios e aplicações da colorimetria em alimentos**. Campinas: ITAL, 1981. 85p. (Instruções Técnicas, n. 19).

GALLO, J. A. Q.; DEBEAUFORT, F.; CALLEGARIN, F.; VOILLEY, A. Lipidic hydrophobic, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based films.

Journal of Membrane Science, v. 180, n. 1, p. 37-46, 2000.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Property modification of edible wheat, gluten-based films. **Transactions of American Society of Agriculture Engineers**, v. 36, p. 465-470, 1993.

GIANCONE, T.; TORRIERI, E.; MASI, P.; MICHON, C. Protein-polysaccharide interactions: phase behaviour of pectin-soy flour mixture. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1263-1269, 2009.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim SBCTA**, v. 30, p. 3-15, 1996.

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

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie**, v. 29, p. 10-17, 1996.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1841-1856, 1995.

HULSE, J. Flavour, spices and edible gums: opportunities for integrated agroforestry systems. In: **International Conference on Domestication and Commercialization of Non-timber Forest Products in Agroforestry Systems**. FAO, Uganda, 1996, p. 298.

HUNTER ASSOCIATES LABORATORY. Universal Software Versions 3.2 and Above. User's Manual. Manual Version 1.5. Hunter Associates Laboratory. Reston Virginia, 1997.

IXTAINA, V. Y.; MARTÍNEZ, M. L.; SPOTORNO, V.; MATEO, C. M.; MAESTRI, D. M.; DIEHL, B. W. K.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, p. 166-174, 2011a.

IXTAINA, V. Y.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Oxidative stability of chia (*Salvia hispanica* L.) seed oil: effect of antioxidants and storage condition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, n. 89, p. 1077-1090, 2011b.

KAYSERILIOĞLU, B. S.; BAKIR, U.; YILMAZ, L.; AKKAS, N. Drying temperature and relative humidity effects on wheat gluten film properties. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 964-968, 2003.

KENNEFICK, S.; CASHMAN, K. D. Investigation of an in vitro model for predicting the effect of food components on calcium availability from meals. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 51, p. 45-54, 2000.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v. 40, p. 47-59, 1986.

- KIM, K. H.; TSAO, R.; YANG, R.; CUI, S. W. Phenolic acid profiles and antioxidant activities of wheat bran extracts and the effect of hydrolysis conditions. **Food Chemistry**, v. 95, p. 466-473, 2006.
- KROCHTA, J. M.; MULLER-JOHNSON, C., Edible and biodegradable films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, p. 61-74, 1997.
- LETIEN, C.; VACHON, C.; MATEESCU, M. A.; LACROIX, M. Milk protein coatings prevent oxidative browning of apples and potatoes. **Journal of Food Science**, v. 66, p. 512-516, 2001.
- LIN, K. Y.; DANIEL, J. R.; WHISTLER, R. L. Structure of chia polysaccharide exudate. **Carbohydrate Polymers**, v. 23, p. 13-18, 1994.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Seminário: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar, 2010.
- MARIN, F. M.; ACEVEDO, M. J.; TAMEZ, R. M.; NEVERO, M. J.; GARAY, A. L. **WO/2008/0044908 Method for Obtaining Mucilage from *Salvia hispanica* L.** World Intellectual Property Organization, 2008.
- MARTÍNEZ, M. L.; MARÍN, M. A.; FALLER, C. M. S.; REVOL, J.; PENCI, M. C.; RIBOTTA, P. D. Chia (*Salvia hispanica* L.) oil extraction: study of processing parameters. **Food Science and Technology**, v. 47, p. 78-82, 2012.
- MATTHÄUS, B. Antioxidant activity of extracts obtained from residues of different oilseeds. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p. 3444-3452, 2002.
- 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.
- MCHUGH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 4, p. 899-903, 1993.
- MEINERI, G.; PEIRETTI, P. G. Apparent digestibility of mixed feed with increasing levels of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds in rabbit diets. **Italian Journal of Animal Science**, v. 6, 778-780, 2007.
- MONTERO, P.; PÉREZ-MATEOS, M. Effects of Na⁺, K⁺ and Ca²⁺ on gels formed from fish mince containing a carrageenan or alginate. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 375-385, 2002.
- MONTERREY, E. S; SOBRAL, P. J. A. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do nilo usando uma metodologia de superfície resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, p. 294-301, 1999.
- MOORE, G. R. P.; MARTELLI, S. M.; GANDOLFO, C.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO,

J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 7, p. 975-982, 2006.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 82-87, 2008.

MUÑOZ, L. A.; AGUILERA, J. M.; RODRIGUEZ-TURIENZO, L.; COBOS, A.; DIAZ, O. Characterization and microstructure of films made from mucilage of *Salvia hispanica* and whey protein concentrate. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 511-518, 2012a.

MUÑOZ, L. A.; COBOS, A.; DIAZ, O.; AGUILERA, J. M. Chia seed (*Salvia hispanica*): an ancient grain and a new functional food. **Food Reviews International**, v. 29, n. 4, p. 394-408, 2013.

MUÑOZ, L. A.; COBOS, A.; DIAZ, O.; AGUILERA, J. M. Chia seeds: microstructure, mucilage extraction and hydration. **Journal of Food Engineering**, v. 108, p. 216-224, 2012b.

OLIVEIRA, L. M.; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; PADULA, M.; GARCIA, E. E. C.; COLTRO, L. **Ensaios para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem/ITAL, 1996. 219 p.

OLIVOS-LUGO, B. L.; VALDIVIA-LÓPEZ, M. A.; TECANTE, A. Thermal and physicochemical properties and nutritional value of the protein fraction of mexican chia seed (*Salvia hispanica* L.). **Food Science and Technology International**, v. 16, p. 89-96, 2010.

OSÉS, J.; FABREGAT-VÁZQUEZ, M.; PEDROZA-ISLAS, R.; TOMÁS, S. A.; CRUZ-OREA, A.; MATÉ, J. I. Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 1, p. 56-62, 2009.

PARRIS, N.; COFFIN, D. R.; JOUBRAN, R. F.; PESSEN, H. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 43, 1432-1435, 1995.

PEIRETTI, P. G.; GAI, F. Fatty acid and nutritive quality of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds and plant during growth. **Animal Feed Science Technology**, v. 148, p. 267-275, 2009.

PEIRETTI, P. G.; MEINERI, G. Effects on growth performance, carcass characteristics, and fat and meat fatty acid profile of rabbits fed diets with chia (*Salvia hispanica* L.) seed supplements. **Meat Science**, v. 80, p. 111-121, 2008.

PEREZ, A. A.; CARRARA, C. R.; SÁNCHEZ, C. C.; PATINO, J. M. R.; SANTIAGO, L. G. Interactions between milk whey protein and polysaccharide in solution. **Food Chemistry**, v. 116, n. 1, p. 104-113, 2009.

PÉROVAL, C.; DEBEAUFORT, F.; DESPRÉ, D.; VOILLEY, A. Edible arabinoxylan-based films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure and other physical characteristics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 14, p. 3977-3983, 2002.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P. V.; BERTELSEN, G.; LAWThER, M.; OLSEN, M. B.; NILSSON, N. H.; MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. **Trends in Food Science and technology**, v. 10, p.52-68, 1999.

PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. Introduction to food hydrocolloids. In: Phillips, G.O., Williams, P.A. (Eds.). **Handbook of Hydrocolloids**. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2000.

REYES-CAUDILLO, E.; TECANTE, A.; VALDIVIA-LÓPEZ, M. A. Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. **Food Chemistry**, v. 107, p. 656-663, 2008.

RUBIO, M. A. Implicaciones de la fibra en distintas patologías. **Nutrición Hospitalaria**, s. 2, p. 17-29, 2002.

SANDOVAL-OLIVEROS, M. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Isolation and characterization of proteins from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 193-201, 2013.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 1. ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.

SAURA-CALIXTO, F; GOÑI, I. Antioxidant capacity of the Spanish Mediterranean diet. **Food Chemistry**, v. 94, p. 442-447, 2006.

SCHEER, J. F. **The Magic of Chia: Revival of An Ancient Wonder Food**. Berkeley, C. A.: Frog, 2001.

SHIH, F. F. Edible films from rice protein concentrate and pullulan. **Cereal Chemistry**, v. 73, n. 3, p. 406-409, 1996.

SIDDHURAJU, P.; BECKER, K. Effect of various domestic processing methods on anti-nutrients and in vitro protein and starch digestibility of two indigenous varieties of Indian tribal pulse, *Mucuna pruriens* val. *utilis*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 3058–3067, 2001.

SIMOPOULOS, A. P. Omega-3 fatty acids in inflammation and autoimmune diseases. **Journal of the American of College Nutrition**, v. 21, p. 495-505, 2002.

SINGH, B.; CHAUHAN, G. S.; BHATT, S. S.; KUMAR, K. Metal ion sorption and swelling studies of psyllium and acrylic acid based hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n.1, p. 50-56, 2006.

SINGH, B.; CHAUHAN, G. S.; KUMAR, S.; CHAUHAN, N. Synthesis, characterization and swelling responses of pH sensitive psyllium and polyacrylamide based hydrogels for the use in drug delivery (I). **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p. 190-200, 2007.

- SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, v. 8, n.1, p. 60-67, 1999.
- SOTHORNVIT, R.; HONG, S-I.; AN, D. J.; RHIM, J-W. Effect of clay content on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/organo-clay composite films. **LWT – Food Science and Technology**, v. 43, p. 279-284, 2010.
- SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpa de manga e acerola. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 262-267, 2012.
- SRIAMORNSAK, P.; KENNEDY, R. A. Swelling and diffusion studies of calcium polysaccharide gels intended for film coating. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 358, p. 205-213, 2008.
- TAGA, M. S.; MILLER, E. E.; PRATT, D. E. Chia seeds as a source of natural lipid antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, p. 928-931, 1984.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R. **Filmes a base de derivados do amaranto para uso em alimentos**. 2005. 351 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MAURI, A. N.; MENEGALLI, F. C.; SOBRAL, P. J. A.; AÑÓN, M. C. Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. **Journal of Food Science**, v. 72, p. E293-E300, 2007.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 215-223, 2005.
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p. 71-78, 2003.
- THE, D. P.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 548-558, 2009.
- TUBEROSO, C. I. G.; KOWALCZYK, A.; SARRITZU, E.; CABRAS, P. Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. **Food Chemistry**, v. 103, p. 1494-1501, 2007.
- VÁZQUEZ-OVANDO, A; ROSADO-RUBIO, G; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 168-173, 2009.
- VÁZQUEZ-OVANDO, J. A.; ROSADO-RUBIO, J. G.; CHEL-GUERRERO, L. A.; BETANCUR-ANCONA, D. A. Procesamiento en seco de harina de chía (*Salvia hispanica* L.): caracterización química de fibra y proteína. **CyTA - Journal of Food**, v. 8, n. 2, p. 117-127, 2010.

VEIGA-SANTOS, P. **Elaboração, aditivção e caracterização de biofilmes à base de fécula de mandioca**. 2004. 252 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

VEIGA-SANTOS, P.; SUZUKI, C. K.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Microstructure and color of starch–gum films: effect of gum deacetylation and additives. Part 2. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n.6, p. 1064-1073, 2005.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 2003. 198 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

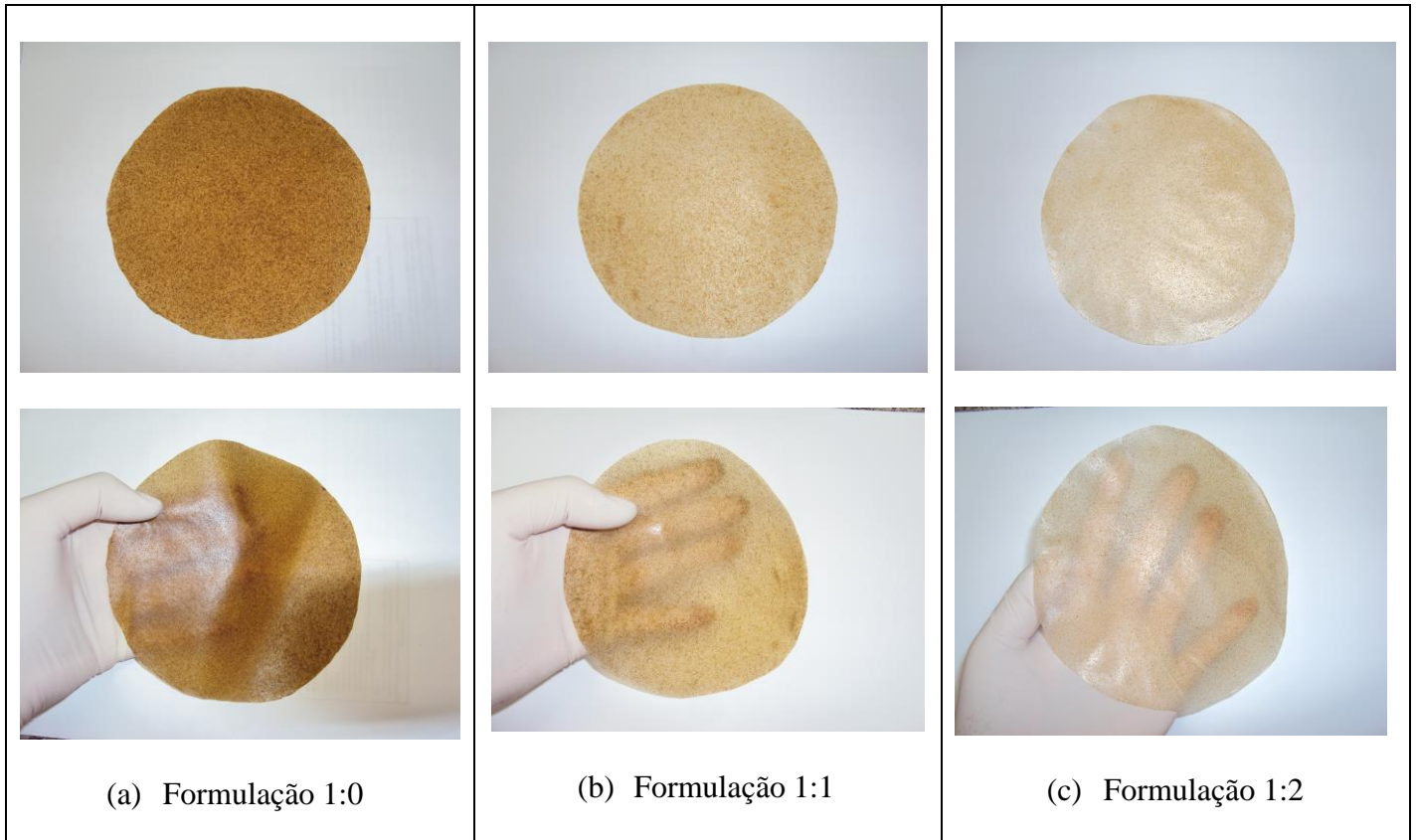
WANG, L.; AUTY, M. A. E.; KERRY, J. P. Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate. **Journal of Food Engineering**, v. 96, p. 199-207, 2010.

WEBER, C.W.; GENTRY, H. S.; KOHLHEPP, E. A.; MCCROHAN, P. R. The nutritional and chemical evaluation of chia seeds. **Ecology of Food & Nutrition**, v. 26, p. 119-125, 1991.

WINDSOR, J. B.; SYMONDS, V. V.; MENDENHALL, J.; LLOYD, A. M. *Arabidopsis* seed coat development: morphological differentiation of the outer integument. **The Plant Journal**, v. 22, n. 6, p. 483-493, 2000.

MATERIAL COMPLEMENTAR

1. Aspeto visual dos filmes de farinha de chia (adicionados ou não de amido de milho).
Relação farinha de chia: amido de milho (p/p), respectivamente.



2. Aspeto visual dos filmes de mucilagem de chia (1 % p/v).

