



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 de resíduos da fabricação de cápsulas nutracêuticas

CAMILA DE CAMPO

PORTO ALEGRE, 2014

CAMILA DE CAMPO

Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de resíduos da fabricação de cápsulas nutracêuticas

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

de Campo, Camila
Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir
de resíduos da fabricação de cápsulas nutraceuticas /
Camila de Campo. -- 2014.
94 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 biodegradáveis. 2. Resíduos. 3. Cápsulas
nutraceuticas. 4. Amido de milho. 5. Gelatina. I.
Hickmann Flôres, Simone, orient. II. de Oliveira
Rios, Alessandro, 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: Camila de Campo (Tecnóloga em Alimentos/IFRS – Campus Bento Gonçalves).
Título da dissertação: Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de resíduos da
fabricação de cápsulas nutracêuticas

Submetida como parte dos requisitos para obtenção do grau de

MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Aprovada em:/...../.....

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

Pela Banca Examinadora:

Por:

Prof^ª. Dr^ª. Simone Hickmann Flôres
Orientadora
Docente do Instituto de Ciência e
Tecnologia de Alimentos.
PPGCTA/UFRGS.

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

Prof. Dr. Alessandro de Oliveira Rios
Co-orientador
Docente do Instituto de Ciência e
Tecnologia de Alimentos
PPGCTA/UFRGS.

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

Banca: Prof^ª. Dr^ª. Florencia Cladera Olivera
Doutora em Engenharia Química
PPGCTA/UFRGS.

Banca: Prof^ª. Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro
Doutora em Engenharia Química
DEQUI/UFRGS

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

Porto Alegre, 2014

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as oportunidades que tive na minha vida, por ter me guiado pelos caminhos certos que levaram à realização dos meus sonhos.

À minha orientadora, professora Simone Hickmann Flôres, por estar sempre à disposição, pela ajuda e incentivo em todos os momentos. Obrigada por ter acreditado em mim e ter me dado a oportunidade de trabalhar neste projeto.

Ao meu co-orientador, professor Alessandro de Oliveira Rios, por sempre estar à disposição para auxiliar nos momentos de dúvidas.

Aos meus pais, Luciana e Marcelo, e minha mãe emprestada, Rejane, por terem me ensinado os maiores valores da vida, por sempre terem me incentivado e acreditado em mim. Vocês são meus exemplos de força e determinação. Essa conquista merece ser comemorada com vocês!

Não posso deixar de agradecer a toda minha família, pessoas maravilhosas que tenho por perto, sempre torcendo por mim, sem vocês eu não seria tudo que sou hoje!

A todos os colegas do Laboratório 211, que tornaram meus dias mais divertidos, obrigada a todos que de uma forma ou de outra me ajudaram.

Ao Carlos por toda a ajuda e dicas nas análises.

As queridas amigas que o mestrado me presenteou: Anne e Pri, obrigada por toda ajuda, todo apoio, risadas, brincadeiras, obrigada por sempre estarem dispostas a ajudar. Amizades que levarei pra toda vida, vocês são muito especiais!

À Bibiana pela ajuda nas análises.

Ao Diego, pelo incentivo, amor, carinho, e paciência nos momentos de ausência. Obrigada por estar ao meu lado, teria sido muito mais difícil sem teu apoio.

À minha amiga Letícia, pela amizade sincera, só palavras não seriam suficientes para eu poder te agradecer pela força, incentivo, companhia, obrigada por ter tornado meus dias mais fáceis, por não ter me deixado desistir, minha irmã do coração!

À minha amiga Vitória, por sempre ouvir meus desabafos, sempre me animando, me dando forças para continuar e por estar sempre presente mesmo que distante.

Ao laboratório químico-farmacêutico Tiaraju, por ter concedido os resíduos.

A CAPES pela bolsa de estudos.

À banca examinadora.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos!

RESUMO

O interesse no desenvolvimento de filmes biodegradáveis tem aumentado ao longo dos anos, devido às preocupações ambientais com o descarte de materiais não renováveis de embalagens para alimentos. O destino final dos resíduos de indústrias é apresentado como um problema bastante representativo, devido ao fato de que os mesmos, muitas vezes não podem ser reaproveitados pela própria indústria, e exigem custos altos para serem descartados. Neste trabalho, verificou-se a capacidade de desenvolver filmes biodegradáveis, pela técnica de *casting*, a partir de resíduos da fabricação de cápsulas nutracêuticas de óleo de cártamo, óleo de coco e óleo de coco e cártamo (compostos por gelatina, glicerol e água), bem como o efeito da adição em diferentes proporções (20:4, 30:4, 40:4 e 50:4) de resíduos de cápsulas de óleo de cártamo em soluções filmogênicas de 4% de amido de milho, através de análises físico-químicas, mecânicas, estruturais, de barreira, térmicas e morfológicas. Os filmes elaborados a partir dos resíduos de cápsulas nutracêuticas, apresentaram baixa permeabilidade ao vapor d'água, solubilidade em água intermediária, baixa resistência à tração e módulo de Young e alta elongação na ruptura. Estes resultados demonstram que os filmes possuem aptidão para serem aplicados em alimentos mais secos, e possuem boas características mecânicas que podem favorecer sua aplicação como embalagem para alimentos. A adição de maiores quantidades de resíduo (gelatina e glicerol) na solução filmogênica de amido de milho interferiu nas características, diminuindo a resistência à tração e módulo de Young, e aumentando a elongação na ruptura, permeabilidade ao vapor d'água e solubilidade em água. Estes resultados demonstram que a adição dos resíduos aumentou a elasticidade e flexibilidade dos filmes, possibilitando a aplicação em diferentes embalagens para alimentos, de acordo com suas características. Todos os filmes apresentaram uma boa estabilidade térmica e propriedades morfológicas adequadas, visto que, foram obtidos filmes sem rachaduras e bolhas. Em relação à cor, todos os filmes apresentaram coloração mais amarelada, devido às características do resíduo, e também apresentaram alta transparência. Além disso, os filmes demonstraram excelentes propriedades de proteção contra a radiação UV, indicando que estes filmes podem proteger os alimentos embalados pelos mesmos. Diante do exposto, pode-se observar que é viável a utilização de resíduos da fabricação de cápsulas nutracêuticas para utilização no desenvolvimento de filmes biodegradáveis, sendo que estes resíduos podem ser utilizados separadamente ou em combinação com outros ingredientes.

Palavras-chave: filmes biodegradáveis, resíduos, cápsulas nutracêuticas, amido de milho, blendas, gelatina, glicerol.

ABSTRACT

The interest in developing biodegradable films has increased over the years due to the environmental concerns about the disposal of non-renewable materials for food packaging. The final destination of industrial wastes is presented as a problem fairly represented because seldom can these wastes be reused in industry and requires high costs to be discarded. In this work, the ability to develop biodegradable films was observed, by the casting technique, from manufacture wastes of nutraceutical capsules of safflower oil, coconut oil and coconut and safflower oil (composed of gelatin, glycerol and water), and the effect of the addition of different proportions (20:4, 30:4, 40:4 and 50:4), of safflower oil nutraceutical capsules waste in filmogenic solution of 4% corn starch by physico-chemical, mechanical, structural, barrier, thermal and morphological analyses. The films made from nutraceutical capsule wastes showed low water vapor permeability, intermediate water solubility, low tensile strength and Young's modulus and high elongation at break. These results demonstrate that the films have the potential to be applied in dry foods and have good mechanical characteristics that can favor its application as packaging for food. The addition of large amounts of waste (gelatin and glycerol) in the filmogenic solution of corn starch changed the characteristics, decreasing the tensile strength and Young's modulus and increasing elongation at break, water vapor permeability and water solubility. These results demonstrate that the addition of waste increased the flexibility and elasticity of the films, allowing its use in different food packaging, according to their characteristics. All films showed good thermal stability and adequate morphological properties where obtained films were without cracks or bubbles. All films were yellowish in color due to the characteristics of waste and also showed high transparency. Moreover, the films had excellent absorption of UV radiation, indicating that these films may have the ability to protect foods that will be packaged hereafter. This study demonstrates the possibility to utilize nutraceutical capsules waste for the development of biodegradable films, and these wastes can be used separately or in combination with other ingredients.

Keywords: biodegradable films, wastes, nutraceutical capsules, corn starch, blends, gelatin, glycerol.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA

- Figura 1** – Imagens de resíduos de cápsulas nutraceuticas de óleos 25
- Figura 2** – Fluxograma de produção de cápsulas nutraceuticas 26

CAPÍTULO 2: ARTIGOS CIENTÍFICOS

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL BIODEGRADABLE FILM PRODUCED FROM NUTRACEUTICAL CAPSULE MANUFACTURE WASTE FOR SUSTAINABLE PACKAGING

- Fig.1.** Thermogravimetric Analysis (TGA) curves of nutraceutical capsule waste-based films..... 50
- Fig.2.** Scanning electron microscopy (SEM) of surface (magnification of 500x) of nutraceutical capsule waste-based films of a) coconut with safflower oil, b) safflower oil, c) coconut oil..... 50

EFFECT OF INCORPORATION OF SAFFLOWER OIL NUTRACEUTICAL CAPSULE WASTE ON THE CHARACTERISTICS OF CORN STARCH FILMS

- Fig.1.** Thermogravimetric Analysis (TGA) curves of corn starch-safflower oil capsules waste by different concentrations of safflower oil capsules waste films.....72
- Fig.2.** Scanning electron microscopy (SEM) of surface (magnification of 500x) of corn starch-safflower oil capsule waste by different concentrations of safflower oil capsule waste: (a) 20:4, (b) 30:4, (c) 40:4, (d) 50:473

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2: ARTIGOS CIENTÍFICOS

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL BIODEGRADABLE FILM PRODUCED FROM NUTRACEUTICAL CAPSULE MANUFACTURE WASTE FOR SUSTAINABLE PACKAGING

Table 1. Characterization of the nutraceutical capsules waste of coconut with safflower oil, coconut, oil and safflower oil	43
Table 2. Thickness, tensile strenght (TS), elongation at break (E) and Young's Modulus (YM) of nutraceutical capsules waste-based films	44
Table 3. Water vapor permeability (WVP), water solubility and moisture content of nutraceutical capsules waste-based films.....	47
Table 4. Optical properties of color and opacity of nutraceutical capsules waste-based films.....	48

EFFECT OF INCORPORATION OF SAFFLOWER OIL NUTRACEUTICAL CAPSULE WASTE ON THE CHARACTERISTICS OF CORN STARCH FILMS

Table 1. Composition of gelatin, glycerol, and water in the different formulations of corn-starch ¹ – safflower oil capsule waste films	64
Table 2. Thickness, tensile strenght (TS), elongation at break (E) and Young's Modulus (YM) of corn starch-safflower oil capsule waste films.....	65
Table 3. Water vapor permeability (WVP), water solubility and moisture content of corn starch-safflower oil capsule waste films	68
Table 4. Optical properties of color and opacity of corn starch-safflower oil capsule waste films.....	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA	18
3 REVISÃO	18
3.1 Filmes biodegradáveis	18
3.2 Matérias primas para produção de filmes biodegradáveis	20
3.2.1. <i>Gelatina</i>	20
3.2.2. <i>Amido</i>	21
3.2.3. <i>Blendas</i>	22
3.2.4. <i>Agentes platificantes</i>	23
3.2.5. <i>Resíduos de cápsulas nutraceuticas</i>	24
3.3 Propriedades avaliadas nos filmes	26
3.3.1. <i>Espessura</i>	27
3.3.2. <i>Solubilidade em água</i>	28
3.3.3. <i>Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)</i>	29
3.3.4. <i>Propriedades óticas</i>	30
3.3.5. <i>Propriedades mecânicas</i>	30
3.3.6. <i>Propriedades térmicas</i>	31
3.3.7. <i>Propriedades morfológicas</i>	32
CAPÍTULO 2: ARTIGOS CIENTÍFICOS	34
DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL BIODEGRADABLE FILM PRODUCED FROM NUTRACEUTICAL CAPSULE MANUFACTURE WASTE FOR SUSTAINABLE PACKAGING	36
Abstract	36
1 Introduction	36
2 Materials and Methods	38
2.1 Materials	38
2.2 Characterization of the waste.....	38
2.3 Film preparation.....	39
2.4 Film characterization	39
2.4.1 <i>Film thickness measurement</i>	39
2.4.2 <i>Mechanical properties</i>	39
2.4.3 <i>Moisture content</i>	40
2.4.4 <i>Water solubility</i>	40
2.4.5 <i>Water vapor permeability (WVP)</i>	40
2.4.6 <i>Color</i>	41
2.4.7 <i>Opacity</i>	41
2.4.8 <i>Thermal properties</i>	42
2.4.9 <i>Film morphology</i>	42

2.5 Statistical analysis.....	42
3 Results and Discussion	42
3.1 Characterization of the waste.....	42
3.2. <i>Film thickness</i>	44
3.3. <i>Mechanical properties</i>	44
3.4. <i>Moisture content</i>	45
3.5. <i>Water solubility</i>	46
3.6. <i>Water vapor permeability (WVP)</i>	46
3.7. <i>Color and opacity properties</i>	47
3.8. <i>Thermal properties</i>	49
3.9. <i>Film morphology</i>	50
4 Conclusions	51
Acknowledgments.....	51
References.....	52

EFFECT OF INCORPORATION OF SAFFLOWER OIL NUTRACEUTICAL CAPSULE WASTE ON THE CHARACTERISTICS OF CORN STARCH FILMS	57
Abstract	57
1 Introduction	57
2 Materials and Methods	59
2.1 Materials	59
2.2 Characterization of the waste.....	60
2.3 Preparation of blend films from corn starch and safflower oil capsules waste	60
2.4 Film Characterization	61
2.4.1 <i>Film thickness</i>	61
2.4.2 <i>Mechanical properties</i>	61
2.4.3 <i>Moisture content</i>	61
2.4.4 <i>Water solubility</i>	61
2.4.5 <i>Water vapor permeability (WVP)</i>	62
2.4.6 <i>Color measurements</i>	62
2.4.7 <i>Opacity</i>	63
2.4.8 <i>Thermal properties</i>	63
2.4.9 <i>Film morphology</i>	63
2.5 Statistical Analysis.....	64
3 Results and Discussion	64
3.1 Composition of safflower oil capsule waste.....	64
3.2 <i>Film thickness</i>	65
3.3 <i>Mechanical properties</i>	65
3.4 <i>Moisture content</i>	67
3.5 <i>Water solubility</i>	67
3.6 <i>Water vapor permeability (WVP)</i>	68
3.7 <i>Color and opacity properties</i>	69
3.8 <i>Thermal properties</i>	71
3.9 <i>Film morphology</i>	72
4 Conclusions	74
Acknowledgments.....	74
References.....	74

CAPÍTULO 3: DISCUSSÃO GERAL	80
CONCLUSÃO GERAL	84
REFERÊNCIAS	85
MATERIAL COMPLEMENTAR	95

1. INTRODUÇÃO

O interesse no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis tem aumentado nos últimos anos, por serem uma alternativa às embalagens sintéticas e não-biodegradáveis, além de diminuir o impacto causado por materiais de fontes não-renováveis. Os biopolímeros têm chamado a atenção nas últimas décadas devido a suas vantagens, tais como a sua biodegradabilidade e potencial de aplicação na indústria de alimentos (KANMANY & RHIM, 2014; RHIM & NG, 2007).

A demanda dos consumidores por materiais de embalagens mais “naturais” e potencialmente biodegradáveis e a preocupação constante na prevenção da deterioração microbiológica dos alimentos, também aumentaram o interesse em filmes produzidos a partir de materiais biodegradáveis, promovendo a melhoria da segurança alimentar. (EMIROGLU; YEMIS; COSKUN, & CANDOGAN, 2010; CHEN; WANG & WENG, 2010). Para suprir essa demanda e solucionar problemas ambientais, uma alternativa é produzir biopolímeros biodegradáveis a partir de proteínas e polissacarídeos, que podem ser uma excelente fonte de energia renovável no desenvolvimento de materiais para embalagens de alimentos (VOON et al., 2012).

Embalagens biodegradáveis podem ser usadas para reduzir a migração de vapor de água, oxigênio, lipídios e aromas em produtos alimentares, e também entre o alimento e a atmosfera, contribuindo para o aumento da vida de prateleira dos alimentos (DEBEAUFORT & VOILLEY, 1997).

Os biopolímeros mais comumente utilizados são: proteínas (gelatina, caseína, glúten de trigo e zeína), polissacarídeos (amido, pectina, celulose, alginato e carragena), e lipídios (ácido esteárico, ceras e ésteres de ácidos graxos), que podem ser utilizados sozinhos ou em combinações (SOTHORNVIT & KROCHTA, 2001; VARGAS et al., 2008). As proteínas de diversas fontes têm sido utilizadas no desenvolvimento de filmes biodegradáveis, devido à sua abundância e habilidade na formação de filmes (GENNADIOS; WELLER; HANNA, & FRONING, 1996; PRODPRAN; BENJAKUL; ARTHARN, 2007). A utilização de gelatina, como fonte de proteína para formação de embalagens tem atraído atenção por apresentar baixo custo e ser biodegradável, além de sua estrutura que facilita múltiplas combinações de interações moleculares (GÓMEZ-GUILLÉN; GIMÉNEZ; LOPEZ – CABALLERO; MONTERO, 2011). As proteínas possuem boa capacidade de formação de filmes, exibindo excelentes propriedades de

barreira ao oxigênio, dióxido de carbono e lipídios, particularmente em umidade relativa baixa, além de apresentarem propriedades mecânicas satisfatórias (KESTER & FENNEMA, 1986), porém seu caráter hidrofílico resulta em baixa permeabilidade ao vapor d'água (KESTER et al., 1986, MCHUGH, 2000; PEYRON, 1991). Para minimizar este problema, a adição de outros componentes à solução filmogênica, tais como polissacarídeos, podem melhorar a barreira contra umidade, e ainda melhorar a resistência dos filmes. Quando submetidos ao calor, interações proteína-polissacarídeo resultam em uma rede tridimensional melhorando também suas propriedades mecânicas (LETENDRE et al., 2002, RESSOUANI et al., 1998).

Da mesma maneira, o amido tem sido considerado um dos biopolímeros com maior potencial para produzir materiais biodegradáveis, em especial, embalagens para alimentos onde o tempo de utilização é relativamente curto, além disso, o amido é renovável, abundante e de baixo custo (WANG; THOMPSON, & LIU, 2012; DAVIS & SONG, 2006).

Polímeros obtidos a partir de recursos renováveis, resíduos e subprodutos são considerados uma alternativa atraente (ÁLVAREZ-CHÁVEZ et al., 2012; MUMTAZ et al., 2010). A utilização de resíduos e subprodutos de indústrias para produção de filmes biodegradáveis e comestíveis tem aumentado nos últimos anos. Pode-se citar, como exemplos, a utilização de resíduos da indústria de pescados, principalmente a pele, sendo fonte de colágeno e proteína (WANG & REGENSTEIN, 2009), o aproveitamento de outros subprodutos da indústria, tais como o soro de leite, formando filmes protéicos com grande aplicação em embalagens de alimentos (YOSHIDA & ANTUNES, 2009), a utilização de proteína de soja proveniente de subprodutos da indústria de óleo de soja para formação de filmes biodegradáveis, bem como o aproveitamento de resíduos marinhos para produção de filmes de quitosana e ágar (LECETA; ETXABIDE; CABEZUDO; GUERRERO, 2014).

Nos últimos anos houve um crescimento significativo da indústria nutracêutica, devido ao aumento do interesse do consumidor por produtos mais saudáveis e nutritivos, em uma forma prática e rápida de consumo, como na forma de cápsulas. Entretanto, a indústria nutracêutica se depara com um problema devido à grande quantidade de resíduos gerados, que não podem ser reaproveitados pela própria indústria por perderem as propriedades de adesão da cápsula e, além disso, produzem alto nível de poluição, bem como elevados custos para o descarte. Sendo assim, o uso dos resíduos gerados se torna uma alternativa viável para as indústrias, visto que

diminui custos para o tratamento de resíduos além de reduzir a poluição ambiental. Os resíduos da fabricação de cápsulas nutracêuticas, possuem características adequadas para elaboração de filmes biodegradáveis, visto que possuem em sua composição glicerol, gelatina e água.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo a utilização de resíduos oriundos da manufatura de cápsulas nutracêuticas para o desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis, além da combinação com amido de milho, a fim de obterem-se filmes com diferentes características e aplicações.

Esta dissertação está organizada na forma de capítulos. No **Capítulo 1** é apresentada uma revisão bibliográfica referente a filmes biodegradáveis, bem como a matéria-prima utilizada neste trabalho para produção dos mesmos, além de aspectos relacionados à caracterização destes filmes. No **Capítulo 2** são apresentados dois artigos científicos que mostram os estudos realizados neste trabalho, sendo o primeiro artigo relacionado ao desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de resíduos da fabricação de cápsulas nutracêuticas, e o segundo artigo contempla os filmes biodegradáveis feitos a partir de blendas de amido de milho e resíduos de cápsulas nutracêuticas de óleo de cártamo. No **Capítulo 3**, encontra-se a discussão geral referente a esta dissertação, e no **Material Complementar** é possível observar as fotos dos filmes biodegradáveis desenvolvidos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis obtidos a partir de resíduos da fabricação de cápsulas nutracêuticas.

2.2 Objetivos específicos

- 1.** Avaliar a capacidade de formação de filmes a partir de resíduos da fabricação de cápsulas nutracêuticas de óleo de coco e cártamo, óleo de coco e óleo de cártamo.
- 2.** Desenvolver filmes a base de amido de milho com diferentes concentrações de resíduos da fabricação de cápsulas nutracêuticas de óleo de cártamo.
- 3.** Caracterizar os filmes elaborados através da determinação das propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor d'água), propriedades mecânicas (resistência à tração, alongação na ruptura e módulo de Young), propriedades físicas (solubilidade em água, cor e opacidade), propriedades morfológicas (espessura, porosidade e rugosidade por microscopia eletrônica de varredura) e propriedades térmicas.

CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA

3. REVISÃO

3.1 Filmes biodegradáveis

A poluição causada por embalagens produzidas a partir de derivados do petróleo, bem como os problemas associados ao descarte e reciclagem destes materiais, além dos danos associados às matérias-primas provenientes do petróleo tem levado pesquisadores do mundo inteiro a encontrar e produzir biopolímeros naturais que podem ser utilizados em embalagens de alimentos, diminuindo problemas ambientais a partir do desenvolvimento de embalagens biodegradáveis (GHANBARZADEH & ALMASI, 2011; SORRENTINO et al., 2007).

Tradicionalmente, os materiais de embalagens têm sido selecionados no sentido de ter a mínima interação com o alimento que acondicionam, constituindo assim barreiras inertes, com função de proteger o produto embalado. Entretanto, na última década, diversos estudos (KECHICHIAN, 2010; SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012; ALTAMIRANO-FORTOUL, 2012; WANG, 2013) têm desenvolvido sistemas de embalagens com o objetivo de interagir com o alimento, utilizando matrizes biodegradáveis e aditivos naturais. Existe interesse crescente, principalmente por parte das indústrias, no que diz respeito à elaboração de embalagens que ao mesmo tempo promovam uma maior vida de prateleira do produto com garantia de segurança alimentar e que possuam um apelo ambiental, bem como é recíproco o interesse do consumidor em adquirir este tipo de produto (DE JONG, et al., 2005; MARTINS, et al., 2012).

Biofilme é o termo dado aos filmes ou coberturas que são formados a partir de macromoléculas biodegradáveis. Os filmes podem ser divididos em três categorias: hidrocolóides (amido, proteínas, celulose, alginatos, pectinas e outros polissacarídeos), lipídicos (ceras, acilglicerois e ácidos graxos) e compostos (hidrocoloides combinados a lipídicos) (PETERSSON & STADING, 2005).

As formulações de filmes são constituídas de macromoléculas, solventes (água, etanol, etanol/água ou ácidos orgânicos) e aditivos (plastificantes agentes de ligação, entre outros). O princípio de obtenção baseia-se na dispersão de macromoléculas em um solvente ou mistura de solventes adequados, com a posterior adição de aditivos 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 filme (MONTERREY & SOBRAL, 1999). O método mais utilizado para a elaboração dos filmes 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).

Os filmes podem ser utilizados como revestimentos que são aplicados sobre a superfície do alimento ou entre os componentes, visando a redução na perda de vapor de água, oxigênio, migração de lipídios e aroma, ou para estabilizar os gradientes de atividade de água e assim manter as diferentes propriedades de textura (GIANCONE et al., 2008).

Como vantagem dos filmes comestíveis e/ou biodegradáveis, é possível citar boas características sensoriais compatíveis com diversos alimentos, barreira ao vapor d'água e vapores orgânicos, baixo custo, tecnologia simples e não poluente, estabilidade bioquímica, físico-química e microbiológica e ausência de componentes tóxicos para a saúde humana. Além disso, as propriedades mecânicas podem ser enaltecidas, visto que facilitam o manuseio e o transporte de alguns alimentos e a possibilidade de separação do produto em porções individuais para consumo (DARABA, 2008). A definição das propriedades requeridas para os materiais de embalagens biodegradáveis depende do produto a ser conservado e das condições em que o produto embalado será armazenado. (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALO; VOILLEY, 1998). A seleção dos materiais para embalagens depende das características do alimento. É necessário verificar as interações que podem ocorrer entre o alimento e a embalagem, uma vez que, podem ocorrer interações indesejáveis ou migração de componentes (HIRSCH, 1991). O material da embalagem deve ser escolhido baseando-se nas propriedades de barreira, como ao vapor d'água, luz e aromas, propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento, perfuração), além das propriedades morfológicas e de resistência ao calor. A gelatina é um dos biopolímeros mais estudados, devido a sua capacidade de formar filmes, e sua aplicabilidade como revestimento externo para proteger os alimentos contra a secagem, luz e oxigênio (GÓMEZ-GUILLÉN, 2009). No entanto, a gelatina tem barreiras de água e propriedades mecânicas relativamente pobres, que são os principais inconvenientes de películas de gelatina para aplicação como materiais de embalagem (CHIOU et al., 2008).

Filmes produzidos a partir de amido apresentam uma barreira mínima à umidade, devido ao fato de o amido ser hidrofílico. A adição de lipídios na formulação

dos filmes pode servir como uma boa barreira ao vapor d'água (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000) e polissacarídeos e proteínas podem ser razoavelmente eficazes como barreiras aos gases (O_2 e CO_2) (ARVANITTOYANNIS; PSOMIADOU, & NAKAYAMA, 1996; BALDWIN; NISPEROS-CARRIEDO & BAKER, 1995).

Assim, filmes biodegradáveis podem ser produzidos a partir de um único biopolímero, ou da combinação destes, o que tem por vantagem a combinação de características desejáveis de cada material utilizado (FAKHOURI et al., 2012).

3.2. Matérias primas para produção de filmes biodegradáveis

3.2.1. Gelatina

Coberturas comestíveis e filmes biodegradáveis podem estender a vida de prateleira e melhorar a qualidade dos alimentos através do controle de perda de massa, permeabilidade a gases (O_2 e CO_2), perdas de aromas, e também, mantendo características de cor e aparência dos alimentos (GUILBERT et al., 1996). As proteínas possuem boa aderência a superfícies hidrofílicas (BALDWIN et al., 1995) e servem como boas barreiras contra O_2 e CO_2 (CHA E CHINNAN, 2004). As características sensoriais dos filmes, baseados em hidrocolóides, apresentam propriedades mais adequadas do que as formadas a partir de lipídeos ou derivados, os quais apresentam maior opacidade e sabor residual (GONTARD; GUILBERT, 1996).

Entre os diversos materiais utilizados para a produção de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis, a gelatina se destaca. A gelatina é uma proteína de origem animal obtida do colágeno por hidrólise ácida ou básica, e amplamente utilizada na indústria alimentícia e farmacêutica. Além disso, a gelatina no Brasil é produzida em abundância, a baixo custo e com propriedades funcionais adequadas para a fabricação de filmes (CARVALHO, 1997). Pode ser extraída de pele, ossos e tecidos conjuntivos de animais (KARIM & BHAT, 2009). A gelatina é comumente utilizada para encapsular materiais de baixa umidade ou ingredientes alimentícios e farmacêuticos, na forma oleosa. O encapsulamento oferece proteção contra oxigênio e luz (GENNADIOS et al., 1994).

Os revestimentos à base de proteínas têm geralmente propriedades mecânicas e de barreira superiores aos formados por polissacarídeos, devido à estrutura das proteínas que são capazes de conferir maiores propriedades funcionais (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1995).

De acordo com MAIA; PORTE; SOUZA (2000), os revestimentos comestíveis com gelatina reduzem a migração de oxigênio, umidade e óleo ou podem carrear agentes antioxidantes ou antimicrobianos. Além disso, a adição de plastificantes compatíveis melhora a extensibilidade e viscoelasticidade dos filmes, e aumenta a capacidade de formar ligações cruzadas (BRAULT et al., 1997).

Filmes de proteínas constituem excelente barreira às trocas gasosas, entretanto não são eficientes em conter o vapor de água (DAVANÇO et al., 2007). Inúmeros estudos têm sido conduzidos com a intenção de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dos filmes de gelatina. Um método extensivamente utilizado para aumentar esta barreira tem sido a incorporação de compostos hidrofóbicos, como os lipídeos, em sua matriz polimérica (CHAMBI; GROSSO, 2006). Diversos estudos também têm sido realizados (AL-HASSAN & NORZIAH, 2012; FAKHOURI et al., 2012, ZHANG et al., 2013; FAKHOURI et al., 2013) combinando amidos de diferentes fontes com gelatina.

3.2.2. Amido

O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais, e está armazenado sob a forma de grânulos. Pode ser obtido de diferentes fontes vegetais, como cereais, raízes e tubérculos, e também de frutas e legumes, no entanto, a extração em nível comercial se restringe aos cereais, raízes e tubérculos (YOUNG, 1984).

As principais fontes de amido são: milho, batata, trigo, mandioca, aveia, cevada, sorgo e arroz, sendo que no Brasil e em países da América Latina, o amido de milho é o mais estudado (BASTOS, 2010).

O amido é um dos polissacarídeos mais empregados para a produção de filmes, por ser naturalmente abundante, e de baixo custo (COLLA; DO AMARAL SOBRAL; MENEGALLI, 2006). Além disso, apresentam características físicas apropriadas, uma vez que é inodoro, insípido e incolor. No entanto, apresenta sensibilidade à água, devido ao seu caráter hidrófilo, e suas propriedades mecânicas são mais fracas em comparação a polímeros sintéticos convencionais (AVEROUS & BOQUILLON, 2004). Para solucionar este problema, pesquisadores têm formulado blendas de amido, proteínas, lipídios e fibras (ANDRADE-MAHECHA, 2012; DIAS et al., 2011).

O amido é um polissacarídeo formado principalmente por amilopectina ramificada e amilose. É amplamente renovável e disponível, e pode ser obtido a partir

de sobras da colheita e industrialização da matéria-prima (FAMÁ, ROJA, GOYANES & GERSCHENSON, 2004).

O milho ainda é o principal substrato para a produção de amido em muitos países como Estados Unidos, Inglaterra, e outros países que também apresentam esta matéria-prima dominante (BERGTHALLER, 2004). A presença dominante de amilose no amido leva a produção de filmes mais fortes e flexíveis, enquanto que a estrutura ramificada da amilopectina leva a produção de filmes com propriedades mecânicas inferiores, mostrando baixa resistência à tração e alongação (THARANATHAN, 2003). Filmes produzidos a partir de amido de milho apresentam maior conteúdo de amilose, o que torna o filme mais resistente à umidade e menos flexível do que filmes feitos a partir de amido de fécula de mandioca (PHAN et al., 2005).

Filmes feitos a partir de amido puro são muito frágeis, e precisam da incorporação de plastificantes para torná-los mais fáceis de manusear e alcançar as propriedades mecânicas ideais (SOTHORNVIT E KROCHTA, 2005).

Dentre as possíveis aplicações dos filmes de amido, pode-se ressaltar o seu emprego como embalagem para frutas e hortaliças minimamente processadas (YAMASHITA et al., 2005).

3.2.3. *Blendas*

A eficiência funcional de filmes biodegradáveis depende da composição, do processo de formação e de sua aplicação (SOBRAL, 2000). Uma alternativa para melhorar as propriedades físicas é a preparação de blendas poliméricas, através do uso combinado de dois ou mais polímeros em conjunto com um plastificante e um solvente (GARCÍA et al., 2004). A mistura pode, em alguns casos, exibir propriedades superiores quando comparadas às propriedades individuais de cada polímero, o que permite utilizar vantajosamente suas características.

O procedimento para a fabricação de uma blenda começa com a escolha dos componentes a serem combinados. Estes por sua vez, devem possuir pelo menos uma propriedade desejada para a blenda. A seleção está baseada no princípio de compensação de propriedades. Por exemplo, as desvantagens de um polímero podem ser compensadas pelas propriedades vantajosas do outro polímero (UTRACKI, 1989).

As blendas de polímeros são misturas físicas de polímeros estruturalmente diferentes, porém miscíveis. Misturando um polímero frágil, com um polímero mais resistente, é uma estratégia útil para melhorar a flexibilidade (JIAO et al., 2012).

O amido e a gelatina têm sido amplamente utilizados separadamente para o desenvolvimento de filmes comestíveis. No entanto, o desenvolvimento de blendas a partir de amido e gelatina tem atraído atenção, devido à melhora de algumas características de filmes feitos a partir de polissacarídeos e proteínas, como por exemplo, melhor barreira contra gases (ARVANITOYANNIS ET AL., 1994, 1997, 1998; BALDWIN, NISPEROS-CARRIEDO, & BAKER, 1995).

FAKHOURI et al., 2012, perceberam um aumento na solubilidade em água, permeabilidade ao vapor d'água, espessura e resistência mecânica com o aumento da concentração de gelatina em blendas de amido de mandioca e gelatina.

CHIUMARELLI & HUBINGER, 2012, formularam filmes comestíveis e coberturas a partir de amido de mandioca, glicerol e cera de carnaúba, e notaram que o maior conteúdo de cera de carnaúba e menor conteúdo de glicerol formaram filmes com estrutura rígida e pobres barreiras ao vapor d'água e gases, ao passo que, filmes com maior conteúdo de glicerol e cera de carnaúba, apresentaram melhores propriedades de barreira, mecânicas e estruturais.

3.2.4. Agentes Plastificantes

A adição de plastificantes em filmes é importante, visto que, reduz as forças intermoleculares do polímero, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas, melhorando assim, as características mecânicas do filme, como a elasticidade (SOTHORNVIT & KROCHTA, 2001; MALI, 2002).

Os plastificantes mais utilizados em filmes são monossacarídeos (glicose e frutose), oligossacarídeos (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).

As propriedades organolépticas, nutricionais e mecânicas de um filme podem ser modificadas pela adição de vários ingredientes. Plastificantes, como o glicerol, são frequentemente utilizados para modificar as propriedades mecânicas de filmes

(GAUDIN et al, 1999; MYLLARINEN, PARTANEN, SEPPALA & FORSSELL, 2002).

O glicerol é um plastificante utilizado para aumentar a resistência e flexibilidade de filmes, porém pode afetar a permeabilidade ao vapor d'água e gases por ser hidrofílico e higroscópico (SOTHORNVIT & KROCHTA, 2001). A formulação de filmes a base de proteínas requer a incorporação de plastificantes a fim de reduzir a fragilidade, permitir a fácil remoção do suporte de moldagem, e conferir propriedades plásticas (HERNANDEZ-IZQUIERDO & KROCHTA, 2008).

A adição de glicerol produziu os melhores efeitos em filmes de proteína de soro de leite, conferindo propriedades mais estáveis, mais flexíveis, e menos frágeis sob diferentes umidades relativas (OSÉS, FERNÁNDEZ-PAN, MENDOZA & MATE, 2009).

3.2.5. Resíduos de cápsulas nutracêuticas

A demanda dos consumidores por alimentos saudáveis tem aumentado em todo o mundo. Novos produtos desenvolvidos devem suprir não apenas as necessidades dos consumidores, como também, seu estilo de vida e renda. Embora os aspectos de saúde devam ser considerados para todos os alimentos, o crescimento do mercado de alimentos funcionais supera atualmente os produtos alimentares tradicionais, sendo que a demanda global de alimentos funcionais foi estimada em cerca de US\$ 100 bilhões em 2013 (SMITH E CHARTER, 2010).

O termo “nutracêutico” se refere a qualquer substância que é ou faz parte de um alimento, e fornece benefícios médicos ou para a saúde, incluindo a prevenção ou tratamento de doenças (THE AMERICAN NUTRACEUTICAL ASSOCIATION, 2009). Este termo também é utilizado para se referir a suplementos alimentares que contem uma forma concentrada de uma substância bioativa derivada originalmente de um alimento (PENNER, FEDORAK & MADSEN, 2005).

Nutracêuticos são produtos derivados de alimentos, porém são utilizados na forma farmacêutica como comprimidos, cápsulas, ou líquidos, apresentando benefícios fisiológicos (SHAHIDI, 2009). O mercado de nutracêuticos representa um dos segmentos de crescimento mais rápido na indústria de alimentos, estimado em US \$ 30 milhões, crescendo 5% ao ano (HARDY, 2000). O apelo por produtos nutracêuticos

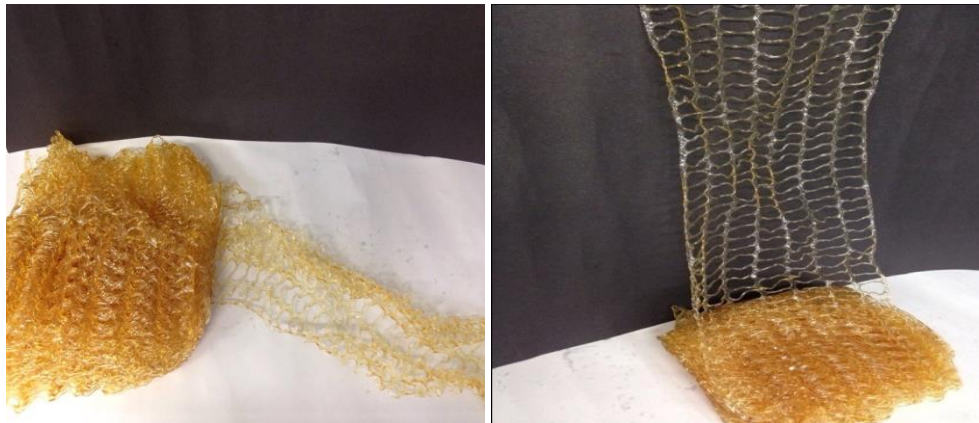
continua a crescer por serem convenientes ao estilo de vida de boa parte dos consumidores de hoje (DUREJA, KAUSHIK & KUMAR, 2003).

No entanto, a indústria de cápsulas nutracêuticas gera uma grande quantidade de resíduos, gerando altos custos para as empresas e prejudicando o meio ambiente. Os resíduos de cápsulas nutracêuticas apresentam-se como uma fonte viável para a produção de filmes biodegradáveis, visto que além de serem compostos por gelatina, fonte de proteína, e água, possuem também glicerol em sua composição, componente importante para melhorar as características de filmes biodegradáveis.

Segundo LAUFENBERG et al., 2003, os resíduos podem conter muitas substâncias de alto valor. Se for empregada uma tecnologia adequada, este material pode ser convertido em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários. Numerosas substâncias relacionadas ao processo de produção de alimentos são adequadas para separação e reciclagem.

A Figura 1 mostra imagens dos resíduos de cápsulas nutracêuticas de óleos (rede de gelatina).

Figura 1: Imagens de resíduos de cápsulas nutracêuticas de óleos

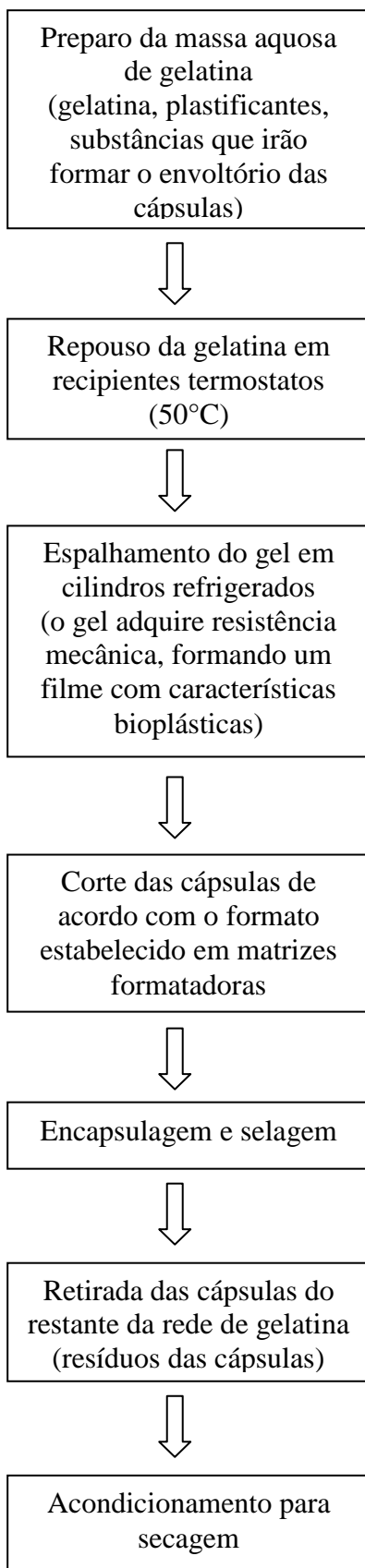


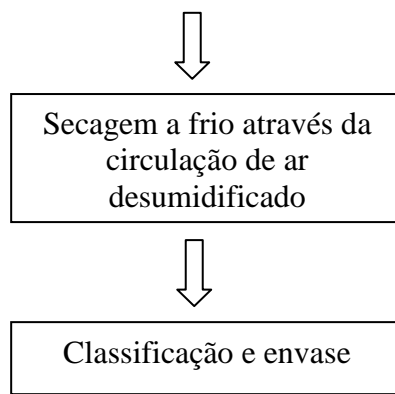
Os resíduos de cápsulas nutracêuticas utilizados neste trabalho foram: óleo de coco e cártamo, óleo de cártamo e óleo de coco. Estes resíduos possuem um caráter funcional devido a sua composição, principalmente em virtude da presença dos óleos citados que possuem benefícios associados à perda de peso, atribuído ao óleo de cártamo que interfere no catabolismo dos ácidos graxos, diminuindo seus estoques e reduzindo a lipogênese, processo responsável pela formação de gordura. Além disso, a combinação de diferentes ácidos graxos presentes nos óleos ajudam a reduzir triglicerídeos e o mau colesterol (LDL), e elevação do bom colesterol (HDL),

contribuindo assim na prevenção de doenças cardiovasculares. Estes óleos são também fonte de vitamina E, substância antioxidante que diminui a produção de radicais livres.

A Figura 2 mostra o fluxograma de produção das cápsulas nutraceuticas.

Figura 2: Fluxograma de produção de cápsulas nutraceuticas.





3.3 Propriedades avaliadas nos filmes

Filmes biodegradáveis são geralmente utilizados em alimentos com a finalidade de proteção, inibindo ou minimizando a permeação de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, aromas e a migração de lipídios. Podem também carregar compostos antimicrobianos e antioxidantes, conferir proteção mecânica ou auxiliar no aumento da vida de prateleira dos alimentos (KROCHTA & MULDERJOHNSTON, 1997). A aplicação de filmes depende fortemente de suas características, principalmente as mecânicas e de barreira.

A funcionalidade de filmes comestíveis e biodegradáveis está relacionada com suas características, tais como sua capacidade de servir como uma barreira ao vapor de água, oxigênio e luz UV, propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura), e propriedade óticas (opacidade e cor) (SILVA-WEISS et al., 2013).

Tanto as propriedades de filmes biodegradáveis, como de embalagens sintéticas convencionais, podem se modificar com alterações de temperatura e umidade relativa durante a realização de experimentos de caracterização, portanto é necessário padronizar as condições de temperatura e umidade relativa aos quais as amostras serão submetidas durante as análises, a fim de que se obtenham resultados mais confiáveis, para comparar diferentes materiais (MALI, GROSSMAN, YAMASHITA, 2010).

3.3.1. Espessura

A espessura influencia as propriedades dos filmes, sendo necessária para definir a homogeneidade do material e permitir comparação entre as propriedades dos mesmos, o que torna importante a determinação desse parâmetro (MALI et al., 2002).

O controle da espessura dos filmes é importante para manter sua uniformidade, permitindo a repetitividade das propriedades analisadas e assim validar as comparações entre as propriedades dos filmes (GENNADIOS et al., 1993). Quando a quantidade da solução filmogênica é depositada em suporte para secagem, é importante controlar o

nível do local onde o mesmo é mantido (por exemplo, estufas ou bancadas), para evitar diferenças na espessura dos filmes, provocada pelo desnível do suporte. A espessura deve ser estabelecida levando-se em conta a utilização final do filme, que dependerá do alimento a ser embalado (SARMENTO, 1999).

O controle da espessura é difícil, sobretudo nos processos de produção do tipo *casting*, pois a solução formadora de filme pode se tornar muito viscosa, dificultando seu espalhamento e, conseqüentemente, o controle da espessura, além de possibilitar a formação de bolhas na solução (SOBRAL, 1999).

PARK & CHINNAN (1995) analisando filmes protéicos de zeína e glúten observaram que a permeabilidade ao oxigênio e ao gás carbônico dos filmes aumentava conforme a espessura dos filmes diminuía, enquanto que a permeabilidade ao vapor de água aumentava proporcionalmente a espessura dos filmes. Segundo esses autores, a permeabilidade pode variar com a espessura devido a mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz filmogênica, que afeta a estrutura dos filmes e provoca tensões internas que podem influenciar a permeação.

SOBRAL (1999) constatou que o aumento da espessura de filmes elaborados a partir de gelatina (bovina e suína) resultava em um aumento linear da força de ruptura do filme. O mesmo foi verificado por CUQ et al. (1996) que atribuíram seus resultados ao aumento da quantidade de matéria seca por superfície, levando a um aumento superficial do número de cadeias de proteína e, conseqüentemente, a um aumento do número de interações intermoleculares.

3.3.2. Solubilidade em água

A solubilidade em água direciona a aplicação dos filmes como embalagem de produtos alimentícios. Em alguns casos, a solubilidade em água elevada, pode ser vantajosa, como em produtos que se deseja a total solubilização da embalagem em água, tais como produtos semi prontos destinados ao preparo sob cozimento. Entretanto, quando o alimento é líquido, ou exsuda uma solução aquosa, filmes de elevada solubilidade não são indicados (FAKHOURI et al., 2007).

Para determinação da solubilidade em água de filmes biodegradáveis, a metodologia mais utilizada é através do cálculo da porcentagem de peso seco não solubilizado após a imersão da amostra em água por 24 horas à temperatura de 25°C (PELISSARI, 2013).

A solubilidade de filmes biodegradáveis é influenciada pelo tipo de plastificante e sua concentração. MATTA, et al., 2011, relataram que a adição de plastificantes, em particular, o glicerol, tem uma grande influência na solubilidade de filmes de amido, devido ao seu caráter hidrofílico. O glicerol interage com a matriz do filme aumentando o espaço entre as cadeias, facilitando a difusão de água e conseqüentemente, aumentando a solubilidade do filme.

3.3.3. Permeabilidade ao vapor d'água

A propriedade de barreira ao vapor de água é um importante fator para a seleção de um filme comestível como material a ser aplicado em sistemas alimentícios (JEON et al., 2002). É definida pela ASTM E-96-90 como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme, de espessura conhecida, induzida por um gradiente de pressão entre duas superfícies específicas, de temperatura e umidade relativa especificada (ASTM, 1990).

Uma das formas mais utilizadas para avaliar a taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes biodegradáveis é através de método gravimétrico. Tal método consiste em pesagens sucessivas de uma cápsula hermeticamente fechada, contendo o filme na sua superfície e substância dessecante (cloreto de cálcio ou sílica gel) no seu interior; colocadas em ambientes com umidade controlada. Caso o filme tenha grande afinidade pela água, é necessária a utilização de corpos de prova adicionais, preparados sem dessecante (branco) para que possa ser descontada ou acrescida à variação de peso do material. Alternativamente, a solução com umidade controlada também pode ser colocada no interior da cápsula, e no seu exterior, o material dessecante (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

O conhecimento da permeabilidade ao vapor d'água é um fator imprescindível para a aplicação de filmes, porém de acordo com SOBRAL, 2000, não é uma propriedade restritiva: um material muito permeável, como é o caso dos filmes de amido, poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados.

3.3.4. Propriedades óticas

As propriedades óticas são essenciais para definir a capacidade de aplicação de filmes e revestimentos em alimentos, visto que, estas propriedades podem alterar o aspecto do produto revestido, que é um importante fator de qualidade (PEREDA et al., 2012).

Para uma boa apresentação visual de um produto, é desejável que as embalagens apresentem brilho e alta transparência. Porém, muitas vezes, a proteção contra a incidência da luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), como no acondicionamento de alimentos sensíveis a reações de deterioração causadas pela luz (OLIVEIRA et al., 1996). A cor em filmes biodegradáveis é determinada empregando-se o método HunterLab (HUNTERLAB, 1997), através do uso de colorímetro.

A cor de um filme depende do material utilizado para sua produção. PRANOTO et al., 2005, relatou que filmes a base de alginato com óleo de alho, tendiam a cor amarelada escura, enquanto que, ARFAT, BENJAKUL, PRODPRAN & OSAKO, 2014, obtiveram filmes mais transparentes, a partir de blendas de proteína isolada de peixe e gelatina de pele de peixe.

3.3.5. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes são características determinantes para a sua utilização como material de embalagem, devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante sua distribuição e comercialização. As propriedades funcionais dos filmes são fortemente influenciadas pelas condições de processos, pela formulação e pelos plastificantes usados. As propriedades requeridas para os filmes dependem principalmente das características do produto que será embalado, entretanto, baixa permeabilidade ao oxigênio é requerida em produtos sensíveis à oxidação, como gorduras poli-insaturadas (SOUZA e SILVA et al., 2012).

As propriedades mecânicas dos filmes comestíveis dependem da natureza do material filmogênico utilizado e de sua coesão estrutural, a qual está relacionada com a aptidão do polímero em formar fortes e/ou numerosas ligações em nível molecular entre duas cadeias poliméricas, dificultando assim a sua separação quando submetidas às forças mecânicas. Esta aptidão depende da extensão da cadeia polimérica, da sua

geometria, da dispersão da sua massa molar, da natureza e posição de agrupamentos laterais (GONTARD et al., 1993).

Resistência mecânica adequada e extensibilidade são geralmente necessárias para uma película de embalagem manter sua integridade, bem como as propriedades de barreira durante as aplicações em embalagens (RAO et al., 2010).

As principais propriedades mecânicas dos filmes são a resistência à tração e a porcentagem de alongação. A primeira é expressa pela tração máxima desenvolvida pelo filme no teste. A segunda é a habilidade do filme em se estender. Os filmes obtidos devem ser resistentes à ruptura e à abrasão, fazendo com que o alimento não perca sua integridade e proteção por manuseio e transporte. Além disso, ele deve possuir flexibilidade suficiente para adaptar-se a eventuais deformações no alimento sem dano mecânico (GONTARD et al., 1995).

O teste mais utilizado para medir a força mecânica, é o teste de tração, onde podem ser derivadas as propriedades de resistência à tração, alongação, força resultante e módulo de elasticidade. 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. A tensão de ruptura (MPa) é a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura. O alongamento (%) é a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova no teste e seu comprimento inicial (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A magnitude da tensão e da alongação está altamente associada à quantidade do plastificante presente no filme. Geralmente, o aumento da quantidade de plastificante resulta em filmes com menor resistência à tração e maior alongação (VANIN et al., 2005). Filmes hidrofílicos absorvem a umidade mais rapidamente a níveis de umidade mais elevados, aumentando assim, o efeito plastificante da água, que posteriormente reduz a resistência à tração e aumenta a elasticidade dos filmes (CHO E RHEE, 2002).

3.3.6. Propriedades térmicas

A análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de propriedades físicas e químicas de uma substância ou material em função da

temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma temperatura controlada (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Uma das técnicas utilizadas para o estudo da estabilidade térmica de um polímero é a análise termogravimétrica (TGA). A técnica envolve a medição contínua do peso da amostra, à medida que a temperatura aumenta, no ar, ou em um ambiente inerte, tal como o nitrogênio. Em temperaturas mais altas, a perda de peso pode ser relacionada com a decomposição do polímero (STEVENS, 1999).

A termogravimetria (TGA) baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função da temperatura. Em uma curva TGA, observa-se inflexões devido ao processo de degradação térmica do material, que depende de sua natureza química (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

OGALE et al., 2000, utilizaram a TGA para obter informações sobre a degradação térmica de filmes de proteína isolada de soja e filmes de proteína isolada de soja com glicerol, e perceberam que houve uma pequena taxa de perda de peso até 180°C, perda de peso moderada entre 180 e 200°C, e significativa acima de 200°C, estabelecendo assim uma temperatura ótima de 150°C para os filmes analisados.

3.3.7. Propriedades morfológicas

A morfologia de um polímero é o estudo da sua forma, estrutura e arranjo de polímeros, bem como a separação de fases, dispersão, e formas físicas das moléculas de um polímero. Esses fatores são importantes na determinação das propriedades de um polímero (MACGLASHAN & HALLEY, 2003).

Um exemplo da importância da morfologia é a separação de fases. Quando um material hidrofílico é misturado a um material hidrofóbico, muitas vezes as propriedades mecânicas são diminuídas. Entre os métodos utilizados para observar a morfologia estão: microscopia de luz, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica, bem como a difração de raios x, entre outros (HAN, et al., 2012).

A microscopia eletrônica de varredura utiliza elétrons ao invés da luz para formar uma imagem. Este método possui muitas vantagens em relação à microscopia de luz, tais como resolução mais elevada, fácil de controlar, e possibilidade de utilização de

diferentes ampliações. A MEV tem sido utilizada em diversos estudos para observar a microestrutura de polímeros, a distribuição do material na matriz, e a separação de fases (HAN et al., 2012).

JIMENEZ et al., 2013, produziram filmes biodegradáveis a partir de amido e ácidos graxos saturados e observaram a separação de fases dos componentes através da MEV, concluindo que os ácidos graxos foram bem integrados na matriz do polímero, porém foram encontrados pequenos cristais, que não puderam ser observados pela MEV no nível de ampliação utilizado.

CAPÍTULO 2: ARTIGOS CIENTÍFICOS

ARTIGO 1

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL BIODEGRADABLE FILM PRODUCED FROM NUTRACEUTICAL CAPSULE MANUFACTURE WASTE FOR SUSTAINABLE PACKAGING

The article was formatted according to the Journal of Cleaner Production

Abstract

In this study, biodegradable films were produced from the nutraceutical capsule manufacture waste of coconut with safflower oil, coconut oil and safflower oil which an alternative and novel material to produce biodegradable packaging with less environmental impact, to be used as a substitute for petroleum-derived packaging. The objective of this study was to evaluate the barrier properties, mechanical properties, optical properties, morphological properties and thermal properties of these films. All films showed low water vapor permeability, intermediate water solubility, high tensile strength and elongation at break. In relation to the color, the films showed higher ΔE^* values and b^* because of the yellow color of waste. In addition, the films exhibited excellent barrier ability to ultraviolet light. A thermo-gravimetric analysis indicated that films showed a good thermal stability. Scanning electron microscopy showed a smooth appearance, free of pores, cracks or bubbles. The biodegradable films prepared with nutraceutical capsule waste present appropriate characteristics to be used in the food industry as synthetic film substitutes.

Keywords: gelatin films; food packaging; nutraceutical capsules waste; environmental impact.

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

1. Introduction

The rapid increase in production and consumption of plastics derived from petroleum has led to serious environmental and waste problems, so called “White

Pollution”, due to their high volume to weight ratio and resistance to degradation (Ren, 2003).

The development of biodegradable films is an environmentally friendly technology that would permit a reduction in the impact and costs associated with polymers from non-renewable sources. Films formed by biopolymers are able to improve the shelf life of food, and they serve as selective barriers to moisture transfer, oxygen consumption, lipid oxidation and the loss of volatile aromatic compounds (Campos et al., 2011). The durability of traditional plastics makes them ideal for application such as packaging, but can lead to problem for its disposal, because they are not biodegradable, which cause environmental damage (Henningsson et al., 2004; Schwark, 2009).

Polymers obtained from renewable resources or valorization of wastes and by-products are considered a good alternative to reduce environmental impacts and costs (Leceta et al., 2014).

To minimize environmental impacts caused by packaging, one of the alternatives is the use of new materials. The wastes may contain many substances of high value. If appropriate technology is employed, this material can be converted into commercial products or raw materials for secondary processes. Numerous substances related to the food production process are suitable for separation and recycling (Laufenberg, 2003).

Among the materials of biopolymers, proteins from different sources have been used to develop biodegradable films due to their abundance and good ability to form films. Proteins are good film formers, exhibiting excellent oxygen, carbon dioxide and lipid barrier properties, particularly at low relative humidities. Gelatin is one of the most studied protein polymers because of its applicability as a top coat to protect the food from drying, light and oxygen (Gómez-Guillén, 2009).

Plastic packagings are not biodegradable, which causes ecological imbalance and environmental problems. The biopolymers are excellent substitutes for petroleum-based plastic package films to reduce the environmental impact (Mariniello et al., 2003). There is growing interest, mainly from industry, with regard to the preparation of packages while promoting a greater product shelf life to guarantee food safety and to have an environmental appeal, and there is reciprocal consumer interest in purchasing this type of product.

In recent years, many food bioactive compounds have been commercialized as nutraceutical products (pills, capsules, solutions, gels, etc.) that incorporate food

extracts or phytochemical enriched extracts to which a beneficial physiological function has been directly or indirectly attributed (Paliyath & Jackson 2011).

Since the early 1990s, the world has observed the explosive growth of a multi-million dollar nutraceutical industry. The nutraceutical industry is a dynamic, evolving industry that offers exciting opportunities to bind scientific discovery with growing consumer interest in health-enhancing foods (Hobbs, 2001). However, the production of nutraceutical capsules generates a large amount of waste, which in turn is disposed of into the environment. The use of this waste in other applications is of great interest to the nutraceutical industry because it would significantly reduce environmental problems as well as costs generated by waste treatment. Due to its composition (glycerol, gelatin and water), the nutraceutical capsule waste presents itself as a good source for the preparation of biodegradable films with desirable characteristics.

In this context, this study aimed to develop a novel biodegradable film formulated from nutraceutical capsule manufacture waste of coconut with safflower oil, coconut oil and safflower oil and to characterize mechanical, physical and structural properties, to add value to this waste, and develop a more sustainable material.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The wastes were provided by the Laboratory Chemical Pharmaceutical Tiaraju, located in Santo Angelo - RS, Brazil, from the manufacture of food-grade gelatin capsules. The wastes are composed of water (30%), glycerin (21.8%) and gelatin (48.2%) in dry basis. For the production of films were used wastes of nutraceutical capsules from the same batch and the wastes used were coconut and safflower oil capsules, safflower oil and coconut oil.

2.2. Characterization of the waste

For the characterization of the waste, analyses of protein, lipid, ash and moisture contents were performed. The total protein content was determined by the Kjeldahl method using the correction factor of 6.25. The total 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) at a temperature to 550 °C. The moisture content was determined at 105°C (oven DeLeo,

model 48 TLK, Brazil), for approximately 24 h, and the measurement was performed by weight difference. All analyses were performed in triplicate. The results are expressed as gram per 100 g of dry matter (DM) (AOAC, 1995).

2.3. Film Preparation

For the preparation of the filmogenic solution, 50 g of waste was dissolved in 70 mL of water (conditions defined according to preliminary tests) in a water bath (Model 752A, Mark Fisatom, Brazil) under constant stirring to melt the network at 60°C for 30 minutes. The filmogenic solution was then placed in a vacuum desiccator for 2 minutes to remove air bubbles. Then, 20 g of the film solution, 0.13 g/cm², was weighed, placed in polystyrene petri plates and dried in an oven with air circulation (Model B5AFD, Mark DeLeo, Brazil) at 35°C for 18 hours. The films obtained were stored (58% UR, 25°C) in desiccators containing a saturated solution of magnesium nitrate for 2 days before being used and characterized.

2.4. Film characterization

The nutraceutical capsule waste-based films were characterized by the determination of thickness, mechanical properties, moisture content, water solubility, water vapor permeability optical properties (color and opacity), thermal and morphological properties. The films were conditioned in desiccators at 58% relative humidity, 25°C for 48 h until their evaluation.

2.4.1. Film thickness measurement

The thickness of the films was determined using a digital micrometer (Model MDC-25, Mitutoyo Corp. Tokyo, Japan) with a range of 0 to 25 mm and a precision of 0.001 mm. The values shown represent the average of five measurements made randomly along each sample evaluated. The final thickness is the arithmetic average of five points of each random sample.

2.4.2. Mechanical Properties

The mechanical properties of films prepared were evaluated by tensile strength (TS) [MPa], percent elongation at break (E) [%] and Young's Modulus using a Texture analyzer (TA.XT2i e Stable Micro Systems, UK) with a load cell of 5 kg, using the A/TGT self-tightening roller grips fixture, according to ASTM D882-09 (2009). Film

specimen strips (80 mm - 25 mm) were cut and their thickness was measured using a micrometer at three random positions along each strip. Ten strips were cut, and each one was held between the grips of the equipment for testing with the initial distance between the grip and test speed set to 50 mm and 0.8 mm s⁻¹, respectively.

2.4.3. *Moisture content*

The prepared film samples (2 cm in diameter ± 8g) were dried in an oven (Model B5 AFD, Mark DeLeo, Brazil) at 105°C for 24 h, and their moisture content was analyzed gravimetrically. Samples were analyzed in triplicate.

2.4.4. *Water solubility*

The solubility was calculated as the percentage of dry matter of the film solubilized after immersion for 24 h in water at 25°C. Discs of the film (2 cm diameter ± 8g) were cut, weighed, immersed in 30 mL of distilled water, and slowly and periodically agitated. The amount of dry matter of the initial and final samples was determined by drying the samples at 105°C for 24 h. 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 (oven DeLeo, model TLK 48, Brazil), and the resulting material was weighed for the determination of the final dry weight (W_f). The solubility was calculated using Eq. (1) (Pelissari et al.,2013).

$$(1) \quad WS (\%) = W_i - W_f / W_i * 100$$

Where w_i is the initial dry weight of the sample (g), and w_f is the final dry weight of the sample (g).

2.4.5. *Water Vapor Permeability (WVP)*

The WVP was determined gravimetrically, according to the method described by (Mei et al., 2013) with some modifications. The samples were placed in permeation cells (inner diameter: 63 mm, height: 25 mm), filled with granular anhydrous calcium chloride and hermetically sealed. The permeation cells were placed in a glass chamber with a saturated sodium chloride solution, providing RH gradients of 75% at 25°C. Mass gain was determined by weighing the permeation cells on an analytical balance

(AY 220, Shimadzu) at intervals at 1 h, 12 h and 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 water 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).

2.4.6. Color

The color of the films was determined with a colorimeter (CR-300, Minolta Co. Ltd., Osaka, Japan) operating with D65 (day light), using the CIELab color parameters. The parameters L^* (luminosity), a^* (green-red) and b^* (blue-yellow) were determined. A white disk (L_0^* : 91.52; a_0^* : -0.94 and b_0^* : -1.12) was used as a standard. The color difference (ΔE), compared to a white standard was calculated using Eq. (3) (Gennadios et al., 1996).

(3)

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Where $\Delta L^*=L^*-L_0^*$, $\Delta a^*=a^*-a_0^*$, and $\Delta b^*=b^*-b_0^*$, where L_0^* , a_0^* , and b_0^* are the values of color of standards and L^* , a^* , and b^* are the film color values.

Values are expressed as the means of three measurements on different areas of each film.

2.4.7. Opacity

The opacity was determined by measuring the film absorbance at 210 and 500 nm using a UV spectrophotometer (model Shimadzu UV-1800). Films were cut into a rectangle piece and directly placed in a spectrophotometer test cell. An empty test cell was used as the reference. The opacity of the films was calculated, dividing the values of absorbance (nm) by the thickness of the film (mm). All determinations were performed in triplicate (Wang et al., 2013).

2.4.8. Thermal properties

The gelatin film samples were submitted to thermogravimetric analysis (TGA), using nitrogen atmosphere. The equipment used was a Shimadzu model TGA-50, Brazil. The samples were heated from room temperature to 650°C at a rate of 10°C min⁻¹.

2.4.9. Film morphology

The dried film samples were mounted on aluminum stubs with double-sided adhesive tape, coated with a thin layer of platinum, and observed in view of the surface on a Scanning Electron Microscope (Model JSM 5800) at an acceleration voltage of 5 kV with a magnification of 500 times the original specimen size.

2.5. Statistical Analysis

All analyses were performed in triplicate, and the results were evaluated by an analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test at a significance level of 0.05 using the software Statistica 12.0 (Statsoft Inc, Brazil).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the waste

A proximate composition analysis was performed to characterize the waste of coconut with safflower oil, coconut oil and safflower oil capsules (Table 1). There was no significant difference in the protein content, and the difference in the lipid, moisture and ash content is due to the characteristics of the waste. Al-Hassan & Norziah, 2012, analyzed fish skin gelatin for the development of films and found 81.3% protein, a value that is higher than that obtained in this study. Proteins have good adherence to hydrophilic surfaces and serve as good barriers against O₂ and CO₂.

The resulting film emulsion was composed of glycerin (15%), gelatin (28.3%) and water (56.7%). Gelatin has been known to form clear, flexible, strong and oxygen-impermeable films when cast from aqueous solutions in the presence of plasticizer. Edible films with gelatin reduce oxygen, moisture, and oil migration and can carry antioxidants or antimicrobial agents. Due to the hydrophilic nature of these films, they can be used as good gas barriers, but they are poor water barriers. According to Gómez-

Guillén et al., 2011, the molecular weight distribution and the amino acid composition can be the main factors influencing the physical and structural properties of gelatin, and these characteristics could play a key role in the physicochemical properties of the resulting films.

Table 1. Characterization of the nutraceutical capsule waste of coconut with safflower oil, coconut oil and safflower oil, in dry basis. ^{a,b}

Nutraceutical capsule waste	Protein (%)	Lipids (%)	Moisture (%)	Ash (%)
Coconut with safflower	42.94 ± 0.08 ^a	0.86 ± 0.05 ^a	29.04 ± 0.37 ^b	0.46 ± 0.03 ^b
Coconut	45.12 ± 0.00 ^a	0.62 ± 0.02 ^b	31.67 ± 0.58 ^a	0.13 ± 0.00 ^c
Safflower	45.81 ± 0.00 ^a	0.78 ± 0.07 ^a	33.71 ± 1.64 ^a	0.59 ± 0.02 ^a

^aThe results are represented as the means ± standard deviation (n=3).

^bValues with the same letter are not significantly different (p > 0.05).

3.2. Film Thickness

As observed in Table 2, the thickness of the films developed did not present a significant difference independent of the waste utilized. Arfat et al., 2014, evaluated the thickness of films of fish skin gelatin and found lower values than all films in this study (0.03 mm). The values observed in this study indicate that the waste studied has the appropriate thickness to form films for biodegradable packaging, is very resistant and is more suitable for application in food packaging.

3.3. Mechanical properties

Table 2 shows the thickness, tensile strength (TS) percentage elongation at break (E%), and Young's Modulus (YM) of the films analyzed.

Table 2. Thickness, tensile strength (TS), elongation at break (E) and Young's Modulus (YM) of nutraceutical capsule waste based films. ^{a,b}

Film based in nutraceutical capsule waste	Thickness (mm)	TS^c (MPa)	E^d (%)	YM^e (MPa)
Coconut with safflower	0.256 ± 0.005 ^a	2.41 ± 0.09 ^a	264.62 ± 1.57 ^b	182.74 ± 3.65 ^a
Coconut	0.212 ± 0.04 ^a	2.14 ± 0.10 ^b	189.10 ± 5.79 ^c	124.95 ± 6.35 ^b
Safflower	0.274 ± 0.05 ^a	1.96 ± 0.09 ^c	275.68 ± 3.97 ^a	193.21 ± 11.86 ^a

^a The results are represented as the means ± standard deviation.

^b Values with the same letter are not significantly different ($p > 0.05$).

^c TS (MPa) = F max/A (F max, maximum load (N) needed to pull the sample apart; A, cross-sectional area (m²) of the samples).

^d EAB (%) = (E/50) x 100 (E, film elongation (mm) at the moment of rupture; 50, initial grip length (mm) of samples).

^e YM (MPa) = Young's Modulus

Adequate mechanical strength and extensibility are necessary for films to have resistance to external factors and suitable barrier properties for applications such as food packaging.

The values obtained for tensile strength (TS) are similar to those found by Hosseini et al., 2013, who studied films prepared from fish skin gelatin in cold water (2.17 ± 0.97 MPa); however, the elongation at break of films in this study is greater than that found by these authors (82.61 ± 20.11%). Al-Hassan & Norziah, 2012, also found lower values than those obtained in this work when developing films from starch with fish skin gelatin: 1.28 MPa and 1.67 MPa for tensile strength and values between 84 and 102% for percentage of elongation at break. Garrido et al., 2014, found higher values for tensile strength (1.55 – 7.50 MPa) for films produced of soya by-products with different ratios of sorbitol, but found lower values for elongation at break (3.95 – 117.83%).

The Young's modulus is the ratio between the stress and deformation of the sample, calculated by the slope of the stress-strain curve obtained in a mechanical properties test, which indicates how much the sample stretches without deforming. Metal and fibrous materials, have a high elastic modulus, while elastomers have low values, and plastics have an intermediate value (Chiumarelli & Hubinger, 2012).

Dias Müller et al., 2010, observed that the highest Young's modulus values (1052.6 ± 146 MPa) were found for rice starch and flour-based films with lower plasticizer content and those films with sorbitol were more inflexible than those with glycerol at the same concentration. These authors found a similar value for Young's modulus (248.6 ± 54.7 MPa) of rice flour with 30% glycerol films when compared with the results of this study.

The glycerol content of waste acted as a plasticizer and may have reduced the interactions between polymer chains, thereby increasing film flexibility (Sothornvit & Krochta, 2000, 2001). Glycerol can be used in biodegradable films to increase their flexibility, increasing the elongation values but reducing the values of tensile strength (Chiumarelli & Hubinger, 2012). The films studied in this work have a high percent elongation at break, providing films with higher flexibility and that take a longer time to break.

In addition, hydrophobic materials, such as lipids present in the waste, can decrease the strength of films. Shellhammer & Krochta, 1997, observed that increasing the lipid level decreased the strength of whey protein isolate (WPI) films. The incorporation of Candelilla wax gave the weakest WPI films, followed by beeswax, milk fat, and carnauba wax. These authors found that the lipid also affected the tensile strength, elongation and elastic modulus of the composite films.

The authors conclude that the lipid at low concentrations present in the waste is homogeneously distributed in the polymeric matrix, resulting in good mechanical properties.

3.4. Moisture content

The moisture contents of gelatin films are shown in Table 3, and the values were 20-21%. There was no significant difference in the moisture content between the three different wastes used. Arfat et al., 2014, obtained values of 20-22% for films based on fish protein isolate, which are values near those obtained in this work. Bodini et al., 2013, obtained lower values (14.7%) for films of fish gelatin.

The oil present in waste may have caused a decrease in the film moisture because the hydrophobic characteristics of the oil cause a decrease in water-protein interactions.

3.5. Water solubility

The water solubility defines the tolerance to water and is determined by the chemical structure of the materials. The desired value for the solubility of a film will depend on its application or intended use.

As observed in Table 3, the solubility in water found for gelatin films was approximately 55%. The high glycerol content of nutraceutical capsule waste interacts with the film matrix by increasing the space between the chains, facilitates water migration into the film and, consequently, increases solubility (Chiumarelli & Hubinger, 2012). Nur-Hanani et al., 2012, also found values of 40% for water solubility in films prepared with fish gelatin. Hosseini et al., 2013, found an average of 64% for the solubility of films from skin gelatin derived from cold water fish. In the analysis of blend films from soy protein isolate and cod gelatin, Denavi et al., 2009, observed values above 80%, and justified that this value would indicate a poor water resistance, however, for some applications, the high solubility could be advantageous: for example, as a carrier of bioactive compounds, and soluble film packaging is convenient to use in ready-to-eat products as they melt in boiled water or in the consumer's mouth. Chiumarelli & Hubinger, 2012, evaluating films of carnauba wax and cassava starch, found water solubility ranging from 27.86 to 51.09% and applied the film on fresh-cut apples.

3.6. Water vapor permeability (WVP)

The main function of a package of food is to avoid or at least reduce the transfer of moisture between the food and the atmosphere, so the WVP should be as low as possible. As observed in Table 3, the results indicated that the films studied have low permeability to water vapor compared with other results in the literature. Hosseini Rezaei et al., 2013, studying fish gelatin films, found WVP values higher than those obtained in this work (0.826 ± 0.047 g.mm/h m² kPa). Osés et al., 2009, studying films of whey protein with mesquite gum, found higher values of WVP (2.0 g.mm/h m² kPa) compared with films in this study. However, the results of this study were higher than synthetic films, such as high-density polyethylene film (HDPE) (0.0012 g.mm/h m² kPa) and polyester film (0.0091 g.mm/kPa h m²) (McHugh et al., 1993). The protein–protein and protein–lipid interactions forming the film matrix allowed nutraceutical capsule waste-based films to present adequate water vapor barrier properties to packaging foods with different characteristics.

The known values of the water vapor permeability are essential for defining the possible packaging applications of films. A polymer that is very permeable to water vapor may be suitable for the packaging of fresh products, whereas a slightly permeable film may be useful for the packaging of dehydrated products (Sobral & Ocuno, 2000). The protein–protein and protein–lipid interactions forming the film matrix allowed nutraceutical capsule waste-based films to present adequate water vapor barrier properties for potential use as biodegradable packaging for dried foods, for example.

Table 3. Water vapor permeability (WVP), water solubility and moisture content of nutraceutical capsule waste-based films.^{a,b}

Film based in nutraceutical capsule waste	WVP^c (g.mm/m² h kPa)	Water solubility (%)	Moisture Content (%)
Coconut with safflower	0.17 ± 0.01 ^a	52.16 ± 1.10 ^b	21.36 ± 1.59 ^a
Coconut	0.22 ± 0.06 ^a	57.00 ± 3.18 ^a	20.44 ± 0.9 ^a
Safflower	0.21 ± 0.01 ^a	57.02 ± 1.03 ^a	20.07 ± 1.58 ^a

^a The results are represented as the means ± standard deviation.

^b Values within each column with the same letter are not significantly different ($p > 0.05$).

^c WVP (g.mm/m² h kPa) = (w, weight gain (g) of the cup; x, film thickness (m); A, area of exposed film (m²); t, time of gain (h); (P2 - P1), vapour pressure differential (Pa) across the film).

3.7. Color and opacity properties

The color of biodegradable and edible films is an important factor for consumer acceptance. The color parameters L* (lightness), a* (red-green) and b* (blue-yellow) and ΔE* and opacity are presented in Table 4. Films showed higher transparency, as indicated by the values of L*, ranging from 88. Arfat et al., 2014, evaluating films made from fish skin gelatin, found similar values of L*, namely 89.46 to 90.79, indicating higher transparency. Higher values of ΔE* and b* found in this study are related to the yellowish waste used for the preparation of films. The ΔE* values obtained in this study were similar than those obtained by Arfat et al., 2014, (7.67 ± 0.38), who evaluated fish skin gelatin films. Tongnuanchan et al., 2013, found lower values when studying films of fish skin gelatin (2.87 ± 0.08). In relation to the color a*, the films showed low values, due to the low intensity of color present in the waste. Similar results for the

color a^* (-1.58 to -3.02) were observed for Tongnuanchan et al., 2013, who evaluated films from fish skin gelatin. The glycerol present in the composition of the capsule waste influenced the color parameters, for example, an increase in lightness (L^*) and blue-yellow color (b^*), and a decrease in red-green color (a^*).

Table 4. Optical properties of color and opacity of nutraceutical capsule waste-based films. ^{a,b}

	Color parameters				Opacity ^c A.mm ⁻¹	
	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	210 nm	500 nm
Coconut with safflower	87.78 ± 0.54 ^a	-2.25 ± 0.17 ^a	5.73 ± 0.32 ^b	7.76 ± 0.39 ^a	59.01 ± 2.53 ^a	2.68 ± 0.30 ^a
Coconut	88.84 ± 0.64 ^a	-2.02 ± 0.04 ^a	4.95 ± 0.21 ^b	6.63 ± 0.01 ^a	62.20 ± 2.69 ^a	1.63 ± 0.09 ^b
Safflower	87.59 ± 1.43 ^a	-2.35 ± 0.14 ^a	7.28 ± 0.80 ^a	9.14 ± 1.21 ^a	62.43 ± 0.85 ^a	2.29 ± 0.12 ^b

^aThe results are represented as the means ± standard deviation (n=3).

^b Values within each column with the same letter are not significantly different ($p > 0.05$).

^c Opacity (%) at each wavelength; x, film thickness (mm)

Optical properties are essential to define the ability of films and coatings to be applied over a food surface because these affect the appearance of the coated product, which is an important quality factor.

The study of the UV light absorption capacity of the biodegradable films is important to determine their possible applications for food packaging. If these materials are able to absorb UV light, they could be used to package and extend the shelf life of fatty foods, which are susceptible to the oxidative degradation catalyzed by UV rays (López, & García, 2012).

In the opacity, higher values indicate less transparency and high opacity (Wang et al., 2013). When analyzed in the UV-visible (500 nm) region, the films showed small values, indicating that they had low absorption, which indicates greater transparency and lower opacity.

In the UV region at 210 nm, the films showed higher values, indicating a high absorption, demonstrating that these films have a high ability to protect against UV radiation, which causes the oxidative deterioration of packaged foods, leading to nutrient losses, discoloration and off-flavors (Martins et al., 2012).

This result is in agreement with previous reports on gelatin-based films (Jiang Liu et al., 2010; Tongnuanchan et al., 2012). Both studies indicate that protein-based films are considered to have high UV barrier properties, owing to their high content of aromatic amino acids, which absorb UV light.

3.8. Thermal properties

TGA thermograms, showing the thermal degradation behavior of all films, are shown in Fig. 1. Three main stages of weight loss were observed for all films. The first stage of weight loss was observed between 0 and 150°C, where, for both films studied, there is a loss of 20% by weight, which can be attributed to the moisture films. These results are in accordance with the moisture content presented before. The second stage of weight loss appeared at the onset temperature of 150 – 200°C. This was most likely due to the degradation or decomposition of lower molecular weight protein fractions and glycerol compounds. Hoque et al., 2011, also reported a degradation temperature in the range of 196 – 217°C for cuttlefish skin gelatin film. For the third stage of weight loss (200 – 450°C), there was a greater weight loss. This was possibly due to the decomposition of highly interacted proteins in the film matrix. The results indicate that the degradation of films began at $\approx 200^\circ\text{C}$. This result is close to that found by Nuthong et al., 2009, who reported that the initial temperature for the degradation of a porcine plasma protein-based film was observed at 170°C.

The results suggested that gelatin films showed intermediate thermal resistance. Additionally, all films had residual mass at 650°C, which represents a carbon residue of the decomposition of the raw film.

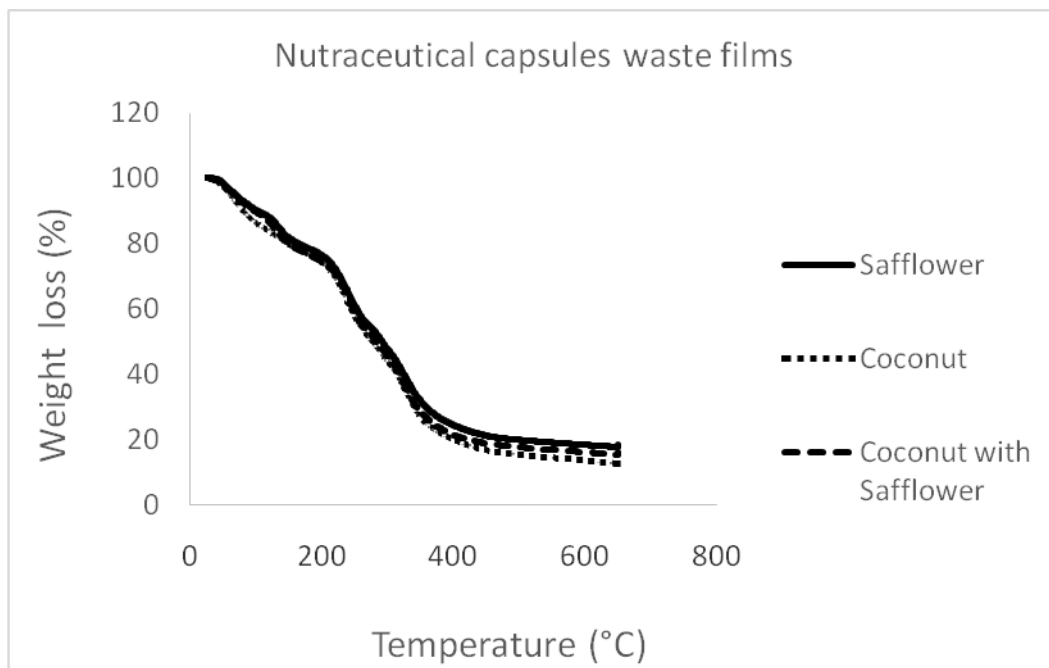


Fig. 1. Thermogravimetric Analysis (TGA) curves of nutraceutical capsules waste-based films.

3.9. Film morphology

The scanning electron microscopy of the surface of the films is shown in Fig.2. The images obtained show a surface without cracks, which suggests a cohesive matrix.

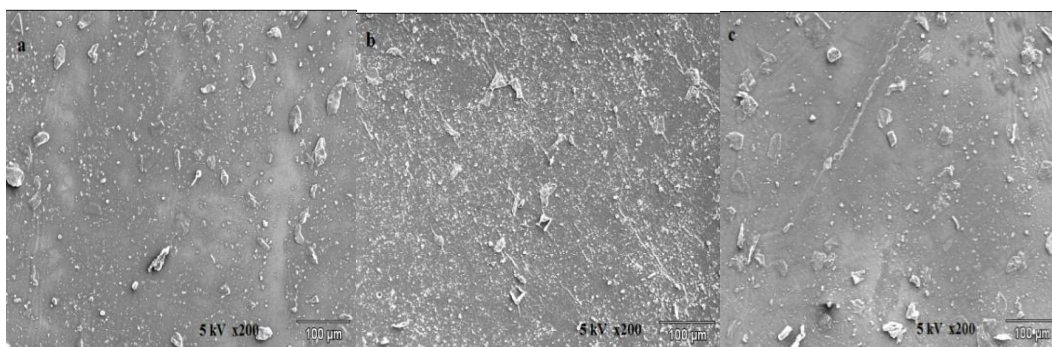


Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) of surface (magnification of 500x) of nutraceutical capsule waste-based films of a) coconut with safflower oil, b) safflower oil, and c) coconut oil.

The obtained films were slightly yellow but still transparent and flexible. Their surfaces were without pores, cracks or bubbles. This was associated with the better mechanical and physical properties of films (Arfat et al., 2014).

However, a rough surface was found, due to small particles that formed. This may be due to the presence of oil in the residue. This was indicated by the heterogeneous distribution of oils as visualized by crystals formed at the microscopic magnification.

Tongnuanchan et al., 2013, studying films composed of fish skin gelatin, obtained films with a homogeneous appearance but also found films with a rough surface when essential oils were incorporated. Ma et al., 2012, reported that the presence of olive oil led to the marked increases in the roughness of the films. The increase in the surface roughness is principally due to the adherence and formation of oil droplets (Ghasemlou et al., 2011).

4. Conclusion

Gelatin films from nutraceutical capsules were successfully obtained, presenting a homogeneous appearance and physical integrity without bubbles or cracks. The gelatin films presented good mechanical properties, due to high tensile strength and elongation at break and also good thermal stability. The films showed low water vapor permeability and consequently can be applied in most dry foods.

In addition, the films exhibited intermediate solubility in water and good absorption of ultraviolet radiation, which could provide increased protection to packaged food. These results suggest a high potential for nutraceutical capsule manufacture waste to form biodegradable films with the appropriate characteristics for use in the food packaging industry, being an alternative to replacement non biodegradable packaging, decreasing the environmental impact. Moreover, the use of these wastes presents potential to contribute to the reduction of the amount of wastes sent to landfill, reducing environmental damage and costs, which is of great importance for industries and consumers. Further studies would be required to optimize the mechanical properties and then determine the use for films in commercial food systems.

Acknowledgements

The authors are thankful to Laboratory Chemical Pharmaceutical Tiaraju, located in Santo Angelo – RS, Brazil, for supplying raw material for this research and to Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for the financial support.

References

- AOAC., 1995. *Association of Official Analytical Chemist: Official Methods of Analysis*, 16th ed. Washington, D.C.
- ASTM., 2009. Designation D882-09: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- Al-Hassan, A. A., Norziah, M. H., 2012. Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocoll.* 26, 108-117.
- Arfat, Y. A., Benjakul, S., Prodpran, T., Osako, K., 2014. Development and characterization of blend films based on fish protein isolate and fish skin gelatin. *Food Hydrocoll.* 39, 58-67.
- Bodini, R. B., Sobral, P. J. A., Favaro-Trindade, C. S., Carvalho, R. A., 2013. Properties of gelatin-based films with added ethanol–propolis extract. *LWT - Food Science and Technol.* 51, 104-110.
- Campos, C. A., Gerschenson, L. N., Flores, S. K., 2011. Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. *Food and Bioprocess Technol.* 4, 849-875.
- Chiumarelli, M., Hubinger, M. D., 2012. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch – Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. *Food Hydrocoll.* 28, 59-67.
- Denavi, G. A., Pérez-Mateos, M., Añón, 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 Hydrocoll.* 23, 2094-2101.
- Dias, A. B., Müller, C. M. O., Larotonda, F. D. S., Laurindo, J. B., 2010. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *J. of Cereal Science.* 51, 213-219.
- Garrido, T. A., Etxabide, A., Leceta, S., Cabezudo, K de la Caba., Guerrero, P., 2014. Valorization of soya by-products for sustainable packaging. *J. Cleaner Prod.* 64, 228-233.
- Gennadios, A., Weller, C. L., Hanna, M. A., Froning, G. W., 1996. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. *J. of Food Science.* 61, 585–589.
- Ghasemlou, M; Khodayan,F; Oromiehie, A; Yarmand, M. S., 2011. Characterization of

- edible emulsified films with low affinity to water based on kefir and oleic acid. *International J. of Biol. Macromolecules*. 49, 378-384.
- Gómez-Guillén, M. C., Giménez, B., López-Caballero, M. E., Montero, M. P., 2011. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. *Food Hydrocoll.* 25, 1813-1827.
- Gómez-Guillén, M. C., Pérez-Mateos, M., Gómez-Estaca, J., López-Caballero, E., Giménez, B., Montero, P., 2009. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science & Technol.* 20, 3-16.
- Henningsson, S., Hyde, K., Smith, A., Campbell, M., 2004. The value of resource efficiency in the food industry: a waste minimisation project in East Anglia, UK. *J. Cleaner Prod.* 12, 505-512.
- Hobbs, J.E., 2001. Developing supply chains for nutraceuticals and functional foods: opportunities and challenges: Institute of Nutraceuticals and Functional Foods. Centre for Research in the Economics of Agrifood. University Laval.
- Hoque, M. S., Benjakul, S., Prodpran, T., 2011. Properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin incorporated with cinnamon, clove and star anise extracts. *Food Hydrocoll.* 25, 1085-1097.
- Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M., Ghavi, F. F., 2013. Preparation and functional properties of fish gelatin–chitosan blend edible films. *Food Chemistry*. 136, 1490-1495.
- Jiang, M., Liu, S., Du, X., Wang, Y., 2010. Physical properties and internal microstructures of films made from catfish skin gelatin and triacetin mixtures. *Food Hydrocoll.* 24, 105-110.
- Laufenberg, G. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations., 2003. *Bioresource Technology*. 87, 167-198.
- Leceta, I.A; Etxabide, S; Cabezudo, K De La Caba; Guerrero., 2014. P.Bio-based films prepared with by-products and wastes: environmental assesment. *J. Cleaner Prod.* 64, 218-227.
- Limpisophon, K., Tanaka, M., Weng, W., Abe, S., Osako, K., 2009. Characterization of gelatin films prepared from under-utilized blue shark (*Prionace glauca*) skin. *Food Hydrocoll.* 23, 1993-2000.
- López, O. V., García, M. A., 2012. Starch films from a novel (*Pachyrhizus ahipa*) and

- conventional sources: Development and characterization. *Materials Science and Engineering*. 32, 1931-1940.
- Ma, W., Tang, C.-H., Yin, S.-W., Yang, X.-Q., Wang, Q., Liu, F., Wei, Z.-H., 2012. Characterization of gelatin-based edible films incorporated with olive oil. *Food Research International*. 49, 572-579.
- Mariniello, L., Di 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. *J. of Biotechnol.* 102, 191-198.
- Martins, J.T., Cerqueira M. A., Vicente A, A., 2012. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. *Food Hydrocoll.* 27, 220-227.
- McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R., Krochta, J. M., 1993. Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *J. of Food Science*. 58, 899-903.
- Mei, J., Yuan, Y., Wu, Y., Li, Y., 2013. Characterization of edible starch–chitosan film and its application in the storage of Mongolian cheese. *International J. of Biol. Macromolecules*. 57, 17-21.
- Nur Hanani, Z. A., Roos, Y. H., Kerry, J. P., 2012. Use of beef, pork and fish gelatin sources in the manufacture of films and assessment of their composition and mechanical properties. *Food Hydrocoll.* 29, 144-151.
- Nuthong, P., Benjakul, S., Prodpran, T., 2009. Characterization of porcine plasma protein-based films as affected by pretreatment and cross-linking agents. *International J. of Biol. Macromolecules*. 44, 143-148.
- 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. *J. of Food Engineering*. 92, 56-62.
- Paliyath, G; Bakovic, M; Shetty, K., 2011. Functional foods, nutraceuticals, and degenerative disease prevention. In). Chichester, West Sussex, UK; Ames, Iowa: Wiley-Blackwell.
- Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., Sobral, P. J. d. A., Menegalli, F. C., 2013. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocoll.* 30, 681-690.
- Petersson, M., Stading, M., 2005. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions.

- Food Hydrocoll. *19*, 123-132.
- Ren, X. Biodegradable plastics: a solution or a challenge., 2003. *J. Cleaner Prod.* *11*, 27-40.
- Schwark, F., 2009. Influence factors for scenario analysis for new environmental technologies e the case for biopolymer technology. *J. Cleaner Prod.* *17*, 644-652.
- Shellhammer, T. H; Krochta, J. M., 1997. Whey Protein Emulsion Film Performance as Affected by Lipid Type and Amount. *J Food Science J. of Food Science*, *62*(2), 390-394.
- Sobral, P. J. d. A., Ocuno, D., 2000. Water Vapor Permeability of Myofibrillar Protein Based Films. *Brazilian J. of Food Technol.* *3*, 5.
- Sothornvit, R., Krochta, J. M., 2000. Oxygen permeability and mechanical properties of films from hydrolyzed whey protein. *J Agric Food Chem.* *48*, 3913-3916.
- Sothornvit, R., Krochta, J. M., 2001. Plasticizer effect on mechanical properties of Î²-lactoglobulin films. *J. of Food Engineering.* *50*, 149-155.
- Tharanathan, R. N., 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technol.* *14*, 71-78.
- Tongnuanchan, P., Benjakul, S., Prodpran, T., 2012. Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils. *Food Chemistry.* *134*, 1571-1579.
- Tongnuanchan, P., Benjakul, S., Prodpran, T., 2013. Physico-chemical properties, morphology and antioxidant activity of film from fish skin gelatin incorporated with root essential oils. *J. of Food Engineering.* *117*, 350-360.
- Wang, L., Dong, Y., Men, H., Tong, J., Zhou, J., 2013. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. *Food Hydrocoll.* *32*, 35-41.

ARTIGO 2

EFFECT OF INCORPORATION OF SAFFLOWER OIL NUTRACEUTICAL CAPSULE WASTE ON THE CHARACTERISTICS OF CORN STARCH FILMS

The article was formatted according to the Journal of Food Engineering

Abstract

Biodegradable films made of corn starch (4%, w/v) and different ratios (20:4, 30:4, 40:4 and 50:4) of safflower oil nutraceutical capsule waste were prepared. The objective of this study was to evaluate the influence of addition of different compositions of safflower oil capsule waste (gelatin) in the barrier properties (water vapor permeability – WVP), mechanical properties (tensile strength elongation at break, and Young's modulus), physical properties (water solubility, color, and opacity), morphological properties (thickness, porosity and roughness by scanning electron microscopy) and thermal properties of corn starch films. The results showed that the increase in content of waste influenced mechanical properties, WVP and water solubility. A decrease in tensile strength and Young's modulus and an increase in elongation at break, WVP and water solubility for samples with higher safflower oil capsules waste content, mainly with a concentration of 50:4, were observed. The increase in waste content also improved the protection against UV radiation. The morphology study of all films showed smoother surface. A thermo-gravimetric analysis indicated that all films showed a good thermal stability. The results showed that the blends of corn starch and safflower oil capsules waste films demonstrate promising characteristics to form biodegradable films with different characteristics.

Keywords: Food packaging; gelatin; corn starch; safflower oil capsules waste; blends.

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

1. Introduction

The environmental damage of non-biodegradable plastic material wastes is a worldwide concern. There is urgency for the development of biodegradable materials (Khwaldia et al., 2010). The interest in films produced from natural macromolecules is

growing because of the current demand of consumers for more natural and environmentally friendly packaging materials (Emiroglu et al., 2010; Bodini et al., 2013). Polymers obtained from renewable resources or valorization of agro-industrial and marine wastes and by-products are regarded as a good alternative.

Materials based on polysaccharides are environmentally friendly because they can degrade without leaving behind ecologically harmful residues. Due to this, polysaccharides are considered as a good alternative for biodegradable films because they are found abundantly in nature and have been regarded as structural materials (Simkovic, 2013). Starch is the most widely employed polysaccharide for film production because it is naturally abundant, presents inherent biodegradability, is low cost and has a desirable performance; being corn, it is the commercial starch source most commonly found in the world (Mali et al., 2004). When converted into a biodegradable material, starch is an interesting alternative for synthetic polymers in applications where long-term durability is not needed and rapid degradation is an advantage (Fliege et al., 2003).

However, the use of starch is limited as packaging due to low resistance to mechanical stress and sensibility to moisture and presents worse physical characteristics than synthetic polymers (Wu et al., 2013). Nevertheless, their properties can be modified by adding small quantities of chemical compounds, such as plasticizers (García, Martino, & Zaritzky, 2000; Ma et al., 2009). Glycerol can be added as plasticizer to improve the mechanical properties, increasing the flexibility and tensile strength (Vieira, Altenhofen, Oliveira, & Masumi, 2011).

Other effective strategy to address these issues is to elaborate biodegradable films by association of starch with other biopolymers exhibiting film forming properties and derived from renewable sources. Biodegradable films can be elaborated from protein, polysaccharides, lipids or a combination of one or more of these components (Cao et al., 2007). Blending of biopolymers is a promising strategy to improve the properties of edible films and coatings. Biocomposites films have been prepared by various methods and are usually composed of two or three biopolymers (Famá et al., 2009).

Among the biopolymer materials, proteins from different sources have been used for the development of biodegradable films due to their relative abundance and good film-forming ability (Ou et al., 2005; Prodpran et al., 2007).

Fakhouri et al., 2012, was observed increased in the values for water vapor permeability, solubility in water, thickness and mechanical resistance with the increase in gelatin concentration in blends of manioc starch and gelatin.

In recent years, there is a growing interest in nutraceuticals, which provide health benefits and are alternative to modern medicine. Nutrients, herbals and dietary supplements are major constituents of nutraceuticals, which make them essential in maintaining health. They act against various disease conditions and thus promote the quality of life. The nutraceutical industry has grown in recent years as the growing consumer interest in health-enhancing foods. Nevertheless, the nutraceutical capsules industry causes a large amount of waste as they are discarded in the environment and contribute greatly to pollution and generate high costs for disposal. The use of this waste in other applications is interesting to the nutraceutical industry because it would reduce environmental problems as well as the costs generated by waste treatment. Due to its composition (glycerol, gelatin, and water), the nutraceutical capsule manufacture waste could be used as an adequate source for the preparation of biodegradable films with desirable characteristics.

The combination of corn starch and wastes of nutraceutical capsules can be positive, because the wastes have glycerol in its composition, can improve the mechanical properties of corn starch films.

The objective of this study was to develop biodegradable films blends of corn starch and safflower oil capsules waste films in different proportions (20:4, 30:4, 40:4 and 50:4) and to characterize their mechanical, physical, barrier and structural properties. The waste of safflower oil capsule was selected, because it was the most abundant waste at the time which the films were developed.

2. Material and Methods

2.1 Materials

Safflower oil capsule waste was provided by the Laboratory Chemical Pharmaceutical Tiaraju, located in Santo Angelo – RS, Brazil, from the manufacture of food-grade gelatin capsules. The wastes are composed of water (30%), glycerin (21.8%) and gelatin (48.2%) in dry basis. For the production of films, the waste from safflower oil capsules was used, because it was the waste most abundant in the laboratory. Corn starch (Maizena®) was obtained from a local market.

2.2. Characterization of the waste

Analyses of protein, lipid, ash and moisture contents were performed in triplicate. The analyses were made following the standard methods of the AOAC (2002). The total protein content was determined by the Kjeldahl method using the correction factor of 6.25. The total 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) at 550 °C. The moisture content was determined at 105°C (oven DeLeo, model 48 TLK, Brazil), for approximately 24 h, and the measurement was determined by calculating the difference in weight.

2.3. Preparation of blend films from corn starch and safflower oil capsule waste

The films were prepared according to the casting technique. The film formation solutions were prepared using blends of corn starch and safflower oil capsule waste (gelatin, glycerol and water). Different ratios of corn starch and safflower oil capsule waste (20:4, 30:4, 40:4 and 50:4) were elaborated. A solution of (4%, w/v) corn starch was prepared: 4g of corn starch was dissolved in 50 mL of distilled water and heated in a water bath at 80°C with magnetic stirring for 20 min until completely gelatinized. The nutraceutical capsule waste film-forming solution with different proportions were prepared, by mixing a 20 g, 30 g, 40 g, and 50 g of waste from safflower oil capsules, respectively, in 50 mL of water (conditions defined according to preliminary tests) in a water bath (Model 752A, Mark Fisatom) under constant stirring to melt the network at 60°C for 30 min.

The waste solution was added to gelatinized corn starch at 60°C (to achieve the desired proportions) and stirring was continued for 15 min, to obtain a homogeneous blend. The mixture was cooled to 40°C and 20 g of the solution mixture, 0.13 g/cm², was weighed and placed in polystyrene petri plates and dried in an oven with air circulation (Model B5AFD, Mark DeLeo) at 35°C for 20 h. The films obtained were stored (58% UR, 25°C) in desiccators containing a saturated solution of magnesium nitrate for 48 h before being characterized.

2.4 Film characterization

The corn starch-safflower oil capsule waste films were characterized by determining thickness, mechanical properties, moisture content, water solubility, water vapor permeability, optical properties (color and opacity), thermal and morphological properties.

2.4.1. Film thickness

Thickness of the films was measured using a manual micrometer (Model MDC-25, Mitutoyo Corp. Tokyo, Japan) with a precision of 0.001 mm. The thickness of each type of film was determined from an average of three films, carried out at five different positions in each film specimen

2.4.2 Mechanical properties

The mechanical properties [tensile strength (MPa) elongation at break (%) and Young's modulus (MPa)] were determined using a Texture analyzer (TA.XT2i e Stable Micro Systems, UK) with a load cell of 5 kg, using the A/TGT self-tightening roller grips fixture, according to ASTM D882-09 (2009). Film specimen strips (80 mm - 25 mm) were cut and their thickness was measured using a micrometer at three random positions along each strip. Ten strips were cut, and each one was held between the grips of the equipment for testing with the initial distance between the grip and test speed set to 50 mm and 0.8 mm s⁻¹, respectively. Tensile strength (TS) and elongation at break (E) were determined directly from the stress–strain curves, and the YM was calculated as the slope of the initial linear portion of this curve.

2.4.3 Moisture content

The film samples (2 cm in diameter ± 8g) were dried in an oven (Model B5 AFD, Mark DeLeo, Brazil) at 105°C for 24 h, and their moisture content was analyzed gravimetrically. Samples were analyzed in triplicate.

2.4.4 Water solubility

Film solubility was determined according to the method of Pelissari (2013) with some modifications. The solubility was calculated as the percentage of dry matter of the film solubilized after immersion for 24 h in water at 25°C. Discs of the film (2 cm diameter ± 8g) were cut, weighed, immersed in 30 mL of distilled water and gentle

agitated. The amount of dry matter of the initial and final samples was determined by drying the samples at 105°C for 24 h. 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 (oven DeLeo, model TLK 48, Brazil), and the resulting material was weighed for the determination of the final dry weight (W_f). The solubility was calculated using Eq. (1):

$$(1) \quad WS (\%) = W_i - W_f / W_i * 100$$

where w_i is the initial dry weight of the sample (g), and w_f is the final dry weight of the sample (g).

2.4.5 Water vapor permeability (WVP)

Water vapor permeability (WVP) was determined according (Mei et al., 2013) with some modifications. The samples were placed in permeation cells (inner diameter: 63 mm, height: 25 mm), filled with granular anhydrous calcium chloride and hermetically sealed. The permeation cells were placed in a glass chamber with a saturated sodium chloride solution, providing RH gradients of 75% and was stored at 25°C. Mass gain was determined by weighing the permeation cells on an analytical balance (AY 220, Shimadzu) at intervals at 1 h, 12 h and 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 water permeated through the film (g), L is the thickness of the film (mm), A is the permeation area (m^2), t is the time of permeation (h), and Δp is the water vapor pressure difference between the two sides of the film (Pa).

2.4.6 Color measurements

The colorimeter (CR-300, Minolta Co. Ltd., Osaka, Japan) was used to determine the color of the films, operating with D65 (day light), using the CIELab color

parameters: L^* (white = 100; black = 0), a^* (positive = red; negative = green) and b^* (positive = yellow; negative = blue). A white disk (L_0^* : 91.52; a_0^* : -0.94 and b_0^* : -1.12) was used as a standard. Total difference of color (ΔE), compared to a white standard was calculated using Eq. (3) (Valenzuela et al., 2013).

(3)

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

where $\Delta L^* = L^* - L_0^*$, $\Delta a^* = a^* - a_0^*$, and $\Delta b^* = b^* - b_0^*$, where L_0^* , a_0^* , and b_0^* are the values of color of standards and L^* , a^* , and b^* are the film color values. Values are expressed as the means of three measurements on different areas of each film.

2.4.7 Opacity

The opacity was measured at the ultraviolet and visible range (210 – 500 nm) using a UV spectrophotometer (model Shimadzu UV-1800, Brazil). Rectangular pieces of the films were cut and directly placed in a spectrophotometer test cell. An empty test cell was used as the reference. The opacity of the films was calculated, dividing the values of absorbance (nm) at 210 nm (UV light region) and at 500 nm (visible light region) by the thickness of the film (mm). All determinations were performed in triplicate (Wang et al., 2013).

2.4.8 Thermal properties

Dried films were submitted to thermogravimetric analysis (TGA), using nitrogen atmosphere. The equipment used was a Shimadzu model TGA-50, Brazil. The samples were heated from room temperature to 650°C at a rate of 10°C min⁻¹.

2.4.9 Film morphology

The film samples were mounted on aluminum stubs with double-sided adhesive tape, coated with a thin layer of platinum and observed on a Scanning Electron Microscope (Model Jeol JSM 6060) at an acceleration voltage of 5 kV with a magnification of 500 times the original specimen size.

2.5 Statistical analysis

Experiments were run in triplicate. Data were subjected to analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test at a significance level of 0.05 using the software Statistica 12.0 (Statsoft Inc, Brazil).

3. Results and discussion

3.1 Composition of safflower oil capsule waste

A proximate composition analysis was performed to characterize the waste of safflower oil. Values obtained showed that the waste is basically composed of protein (43.26 ± 1.54), moisture (29.15 ± 3.25), lipids (0.55 ± 0.00) and ash (0.30 ± 0.01) in dry basis. Sila et al. (2015) obtained similar values for lipids of freshwater fish skin gelatin (0.45%).

Al-Hassan & Norziah (2012) obtained higher values for protein of fish skin gelatin (81.3%). Silva et al. (2014) also obtained higher values for protein (88.6%) and ash (1.0%) of fish gelatin, and lower values for moisture (9.4%).

Table 1 shows the values of composition of gelatin, glycerol and water in different formulations of the films.

Table 1. Composition of gelatin, glycerol and water in the different formulations of

Film (corn starch: safflower oil capsules waste)	Gelatin content (%)	Glycerol content (%)	Water Content (%)
20:4	8.03	3.63	88.33
30:4	11.00	5.00	84.00
40:4	13.77	6.22	80.00
50:4	16.06	7.26	76.66

corn starch¹ - safflower oil capsules waste films.

¹ Solution of 4% (w/v).

3.2 Film Thickness

Thickness of corn starch-safflower oil capsule waste films ranged between 0.105 to 0.158 mm (Table 2). Films with the lowest concentration of safflower oil capsule waste (20:4), showed less thickness differing significantly from the others. The others composition of corn starch-safflower oil capsule waste films presented similar thickness. Valderrama & Gante (2014) found similar values (0.193 to 0.201) for films based on blue corn flour with glycerol. Al-Hassan & Norziah (2012) evaluated sago starch/fish gelatin films, and obtained lower values for thickness (0.05 to 0.07 mm). Other parameters evaluated in the films may be affected by the thickness being dependent on it, such as water vapor permeability, mechanical properties and opacity. Therefore, the thickness influences the choice on the type of packaging that the film will be applied. The values obtained in this study, indicate that the films have a suitable thickness for application in food packaging, to be resistant and flexible, except the film with lower concentration of gelatin, which showed higher stiffness, due to the lower concentration of glycerol.

Table 2. Thickness, tensile strength (TS), elongation at break (E) and Young's Modulus (YM) of corn starch-safflower oil capsule waste films ^{a,b}

Film (corn starch: safflower oil capsules waste)	Thickness (mm)	TS (MPa)	E(%)	YM (MPa)
20:4	0.105 ± 0.00 ^b	4.26 ± 0.01 ^a	106.71 ± 4.69 ^d	768.91 ± 7.02 ^a
30:4	0.134 ± 0.00 ^a	3.46 ± 0.13 ^b	142.77 ± 0.87 ^c	500.08 ± 1.78 ^b
40:4	0.135 ± 0.01 ^a	3.12 ± 0.06 ^c	169.21 ± 1.94 ^b	457.10 ± 1.78 ^c
50:4	0.158 ± 0.02 ^a	2.54 ± 0.09 ^d	194.18 ± 3.80 ^a	457.73 ± 2.67 ^c

^aThe results are represented as the means ± standard deviation.

^bValues with the same letter are not significantly different ($p > 0.05$).

3.3 Mechanical properties

The interaction of protein, hydrocolloids and other additives including water, plasticizers, can influence the mechanical properties of the film. Moreover, the protein chain and plasticizers played an important role in mechanical properties in these interactions (Park et al., 2001). Tensile strength (TS), elongation at break (E) and Young's Modulus (YM) of prepared films are shown in Table 2. Corn starch contains a

higher content of amylose and lower content of amylopectin than cassava starch (Mali et al., 2004), which makes these films more resistant to moisture and less flexible than films made from cassava starch. The addition of a higher concentration of safflower oil capsule waste significantly changed film properties, due their higher content of gelatin and glycerol, which increased the elongation, and decreased the tensile strength. In all formulations, the presence of gelatin significantly reduced the TS as a result of the interaction between hydroxyl groups between protein and starch that may reduce the interaction between starch chains (Al-Hassan & Norziah, 2012). Al-Hassan & Norziah (2012) found low values for TS sago starch-gelatin films (1.28 to 1.70 MPa). Valderrama & Gante (2014) found similar values of TS (2.76 to 5.34 MPa) for films based on blue corn flour with glycerol, they also observed that the increase in glycerol content, decreased the tensile strength. Polysaccharides and protein-polysaccharides based films with glycerol are more stretchable and flexible due to the plasticization effect that increases the mobility of polymer chains (Valderrama & Gante, 2014).

Andrade-Molina et al. (2013), elaborated biodegradable packaging for fresh pasta based on cassava starch and glycerol, and found values of 3.0 MPa for the film control and conclude that this result was suitable for active packaging for fresh pasta. The results obtained in this study were similar or even higher, indicating these films can be used for this type of package. Moreover, the values obtained were higher than the value found for polypropylene films (60%) (Krochta & DeMulder, 1997).

Film elongation at break is related to flexibility and the elongation capacity of the materials. The elongation was significantly higher for films with higher concentrations of waste (gelatin and glycerol). Chiumarelli & Hubinger (2014) also observed an increase in elongation at break (17.67 to 31.07) when the content of glycerol was increased for films formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. Flexibility increase as a function of plasticizer content may be related to structural changes in the starch network because the matrix becomes less dense and, under tension, the movements of the polymer chains are facilitated. The elongation at break was significantly bigger in the formulation 50:4, indicating more flexibility, but with sufficient tensile strength to protect food. The films showed higher values than polyvinylidene chloride (20-40%) (Gennadios et al., 1994) and is used principally in clear, flexible, and impermeable plastic food wrap.

The Young's modulus indicate the rigidity of the film, a higher value corresponds to a more rigid material (Pelissari et al., 2012). The film 20:4 showed

higher values for Young's Modulus indicating that this film has more rigidity. The formulations 30:4, 40:4 and 50:4 showed lower values, thus presenting less rigidity and greater elasticity, but no had differences of the formulations 40:4 and 50:4.

Higher TS and lower E%, results in higher Young's Modulus, and generally Young's Modulus increased with a decrease in protein content (Al-Hassan & Norziah, 2012). In this study Young's Modulus significantly decreased with incorporation of safflower oil capsule waste in all films. Al Hassan & Norziah (2012) also noted a significant decrease in the Young's Modulus with incorporation of fish gelatin in sago starch-gelatin edible films.

3.4 Moisture content

The moisture content of corn starch-safflower oil capsule waste films is shown in Table 3. The films did not show any significant difference in moisture content. Vanin et al. (2004), found similar values (14.0 to 14.3%) for starch-gelatin-based films with plasticizers. Veiga-Santos et al. (2007), also found similar values (13.19 to 15.63) for cassava starch-gelatin films with sucrose and inverted sugar as plasticizer.

Zhang et al. (2001) reported that moisture content has a crucial role in the determination of thermal properties. Higher moisture content reflects less thermal resistance.

3.5 Water solubility

The water solubility of films is an important property of biodegradable-based films. Potential applications in food packaging may require that the films maintain their shape and size when in contact with the food. The films show no disintegration when in contact with water.

As observed in Table 3, the solubility in water increased with an increase in safflower oil capsule waste content, but no had difference between the concentrations 30:4 and 40:4. The films showed intermediate solubility in water, and the formulation 50:4, showed the highest solubility. Arfat et al. (2014) also observed that the increase in glycerol content increased the solubility in water for blend films based on fish protein isolate and fish skin gelatin. Antoniou et al. (2014) observed that the increase in the amount of glycerol and sorbitol in gum edible films increased the water solubility (11.20 to 44.07%). The results suggested that solubility of films were affected by gelatin and glycerol content. Matta et al. (2011) reported that the addition of glycerol

has a great influence on the solubility of starch films due to its hydrophilic character. Glycerol increased the water solubility because it interacts with the film matrix by increasing space between the chains, facilitating water diffusion. High water solubility may indicate the lower water resistance. However, high water solubility may be an advantage for some applications. The film with high water solubility can be rapidly degraded and easily modified to improve its physical and chemical properties (Li et al., 2014). High solubility indicate lower water resistance; however, for some applications, such as packaging wrap, high solubility is an indicator of biodegradability, which could be an advantage (Stuchell & Krochta, 1994). Thus, the films would be more suitable for application in dry foods because they demonstrated intermediate solubility in water, except the formulation 50:4, which showed higher values. Chiumarelli & Hubinger, 2012, evaluating films of carnauba wax and cassava starch, found water solubility ranging from 27.86 to 51.09% and applied the film on fresh-cut apples. The formulation 20:4 showed a value of 46.88, can be applied in fresh-cut-apples.

Table 3. Water vapor permeability (WVP), water solubility and moisture content of corn starch-safflower oil capsule waste films ^{a,b}

Film (corn starch: safflower oil capsule waste)	WVP (g.mm/m² h kPa)	Water solubility (%)	Moisture Content (%)
20:4	0.31 ± 0.02 ^b	46.88 ± 1.82 ^c	15.19 ± 0.34 ^a
30:4	0.31 ± 0.01 ^b	52.59 ± 5.88 ^b	15.95 ± 0.87 ^a
40:4	0.48 ± 0.06 ^a	52.00 ± 1.02 ^b	14.95 ± 1.29 ^a
50:4	0.57 ± 0.06 ^a	58.43 ± 2.40 ^a	14.27 ± 0.90 ^a

^aThe results are represented as the mean ± standard deviation (n=3).

^bValues within each column with the same letter are not significantly different (p > 0.05).

3.6 Water vapor permeability (WVP)

A main function of a food packaging is often to avoid or decrease moisture transfer between the food and the surrounding atmosphere, WVP should be as low as possible (Gontard et al., 1992). Table 3 presented the WVP of all samples. Increasing the amount of waste causes changes in the WVP. The addition of safflower oil capsules waste to corn starch films leads to interaction with starch chains breaking the intact

network of starch inter chain hydrogen-bonding. Because gelatin is more hygroscopic than starch, the affinity for water molecules will be higher in these films and therefore resulting in higher water diffusion giving films a higher WVP (Al-Hassan & Norziah, 2012). Jongjareonrak et al. (2006), also found higher values of WVP, for the fish skin films with the highest concentration of plasticizer. The insertion of plasticizers between chains of macromolecules increases the free volume of the system and favors the mobility of polymeric chains. Thus, a film's network structure becomes less dense and more permeable (Gontard et al., 1993). Muscat et al. (2012) also observed an increase in water vapor permeability when glycerol was added in corn starch films. The water vapor permeability increase may also have been related to an increase in polarity of biofilm due to the presence of more gelatin (Davanço et al., 2007). Because gelatin contains a wide range of hydrophilic amino acids, films with a higher amount of protein and thickness can absorb more water molecules from the environment. Thus, the film with higher protein content is more likely to be hygroscopic compared with that containing a lower protein content (McHugh et al., 1993).

Bourtoom et al. (2006) concluded that plasticizers can modify the protein network structure and increase the water vapor permeability (WVP). The hydrophilicity nature of plasticizer molecules could be the cause of a permeability increase with an increase in plasticizer.

The films showed higher values for WVP than synthetic polymers (polyester and polypropylene) (Lin & Zhao, 2007). The values of water vapor permeability are essential to define the possible application in biodegradable packaging. A very permeable film may be suitable for packaging fresh product, while a slightly permeable film, may be suitable for dry foods (Sobral & Ocuno, 2000). Andrade-Molina et al., 2013 developed films of cassava starch for conservation of fresh pasta and obtained WVP values of approximately 6×10^{-6} (g/m.Pa.day) to 14×10^{-6} (g/m.Pa.day). These values are similar to the values found in this work when the unit conversion was performed from 6.70×10^{-6} (g/m.Pa.day) to 9.29×10^{-6} (g/m.Pa.day).

3.7 Color and opacity properties

The optical properties of color and opacity of the corn starch-safflower oil capsule waste films can be observed in Table 4. The optical properties of the films are relevant properties because they have a direct impact on the appearance of the films and their application (Sanchez-Gonzalez et al., 2009).

Table 4. Optical properties of color and opacity of corn starch-safflower oil capsule waste films ^{a,b}

	Color parameters				Opacity A.mm ⁻¹	
	L*	a*	b*	ΔE*	210 nm	500 nm
20:4	90.05 ± 0.13 ^a	-1.51 ± 0.02 ^a	2.32 ± 0.24 ^b	3.81 ± 0.17 ^b	36.82 ± 0.93 ^a	1.36 ± 0.14 ^a
30:4	90.16 ± 0.32 ^a	-1.07 ± 0.07 ^a	2.81 ± 0.17 ^b	4.22 ± 0.19 ^b	29.78 ± 0.88 ^b	1.03 ± 0.13 ^a
40:4	90.24 ± 0.24 ^a	-1.51 ± 0.03 ^a	2.58 ± 0.45 ^b	4.00 ± 0.46 ^b	26.10 ± 1.07 ^b	0.62 ± 0.02 ^b
50:4	88.81 ± 0.52 ^b	-1.83 ± 0.49 ^a	4.22 ± 0.65 ^a	5.94 ± 0.51 ^a	23.89 ± 3.75 ^b	0.47 ± 0.02 ^b

^aThe results are represented as the mean ± standard deviation (n=3).

^bValues within each column with the same letter are not significantly different (p > 0.05).

For the values of luminosity, it was noted that the films showed high transparency, as indicated by the higher values of L*. A significant difference was observed in the parameter L* for film proportion 50:4 because this film contains a higher content of gelatin. Therefore the film is more yellow, due to the yellowish waste of safflower oil capsules and decrease the value of L*. Lopez et al. (2014) found similar values of L* (90.72 to 92.91) for thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan.

Parameter a* of the films were not significantly different, however parameter b* increased significantly with waste concentration, and the higher value was found for the proportion 50:4. The parameters b* and ΔE* were higher for the film with proportion 50:4, to be the formulation containing higher amounts of gelatin, which intensified the color yellow. Lopez et al. (2014) found approximate values for color b* (3.64 to 5.47) for thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan.

Film opacity is a critical property to consider if the film is to be used at a food surface because UV radiation is capable of various deteriorative effects such as the following: degrading pigments, such as carotenoids; denaturing enzymes; and destroying vitamin A, vitamin C and vitamin B12, thus reducing the nutritional value of food (Falguera, et al., 2011).

In the opacity, the high values indicate lower transparency and higher degree of opacity (Wang et al., 2013). When analyzed in the UV-visible (500 nm) region, the films showed low values, especially those formulated with higher concentrations of

waste (40:4 and 50:4) and showed significant differences from the others, indicating that they had low absorption in this UV region.

In the UV region (210 nm), the films showed higher values, indicating a high absorption, demonstrating the ability to protect against UV radiation and could thus be useful to extend shelf-life of products susceptible to oxidative rancidity (Lopez et al., 2014).

The formulations 40:4 and 50:4 were the most effective in preventing almost all of the UV transmission in the wavelength of 210 nm. This means that incorporating waste of safflower capsule oil into the films improve the ability of the films to protect contents of package against light, thus potentially improving the shelf life and quality of food.

3.8 Thermal properties

TGA thermograms representing thermal degradation behavior of corn starch-safflower oil capsules waste films are presented in Fig. 1. Three main stages of weight loss were observed for all films. The first stage was observed between 0 and 150 °C, where for both films studied, a small loss of mass (16%) was apparent, which can be attributed to the moisture of films. These results are in accordance with the moisture content presented before. Fakhouri et al. (2013) observed similar behavior for corn starch/gelatin films, where the films showed loss mass in the region of 100°C. The second stage of weight loss appeared at an onset temperature of 150 – 200°C. This was most likely due to the degradation or decomposition of lower molecular weight protein fractions, glycerol compounds and corn starch fractions. There was a greater weight loss during the third stage of weight loss (200 – 450°C). This was possibly due to the decomposition of highly interacted proteins and corn starch in the film matrix. The results indicate that the degradation of films began at $\approx 200^\circ\text{C}$.

The results suggest that gelatin films have good thermal resistance properties. Additionally, all films had a residual mass at 650°C, which represents a carbon residue of the decomposition of the raw film.

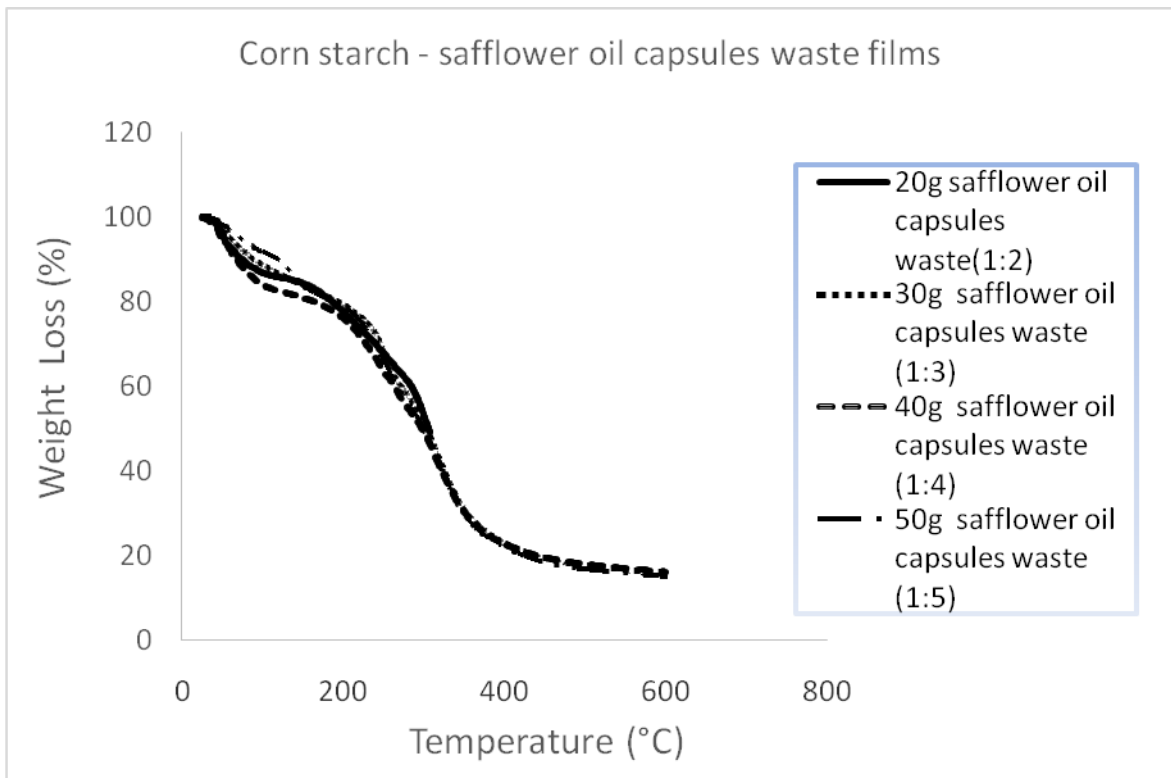


Fig. 1. Thermogravimetric Analysis (TGA) curves of corn starch-safflower oil capsule waste films.

3.9 Film morphology

The scanning electron microscopy of the surface of the films is shown in Fig. 2. The images obtained of the films show a homogeneous surface, without pores, cracks or bubbles, suggesting a cohesive matrix.

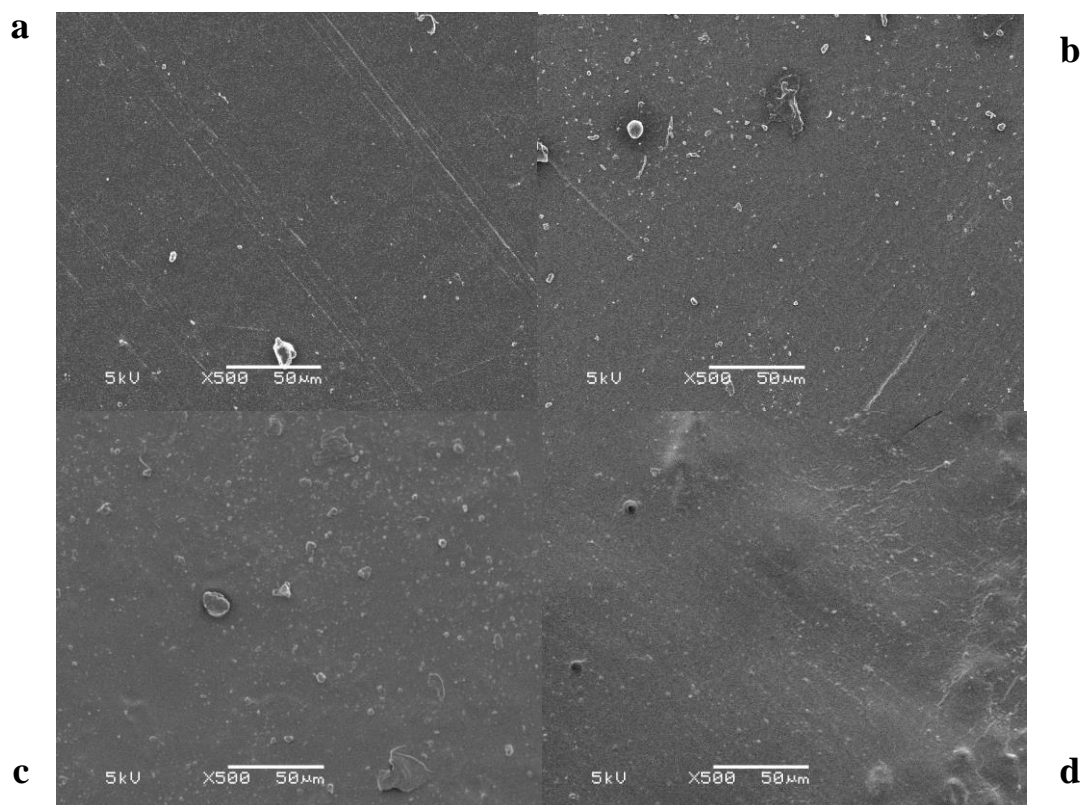


Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) of surface (magnification of 500x) of corn starch-safflower oil capsules waste by different concentrations of safflower oil capsule waste: (a) 20:4, (b) 30:4, (c) 40:4, (d) 50:4.

When the safflower oil capsule waste was blended with corn starch the film surface appeared smooth, homogeneous (without phase separation), uniform and flat. Although gelatin was well incorporated into corn starch, some small particles were observed on the film surface, this can be attributed to the melt-mixing, or of the oil present in the composition of the waste from safflower oil capsules. Salleh et al. (2009) found similar results for films based on starch and chitosan, where microdomains dispersed within the starch matrix were observed. De Carvalho & Grosso (2004) mentioned that gelatin films plasticized with glycerol have the presence of discontinuous zones characterized by cracks distributed along the length of the film, however those discontinuous zones are possibly present as a result of the preferential channels that occurred through drying. The compact and homogeneous matrixes of films were an indicator of structural integrity, and consequently, good mechanical properties such as high resistance and elongation at the break are expected (García et al., 2009).

4. Conclusion

The results demonstrate that the nutraceutical capsule manufacture waste can be blended with corn starch to form films with different characteristics. Was observed that different ratios of safflower oil capsule waste affected mechanical, water vapor permeability and solubility in water. Changing the ratio of one polymer, as in this study, where the proportions of safflower oil capsules wastes were modified, it is possible to modify the tensile strength and extensibility of the composite films. Good absorption of ultraviolet radiation was also observed in all films. The films showed a homogeneous surface and good thermal stability, indicating the compatibility of corn starch and safflower oil capsule waste in this study.

The addition of safflower oil capsule waste in corn starch films is potentially a viable alternative for the packaging industry due to the recovery of waste and the subsequent production of biodegradable films that are more soluble and expandable in applications among different foods.

To make viable the application these films, it is necessary the addition of fibers to improve the mechanical properties and adding of hydrophobic compounds to improve the barrier properties.

Acknowledgments

The authors are thankful to Laboratory Chemical Pharmaceutical Tiaraju, located in Santo Angelo – RS, Brazil, for supplying raw material for this research and to Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for the financial support.

References

- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official Methods of Analysis of the AOAC. 16th ed. Washington (DC): AOAC, 2002.
- ASTM, 2009. Designation D882-09: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In Annual book of ASTM standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- Al-Hassan, A. A., & Norziah, M. H., 2012. Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. Food

- Hydrocolloids, 26 (1), 108-117.
- Andrade-Molina, T.P.C; Shirai, M.A; Grossmann, M.V.E; Yamashita, F. Active biodegradable packaging for fresh pasta., 2013. *LWT – Food Science and Technology*, 54, 25-29.
- Antoniou, J; Liu, F; Majeed, H; Qazi, H.J; Zhong, F., 2014. Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: Effect of polyols as plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, 111, 359-365.
- Arfat, Y. A., Benjakul, S., Prodpran, T., Osako, K., 2014. Development and characterisation of blend films based on fish protein isolate and fish skin gelatin. *Food Hydrocolloids*. 39, 58-67.
- Bodini, R. B., Sobral, P. J. A., Favaro-Trindade, C. S., & Carvalho, R. A., 2013. Properties of gelatin-based films with added ethanol–propolis extract. *LWT - Food Science and Technology*, 51 (1), 104-110.
- Bourtoom, T., Chinnan, M. S., Jantawat, P., & Sanguandeeikul, R., 2006. Effect of plasticizer type and concentration on the properties of edible film from watersoluble fish proteins in surimi wash-water. *Food Science and Technology International*, 12 (2), 119-126.
- Cao, N., Fu, Y., & He, J., 2007. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*, 21 (7), 1153-1162.
- Chiumarelli, M; Hubinger, M.D., 2014. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. *Food Hydrocolloids*, 38, 20-27.
- Chiumarelli, M., Hubinger, M. D., 2012. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch – Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. *Food Hydrocolloids*, 28, 59-67.
- Davanço, T., Tanada-Palmu, P., & Grosso, C., 2007. Gelatin, triacetin, stearic and caproic acid composite films: effect of pH and surfactants on film properties. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27, 408-416.
- De Carvalho, R. A., & Grosso, C. R. F., 2004. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. *Food Hydrocolloids*, 18, 717-726.
- Emiroglu et al., 2010 Z.K. Emiroglu, G.P. Yemiş, B.K. Coşkun, K. Candoğan Antimicrobial activity of soy edible films incorporated with thyme and orégano essential oils on fresh ground beef patties. *Meat Science*, 86, 283–288.

- Falguera, V; Pagán, J; Garza, S; Garvín, A; Ibarz, A., 2011. Ultraviolet processing of liquid food: A review. Part 2: Effects on microorganisms and on food components and properties. *Food research International*, 44, 1580-1588.
- Famá,L. Gerschenson, L., & Goyanes, S., 2009. Starch–vegetable fibre composites to protect food products. *Carbohydrate Polymers*, 75, 230–235.
- Fakhouri, F.M; Costa, D; Yamashita, F; Martelli, S.M; Jesus, R.C; Alganer, K; Collares – Queiroz, F.F; Innocentini-Mei, L.H., 2013. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. *Carbohydrate Polymers*, 95, 681-689.
- Flieger, P., Kantorová, M., Prell, H., Rezanka, M., & Votruba, L., 2003. Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia Microbiologica*, 48 (11), 27–44.
- García, M., Pinotti, A., Martino, M., & Zaritzky, N., 2009. Characterization of starch and composite edible films and coatings. In M. Embuscado, & K. Huber (Eds.). *Edible films and coatings for food applications*, 69-209. New York: Springer.
- García, M., Martino, M., & Zaritzky, N. (2000). Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Food Chemistry and Toxicology*, 65(6), 941-946.
- Gennadios, A., McHugh, T.H., Weller, C.L., Krochta, J.M., 1994. Edible coatings and films based on proteins. In: Krochta, J.M., Baldwin, E.A., Nisperos-Carriedo, M. (Eds.), *Edible Films and Coatings to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA, 201–277.
- 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, 190-199.
- Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J. L., 1993. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, 58, 206-211.
- Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W., & Tanaka, M., 2006. Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of big eye snapper and brown stripe red snapper. *European Food Research Technology*, 222, 229-235.
- Khwaldia, K., Arab-Tehrany, E., & Desobry, S., 2010. Biopolymer coatings on paper packaging materials. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 82–91.

- Krochta, J.M.; DeMulder, C.L.C., 1997. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technology*, 51, 60-74.
- Li, J.H.; Miao, J.; Wu, J.L.; Chen, S.F.; Zhang, Q.Q., 2014. Preparation and characterization of active gelatin-based films incorporated with natural antioxidants. *Food Hydrocolloids*, 37, 166-173.
- Lin, D. Zhao, Y. Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables, 2007. *Comprehensive reviews in Food Science and Food Safety*.
- Ma, X., Chang, P., Yu, J., & Stumborg, M. (2009). Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 75(1), 1-8.
- Mali, L.B. Karam, L. Pereira Ramos, M.V.E., 2004. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7720–7725.
- Matta, M. D., Jr., Sarmiento, S. B. S., Sarantópoulos, C. I. G. L., & Zocchi, S. S., 2011. Barrier properties of films of pea starch associated with xanthan gum and glycerol. *Polímeros*, 21, 67-72.
- McHugh, T. H., Avena-Bustillos, 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.
- Mei, J., Yuan, Y., Wu, Y., & Li, Y., 2013. Characterization of edible starch–chitosan film and its application in the storage of Mongolian cheese. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57 (0), 17-21.
- Ou, S., Wang, Y., Tang, S., Huang, C., & Jackson, M. G., 2005. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Science*, 35, 205-210.
- Park, S. K., Rhee, C. O., Bae, D. H., & Hettiarachchy, N. S., 2001. Mechanical properties and water-vapor permeability of soy-protein films affected by calcium salts and glucono-delta-lactone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (5), 2308-2312.
- Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., Sobral, P. J. d. 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.
- Pelissari, F. M., Yamashita, F., García, M. A., Martino, M. N., Zaritzky, N. E., &

- Grossmann, M. V. E., 2012. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch-chitosan blown films. *Journal of Food Engineering*, 108, 262-267.
- Prodpran, T., Benjakul, S., & Artharn, A., 2007. Properties and microstructure of protein-based film from round scad (*Decapterus maruadsi*) muscle as affected by palm oil and chitosan incorporation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 41, 605-614.
- Salleh, E., Muhamad, I., & Khairuddin, N., 2009. Structural characterization and physical properties of antimicrobial (AM) starch-based films. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 31, 428-436.
- Sanchez-Gonzalez, L., Vargas, M., Gonzalez-Martinez, C., Chiralt, A., & Chafer, M., 2009. Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil. *Food Hydrocolloids*, 23 (8), 2102-2109.
- Sila, A; Martinez-Alvarez, O; Haddar, A; Gómez-Guillen, C; Nasri, M; Montero, M.P; Bougatef, A. Recovery, viscoelastic and functional properties of Barbel Skin gelatine: Investigation of anti-DPP-IV and anti-prolyl endopeptidase activities of generated gelatine polypeptides. *Food Chemistry*, 2015, 478-486.
- Silva, R.S.G.; Bandeira, S.F. Pinto, L.A.A., 2014. Characteristics and chemical composition of skins gelatin from cobia (*Rachycentron canadum*). *LWT – Food Science and Technology*, 57, 580-585.
- Simkovic, L., 2013. Unexplored possibilities of all-polysaccharide composites. *Carbohydrate Polymers*, 95, 697-715.
- Stuchell, Y.M; Krochta, J.M., 1994. Enzymatic treatments and thermal effects on edible soy protein films. *Journal of Food Science*, 59 (6), 1332–1337.
- Valderrama, A.C.V; Gante, C.R., 2014. Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. *Journal of cereal science*, 60, 60-66.
- Valenzuela, C; Abugoch, L; Tapia, C; & Gamboa, A., 2013. Effect of alkaline extraction on the structure of the protein of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) and its influence on film formation. *International Journal of Food Science & Technology*, 48, 843-849.

- Vanin, F.M; Sobral, P.J.A; Menegalli, F.C; Carvalho, R.A; Habitante, A.M.Q.B., 2005. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloids*, 19, 899-907.
- Veiga-Santos, P; Oliveira, L.M; Cereda, M.P; Scamparini, A.R.P., 2007. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch-gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. *Food Chemistry*, 2, 255-262.
- Vieira, M., Altenhofen, M., Oliveira, L., & Masumi, M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: a review. *European Polymer Journal*, 47, 254-263.
- 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.
- Wu, M; Wang, L; Li, D; Mao, Z; & Adhikari, B., 2013. Effect of flaxseed meal on the dynamic mechanical properties of starch-based films. *Journal of Food Engineering*, 118, 356-370.
- Zhang, J., Mungara, P., & Jane, J., 2001. Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets. *Polymers*, 42, 2569–2578.

CAPÍTULO 3: DISCUSSÃO GERAL

DISCUSSÃO GERAL

O interesse no desenvolvimento de filmes biodegradáveis tem aumentado nos últimos anos devido à demanda por embalagens produzidas a partir de materiais renováveis, a fim de diminuir danos ambientais e criar novos produtos para satisfazer o desejo dos consumidores, que buscam por produtos com apelo mais “natural” e sustentável. Diante disso, os filmes biodegradáveis apresentam diversas vantagens, por serem provenientes de materiais renováveis, diminuindo o impacto ambiental, além da capacidade que possuem de melhorar as características nutricionais dos alimentos, através do transporte de nutrientes ou compostos bioativos. Além disso, atualmente, existe uma grande preocupação devido à quantidade de resíduos gerados pelas empresas, que além de gerar altos custos para descarte, também prejudicam o meio ambiente. Portanto, se faz necessário o uso de novas tecnologias que proporcionem reutilização destes resíduos de forma sustentável.

A partir do exposto, o primeiro artigo intitulado “Development and characterization of a novel biodegradable film produced from nutraceutical capsule manufacture waste for sustainable packaging” teve como objetivo desenvolver filmes biodegradáveis a partir de resíduos de cápsulas nutracêuticas, e caracterizá-los quanto as suas propriedades físico-químicas, mecânicas, estruturais, de barreira, térmicas e morfológicas. As análises comprovaram que os resíduos utilizados possuem a capacidade de formar filmes, com propriedades mecânicas adequadas para seu uso em alimentos, porém apresentaram baixa permeabilidade ao vapor d’água, o que possibilitaria a aplicação em alimentos mais secos. Os resultados foram semelhantes, ou até mesmo inferiores aos obtidos em filmes elaborados a partir de outras fontes de gelatina, como por exemplo, filmes de gelatina de pele de peixe. Além disso, apresentaram uma aparência homogênea, livre de rachaduras ou bolhas, e uma boa estabilidade térmica. Os filmes exibiram alta transparência e cor mais amarelada devido às características da cor do resíduo, e demonstraram também uma boa capacidade de absorção da radiação ultravioleta, podendo atuar na proteção de alimentos.

O segundo artigo intitulado “Effect of incorporation of safflower oil nutraceutical capsule waste on the characteristics of corn starch films” teve por objetivo o desenvolvimento de um filme composto por amido de milho e resíduos da fabricação de cápsulas nutracêuticas de óleo de cártamo, compostos por gelatina, glicerol e água, a

fim de observar a influência de diferentes concentrações destes resíduos em uma solução filmogênica de amido de milho (20:4, 30:4, 40:4 e 50:4), nas características físico-químicas, mecânicas, estruturais, de barreira, térmicas e morfológicas. O amido de milho foi escolhido, por ser uma matéria-prima encontrada em abundância, e, além disso, objetivou-se verificar a influência da adição do resíduo principalmente nas propriedades mecânicas, visto que o amido de milho apresenta características mecânicas pobres, como por exemplo, baixa elasticidade. O resíduo de cápsula nutracêutica de óleo de cártamo foi utilizado por ser o resíduo mais abundante fornecido no momento. O aumento da concentração de resíduo aumentou a permeabilidade ao vapor d'água, solubilidade em água e também a alongação na ruptura, no entanto, diminuiu a resistência à tração. Os filmes com adição de maior quantidade de resíduo (50:4 - amido: resíduo) apresentaram características interessantes para serem utilizados como embalagens para produtos semi-prontos destinados ao preparo sob cozimento, já que apresentaram solubilidade em água mais elevada. Os filmes com composição na proporção amido: resíduo 20:4, 30:4 e 40:4 apresentaram solubilidade em água semelhante aos resultados obtidos nos filmes obtidos a partir do resíduo de cápsulas nutracêuticas (primeiro artigo), no entanto, maior permeabilidade a vapor d'água. As blendas 20:4 e 30:4 (amido de milho: resíduo de cápsula nutracêutica) apresentaram características de permeabilidade ao vapor d'água similar a filmes de amido de mandioca e glicerol produzidos por Andrade-Molina, Shirai, Grossmann & Yamashita (2013), podendo assim ser aplicados em alimentos tais como massa fresca, conforme citam estes autores.

A adição de amido na solução filmogênica de resíduos de cápsulas nutracêuticas reduziu a espessura dos filmes, e aumentou a resistência à tração, módulo de Young e permeabilidade ao vapor d'água, porém diminuiu a alongação na ruptura e conteúdo de umidade em relação aos filmes elaborados somente com os resíduos de cápsulas nutracêuticas no primeiro trabalho. Os resultados de solubilidade em água e cor foram semelhantes nos dois estudos, porém, percebeu-se que houve uma diminuição da opacidade no trabalho utilizando amido de milho, devido a presença do amido, em todas as formulações avaliadas. Em relação às propriedades térmicas foi notado um comportamento semelhante em todos os filmes de ambos os trabalhos, que apresentaram resistência térmica até 200 °C. Quanto às propriedades morfológicas, os filmes desenvolvidos com amido, apresentaram uma aparência mais homogênea, por

terem demonstrado uma aparência com menos partículas oriundas do óleo contido no resíduo.

Com base nos resultados obtidos, notou-se que os resíduos de cápsulas nutracêuticas têm a capacidade de formar filmes biodegradáveis, e ainda podem ser misturados com outros ingredientes, formando filmes com características variadas, o que aumenta sua gama de aplicação.

Novos estudos são necessários a fim de melhorar as propriedades de permeabilidade ao vapor d'água, através da adição de compostos hidrofóbicos, e também adição de fibras, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, principalmente a resistência à tração, aumentando, desta forma, a aplicação dos filmes, de acordo com as características desejadas e as características do alimento.

Espera-se que o estudo desenvolvido contribua para pesquisas futuras relacionadas com a utilização de resíduos na elaboração de filmes biodegradáveis.

CONCLUSÃO GERAL

De modo geral, os resíduos de cápsulas nutracêuticas apresentaram potencial para formar filmes biodegradáveis, além de poderem ser utilizados em combinação com outros ingredientes, a fim de formar filmes com diferentes aplicações, por apresentarem características variadas. Além disso, a utilização destes resíduos para outros fins traz muitas vantagens, como a redução dos danos ambientais e os custos gerados para o descarte dos mesmos. Estes resíduos possuem também caráter funcional devido a sua composição oriunda das cápsulas nutracêuticas de óleo de coco e cártamo, que são ricos em ácidos graxos, que contribuem para aumentar os níveis de HDL (colesterol bom), e baixar os níveis de LDL (colesterol ruim), além de possuírem vitamina E em sua composição. Novos estudos são necessários a fim de determinar o uso dos filmes.

REFERÊNCIAS

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 108-117, 2012.

ALTAMIRANO-FORTOUL, R.; MORENO-TERRAZAS, R.; QUEZADA-GALLO, A.; ROSELL, C.M. Viability of some probiotic coatings in bread and its effect on the crust mechanical properties. **Food Hydrocolloids**, v.29, p. 166-174, 2012.

ÁLVAREZ-CHÁVEZ, C.L.; EDWARDS, S.; MOURE-ERASO, R.; GEISER, K. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. **Journal of Cleaner Production** v.23, p. 47-56, 2012.

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

ANDRADE-MOLINA, T.P.C; SHIRAI, M.A; GROSSMANN, M.V.E; YAMASHITA, F. Active biodegradable packaging for fresh pasta. **LWT – Food Science and Technology**, v. 54, p. 25-29, 2013.

ARFAT, Y. A.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; OSAKO, K. Development and characterisation of blend films based on fish protein isolate and fish skin gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p. 58-67, 2014

ARVANITTOYANNIS, I.; KALICHEVSKY, M.; BLANSHARD, J. M. V.; PSOMIADOU, E. Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn films made from potato and rice starch conditioned at different relative humidities. **Carbohydrate Polymers**, v. 24, p. 1–15, 1994.

ARVANITTOYANNIS, I.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S.-I. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. **Carbohydrate Polymers**, v.36, p.105–119, 1998.

ARVANITTOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A. Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol: part 1. **Carbohydrate Polymers**, v. 31, p. 179-192, 1996.

ARVANITTOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S., & YAMAMOTO, N. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. **Food Chemistry**, v. 60, p.593–604, 1997.

ASTM. Standard test methods for oxygen transmission rate through dry packages using a coulometric sensor, Designation D 3985-81, **ASTM Book of Standards**, ASTM, p. 1177- 1182, 1990.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p. 111–122, 2004.

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.

BASTOS, D.C. **Estudo da redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF6**. 2010, 109p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BERGTHALLER, W. Starch world markets and isolation of starch. In: TOMASIK, P. Chemical and functional properties of food saccharides. **Boca Raton: CRC Press**. cap.8, p. 103-122, 2004.

BRAULT, D.; D'APRANO, G.; LACROIX, M. Formation of free-standing sterilized edible films from irradiated caseinates. **J. Agric. Food Chemistry**, v. 45, p. 2964-2969, 1997.

CARVALHO, R. A. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina**. Campinas, 1997, 128 p. Dissertação (Mestre em Ciência de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

CHAMBI, H.; GROSSO, C.; Edible films produced with gelatin and casein crosslinked with transglutaminase. **Food Research International**, Toronto, v.39, p.458-466, 2006.

CHEN, C.P.; WANG, BE-J.; WENG, Y.-M. Physicochemical and antimicrobial properties of edible aloe/gelatin composite films. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, p. 1050–1055, 2010.

CHIOU, B. S., AVENA-BUSTILLOS, R. J., BECHTEL, P. J., JAFRI, H., NARAYAN, R., IMAM, S. H., et al. Cold water fish gelatin films: Effects of cross-linking on thermal, mechanical, barrier, and biodegradation properties. **European Polymer Journal**, v.44, p. 3748–3753, 2008.

CHIUMARELLI, M., & HUBINGER, M. D. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch – Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n.1, p. 59-67, 2012.

CHO, S.Y.; RHEE, C. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie** v. 35, p. 151–157, 2002.

COLLA, E.; DO AMARAL SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. 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**, v. 54, n.18, p. 6645-6653, 2006.

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

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. **Edible films and coatings as active layers**. In: ROONEY, M.L. Active food packaging. Glasgow: Chapman & Hall, 1995.

DARABA, A. Future trends in packing: Edible, biodegradable coats and films. **Journal of Environmental Protection and Ecology**, v. 9, n. 3, p. 652-664, 2008.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v.23, n.2, p.147-161, 2006.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALO, J. A.; VOILLEY, A. Edible biofilms and coatings: tomorrow's packaging: a Review. Critical Reviews, **Food Science**, v. 38, p. 299-313, 1998.

DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Methylcellulose-based edible films and coatings: 2. Mechanical and thermal properties as a function of plasticizer content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 685-689, 1997.

DE JONG A. R., BOUMANS H., SLAGHEK T., VAN VEEN J., RIJK R., & VAN ZANDVOORT M. Active and intelligent packaging for food: Is it the future? **Food Additives and Contaminants**, v.22, n.10, p.975-979, 2005.

DIAS, A. B.; MULLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D. S.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51,n.2, p. 213-219, 2010.

DUREJA,H;KAUSHIK,D;KUMAR,V. Development in nutraceuticals. **Indian Journal of Pharmacology**, v. 35, p.363- 372, 2003.

EMIROGLU, Z.K.;YEMIŞ, G.P.; COŞKUN,B.K.; CANDOGAN, K. Antimicrobial activity of soy edible films incorporated with thyme and oregano essential oils on fresh ground beef patties. **Meat Science**, v.86, p. 283-288, 2010.

FAKHOURI, F.M.; FONTES, L.C.B.; GONÇALVES, P.V.M.; MILANEZ, C.R.; STEEL, C.J.; COLLAREZ-QUEIROZ, F.P.; Filmes e coberturas 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.

FAKHOURI, F.M.; COSTA, D.; YAMASHITA, F.; MARTELLI, S.M.; JESUS, R.C.; ALGANER, K.; COLLARES-QUEIROZ, F.P.; INNOCENTINI-MEI, L.H. Comparative study of processing methods of starch/gelatin films. **Carbohydrate Polymers**, v.95, p.681-689, 2013.

FAKHOURI, F.M.; MARTELLI, S.M.; BERTAN, L.C.; YAMASHITA, F.; MEI, L.H.I.; QUEIROZ, F.P.C. Edible films made of manioc starch and gelatin – Influence

of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT – Food Science and Technology**, 49, 149-154, 2012.

FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **LWT-Food Science and Technology**, v. 38, p.631-639, 2004.

GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. **Journal of Food Science**, v. 65, p. 941-947, 2000.

GARCÍA, M.; PINOTTI, A.; MARTINO, M.; ZARITZKY, N. Characterization of starch and composite edible films and coatings. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p.339, 2004.

GAUDIN, S., LOURDIN, D., LE BOTLAN, D., ILARI, J. L., & COLONNA, P. Plasticization and mobility in starch-sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, v.29, n.3, p. 273–284, 1999.

GENNADIOS, A.; MCHUGH, T. H.; WELLER, C. L.; KROCHTA, J. M. Edible coating and films based on protein. In Krochta, J. M., Balwin, E. A. and Niperos-Carriedo, M. O. (Eds.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, p. 201-277, 1994; **Lancaster. Basel: Technomic Publishing**.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; HANNA, M. A.; FRONING, G. W. Mechanical and barrier properties of egg albumin films. **Journal of Food Science**, v. 61, p. 585-589, 1996.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48 p. 44–49, 2011.

GIANCONE, T.; TORRIERI, E.; DI PIERRO, P.; MARINIELLO, L.; MORESI, M.; PORTA, R.; & MASI P (2008) Role of constituents on the network formation of hydrocolloid edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 195, 2003.

GÓMEZ – GUILLÉN, M.C.; GIMÉNEZ, B.; LÓPEZ- CABALLERO, M.E.; MONTERO, M.P. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources : A review. **Food Hydrocolloids**, p. 1813-1827, 2011.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C., PÉREZ-MATEOS, M., GÓMEZ-ESTACA, J., LÓPEZ-CABALLERO, E., GIMÉNEZ, B., & MONTERO, P. Fish gelatin: A renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science and Technology*, v. 20, p. 3–16, 2009.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J-L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 39-50, 1995.

GONTARD ET AL., 1993; N. GONTARD, S. GUILBERT, J.-L. CUQ. Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 206–211, 1993.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio Packing: Tecnology and properties of edible and/or biodegradable material of agriculture origin. **Boletim da SBCTA**, v. 30, n 1, p. 3-15, 1996.

HARDY, G. Nutraceuticals and functional foods: Introduction and meaning. **Nutrition**, v. 16, p. 688–689, 2000.

HERNANDEZ-IZQUIERDO.; KROCHTA, J.M. Thermoplastic processing of proteins for film formation – a review. **Journal of Food Science**, v.73, p. 30–39, 2008.

OSÉS, I.; FERNÁNDEZ-PAN, M. MENDOZA, J.I. MATE. Stability of the mechanical properties of edible films based on whey protein isolate during storage at different relative humidity. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 125–13, 200

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

JEON, Y.; KAMIL, J. Y. V. A.; SHAHIDI, F. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and atlantic cod. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Whashington, v. 50, n.18, p. 5167-5178, 2002.

JIAO, L.; HUANG, C.; ZENG, J.; WANG, Y.; WANG, X. Miscibility, crystallization and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate-b-ethylene succinate) multiblock copolymer. **Thermochim. Acta.**, v. 539, p. 16-22, 2012.

JIMENEZ, A., FABRA, M.J., TALENS, P., CHIRALT, A. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 302-310, 2012.

KANMANI, P.; RHIM, J.W. Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay. **Food Hydrocolloids**, v.35, p. 644-652, 2014.

KARIM, A.A.; BHAT, R. Fish gelatin: Properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. **Food Hydrocolloids**,v. 23, n.3, p. 563–576, 2009.

KECHICHIAN, V.; DITCHFIELD, C.; VEIGA-SANTOS, P.; TADINI, C.C. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. **LWT – Food Science and Technology**, v.43, p. 1088-1094, 2010.

KESTER, J.J.; FENNEMA, O. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v. 39, p.47-59, 1986.

KROCHTA, J. M. & MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n. 2, p. 61-73, 1997.

LAUFENBERG, G. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology**, v. 87, p.167-198, 2003.

LECETA, I.A.; ETXABIDE, S.; CABEZUDO, K DE LA CABA.; GUERRERO, P. Bio-based films prepared with by-products and wastes: environmental assesment. **Journal of cleaner production**, v. 64, p. 218-227, 2014.

LETENDRE, M.; D'APRANO, G.; LACROIX, M.; SALMIERI, S.; ST.-GELAIS, D. Physicochemical properties and bacterial resistance of biodegradable milk protein films containing agar and pectin. **Food Chemistry**, v. 50, p. 6017-6022, 2002.

MAIA, L. H.; PORTE, A.; SOUZA, V. F. de. Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e o oxigênio. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v.18, n.1, 2000.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.M.; ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, n. 2, p. 129-135, 2004.

MALI, S.; GROSSMAN, 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.

MALI, S., SAKANAKA, L. S., YAMASHITA, F., & GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p.283–289, 2005.

MARTINS J.T., CERQUEIRA M. A., VICENTE A. A. Influence of a-tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, v.27, p.220-227, 2012.

MATTA, M. D., JR.; SARMENTO, S. B. S.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Barrier properties of films of pea starch associated with xanthan gum and glycerol. **Polímeros**, v.21, p.67-72, 2011.

MCGLASHAN, S.A.; HALLEY, P.J. Preparation and characterization of biodegradable starch based nanocomposite materials. **Polymers International**, v. 52, p. 1767-1773, 2003.

MCHUGH, T.H. Protein_lipid interactions in edible films and coatings. **Food Nahrung**, v. 44, p. 148-151, 2000.

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.

MONTERREY-QUINTERO, E. S; SOBRAL, P. J. A. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de filmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia-do-nilo usando uma metodologia de superfície resposta. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v.19, p.294-301, 1999.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A. D de. *Análise Térmica de Materiais*. 2002. iEditora, São Paulo.

MUMTAZ,T.; YAHAYA,N.A.; ABD-AZIZ,S.; RAHMAN,N.A.; YEE,P.L.; SHIRAI,Y.; HASSAN,M.A. Turning waste to wealth-biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates from palm oil mill effluent – a Malaysian perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, p. 1393–1402, 2010.

MYLLARINEN, P., PARTANEN, R., SEPPALA, J., & FORSSELL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, n.4, p. 355–361, 2002.

OGALE, A.A.; CUNNINGHAM P.; DAWSON, P.L.; ACTON, J.C. Viscoelastic, thermal and microstructural characterization of soy protein isolate films. **Journal of Food Science** v. 65, n. 4, p. 672–679, 2000.

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. 219p.

PARK, H. J. & CHINNAN, M. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. **Journal of Food Engineering**, v.25, n.4, p.497-507, 1995.

PELLISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, n.2, p. 681-690, 2013.

PENNER, R.; FEDORAK, R.N.; MADSEN, K.L. Probiotics and nutraceuticals: non-medicinal treatments of gastrointestinal diseases. **Curr Opin Pharmacol**, v.5, n.6, p.596-603, 2005.

PEREDA, M.; AMICA, G.; MARCOVICH, N. E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1318–1325, 2012.

PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v.19, n.2, p.123-132, 2005.

PHAN, T.D.; DEBEAUFORT, F.; LUU, D.; VOILLEY, A. Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation. **J. Agric. Food Chemistry**, v.53, n.4, p. 973-981, 2005.

PRANOTO, Y.; SALOKHE, V.M.; RAKSHIT, S.K. Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil. **Food Research International** v. 38, n.3, p. 267–272, 2005.

PRODPRAN, T.; BENJAKUL, S.; ARTHARN, A. Properties and microstructure of protein-based film from round scad (*Decapterus maruadsi*) muscle as affected by palm oil and chitosan incorporation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 41, p. 605-614, 2007.

RAO, M. S., KANATT, S. R., CHAWLA, S. P., & SHARMA, A. Chitosan and guar gum composite films: Preparation, physical, mechanical and antimicrobial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p.1243–1247, 2010.

RHIM, J. W.; NG, P. K. W. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p.411-433, 2007.

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**, p. 267, 2002.

SARMENTO, A L.S.C. **Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada**. 1999, 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas-SP.

SHAHIDI F. Nutraceuticals and functional foods: whole versus processed foods. Trends in **Food Science & Technology**, v. 20, p.376-387, 2009.

SILVA-WEISS, A.; IHL, M.; SOBRAL, P.J.A.; GÓMEZ-GUILLÉN, M.C.; BIFANI, V. Natural additives in bioactive edible films and coatings: Functionality and applications in foods. **Review article Food Engineering**, v.5, p.200-216, 2013.

SMITH, J.; CHARTER, E. Functional food product development. Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2010.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 6, p. 1-14, 2000.

SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de gelatina em função da espessura. **Ciência e Engenharia**, Uberlândia, v.8, n.1, p. 60-67, 1999.

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

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of b-lactoglobulin films. **Journal of Food Engineering**, v.50, p.149-155, 2001.

SOTHORNVIT,R.; KROCHTA, J.M. Plasticizers in edible films and coatings J.H. Han (Ed.), Innovations in food packaging, Elsevier Academic Press, London, U.K., 2005. **The American Nutraceutical Association**.Birmingham, AL, USA: Nutraceutical Information.

SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpas de manga e de acerola. **Química Nova**, v. 35, p. 262-267, 2012.

STEVENS MP. Polymer chemistry. An introduction. New York: Oxford Univ. Press. 551 p, 1999.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable biofilms and blended coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v.14,

UTRACKI, LA. Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology, New York: Hanser Publishers, p 1-124,1989.

VANIN, F.M.; SOBRAL, P.J.A., MENEGALLI, F.C.; CARVALHO, R.A.; HABITANTE, A.M.Q.B. Effects of plasticizers and their concentration on thermal and functional properties of gelatin-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 899-907, 2005.

VARGAS, M.; PASTOR, C.; CHIRALT, A.; MCCLEMENTS, D. J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed fruits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.48, p. 496-511, 2008.

VOON, H.C.; BHAT, R.; EASA, A.M.; LIONG, M.T.; KARIM, A.A. Effect of addition of halloysite nanoclay and SiO₂ nanoparticles on barrier and mechanical properties of bovine gelatin films. **Food and Bioprocess Technology**, v.5, p.1766-1774, 2012.

WANG, L.; DONG, Y.; MEN, H.; TONG, J.; ZHOU, J. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. **Food Hydrocolloids**, v.32, p. 35-41, 2013.

WANG, Y.; REGENSTEIN, J. M. Effect of EDTA, HCl, and citric acid on Ca salt removal from Asian (silver) carp scales prior to gelatin extraction. **Journal of Food Science**, v. 74, n.6, p. 426-431, 2006.

WANG, G.; THOMPSON, M. R.; LIU, Q. Controlling the moisture absorption capacity in a fiber-reinforced thermoplastic starch using sodium trimetaphosphate. **Industrial Crops and Products**, v.36, n.1, p.299–303, 2012.

YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.;VEIGA, G. F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. **Brazilian Journal of Food Technology (ITAL)**, Campinas, v. 8, n. 3, p. 335-343, 2005.

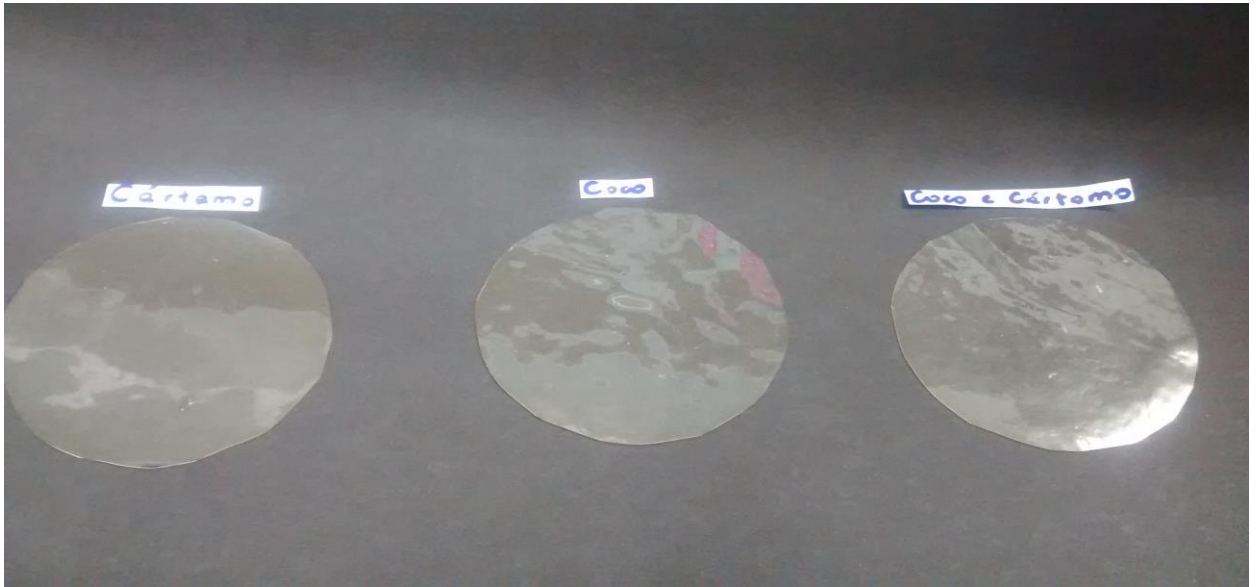
YOSHIDA, C. M. P.; ANTUNES, A. J. Aplicação de filmes protéicos à base de soro de leite. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.29, n.2, p. 420-430, 2009.

YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Ed.). *Starch chemistry and technology*. 2.ed. Orlando,USA: **Academic Press**, 1984. p. 249-283.

ZHANG, N.; LIU, H.; YU, L.; LIU, X.; ZHANG, L.; CHEN, L.; SHANKS, R. Developing gelatin-starch blends for use as capsule materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 455-461, 2013.

MATERIAL COMPLEMENTAR

1. Aspecto visual dos filmes desenvolvidos a partir de resíduos de cápsulas nutracêuticas.



2. Aspecto visual dos filmes desenvolvidos a partir de amido de milho e resíduos de cápsulas nutracêuticas na proporção: (amido de milho: resíduos de cápsula nutracêutica de óleo de cártamo).

