



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 BIOATIVOS A PARTIR DE POLI (ÁCIDO
LÁTICO) INCORPORADOS COM OLEORESINA DE PÁPRICA**

Cristian Pens

Porto Alegre, agosto de 2022

Crístian Pens

DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIOATIVOS A PARTIR DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) INCORPORADOS COM OLEORESINA DE PÁPRICA

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

Orientadores: Prof. Dr. Alessandro de Oliveira Rios
Prof^a. Dra. Simone Hickmann Flôres
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Tâmmila Venzke Klug

Porto Alegre, agosto de 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Pens, Crístian Jean da Silva

DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIOATIVOS A PARTIR DE
POLI (ÁCIDO LÁTICO) INCORPORADOS COM OLEORESINA DE
PÁPRICA / Crístian Jean da Silva Pens. -- 2022.

104 f.

Orientador: Alessandro de Oliveira Rios.

Coorientadora: Simone Hickmann Flôres. 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, 2022.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS
com os dados fornecidos pelo autor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a mim mesmo por acreditar e confiar na minha capacidade, mesmo quando tudo deu errado e precisei recomeçar diversas vezes. Essa autoconfiança e fé não poderia existir sem o auxílio da espiritualidade e dos meus mentores e guias espirituais que me trouxeram a provisão necessária para minha jornada. Gratidão!

Ao meu noivo Gabriel, que me ajudou mentalmente, emocionalmente e fisicamente nos experimentos e desenvolvimento do trabalho, minha eterna gratidão! Não há como agradecer a minha família, minha base, que sempre acreditou em mim e sempre demonstrou muito orgulho. Sem vocês nada disso seria possível!

Agradeço muito a minha amiga Milena, que me encorajou e me ensinou muito da química analítica para que eu iniciasse os experimentos no laboratório com mais segurança. Laboratório no qual nunca tinha entrado, não conhecia nada e que recém estava reabrindo após a pandemia. Inclusive, agradeço também ao Santiago, colega do ICTA que me mentoreou de forma extremamente atenciosa naquele local.

Foi um período muito difícil, no meio de uma crise global de saúde, em que tive que conciliar com minhas responsabilidades do meu trabalho profissional e acadêmico! Nunca irei esquecer todos aqueles que estiveram comigo e me apoiaram de alguma forma nesse período importante na minha vida!

Valeu. Muito Obrigado. Namastê. Gratidão!

“O objetivo da jornada não deve ser maior do que a sua jornada.”

Camila Zen

RESUMO

Polímeros biodegradáveis têm se tornado cada vez mais competitivos em comparação com polímeros à base de *commodities*. O Poli (ácido láctico) (PLA), um polímero biodegradável produzido a partir de fontes renováveis de energia, destaca-se por apresentar boas propriedades mecânicas, alta transparência e fácil processabilidade em comparação a outros polímeros biodegradáveis. A incorporação de óleos vegetais que contenham compostos bioativos, como os carotenoides, pode agregar características antioxidantes e antimicrobianas ao PLA e aprimorar suas características mecânicas para a produção de embalagens. Neste trabalho, foram desenvolvidos filmes de PLA incorporados com oleoresina de páprica, um óleo vegetal extraído de frutos de pimentas ou pimentões do gênero *Capsicum annum* L., em diferentes concentrações (0,01%, 0,03% e 0,06%) com base no teor total de carotenoides do extrato. Os filmes apresentaram propriedades aprimoradas, como aumento de até 62% da elasticidade e diminuição da permeabilidade ao vapor de água, que atingiu uma redução de 69%. Além disso, não foram encontrados estudos com esse bioativo em PLA, que podem ser utilizados na produção de embalagens ativas, pois seus resultados comprovam a liberação de carotenoides totais em líquidos simulantes, significativa inibição bacteriana para *Staphylococcus aureus*, porém, sem efeitos inibitórios para *Escherichia coli*.

Palavras-chaves: Compostos bioativos, embalagem ativa, biopolímeros.

ABSTRACT

Biodegradable polymers have become increasingly competitive compared to commodity-based polymers. Poly (lactic acid) (PLA), a biodegradable polymer produced from renewable energy sources, stands out for having good mechanical properties, high transparency, and easy processability compared to other biodegradable polymers. The incorporation of vegetable oils that contain bioactive compounds, such as carotenoids, can add antioxidant and antimicrobial characteristics to PLA and improve its mechanical characteristics for the production of packaging. In this work, a literature review was carried out that brought together some methods and different compounds for the modification of PLA for applications in food packaging, in addition, PLA films incorporated with paprika oleoresin, a vegetable oil extracted from pepper fruits of the genus *Capsicum annum* L., were developed. in different concentrations (0.01%, 0.03%, and 0.06%) based on the total carotenoid content of the extract. The films showed improved properties, such as an increase of up to 62% in elasticity and a decrease in water vapor permeability, which reached a reduction of 69%. In addition, the films can be used in the production of active packaging, as their results demonstrated the release of total carotenoids in simulating liquids, significant bacterial inhibition for *Staphylococcus aureus*, and no inhibitory effects for *Escherichia coli*.

Keywords: Bioactive compounds, active packaging, biopolymers.

SUMÁRIO

1	introdução	9
2	Objetivos	11
2.1	Objetivo geral	11
2.2	Objetivos específicos	11
	Capítulo 1:	12
	Revisão bibliográfica	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	Embalagens biodegradáveis.....	13
3.1.1	Importância comercial dos bioplásticos	16
3.1.2	Propriedades do PLA.....	18
3.1.2.1	<i>Embalagens biodegradáveis a partir de PLA</i>	<i>22</i>
3.2	Compostos bioativos e antioxidantes.....	23
3.2.1	Carotenoides	24
3.3	Oleoresina de páprica.....	26
3.4	Embalagens biodegradáveis com antioxidantes a partir de PLA.....	29
3.5	Técnica de <i>Casting</i>.....	32
	Capítulo 2:	34
	Discussão geral e conclusão	34
4	discussão geral	35
5	Conclusão	38
6	Referências	39
	APÊNDICE A	48

1 INTRODUÇÃO

Os biopolímeros têm atraído grande atenção no desenvolvimento de biomateriais, principalmente para aplicações biomédicas e na indústria de alimentos, uma vez que podem ser naturalmente absorvíveis e biodegradáveis, ao contrário dos polímeros a base petróleo que possuem características químicas prejudiciais ao meio ambiente. Anualmente são produzidos mundialmente mais de 367 milhões de toneladas de plásticos, o que pode afetar negativamente o solo e o ecossistema se estes polímeros não forem biodegradados e renováveis (BRITO, 2011; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

As embalagens têm sido o maior campo de aplicação destes biopolímeros, com mais de 48% (1,15 milhão de toneladas) do mercado total de bioplásticos em 2021 destinados para a produção destes materiais (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Entre estes polímeros, tem se destacado o poli (ácido láctico) ou PLA, que possui sua síntese baseada na fermentação de amido de milho e outros polissacarídeos disponíveis em matérias primas abundantes e de baixo custo como a beterraba, cana-de-açúcar, batata e outras biomassas (GUPTA & KUMAR, 2007).

O PLA é um poliéster termoplástico alifático linear que é obtido principalmente pela polimerização por abertura de anel de monômeros de lactídeo, formado a partir do ácido láctico. Em geral, o PLA possui alta resistência mecânica, mas possui baixa resistência ao impacto, baixa temperatura de uso e uma janela de processo relativamente pequena. Sua meia-vida pode ser de seis meses a dois anos, de acordo com sua estereoquímica e peso molecular, além disso, sua biodegradabilidade é aliada a propriedades mecânicas comparáveis a polímeros *commodities* como polipropileno e polietileno (ARMENTANO et al., 2013; GARLOTTA, 2019; HUANG et al., 1990).

Com o objetivo de melhorar algumas propriedades do PLA e diminuir o seu custo de produção, alguns estudos sobre misturas de PLA foram realizados, entre eles destaca-se a incorporação de compostos bioativos, como os antioxidantes (ASADI & PIRSA, 2020; STOLL et al., 2018). Estas substâncias estão nos alimentos em baixas concentrações e podem evitar a oxidação de moléculas, pois têm capacidade de eliminar e decompor radicais livres e agir como quelantes de metais. Entre eles destacam-se os carotenoides (MILANI et al., 2017).

A oleoresina de páprica (OP)  um extrato que contem uma variedade de compostos polifenólicos, ácidos graxos, carotenoides entre outros nutrientes como vitamina A e vitamina C. A páprica utilizada na extração de OP é o resultado de um processo de desidratação e trituração dos frutos do genero *Capsicum annum* L., que possuem espécies com capsinoides, alcaloides responsáveis pelo sabor picante das pimentas, e espécies sem capsinoides, como a pimenta-doce ou os pimentões que não possuem pungência, utilizados na produção da páprica doce e defumada (COLETO et al., 2021; MOLNÁR et al., 2018).

Com a finalidade de prolongar a vida de prateleira dos alimentos e garantir alimentos seguros aos consumidores, as embalagens incorporadas com extratos com altas concentrações de compostos bioativos, como a OP, podem representar uma excelente alternativa. Estas embalagens são capazes de interagir com os alimentos, pois a adição de antioxidantes naturais, como os carotenoides, pode permitir sua liberação contínua durante o armazenamento e a distribuição, o que prolonga a validade desses produtos, diminui a auto oxidação lipídica e pode, inclusive, melhorar as propriedades dos polímeros (ASDAGH et al., 2021; RANDAZZO et al., 2018; STOLL et al., 2021a; YANG et al., 2016a).

A combinação destes aditivos naturais em matrizes de biopolímeros, como o PLA, resulta em biocompósitos com propriedades e funções antioxidantes que podem ser utilizados no desenvolvimento de embalagens ativas. Desta forma, a possibilidade de unir um polímero conhecidamente biodegradável e de fontes 100% renováveis com um óleo vegetal de baixo custo e altamente comerciável, pode fornecer uma formulação polimérica com propriedades benéficas para a segurança dos alimentos, e com resultados diretos para a sustentabilidade do meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo desse estudo foi desenvolver filmes a partir desse biopolímero com a incorporação de oleoresina de páprica, extraída da páprica defumada (*Capsicum annum* L.).

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver formula oes de filmes com a incorpora ao de oleoresina de páprica e realizar a caracteriza ao quanto a suas propriedades mec nicas, propriedades de barreira e propriedades  oticas;
- Avaliar a capacidade de libera ao de carotenoides totais da oleoresina de páprica, presentes nos filmes desenvolvidos, para etanol 95% e água, líquidos simulantes de alimentos oleosos e aquosos, respectivamente;
- Avaliar a atividade antibacteriana dos filmes em frente a duas bactérias patogenicas: *Staphylococcus aureus* (gram-positiva) e *Escherichia coli* (gram-negativa)
- Comparar os resultados obtidos entre filmes sem a adi ao de oleoresina de páprica e filmes com diferentes concentra oes de oleoresina de páprica.

CAPÍTULO 1:
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Embalagens biodegradáveis

A produção de plásticos sintéticos é de ampla extensão global, com crescimento anual aproximado de 5%. Em 2021 foram quase 370 milhões de toneladas produzidas mundialmente e, ao considerar uma população mundial de 7,8 bilhões de pessoas, este valor equivale a 47,4 kg de plástico *per capita*. Os plásticos destinados para uso como embalagens representam 39,6% de toda a fabricação, o que demonstra uma grande potência no mercado (PLASTICS EUROPE, 2020).

Os plásticos à base de petroquímicos (*commodities*), como polietileno tereftalato (PET), cloreto de polivinila (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poliamida (PA) são muito utilizados como materiais de embalagem, principalmente devido à sua grande disponibilidade a um custo relativamente baixo. Além disso, esses materiais possuem características tecnológicas desejáveis, tais como bom desempenho mecânico, adequada tração e resistência, boa barreira ao oxigênio e dióxido de carbono, vedação por calor, entre outras características (KAWECKI & NOWACK, 2019; SORRENTINO et al., 2007). Porém, o seu uso está sendo questionado, já que não são totalmente recicláveis e/ou biodegradáveis, podendo agravar os atuais problemas ecológicos.

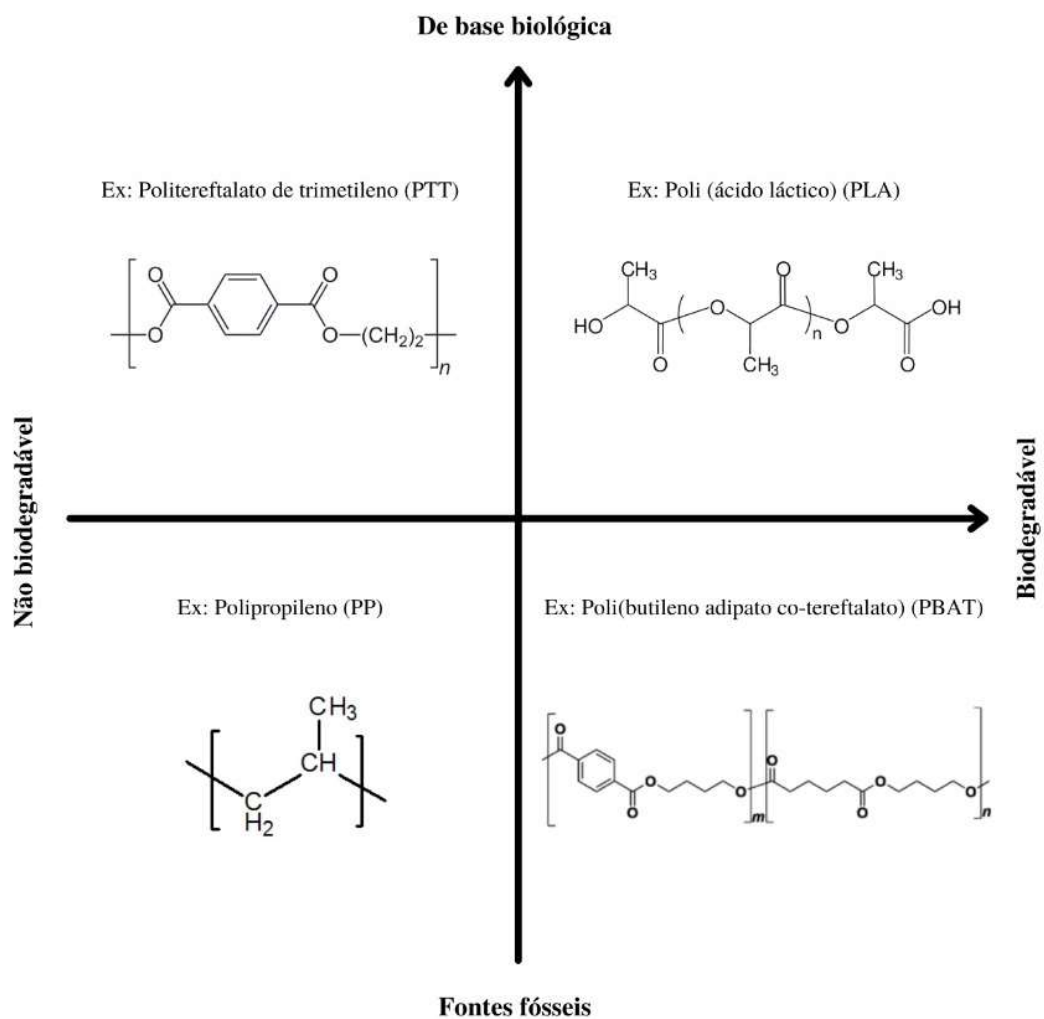
Desta forma, juntamente com o aumento dos preços internacionais do petróleo, a instabilidade da situação geopolítica nas regiões que detêm as grandes reservas mundiais e o consenso global sobre a necessidade de promover o desenvolvimento de tecnologias que reduzam a emissão de gases com efeito de estufa, como o CO₂, há um impulsionamento para a produção de produtos químicos a partir de matérias-primas baseadas em fontes renováveis (WINDSOR et al., 2019).

A reciclagem pode ser impraticável e muitas vezes economicamente inviável, pois os materiais de embalagem de plástico também são frequentemente contaminados por alimentos e substâncias biológicas. Como consequência, milhares de toneladas de mercadorias fabricadas são depositadas em aterros sanitários, o que aumenta anualmente o problema de disposição de resíduos (BRITO, 2011). A reciclagem é e será uma solução, mas baseia-se nos resíduos já gerados e não é uma

alternativa eficaz para todos os plásticos. Os biopolímeros, por outro lado, oferecem uma solução na origem do problema, já que grande parte dos biopolímeros é biodegradável e sua fabricação, na maioria dos casos, é realizada a partir de recursos renováveis (HAIDER et al., 2019).

Assim, as embalagens produzidas a partir de biopolímeros, podem ser de fontes biológicas renováveis, biodegradáveis ou ambos (Figura 1). Estas alternativas representam apenas 1% de toda a produção de plásticos anual. Cabe destacar que são alternativas viáveis para estimular a redução da dependência dos materiais derivados do petróleo, além de diminuir o impacto ambiental causado pelo acúmulo de resíduos (ASTM INTERNATIONAL, 2000; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

Figura 1 Exemplos de plástico convencional, de base biológica e/ou biodegradável

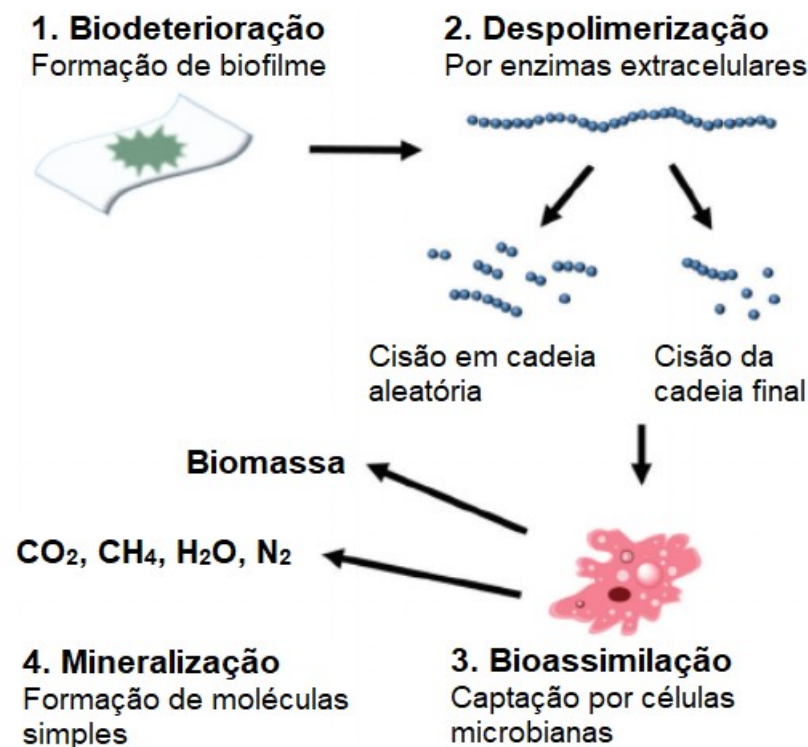


Fonte: O autor (2022).

Os biopolímeros biodegradáveis têm uma degradação desencadeada por bactérias, fungos e algas por meio de reações enzimáticas. Suas cadeias poliméricas também podem ser hidrolisadas por processos não enzimáticos, como a hidrólise e a fotólise (ASTM INTERNATIONAL, 2000; HAIDER et al., 2019).

A biodegradação destes materiais depende de diversos fatores como o ambiente (temperatura, pH, atividade microbiana, presença de oxigênio, umidade, entre outros) e de suas características poliméricas. Em geral, esse processo pode ser dividido em quatro etapas: 1) biodeterioração, 2) despolimerização, 3) bioassimilação e 4) mineralização (Figura 2) (Haider et al., 2019; Huang et al., 1990). Os plásticos baseados em recursos renováveis não são necessariamente biodegradáveis, como o PTT, e os bioplásticos não precisam ser baseados em materiais renováveis para ser biodegradável, como o PBAT, porque a biodegradabilidade é diretamente correlacionada com a estrutura química dos materiais, ao invés da origem (HAIDER et al., 2019; SIRACUSA et al., 2008).

Figura 2 Diferentes etapas envolvidas na biodegradação de polímeros



Fonte: Adaptado de Haider e colaboradores (2019).

Os biopolímeros de base biológica são normalmente extraídos de fontes naturais, como os vegetais (frutas, hortaliças, tubérculos e madeira) ou de origens animais (crustáceos, leite e carne). O uso de técnicas como a fermentação de açúcares pode ser empregado para a fabricação de monômeros, como por exemplo o PLA, que possui sua síntese baseada na fermentação de amido e outros polissacarídeos disponíveis em matérias primas abundantes e de baixo custo como milho, beterraba, cana-de-açúcar, batata e outras (GUPTA & KUMAR, 2007).

Pode-se citar outros conhecidos polímeros biodegradáveis, como: poli-hidroxicanoatos (PHAs), incluindo poli-hidroxibutirato (PHB) e copolímeros relacionados; celulose regenerada; compostos de amido (termoplásticos de amido); copoliésteres como o PBAT e o adipato de polibutileno succinato (PBSA); succinato de polibutileno (PBS); policaprolactona (PCL); ácido poliglicólico (PGA), entre outros (IHS MARKIT, 2021; SIRACUSA et al., 2008).

Muitos bioplásticos são misturas ou blendas com outros polímeros contendo componentes plastificantes e compatibilizantes, com a finalidade de melhorar as propriedades funcionais do produto final e expandir o alcance de uma aplicação específica. Quando os aditivos e pigmentos podem ser baseados em recursos renováveis, como alguns compostos bioativos, torna-se possível obter um polímero com aproximadamente 100% do peso biodegradável (HAIDER et al., 2019; SIRACUSA et al., 2008)

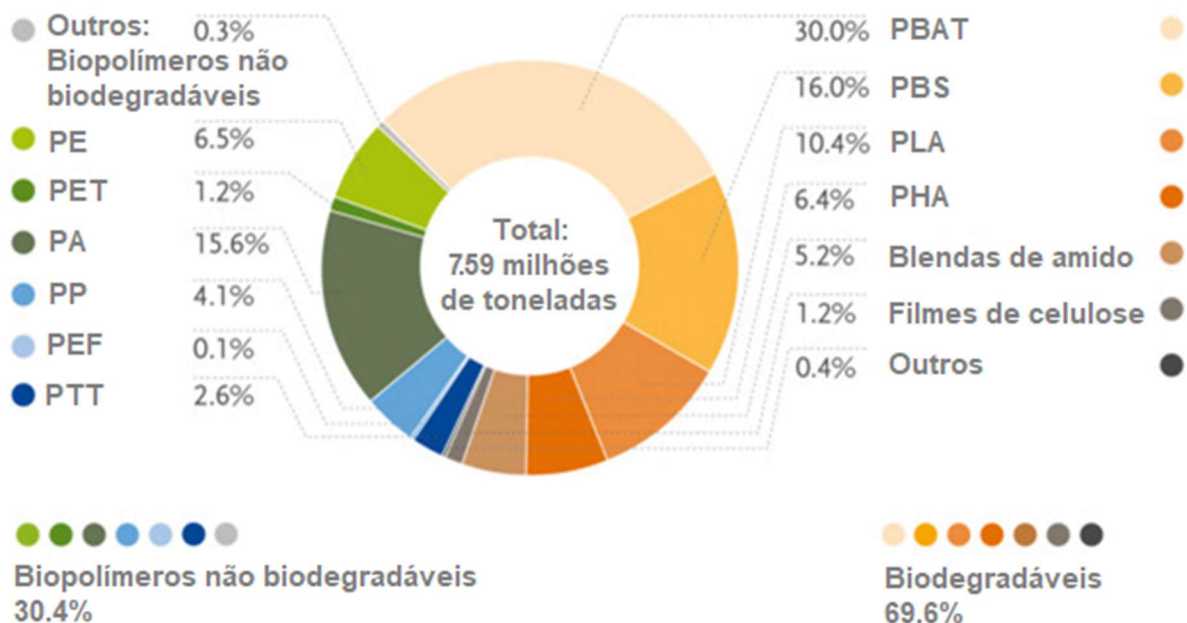
Os polímeros biodegradáveis também podem ser sintetizados diretamente por microrganismos, os quais produzem o polímero a partir da utilização de diversos substratos de carbono. Podem ser citados, por exemplo, os polihidroxicanoatos (PHA), o polihidroxibutirato (PHB) (Bordes et al., 2009) e a goma diutana, um biopolímero produzido pelas bactérias do gênero *Sphingomonas* sp. (CARMEN GARCÍA et al., 2019).

3.1.1 Importância comercial dos bioplásticos

Os bioplásticos estão sendo cada vez mais utilizados no mercado de embalagens, além de outras aplicações como eletrônicos, produtos de *catering*, produtos automotivos, na agricultura/horticultura, na produção de brinquedos, nas indústrias têxteis e em vários outros segmentos. De acordo com os últimos dados de

mercado, compilados pela European Bioplastics (2021), as embalagens englobam o maior segmento de mercado para os bioplásticos, com 48% destinado a produção de embalagens, e que deverá aumentar de cerca de 2.42 milhões de toneladas em 2021 para aproximadamente 7.59 milhões de toneladas em 2025 (Figura 3).

Figura 3 Capacidade de produção global de bioplásticos em 2026 (por tipo de material)



Fonte: Adaptado de European Bioplastics (2021).

Estes bioplásticos, especialmente à base de PLA, têm se tornado cada vez mais competitivos em comparação com os plásticos convencionais, cuja demanda tem aumentado significativamente, especialmente na Europa Ocidental e no Nordeste da Ásia. A China continental, Japão, Coreia do Sul e Taiwan são os maiores produtores e consumidores mundiais de polímeros biodegradáveis, impulsionados principalmente pela vigente legislação de redução do volume de resíduos de plásticos (IHS MARKIT, 2021).

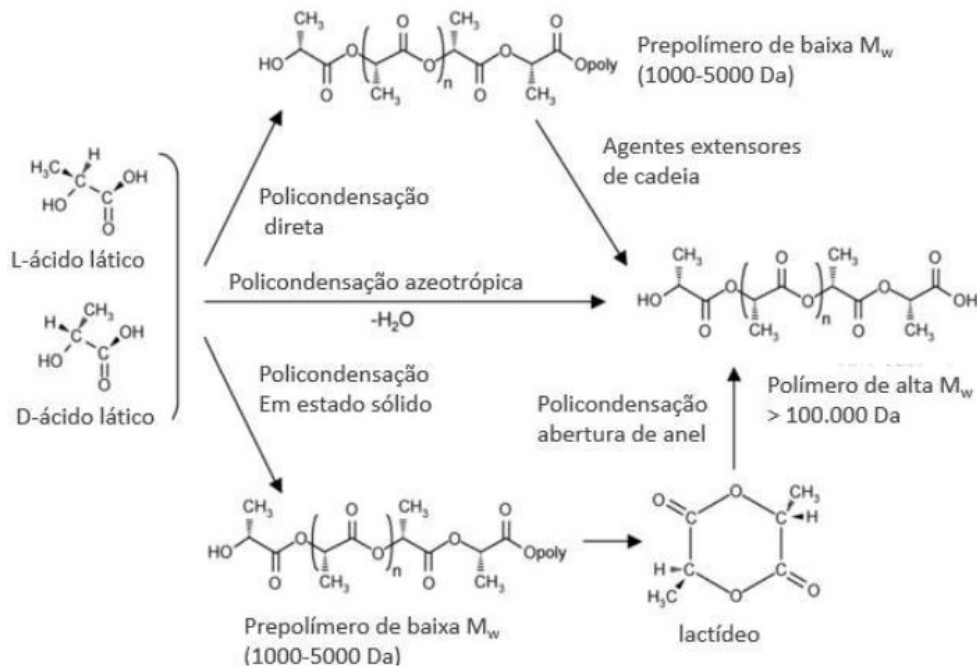
O PLA é um polímero biodegradável muito comercializado e tem sido extensivamente estudado como potencial substituto de substâncias não degradáveis e por sua disponibilidade e propriedades adequadas para o contato com alimentos (FARAH et al., 2016). A pandemia da COVID-19 tem um impacto positivo na sua participação na economia global, com um mercado avaliado em US \$ 1.504 milhões

em 2019 que deve chegar a US \$ 5.944,9 até 2027 (EMERGEN RESEARCH, 2020; MULLER et al., 2017).

Por outra parte, a legislação é um importante regulador da demanda por plásticos biodegradáveis, como por exemplo, a limitação do uso de sacolas plásticas não biodegradáveis na Itália e na França. Tal fato conduz a um aumento significativo no consumo de materiais biodegradáveis nesses países. O crescimento do mercado de biopolímeros também é afetado pela crescente conscientização ambiental dos consumidores nos últimos anos (WALASZCZYK et al., 2019).

3.1.2 Propriedades do PLA

O PLA é um polímero semicristalino com o grau de cristalinidade de seus filmes dependente da fonte e das condições de processamento. Um poliéster termoplástico alifático linear derivado do ácido láctico, é obtido a partir de fermentação de carboidratos, como a dextrose, a partir de fontes vegetais 100% renováveis e biomassas biodegradáveis. A dextrose é fermentada em ácido láctico, seguida de policondensação para a formação de lactídeo e polimerização por abertura de anel para obter um PLA de alta massa molar (Figura 4) (AURAS et al., 2004; MULLER et al., 2017; ZENG et al., 2015).

Figura 4 Diferentes rotas para a síntese de PLA

Fonte: Adaptado de Auras, Harte e Selke (2004).

Nesse contexto, o processo mais comum de produzir PLA é a polimerização por abertura de anel de monômeros de lactídeo formado a partir do ácido láctico. As técnicas de polimerização por abertura de anel são classificadas em quatro mecanismos possíveis, baseados no tipo de iniciador utilizado: polimerização aniônica, polimerização catiônica e mecanismos de coordenação-iniciação. Recentemente, processos enzimáticos com a utilização de lipases também têm sido relatados para a produção de PLA (OMAY & GUVENILIR, 2013).

Uma vez que o PLA contém dois estereoisômeros de ácido láctico, existem três formas estereoquímicas diferentes para o lactídeo: L, D ou ambos L, D-lactato (meso-lactídeo), cada um com suas próprias propriedades de fusão. Este material pode ser sintetizado como PLLA, PDLA ou PDLLA (CHEN et al., 2013; ZENG et al., 2015).

O PLA é insolúvel em água, etanol, metanol e hidrocarbonetos alifáticos, mas é solúvel em clorofórmio, benzeno, acetonitrila, que são tóxicos, mas também em acetona, acetato de etila e diclorometano. Sua meia-vida de degradação pode ser de seis meses a dois anos, de acordo com sua estereoquímica e peso molecular (ARMENTANO et al., 2013). O uso de aditivos, como o plastificante acetil tributil citrato (ATBC), pode acelerar sua degradação com uma taxa de 94% em 60 dias em compostagem (BRDLÍK et al., 2021).

A degradação do PLA é geralmente aceita como um mecanismo de duas etapas que envolve primeiro fatores abióticos, e depois fatores bióticos. O processo abiótico, que consiste na hidrólise do PLA na presença de água a temperaturas elevadas, é seguido por uma degradação biótica na qual os microrganismos decompõem os produtos do polímero e, desta forma, geram dióxido de carbono, água e biomassa em condições aeróbicas e metano, hidrocarbonetos e biomassa em condições anaeróbicas. O PLA com alto peso molecular ($M_w \geq 2,0 \times 10^5$ Da) para uso comercial é mais resistente ao ataque de microrganismos ambientais, sendo necessário mais tempo para a degradação do material, enquanto o PLA com baixo peso molecular ($M_w < 1,0 \times 10^4$ Da) é mais suscetível à degradação de microrganismos (SAADI et al., 2012).

O PLA apresenta inúmeras vantagens, uma vez que é biodegradável, renovável, biocompatível e foi aprovado pela *Food Drug Administration* (FDA) para contato direto com fluidos biológicos. Também é altamente transparente e possui boas propriedades de barreira ao vapor de água, comparáveis a alguns plásticos à base de petróleo, tais como tereftalato de polietileno (PET) e poliestireno (PS) (Mattioli et al., 2013). Suas características relacionadas aos componentes mecânicos e ópticos são comparáveis às dos plásticos convencionais, sendo assim, um possível substituto ao uso de plásticos convencionais em várias aplicações de embalagens de alimentos (MULLER et al., 2017).

Além das mencionadas características tecnológicas, o PLA possui uma boa processabilidade térmica, o que favorece a sua personalização para diferentes processos de fabricação, tais como, moldagem por injeção, extrusão de chapas, moldagem por sopro, termoformação, formação de filme ou fiação de fibras. Entretanto, de acordo com o processo, alguns parâmetros devem ser controlados (conteúdo do isômero D e distribuição de peso) para a obtenção de melhores resultados (GAO et al., 2017).

Nesse sentido, a técnica mais comumente usada para processar o PLA é a extrusão, que permite que os pellets sejam misturados homogeneamente sob alta temperatura. Além disso, pode ser dissolvido em clorofórmio ou outros solventes, como diclorometano, cloreto de metileno ou acetonitrila pela técnica de evaporação de solventes “*casting*”, e moldados para a obtenção de filmes com alta transparência e brilho (GARCIA-GARCIA et al., 2020; YANG et al., 2015).

Devido ao seu alto custo inicial e suas características de bio-absorção, o PLA tem sido avaliado principalmente para usos biomédicos, como engenharia de tecidos e é amplamente utilizado em aplicações médicas como implantes cirúrgicos, culturas de tecidos, suturas reabsorvíveis, fechamentos de feridas, bioestimulador e sistemas de liberação controlada de fármacos (BRAVO & CARVALHO, 2021; DOMINGUES et al., 2017; MA et al., 2018; MULLER et al., 2017).

Em geral, o PLA possui alta resistência mecânica, mas baixa resistência ao impacto, baixa temperatura de uso e uma janela de processo relativamente pequena. A maioria dos polímeros de PLA disponíveis comercialmente compreendem principalmente PLLA com uma pequena quantidade de PDLA adicionada para aumentar a janela de processamento, induzindo a depressão do ponto de fusão, o que também causa uma diminuição considerável na cristalinidade (CARRASCO et al., 2010; GARLOTTA, 2019). Na Tabela 1 o PLA tem suas propriedades comparadas com outros polímeros à base de petróleo.

Tabela 1 Propriedades físicas do PLA e dos polímeros commodities PS, polipropileno isotático (i-PP) e PET

	PLA	PS	iPP	PET
Densidade relativa	1,24	1.04 - 1,06	0,91	1,37
Clareza	transparente	transparente	translúcido	transparente
PROPRIEDADES MECÂNICAS:				
Tração na Ruptura (Mpa)	48 - 110	34 - 46	21 - 37	47
Elongação (%)	2,5 - 100	3 - 4	20 - 800	50 - 300
Temperatura de Processamento (°C)	210	230	225	275

Fonte: Adaptado de Carrasco e colaboradores (2010).

No entanto, apesar de sua alta resistência à tração, a temperatura de transição vítrea do PLA (60 °C) faz com que o polímero seja rígido e quebradiço a temperatura ambiente, o que limita seu desempenho mecânico. Várias abordagens têm sido empregadas para superar as limitações das propriedades físicas do PLA ou ajustá-las para as aplicações de destino. Algumas das técnicas comumente empregadas para

modificação das moléculas de PLA incluem copolimerização, reticulação, composição e blendas (GERE & CZIGANY, 2020; MURARIU & DUBOIS, 2016; SESSINI et al., 2018; XIAO et al., 2012).

3.1.2.1 Embalagens biodegradáveis a partir de PLA

Apesar do PLA apresentar propriedades de processabilidade, transparência e resistência à tração comparáveis aos polímeros de origem fóssil, a característica quebradiça do polímero é um dos principais fatores limitantes de sua utilização em diversas aplicações. Além disso, suas propriedades mecânicas são afetadas pelo processo de degradação, o qual é função da aplicação e do meio em que o material está inserido e apresenta alta permeabilidade a gases. Para confrontar essas limitações, várias misturas de PLA com nanofibras, como de celulose e lignina (Yang et al., 2016a) e outros polímeros como amido termoplástico, quitosana, polietilenoglicol (PEG), poli óxido de etileno (PEO) e policaprolactona (PCL) vêm sendo estudadas (DOMINGUES et al., 2017; QIN et al., 2015; STOLL et al., 2021a).

Segundo Huang e colaboradores (1990), a primeira geração de materiais biodegradáveis consistia em misturas de polímeros com fontes naturais de alimentos, como amido. Diversos outros estudos foram realizados com diferentes agentes plastificantes, como glicerol e PEG (TURALIJA et al., 2016), ATBC (BRDLÍK et al., 2021; STOLL et al., 2021a), triacetato de glicerol e citrato de tributil (TBC) (GRIGALE-SOROČINA et al., 2010), óleo de semente de algodão maleinizado (CARBONELL-VERDU et al., 2017), palma epoxizada e óleos de soja (TEE et al., 2014) entre outros. Porém, a adição de plastificantes, apresenta desvantagens como redução da resistência à tração e, em alguns casos e redução da estabilidade térmica do material (RUELLAN, ALEXANDRE; DUCRUET, 2015).

Além dos plastificantes, foram realizados estudos sobre misturas de PLA com outros polímeros e estratégias de compatibilização adequadas com o objetivo de melhorar sua rigidez, estabilidade térmica e outras propriedades mecânicas de acordo com sua utilização, diminuir o custo de produção e viabilizar a sua utilização em embalagens de alimentos. Destaca-se o uso de nanopartículas (SONSECA et al., 2020), incorporação de bioativos (STOLL et al., 2019a), ácido cítrico (SHIRAI et al., 2018) e outros compatibilizantes (AKRAMI et al., 2016; DING et al., 2018).

Neste contexto, Salmieri e colaboradores (2014) prepararam uma matriz de filmes composta por PLA e nanocristais de celulose (PLA-CNC). Os filmes com estes nanocompósitos foram transformados em filmes bioativos com a utilização de nisina, um pequeno polipeptídeo produzido pela bactéria gram-positiva *Lactococcus lactis* subsp. *Lactis*, como agente antimicrobiano. Estes filmes bioativos foram utilizados como embalagens para presunto cozido, foram armazenados por 14 dias a 4 °C, com o objetivo de determinar sua capacidade antimicrobiana contra *Listeria monocytogenes* e suas propriedades físico-químicas e estruturais. Os filmes contendo nisina diminuíram significativamente o conteúdo bacteriano ($p \leq 0,05$) a partir do dia 1 em relação ao controle e uma inibição total do crescimento de *L. monocytogenes* foi observada no terceiro dia de armazenamento.

3.2 Compostos bioativos e antioxidantes

Os compostos bioativos são constituintes extra nutricionais que normalmente aparecem em pequena quantidade em alimentos funcionais, produzidos principalmente por vegetais para se defenderem contra um agente externo, como a radiação ultravioleta, patógenos, entre outros. Apresentam efeitos promotores a saúde, mantendo a bio-homeostase e reduzindo o risco de doenças crônicas. Aliás, em torno de 60% dos medicamentos anticâncer aprovados são originários de compostos bioativos naturais. Além de seu uso na indústria farmacêutica, essas substâncias bioativas também são usadas extensivamente na produção de agroquímicos, nutracêuticos e cosméticos (BAILÃO et al., 2015; MBOUS et al., 2017; PINTADO et al., 2011).

Os principais compostos bioativos estudados nos alimentos podem ser classificados como antioxidantes enzimáticos, encontrados no organismo e nas células, e antioxidantes não enzimáticos que são adquiridos por meio da alimentação (SAINI et al., 2015; SCALBERT et al., 2005). A maioria dos antioxidantes naturais não enzimáticos são substâncias coloridas que podem ser utilizadas em embalagem de alimentos, pois seus cromóforos absorvem faixas de luz, como alguns raios UV, e promovem a inibição da rancidez oxidativa (PUKÁNSZKY, 2014; RAHAIEE et al., 2017; ROY & RHIM, 2020).

Entre os antioxidantes alimentares mais ativos estão os pertencentes à família dos polifenólicos, como os flavonoides, que têm uma ingestão dietética total 10 vezes maior do que a ingestão de vitamina C e 100 vezes maior do que a de vitamina E (RICE-EVANS et al., 1997; SCALBERT et al., 2005), e os carotenoides, como o betacaroteno e a capsantina, principais responsáveis pelas cores do amarelo ao vermelho de vegetais e alguns microrganismos (RAO & RAO, 2007; SILVA et al., 2010).

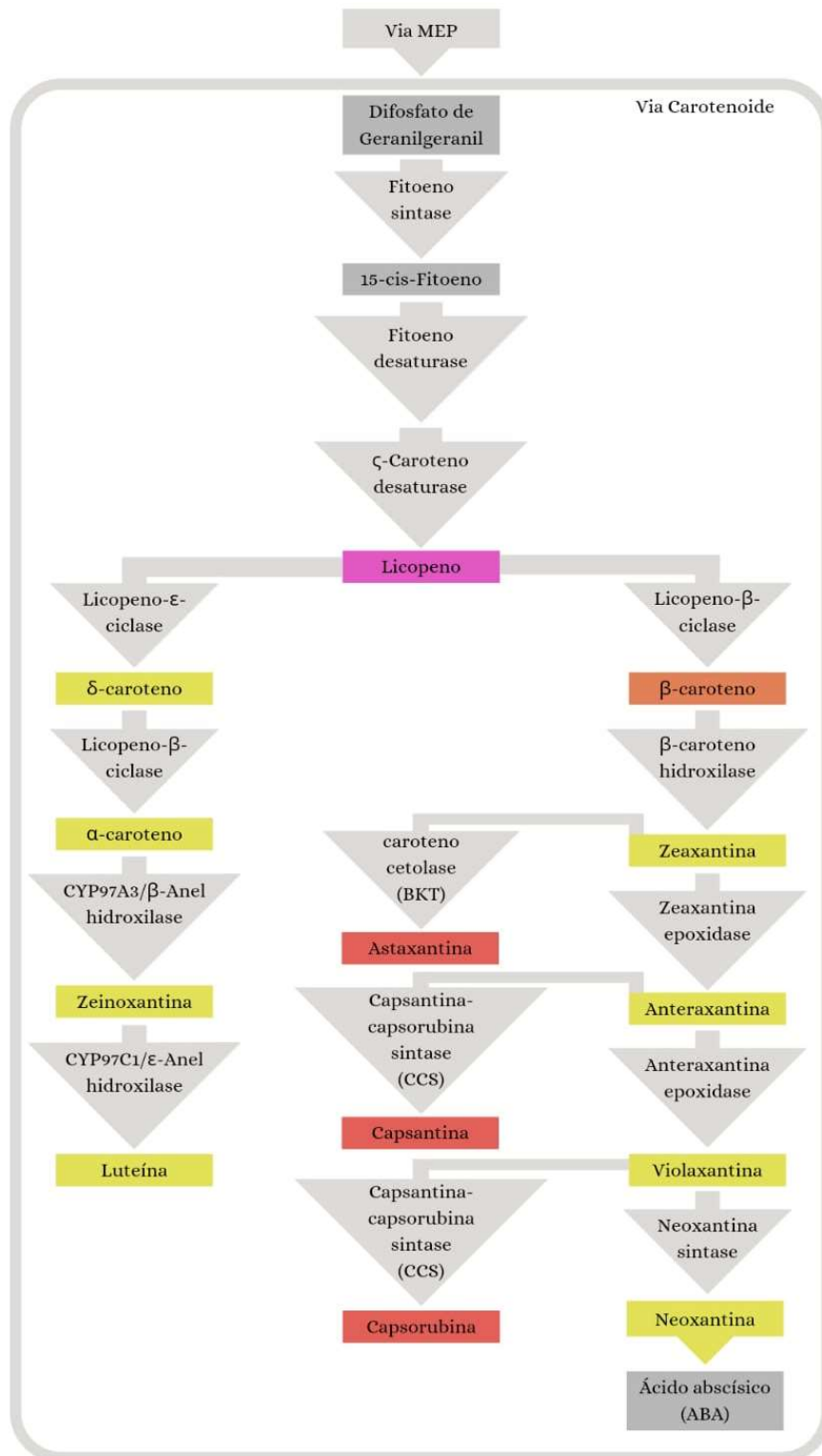
3.2.1 Carotenoides

Entre os antioxidantes mais estudados estão os carotenoides, que são pigmentos coloridos e lipossolúveis com mais de 600 variantes estruturais, os quais podem ser encontrados em plantas, fungos, bactérias e algas. Além disso, estão presentes em muitos alimentos, por exemplo, frutas, vegetais e peixes. Apenas 40 carotenoides estão presentes em uma dieta humana comum e cerca de 20 destas moléculas foram identificadas no sangue e tecidos humanos (MILANI ET AL., 2017; RAO & RAO, 2007).

Os carotenoides podem ser classificados com base em seus grupos funcionais como: xantofilas (por exemplo, luteína, zeaxantina e capsantina) contendo oxigênio como grupo funcional, e carotenos (por exemplo, α -caroteno, β -caroteno e licopeno) contendo apenas uma cadeia de hidrocarbonetos parental sem qualquer grupo funcional (RAO & RAO, 2007; SAINI et al., 2015).

A biossíntese de carotenoides começa com a condensação de duas moléculas de geranylgeranyl difosfato sintase que foram sintetizadas na via do metileritritol 4-fosfato (MEP) para formar 15-Z-fitoeno que é submetido a quatro reações sequenciais para formar licopeno. A ciclização de licopeno é o ponto de ramificação chave na biossíntese de carotenoides (Figura 5). Nas células vegetais, após sua biossíntese, os principais carotenoides se acumulam em cromoplastos, cloroplastos ou leucoplastos. Os carotenoides mais prevalentes nos cromoplastos são as xantofilas, que são esterificadas com ácidos graxos (MILANI ET AL., 2017; SAINI et al., 2015).

Figura 5 Vias da biossíntese dos carotenoides



Fonte: Adaptado de Saini e colaboradores (2015).

Outros compostos, como apocarotenoides (por exemplo, crocina, retinoides, vitamina A etc.) também são derivados de carotenoides (WALTER et al., 2010). Estudos epidemiológicos indicam que dietas ricas com esses antioxidantes estão

relacionadas a uma menor incidência de câncer, doenças cardiovasculares (DCVs), osteoporose, diabetes, catarata e doenças infecciosas e ocasionadas por estresses oxidativos (MILANI et al., 2017; RAO & RAO, 2007).

Os radicais livres são responsáveis pela oxidação lipídica que altera as propriedades dos alimentos, e a atividade antioxidante dos carotenoides pode eliminar os esses radicais de três formas, como a transferência de elétrons (oxidação e redução: $CAR + ROO \rightarrow CAR + + ROO$), a abstração de hidrogênio ($CAR + - ROO \rightarrow CAR + ROOH$) e a adição ($CAR + ROO \rightarrow ROOCAR$). A presença de ligações duplas conjugadas permite que esses compostos aceitem elétrons de espécies reativas e, em seguida, neutralizem radicais livres (LÓPEZ-RUBIO & LAGARON, 2010; MILANI et al., 2017).

Nos produtos alimentícios, a deterioração oxidativa é um dos fatores limitantes mais importantes na vida de prateleira de óleos comestíveis e alimentos ricos em lipídios e ácidos graxos. O uso de carotenoides como antioxidantes para produzir embalagens ativas tem sido muito discutido e tem como objetivo principal estender a vida útil dos alimentos (PAGNAN et al., 2018; STOLL et al., 2019a).

Outro propósito para sua utilização é o processamento térmico de polímeros. Esses procedimentos causam degradação do material por calor, cisalhamento, oxigênio e/ou luz ultravioleta, e a presença de extratos ricos de carotenoides em diferentes matrizes poliméricas apresentou efeitos satisfatórios no aumento da estabilidade dos polímeros durante sua produção e armazenamento (PAGNAN et al., 2018; TÁTRAALJAI et al., 2014).

O aumento da estabilidade dos polímeros é frequentemente associado a atividade antioxidante e potencial de absorção de raios UV dos carotenoides, pois a introdução desses antioxidantes pode afetar as propriedades dos polímeros, aumentar a elasticidade e reduzir a tensão de ruptura dos filmes (MOURA et al., 2018). Desta forma, a obtenção de embalagens com polímeros incorporados à base de antioxidantes pode ser uma alternativa tecnológica viável para a produção de filmes biodegradáveis para o uso como embalagens de alimentos sensíveis à oxidação.

3.3 Oleoresina de páprica

A oleoresina de páprica (OP) é um complexo de resina e óleo vegetal com alto teor de ácidos graxos voláteis e bioativos, o que a torna um líquido viscoso e avermelhado que pode servir como condimentos na produção de alimentos e como mteria prima para as indústrias farmacêuticas. A páprica, o tempero utilizado para a produção deste extrato, é produzida pela desidratação e moagem de diversas variedades de frutos do gnero *Capsicum annuum* L., que inclui as espécies de pimentas (com pungência) para a produção de páprica picante e dos pimentões (sem pungência) para a produção de páprica doce e/ou defumada (SHARMA et al., 2021; TANDON et al., 1964).

Pertencentes à família das Solanaceae, a mesma dos tomates, beringelas, batatas e entre outras, os pimentões (*Capsicum annuum* var. *annuum*) têm origem na América, principalmente nas áreas tropicais, e foram introduzidos na Europa pelos navegadores espanhóis e portugueses. Atualmente, no Brasil, o pimentão é cultivado em uma área que ultrapassa 11.000 ha e contou com uma produção de 554.904 toneladas em 2017 (ALPIOVEZZA et al., 2015; CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA AGRICULTURA, 2017).

Dentre a diversidade da composição química destes frutos, os carotenoides e capsaicinoides possuem maior importância. Os carotenoides contribuem para o valor nutricional e a coloração, com a formação de pigmentos naturais que são sintetizados durante a maturação, como a capsantina. Os capsaicinoides so alcaloides que fornecem a ardência característica das pimentas, como a capsaicina que estão presentes nas pimentas malagueta, por exemplo (ALPIOVEZZA et al., 2015).

O processo de amadurecimento dos pimentões  visualizado pela alteração de cor da casca, que vai do verde para o vermelho ou amarelo, em decorrência da conversão dos cloroplastos em cromoplastos. Este processo ocorre pela degradação da clorofila, pelo acúmulo de carotenoides e expressão de genes específicos como capsantina-capsorubina sintase, fitoeno sintase, licopeno- β -ciclase e β -caroteno hidroxilase que são ativados especificamente durante os estágios finais do amadurecimento dos frutos (TIAN et al., 2014).

O desempenho da OP depende da intensidade de cor da páprica, e isso varia muito com as espécies do gnero *Capsicum*, do tipo da páprica, da origem e de outros fatores ambientais (FERNÁNDEZ-TRUJILLO, 2007). Além disso, pode apresentar tmbm compostos lipofílicos tais como mono, di e triglicéridos, ácidos graxos livres,

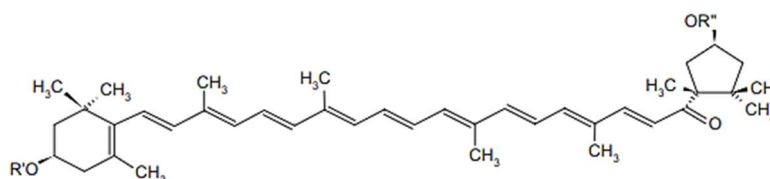
carotenos, xantofilas, terpenos e produtos de oxidação ou polimerização destes terpenos; ceras, esteróis vegetais e, para espécies picantes, capsaicinoides

Sharma e colaboradores (2021) analisaram OP e identificaram 8 tipos de ácidos graxos, com predominância do ácido linoleico. Os carotenoides também são de grande importância para a caracterização da OP, pois as capsantinas livres, mono e diésteres de capsantina e β -caroteno são exemplos de carotenoides presentes que também fornecem o sabor e a cor da páprica.

Em outro estudo com páprica, Topuz e colaboradores (2011) também identificaram oito carotenoides, entre eles: a capsantina, capsorubina, violaxantina, mutatoxantina, zeaxantina, capsoluteína, β -criptoxantina e o β -caroteno. A capsantina e a capsorubina são as principais responsáveis pela cor vermelha, com 56% de capsantina do contéudo total dos carotenoides. Esse carotenoide possui uma rota biossintética única deste genero, a enzima bifuncional capsantina-capsorubina sintase catalisa a conversão da anteraxantina e violaxantina em capsantina e capsorubina, respectivamente (Figura 5) (SAINI et al., 2015).

A capsantina, demonstrada na Figura 6, apresenta uma alta atividade antioxidante e antitumoral, embora não exiba atividade provitamina A. Em estudos epidemiológicos, a capsantina parece exercer um potente efeito inibitório na carcinogenese com inducao de apoptose celular (KIM et al., 2009; ZHANG et al., 2011). Esse e outros carotenóides relacionados, como monoéster de capsantina, diéster de capsantina e capsantina 3, 6-epóxido mostraram efeitos inibitórios na ativacao do antígeno precoce do vírus Epstein-Barr (EBV-EA), causador da mononucleose infecciosa e a capsantina esterificada com ácidos graxos exibiu potente atividade anti-tumorigênica em um ensaio in vivo de carcinogenese de pele em camundongos (MAOKA et al., 2001).

Figura 6 Estrutura molecular da capsantina



Fonte: Kim e colaboradores (2009).

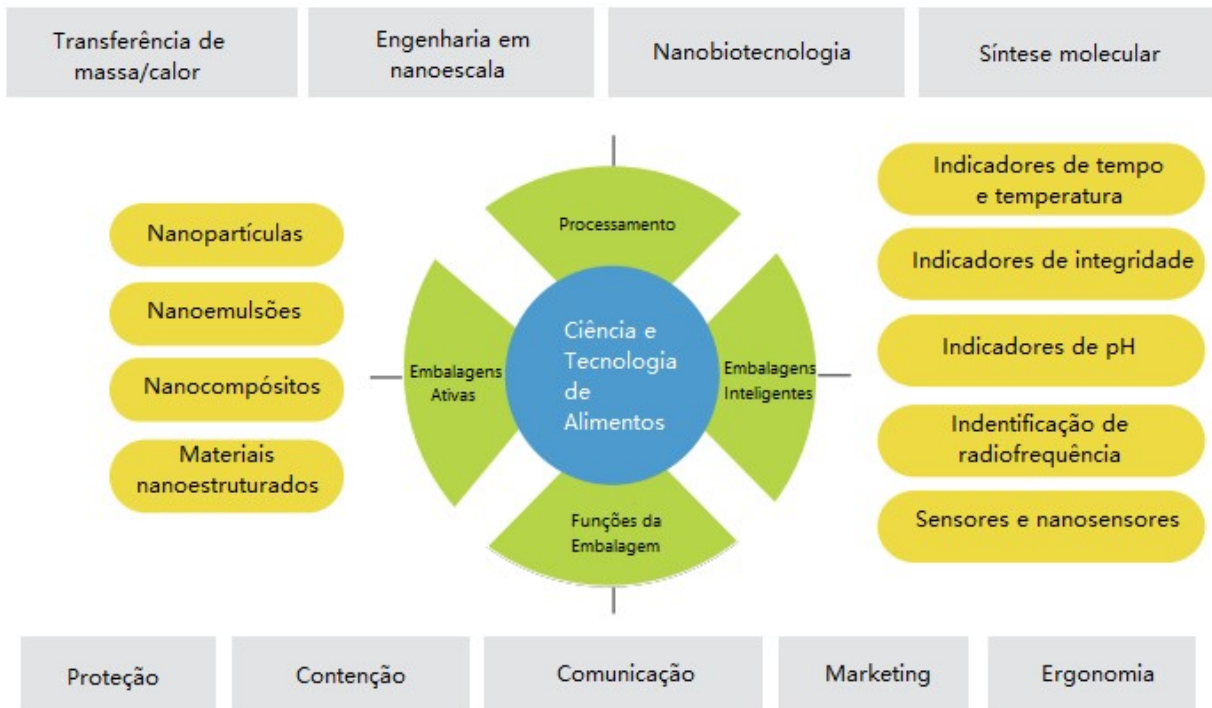
3.4 Embalagens biodegradáveis com antioxidantes a partir de PLA

Atualmente, os efeitos da modificação de antioxidantes naturais em biopolímeros, especialmente em embalagens, são amplamente investigados. Para acompanhar as mudanças no mercado alimentício é necessário o desenvolvimento de embalagens capazes de prolongar a vida útil do alimento e que tenham algum sistema de monitoramento capaz de garantir a qualidade e a segurança do produto em tempo real (DAINELLI et al., 2008; FUERTES et al., 2016; SHUKLA et al., 2016).

Recentemente, as propriedades intrínsecas do PLA têm sido aprimoradas pelo reforço da matriz polimérica para embalagens biodegradáveis. As inovações podem incluir uma variedade de aditivos, como antioxidantes, antimicrobianos, vitaminas, corantes, nanopartículas e materiais encapsulados com o objetivo de melhorar sua aparência e prolongar a vida útil dos alimentos (ÁLVAREZ, 2000; KUMARI et al., 2011; SCAFFARO ET AL., 2017; STOLL et al., 2019b).

Os consumidores cada vez mais buscam informações sobre a composição dos alimentos, condições de armazenamento, além de uma preocupação ambiental com o descarte dos resíduos. Nesse sentido, surgiram as embalagens inteligentes e as embalagens ativas/antioxidantes (Figura 7) nas quais o PLA tem sido estudado como um biopolímero promissor (FUERTES ET AL., 2016; LUKIC et al., 2020).

Figura 7 Tecnologias utilizadas em embalagens ativas e em embalagens inteligentes



Fonte: Adaptado de Fuertes e colaboradores (2016).

As embalagens ativas são capazes de interagir com os alimentos, o que mantém ou até mesmo pode melhorar suas características químicas e/ou organoléptica, pois a adição de antioxidantes naturais permite sua liberação contínua durante o armazenamento e a distribuição, o que prolonga a vida útil dos alimentos e diminui a auto oxidação lipídica, reconhecida como uma das principais causas de deterioração que afeta a qualidade sensorial e nutricional (BYUN et al., 2010; FARAH et al., 2016).

Stoll e colaboradores (2019) produziram filmes de PLA com extratos de carotenoides ricos em beta-caroteno, licopeno e bixina. Dentre os resultados obtidos, verificou-se que, na presença de luz, filmes com licopeno e beta-caroteno protegeram o óleo de girassol, principalmente por suas propriedades de barreira à luz e, em segundo lugar, por sua barreira ao oxigênio e pela liberação gradual de antioxidantes. Por outra parte, os filmes com bixina apresentaram o melhor desempenho, pois retardaram efetivamente a formação de peróxidos sob condições de armazenamento escuras e claras.

Yang e colaboradores (2016) relataram atividades antimicrobianas e antioxidantes, além de resultados de migração e desintegração em filmes baseados

em nanocompósitos de PLA incorporado com dois nanofiltros biológicos (nanocristais de celulose - CNC e nanopartículas de lignina - LNP). Os resultados dos testes antimicrobianos revelaram uma capacidade de inibir o crescimento de bactérias gram-negativas como *Xanthomonas axonopodis* pv. *vesicatoria* e *Xanthomonas arboricola* pv. *pruni* ao longo do armazenamento. Todas as formulações estudadas mostraram um valor de desintegração de até 90% após 15 dias de incubação em condições de compostagem. Os resultados da migração mostraram que os filmes podem ser considerados adequados para aplicação em embalagens de alimentos.

O uso de embalagens biodegradáveis com propriedades bioativas é um tema recente de pesquisa em tecnologia de alimentos. A combinação destes aditivos naturais em matrizes de biopolímeros, como o PLA, resulta em biocompósitos com propriedades e funções antioxidantes que podem ser utilizados em embalagens de alimentos. O uso desses materiais é uma alternativa promissora para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira aos gases e prolongar a vida útil dos alimentos (RAMOS et al., 2014).

A embalagem ativa propicia alimentos de maior validade, e com um incremento de qualidade, pelo menor uso de aditivos químicos e conservantes e um maior manutenção dos sabores. Ma e colaboradores (2018) desenvolveram filmes à base de PLA-poli(3-hidroxi-butirato (PHB) contendo 5% (m/m) de óleo essencial de cinamaldeído (CIN), e avaliaram os efeitos da utilização desses filmes na conservação de salmão avaliada em quanto as contagens de bactérias totais, das bases voláteis totais e do ácido tiobarbitúrico (TBA) para o índice de peroxidação, durante um período de 17 dias de armazenamento. Os filmes de PLA/PHB com o plastificante monolaurato de glicerol prolongaram a vida útil dos produtos em mais de dois dias, já que uma redução bacteriana de 2 log UFC foi observada, assim como ultrapassou os limites das bases voláteis (20mg/100g) e do TBA (0,2mg/100g) em comparação aos outros filmes apenas após 17 dias.

Desta forma, os antioxidantes reduzem a taxa de transmissão de oxigênio, a transparência dos filmes, a temperatura de transição vítrea e pode oferecer propriedades antimicrobianas e antioxidantes. Portanto, os filmes coloridos de PLA/antioxidantes podem oferecer maior proteção contra o oxigênio e diversas outras vantagens em termos de embalagem de alimentos (GAO et al., 2017; JAMSHIDIAN et al., 2013; RAMOS et al., 2014; STOLL et al., 2019a).

3.5 Técnica de *Casting*

A técnica de produção de filmes por evaporação de solvente, ou “*casting*”, tem sido comumente usada para a preparação de filmes de biopolímeros e é uma das mais antigas técnicas utilizadas para a produção de filmes de baixa espessura. As principais vantagens desta tecnologia incluem a distribuição uniforme da espessura, obtenção de filmes ultrafinos e de máxima pureza óptica (GUILBERT, 1986).

Esta técnica que foi desenvolvida a mais de cem anos, envolve solubilização de um polímero em um solvente adequado, fundição sobre um molde e etapas de secagem para evaporação do solvente. O processo se realiza pela penetração das moléculas do solvente na estrutura emaranhada do polímero, o que causa o rompimento das ligações de Van der Waals entre as cadeias poliméricas. O calor e a agitação mecânica são utilizados para dissolver mais rapidamente o polímero e o solvente, contudo, estes devem ser usados com cautela para evitar que ocorra a degradação do polímero pelo rompimento de ligações covalentes (PEZZIN et al., 2003; SIEMANN, 2005).

Conforme Siemann (2005) é essencial que este processo de fabricação de polímeros siga alguns pré-requisitos:

- O polímero deve ser solúvel em um solvente volátil ou água;
- Deve ser formada uma solução estável contendo o mínimo de sólidos e de viscosidade;
- O filme formado deve ser homogêneo e de fácil remoção do suporte após as etapas de secagem.

O processo de secagem passa por diferentes estados de difusão. Após a dispersão do polímero no solvente, a temperatura de transição vítrea do polímero é reduzida e fica abaixo da temperatura de processamento, o que aumenta a evaporação do solvente. A partir do momento em que a concentração de solvente é reduzida (aproximadamente de 3 - 6% de solvente residual, o que dependerá da natureza química da interação do polímero-solvente), a temperatura de transição vítrea aumenta, o que torna o processo de secagem mais lento (MILLER-CHOU; KOENIG, 2003; SIEMANN, 2005).

O PLA é conhecido por ser solúvel em uma variedade de solventes, como tetra-hidrofurano, benzeno, clorofórmio e dioxano, e desta forma, filmes de PLA podem ser

preparados pelo método de *casting* com qualquer destes solventes (GARLOTTA, 2001). Cada solvente influencia as propriedades do filme de maneira diferente, por exemplo, o clorofórmio induz uma maior mobilidade da cadeia do polímero e o dioxano causa uma superfície áspera do filme devido à sua lenta taxa de evaporação (HAIDONG et al., 2009).

Estudos têm investigado a técnica de *casting* para a produção de PLA e avaliado os efeitos de vários solventes na cristalinidade e estabilidade da expansão térmica do filme (BYUN et al., 2012), o emprego de nanocompostos (TRIFOL et al., 2019, SWAROOP; SHUKLA, 2018), bioativos (STOLL et al., 2018) e outras propriedades relacionadas à interação do polímero com esta tecnologia, o que possibilita a produção de um PLA mais adequado para uma maior variedade de aplicações (JAMSHIDIAN et al., 2013b; YANG et al., 2015).

Wang, Rhim e Jong-Whan (2016) produziram PLA com a técnica de *casting* e os filmes demonstraram ser uniformes e independentes. Jamshidian e colaboradores (2012) produziram filmes ativos a base de PLA., onde os polímeros sintéticos BHA, BHT, PG e TBHQ foram usados a 1%(p/p) em filmes produzidos pela técnica de *casting*, utilizando clorofórmio como solvente. Nesse estudo, se observou uma perda de até 23% dos antioxidantes ao longo do processo que foi justificada pela volatilidade dos mesmos.

CAPÍTULO 3:
DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÃO

4 DISCUSSÃO GERAL

O presente estudo buscou, em primeira parte, reunir diversas ferramentas, compostos e alguns métodos aplicados no desenvolvimento de filmes de PLA, um polímero conhecidamente biodegradável e que pode ser obtido a partir de fontes 100% renováveis. Com uma abordagem que revisou 53 publicações na literatura disponível, os tópicos sobre plastificantes, compatibilizantes, antioxidantes e antimicrobianos foram explorados de forma que demonstrou que os polímeros a base de PLA podem ser modificados com outros tipos de moléculas e as taxas de degradação, hidrofobicidade, propriedades mecânicas e de superfície podem ser significativamente melhoradas (GARLOTTA, 2019; JAMSHIDIAN et al., 2012).

Além disso, extratos de antioxidantes como a bixina, licopeno, timol, carvacrol e outros, apresentaram resultados desejados nas propriedades dos filmes, como a redução da permeabilidade ao oxigênio em até 70%, bloqueio de até 90% aos raios UVA, poder redutor de radicais livres de até 84% e outros efeitos satisfatórios (ARRIETA et al., 2018; RAMOS et al., 2014; STOLL et al., 2021b). Esses compostos, quando em contato com os alimentos embalados, retardam as consequências geradas pela deterioração oxidativa, como desenvolvimento de sabores indesejados, alteração de cor, alteração de aroma, degradação de nutrientes e, além disso, refinam suas propriedades físicas e mecânicas (GARLOTTA, 2019).

A combinação de antimicrobianos na matriz PLA pode resultar em um material que pode ser utilizado em embalagens para estender a vida de prateleira dos alimentos e proteger a saúde do consumidor, reduzindo a transmissão de doenças e minimizando o uso de aditivos sintéticos (GAN & CHOW, 2018). Alguns compostos como a quitosana, íons de prata, isotiocianato de alilo, curcumina e outros, demonstraram ter atividade antimicrobiana significativa em matrizes poliméricas de PLA. Inclusive, a atividade antiviral desses filmes ativos, como os incorporados com 1% de íons de prata por exemplo, que eliminaram a infectividade do calicivírus felino em alfaces embalados, desperta grande interesse em cientistas e indústrias após a pandemia da COVID-19 (KITTS, 1994; MARTÍNEZ-ABAD et al., 2013; OLAIMAT et al., 2020).

O efeito da oleoresina de páprica no sistema de embalagem ativa ainda não foi estudado, apesar de ser extraído de forma fácil e rápida de um tempero típico de cozinha. Essa especiaria possui uma variedade de carotenoides, sendo a capsantina

o principal responsável pela sua coloração avermelhada e que possui propriedades antioxidantes e antimicrobianas (MOLNÁR et al., 2018; SHARMA et al., 2021).

Desta forma, foi importante para o presente estudo avaliar a influência das formulações à base de PLA/OP nas propriedades mecânicas dos filmes, a liberação de carotenoides totais e sua capacidade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, para possíveis aplicações em embalagens ativas. O uso de óleos vegetais no desenvolvimento de embalagens ativas tem sido amplamente estudado, pois apresenta potencial de absorção de raios UV e liberação de antioxidantes nos alimentos durante o armazenamento (ARFAT et al., 2018; JAMSHIDIAN et al., 2013; QIN et al., 2017; STOLL et al., 2019a).

Os principais ácidos graxos encontrados no extrato foram o ácido γ -linolênico e seu precursor ácido linoleico, que representam cerca de 65% dos constituintes analisados e vai de encontro com outro estudo onde o composto predominante também foi o ácido linoleico (33,81%). Nos filmes de PLA/OP os ácidos graxos funcionaram como plastificantes naturais, pois aumentou sua elasticidade em até 62% e reduziu sua resistência à tração em até 29%. Estudos relacionaram esses efeitos com o enfraquecimento da estrutura de gel da rede polimérica e as interações polímero-polímero com o aumento de volume livre que essas moléculas lipídicas causam na matriz polimérica (BOND TEE et al., 2016; JIMÉNEZ et al., 2013; RATSAMEETAMMAJAK et al., 2018).

Os lipídios geralmente diminuem a permeabilidade ao vapor de água dos filmes porque possuem moléculas hidrofóbicas (Acosta et al., 2015), e da mesma maneira aconteceu nos filmes de PLA com OP, com a maior redução observada nos filmes com maior concentração do extrato, que chegou em até 69%. No entanto, a solubilidade apresentou um aumento significativo de até 131% pela adição de 0,06% do extrato, o que pode estar relacionado com a pressão osmótica nas cadeias de PLA que facilitou a ligação de hidrogênio com compostos hidrofílicos como o PEG, e carotenoides que contêm hidroxilas em suas estruturas, como a capsantina (DARIE-NIȚĂ et al., 2021; LIANG et al., 2017; MONEY2, 1989).

Além disso, os filmes de PLA/OP apresentaram uma redução na estabilidade térmica. Bond Tee et al. (2016) também observaram esta redução em filmes de PLA com óleo de soja, e esse efeito pode ser explicado pela presença abundante de ácidos linolênicos na OP, pois os ácidos graxos predominantes no óleo de soja também são

os ácidos linolênico e o ácido linoleico, com até 85% desses ácidos graxos. Como essas moléculas lipídicas possuem cadeias carbônicas mais longas, podem dificultar a formação de uma rede intramolecular homogênea e uma barreira protetora de degradação (IVANOV et al., 2011).

Quanto à cor dos filmes, todos os parâmetros permaneceram estatisticamente iguais para os filmes PLA/PO-0,03 e 0,06%, exceto para o índice da cor vermelha, que foi maior para o filme de maior concentração, que é explicada pela predominância da capsantina nos extratos de pimentões (Topuz et al., 2011). A adição de OP reduziu a transparência dos filmes de PLA a 500 nm em até 73%, o que resulta em uma barreira mais forte contra raios UV e demonstra que os filmes coloridos de PLA podem oferecer maior proteção para produtos sensíveis à luz, como alimentos gordurosos (JAMSHIDIAN et al., 2012; STOLL et al., 2021b).

A liberação dos carotenoides totais dos filmes para líquidos simulantes foi testada, e os melhores resultados foram encontrados para etanol 95%, que representa alimentos gordurosos, onde a migração inicial observada foi de $2,24 \mu\text{g mL}^{-1}$ e o pico máximo dos compostos atingiu $14,50 \mu\text{g mL}^{-1}$ após 18 dias. Na simulação de alimentos aquosos, a liberação apresentou dificuldades de solubilização e um estado de equilíbrio de apenas $0,40 \mu\text{g mL}^{-1}$, obtido após seis dias. Este fato pode ser devido à baixa solubilidade da oleoresina em água e ao comportamento hidrofóbico do PLA, uma vez que a taxa de liberação dos compostos depende da difusão e da solubilização dos componentes dos filmes (CHAN et al., 2015).

A atividade antibacteriana foi significativa apenas para *S. aureus*, com um ciclo logarítmico de 0,38 menor de células viáveis após 6 horas de incubação, em comparação ao controle ($p < 0,05$). Essa inibição no final do período avaliado está relacionada com a maior concentração dos compostos da OP liberados durante o período, o que facilitou a permeabilidade nas membranas bacterianas (ASDAGH et al., 2021).

A fraca inibição para bactérias gram-negativas, como a *E. coli*, causada pelo extrato de páprica, foi citada por Asdagh et al. (2021) e Shakeri et al. (2018). As propriedades antibacterianas dos filmes podem ser atribuídas à capsantina, e aos grupos alcoólicos (-OH) que ocorrem nos processos de esterificação desse carotenoide, pois esses compostos também são agentes antissépticos que causam desnaturação em proteínas celulares bacterianas (NAVES et al., 2019; SALIH, 2006).

5 CONCLUSÃO

Este estudo teve como objetivo desenvolver uma nova compreensão das diferentes formulações de filmes de PLA e como algumas modificações e a adição de compostos podem ser empregadas na sua produção para embalagens de alimentos. Essa capacidade de potencializar as propriedades deste biopolímero pode proporcionar excelente biocompatibilidade e biodegradabilidade e aponta para um futuro promissor para aplicações na tecnologia de alimentos.

Além disso, a influência da adição de OP nas propriedades de filmes feitos de PLA/OP foi avaliada, o que melhorou o comportamento plástico dos filmes, de forma que aumentou a elasticidade e diminuiu a resistência à tração. Quanto a permeabilidade ao vapor de água, os compostos lipídicos atuaram como agentes hidrofóbicos e reduziram esta propriedade. Apesar disso, houve um aumento significativo na solubilidade dos filmes com extrato em relação ao filme controle.

Houve redução na estabilidade térmica dos filmes, o que é explicado pela presença predominante de ácidos graxos de cadeia longa que dificultaram a miscibilidade dos filmes. Da mesma forma, a hidrofobicidade da oleoresina causou menor liberação de carotenóides totais em meio aquoso, diferentemente dos resultados de liberação em etanol 95%, que apresentou alta taxa de liberação. Além disso, os filmes com extrato não inibiram significativamente o crescimento de *E. coli*, mas podem ser usados como antibacterianos para *S. aureus*.

Desta forma, o uso da páprica defumada fornece uma maneira conveniente e relativamente fácil de produzir bioplásticos à base de PLA. Ao fazê-lo, fornece meios de ajustar as propriedades para que possam ser adaptadas para atender às necessidades específicas de diversas aplicações, como para embalagens a vácuo para alimentos de serviços de alimentação, pois estes locais produzem alimentos que são consumidos em menor período e precisam de armazenamento adequado para evitar a contaminação microbiana, geração de resíduos e desperdícios.

6 REFERÊNCIAS

- AKRAMI, M. et al. A new approach in compatibilization of the poly (lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. **Carbohydrate polymers**, v. 144, p. 254–262, 2016.
- ÁLVAREZ, M. F. Revisión: Envasado activo de los alimentos/Review: Active food packaging. **Food Science and Technology International**, v. 6, n. 2, p. 97–108, 2000.
- AMALRAJ, Augustine et al. Biological activities of curcuminoids, other biomolecules from turmeric and their derivatives—A review. **Journal of traditional and complementary medicine**, v. 7, n. 2, p. 205–233, 2017.
- ARMENTANO, I. et al. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1720–1747, 2013.
- ASTM D883-00, Standard Terminology Relating to Plastics, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2000. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D883-00>>. Acesso em mar. 2020.
- AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835–864, 2004.
- BAGCHI, A. “Intelligent sensing and packaging of foods for enhancement of shelf life: concepts and applications”. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 3, n. 10, 2012.
- BAIARDO, M.; FRISONI, G.; SCANDOLA, M.; RIMELEN, M.; LIPS, D.; RUFFIEUX, K.; WINTERMANTEL, E. Thermal and mechanical properties of plasticized Poly(L-lactic acid). **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 90, p. 1731–1738, 2003.
- BARCLAY, L. et al. On the antioxidant mechanism of curcumin: classical methods are needed to determine antioxidant mechanism and activity. **Organic letters**, v. 2, n. 18, p. 2841–2843, 2000.
- BIJI, K. B. et al. Smart packaging systems for food applications: a review. **Journal of food science and technology**, v. 52, n. 10, p. 6125–6135, 2015.
- BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 2, p. 125–155, 2009.
- BRAGA, M.E.M.; LEAL, P.F.; CARVALHO, J.E.; M. MEIRELES, A.A. Comparison of Yield, Composition, and Antioxidant Activity of Turmeric (*Curcuma longa* L.) Extracts obtained Using Various Techniques. **Journal Agricultural Food Chemistry**, Washington, v. 51, p. 6604–6611, 2003.
- BRASIL. RDC N° 326, de 3 de dezembro de 2019. **Diário Oficial da União**. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-da-diretoria-colegiada-rdc-n-326-de-3-de-dezembro-de-2019-231272617>>. Acesso em maio 2020.

- BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.
- BYUN, Y. et al. The effect of solvent mixture on the properties of solvent cast polylactic acid (PLA) film. **Journal of applied polymer science**, v. 124, n. 5, p. 3577–3582, 2012.
- CARRASCO, F. et al. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 95, n. 2, p. 116–125, 2010.
- CERQUEIRA, F.M., MEDEIROS, M.H.G., AUGUSTO, O. Antioxidantes dietéticos: Controvérsias e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 30, p. 441–449, 2007.
- CHAKRABORTY, G. et al. Applicability of Fe-CNC/GR/PLA composite as potential sensor for biomolecules. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1–16, 2020.
- CHEN, Q.; LIANG, S.; THOUAS, G. A. Elastomeric biomaterials for tissue engineering. **Progress in polymer science**, v. 38, n. 3-4, p. 584–671, 2013.
- CHEN, Y.; LIN, J.; WAN, Y.; FEI, Y.; WANG, H.; GAO, W. Preparation and Blood Compatibility of Electrospun PLA/Curcumin Composite Membranes. **Fibers and Polymers**, v. 13, n. 10, p. 1254–1258, 2012.
- CHOI, I. et al. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. **Food Chemistry**, v. 218, p. 122–128, 2017.
- 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.
- CORTEZ, R. et al. Natural pigments: stabilization methods of anthocyanins for food applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 1, p. 180–198, 2017.
- DAINELLI, D. et al. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, p. S103–S112, 2008.
- DE, R. et al. Antimicrobial activity of curcumin against Helicobacter pylori isolates from India and during infections in mice. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 53, n. 4, p. 1592–1597, 2009.
- DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and stability. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 40, n. 3, p. 173–289, 2000.
- DOMINGUES, R. C. C.; PEREIRA, C. C.; BORGES, C. P. Morphological control and properties of poly (lactic acid) hollow fibers for biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 47, p. 45494, 2017.

EMERGEN RESEARCH. Polylactic Acid Market By Product Type (Racemic PLLA (Poly-L-lactic Acid), Regular PLLA (Poly-L-lactic Acid), PDLA (Poly-D-lactic Acid), PDLLA (Poly-DL-lactic Acid)), Distribution Channel by Application (Packaging, Textile, Transport, Agriculture, Electronics, Medical), forecasts to 2027, 2020. Disponível em < <https://www.emergenresearch.com/industry-report/polylactic-acid-market>>. Acesso em jan. 2022.

ERDOHAN, Z.Ö.; ÇAM, B.; TURHAN, K.N. Characterization of antimicrobial polylactic acid based films. **J. Food Eng.**, v. 119, p. 308–315, 2013.

EUROPEAN BIOPLASTIC. Bioplasctics Market Data, 2020. Disponível em <<https://www.european-bioplastics.org/market/>>. Acesso em jul. 2021.

FALLER, A.L.K.; FIALHO, E. Disponibilidade de polifenóis em frutas e hortaliças consumidas no Brasil. **Rev Saúde Pública**, v. 43, p. 211–218, 2009.

FAVARO, L. I. et al. Physicochemical Characterization of a Crude Anthocyanin Extract from the Fruits of Jussara (*Euterpe edulis* Martius): Potential for Food and Pharmaceutical Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 10, p. 2072–2088, 2018.

FERNÁNDEZ, K.; VEGA, M.; ASPÉ, E. An enzymatic extraction of proanthocyanidins from País grape seeds and skins. **Food chemistry**, v. 168, p. 7–13, 2015.

FRAIGE, K.; PEREIRA-FILHO, E. R.; CARRILHO, E. Fingerprinting of anthocyanins from grapes produced in Brazil using HPLC–DAD–MS and exploratory analysis by principal component analysis. **Food Chemistry**, v. 145, p. 395-403, 2014.

FUERTE, G. et al. Intelligent packaging systems: sensors and nanosensors to monitor food quality and safety. **Journal of Sensors**, v. 2016, 2016.

GARLOTTA, D. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 6384, 2001.

GAVRIL, G. et al. Influence of medicinal and aromatic plants into risk assessment of a new bioactive packaging based on polylactic acid (PLA). **Food and Chemical Toxicology**, v. 132, p. 110662, 2019.

GOEL, A.; KUNNUMAKKARA, A. B.; AGGARWAL, B. B. Curcumin as “Curecumin”: from kitchen to clinic. **Biochemical pharmacology**, v. 75, n. 4, p. 787–809, 2008.

GOODARZI, M. M. et al. Development of an easy-to-use colorimetric pH label with starch and carrot anthocyanins for milk shelf life assessment. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2020.

GRIFFITH, L. G. Polymeric biomaterials. **Acta material**, v. 48, n. 1, p. 263–277, 2000.

GRIGALE, Z.; KALNINS, M.; DZENE, A.; TUPUREINA, V. Biodegradable Plasticized Poly(lactic acid) Films. **Mater. Sci. Appl. Chem.**, v. 21, p. 97–103, 2010.

GRYNKIEWICZ, G.; ŚLIFIRSKI, P. Curcumin and curcuminoids in quest for medicinal status. **Acta Biochim Pol**, v. 59, n. 2, p. 201–12, 2012.

GUILBERT, S. Food packaging and preservation. **Theory and Practice in Technology and Application of Edible Protective Films**. Elsevier Applied Science Publishing Co., London, England. pp. p. 371–394, 1986.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4053–4074, 2007.

HAIDER, T. P. et al. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 1, p. 50–62, 2019.

HALLIWELL, B. Food-derived antioxidants. Evaluating their importance in food and in vivo. **Food science and agricultural chemistry**, v. 1, n. 2, p. 67-109, 1999.

HILGER, D. K. et al. Purple Grape Juice, an Important Flavonoids Source, Influence in Biochemical Parameters in Offspring of Wistar Rats. **Food and Nutrition Sciences**, v. 6, n. 07, p. 683, 2015.

HUANG J.C.; SHETTY A. S.; WANG M. S. Biodegradable plastics: a review. **Advances in Polymer Technology**, v. 10, p. 23-30, 1990.

IHS MARKIT. Biodegradable Polymers, **Chemical Economics Handbook**. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/biodegradable-polymers-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em mar. 2020.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; DESOBRY, S. Antioxidants release from solvent-cast PLA film: investigation of PLA antioxidant-active packaging. **Food and bioprocess technology**, v. 6, n. 6, p. 1450–1463, 2013.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; DESOBRY, S. Release of synthetic phenolic antioxidants from extruded poly lactic acid (PLA) film. **Food Control**, v. 28, n. 2, p. 445-455, 2012

JIN, T.; ZHANG, H. Biodegradable polylactic acid polymer with nisin for use in antimicrobial food packaging. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 3, p. M127–M134, 2008.

JOVANOVIC, S. V. et al. H-atom transfer is a preferred antioxidant mechanism of curcumin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 41, p. 9677–9681, 1999.

KAWECKI, D.; NOWACK, B. Polymer-specific modeling of the environmental emissions of seven commodity plastics as macro-and microplastics. **Environmental science & technology**, v. 53, n. 16, p. 9664-9676, 2019.

KHOO, H. E. et al. Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food & nutrition research**, v. 61, n. 1, p. 1361779, 2017.

KITTS, D. D. Bioactive substances in food: identification and potential uses. **Canadian journal of physiology and pharmacology**, v. 72, n. 4, p. 423–434, 1994.

KO, H.; ANG, L.; NG, L. Antioxidant activities and polyphenolic constituents of bitter bean *Parkia speciosa*. **International journal of food properties**, v. 17, n. 9, p. 1977–1986, 2014.

LATOS-BROZIO, M.; MASEK, A. The prospect for the use of biodegradable polymers as a modern and proecological packaging materials. **Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej**, v. 105, 2019.

LI, H. et al. Crystalline morphology of poly (L-lactic acid) thin films. **European polymer journal**, v. 45, n. 1, p. 123–130, 2009.

LI, J. et al. Electrospun Sandwich-Structure Composite Membranes for Wound Dressing Scaffolds with High Antioxidant and Antibacterial Activity. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 303, n. 2, p. 1700270, 2018.

LIANG, H.; FRIEDMAN, J. M.; NACHARAJU, P. Fabrication of biodegradable PEG–PLA nanospheres for solubility, stabilization, and delivery of curcumin, **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, v. 45, p. 297–304, 2017.

LILA, M. A. et al. Unraveling anthocyanin bioavailability for human health. **Annual review of food science and technology**, v. 7, p. 375–393, 2016.

LJUNGBERG, N.; WESSLEN, B. The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of Poly(lactic acid). **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 86, p. 1227–1234, 2002.

LORDÉLO CARDOSO SILVA, M. et al. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, 2010.

MANACH, C. et al. Polyphenols: food sources and bioavailability. **The American journal of clinical nutrition**, v. 79, n. 5, p. 727–747, 2004.

MANZANAREZ-LÓPEZ, F et al. Release of α -tocopherol from poly (lactic acid) films, and its effect on the oxidative stability of soybean oil. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 4, p. 508–517, 2011.

MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradation of three-layer laminate films based on gelatin under indoor soil conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 8, p. 1307–1313, 2009.

MATTIOLI, S. et al. Structure, gas-barrier properties and overall migration of poly (lactic acid) films coated with hydrogenated amorphous carbon layers. **Carbon**, v. 63, p. 274–282, 2013.

MBOUS, Y. P. et al. Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—promises and challenges. **Biotechnology advances**, v. 35, n. 2, p. 105–134, 2017.

MILLER-CHOU, B. A.; KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 8, p. 1223–1270, 2003.

Money2, N. P. (1989). Osmotic Pressure of Aqueous Polyethylene Glycols' Relationship between Molecular Weight and Vapor Pressure Deficit. **In Plant Physiol (Vol. 91)**. <https://academic.oup.com/plphys/article/91/2/766/6085124>

MOUSAVI, S. et al. An ultrasensitive 3D printed tactile sensor for soft robotics. **arXiv preprint arXiv:1810.09236**, 2018.

MULLER, J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. Combination of poly (lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 952, 2017.

NASCIMENTO, M. et al. Embedded Fiber Sensors to Monitor Temperature and Strain of Polymeric Parts Fabricated by Additive Manufacturing and Reinforced with NiTi Wires. **Sensors**, v. 20, n. 4, p. 1122, 2020.

OMAY, D; GUVENILIR, Y. Synthesis and characterization of poly (d, l-lactic acid) via enzymatic ring opening polymerization by using free and immobilized lipase. **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 31, n. 3, p. 132–140, 2013.

PEREIRA, A.S.; STRINGHETA, P.C. Considerações sobre a cultura e processamento do açafrão. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 16, n. 2, p. 102–105, 1998.

PEZZIN, A. P. T. et al. Poly (para-dioxanone) and poly (L-lactic acid) blends: thermal, mechanical, and morphological properties. **Journal of applied polymer science**, v. 88, n. 12, p. 2744–2755, 2003.

PICARD, E.; ESPUCHE, E.; FULCHIRON, R. Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 1, p. 58–65, 2011.

PLASTICS EUROPE. **Plastics: The fact 2020** - An analysis of European plastics production, demand and waste data. Disponível em: <<https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>>. Acesso em mar. 2021.

RACHMAWATI, H. et al. Curcumin-loaded PLA nanoparticles: formulation and physical evaluation. **Scientia pharmaceutica**, v. 84, n. 1, p. 191–202, 2016.

RAMOS, M. et al. Development of novel nano-biocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging. **Food chemistry**, v. 162, p. 149–155, 2014.

RICE-EVANS, C.; MILLER, N.; PAGANGA, G. Antioxidant properties of phenolic compounds. **Trends in plant science**, v. 2, n. 4, p. 152–159, 1997.

RUDRAPPA, P.; BAIS, H. P. “Curcumin, a known phenolic from *Curcuma longa*, attenuates the virulence of *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 in whole plant and animal pathogenicity models,” **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 6, p. 1955–1962, 2008.

RUELLAN, A.; DUCRUET, V.; DOMENEK, S. Plasticization of Poly (lactide). In: **Poly (lactic acid) Science and Technology**. [s.l: s.n.]. p. 124–170. 2014.

SAADI, Z.; RASMONT, A.; CESAR, G.; BEWA, H.; & BENGUIGUI, L. Fungal degradation of poly(l-lactide) in soil and in compost. **Journal of Polymers and the Environment**, 20(2), 273–282, 2012.

SAINI, P.; ARORA, M.; KUMAR, MNV Ravi. Poly (lactic acid) blends in biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 47–59, 2016.

SALIU, F.; DELLA PERGOLA, R. Carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging application: Applicability of anthocyanin and poly-lysine mixtures. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 258, p. 1117-1124, 2018.

SCALBERT, A.; JOHNSON, I.T.; SALTMARSH, M. Polyphenols: antioxidants and beyond. **Am J Clin Nutr**, v. 81, p. 2155–2175, 2005.

SCHAICH, K. M.; OBINATA, N.; YAM, K. Delivering natural antioxidants via controlled release packaging. **Acta Horticulturae**, v. 778, p. 53–64, 2008.

SHUKLA, V. et al. Anthocyanins based indicator sensor for intelligent packaging application. **Agricultural research**, v. 5, n. 2, p. 205–209, 2016.

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

SIEMANN, U. Solvent cast technology—a versatile tool for thin film production. In: (Ed.). **Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials**: Springer. p.1–4, 2005.

SONSECA, A. et al. Multifunctional PLA Blends Containing Chitosan Mediated Silver Nanoparticles: Thermal, Mechanical, Antibacterial, and Degradation Properties. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, p. 22, 2020.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 2, p. 84–95, 2007.

STOLL, L. et al. Carotenoids extracts as natural colorants in poly (lactic acid) films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, p. 46585, 2018.

STOLL, L. et al. Poly (acid lactic) films with carotenoids extracts: Release study and effect on sunflower oil preservation. **Food chemistry**, v. 281, p. 213–221, 2019.

SUETH-SANTIAGO, V. et al. Curcumina, o pó dourado do açafreão-da-terra: introspecções sobre química e atividades biológicas. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 538–552, 2015.

SWAROOP, C.; SHUKLA, M. Nano-magnesium oxide reinforced polylactic acid biofilms for food packaging applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 113, p. 729–736, 2018.

TALJA, R. A. et al. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 2, p. 269–276, 2008.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. J. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 552–558, 2008.

TAPAS, A. R.; SAKARKAR, D. M.; KAKDE, R. B. Flavonoids as nutraceuticals: a review. **Tropical journal of Pharmaceutical research**, v. 7, n. 3, p. 1089–1099, 2008.
TEE, Y. B. et al. Toughening Poly (lactic acid) and Aiding the Melt-compounding with Bio-sourced Plasticizers. **Agric. Agric. Sci. Procedia**, v. 2, p. 289–295, 2014.

TEIXEIRA, E. M. et al. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 619–624, 2007.

TRIFOL, J. et al. Impact of thermal processing or solvent casting upon crystallization of PLA nanocellulose and/or nanoclay composites. **Journal of applied polymer science**, v. 136, n. 20, p. 47486, 2019.

TSUDA T. Dietary anthocyanin-rich plants: biochemical basis and recent progress in health benefits studies. **Mol. Nutr. Food Res**, v. 56, p. 159–70, 2012.

U.S FOOD AND DRUG. Guidance for Industry: Preparation of Food Contact Notifications for Food Contact Substances (Toxicology Recommendations). **Center for Food Safety and Applied Nutrition**, 2002. Disponível em: <<https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/guidance-industry-preparation-food-contact-notifications-food-contact-substances-toxicology>>. Acesso em maio 2020.

UBAID, F. et al. Surface engineering of the PLA films for fabricating dexterous humidity sensors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 10, p. 8135–8141, 2018.

UNIÃO EUROPEIA. Directiva 2007/19/CE. **Jornal Oficial da União Europeia**. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32007L0019>>. Acesso em maio 2020.

WANG, N.; YU, J.; MA, X. Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion. **Polymer International**, v. 56, p. 1440–1447, 2007.

WANG, L.; RHIM, J.; HONG, S. Preparation of poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. **LWT-Food Science and Technology**, v. 68, p. 454-461, 2016.

WESTON, M. et al. A polydiacetylene-based colorimetric sensor as an active use-by date indicator for milk. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2020.

WU, S.; LONG, C.; KENNELLY, E. J. Phytochemistry and health benefits of jaboticaba, an emerging fruit crop from Brazil. **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 148–159, 2013.

XIAO, Lin et al. Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. **Biomedical science, engineering and technology**, v. 11, 2012.

YANG, W. et al. Effect of cellulose and lignin on disintegration, antimicrobial and antioxidant properties of PLA active films. **International journal of biological macromolecules**, v. 89, p. 360-368, 2016.

YILDIRIM, S. et al. Active Packaging Applications for Food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 165–199, 2018.

ZAINI, N. A.; MUSTAFFA, F. Parkia speciosa as Valuable, Miracle of Nature. **Asian Journal of Medicine and Health**, p. 1–9, 2017.

ZHAI, X. et al. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 308–317, 2017.

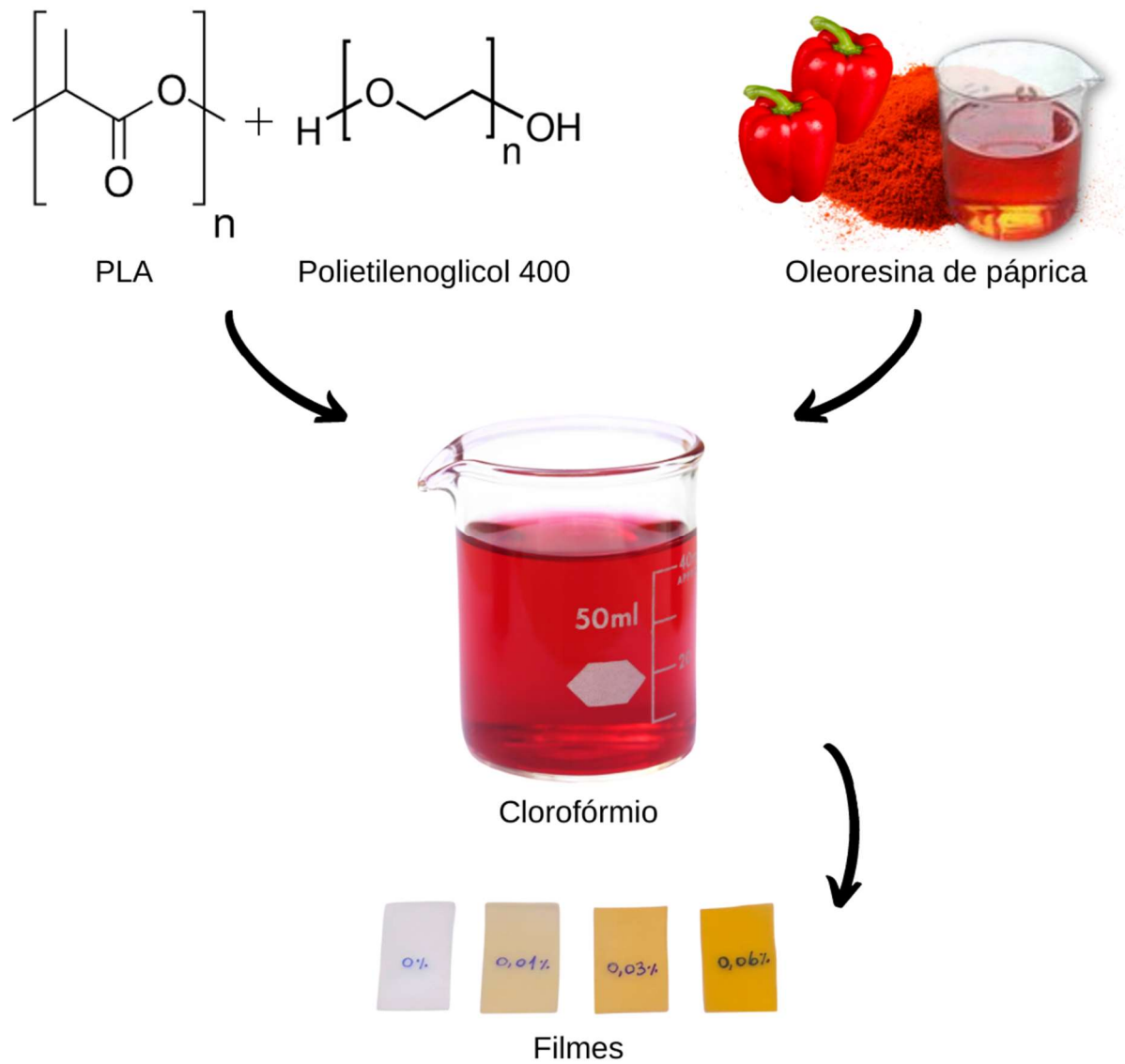
ZHANG, X. et al. Development of multifunctional food packaging films based on chitosan, TiO₂ nanoparticles and anthocyanin-rich black plum peel extract. **Food hydrocolloids**, v. 94, p. 80–92, 2019.

ZENG, J.; LI, K.; DU, A. Compatibilization strategies in poly (lactic acid)-based blends. **Rsc Advances**, v. 5, n. 41, p. 32546–32565, 2015.

ZOROFCHIAN MOGHADAMTOUSI, S. et al. A review on antibacterial, antiviral, and antifungal activity of curcumin. **BioMed research international**, v. 2014, 2014.

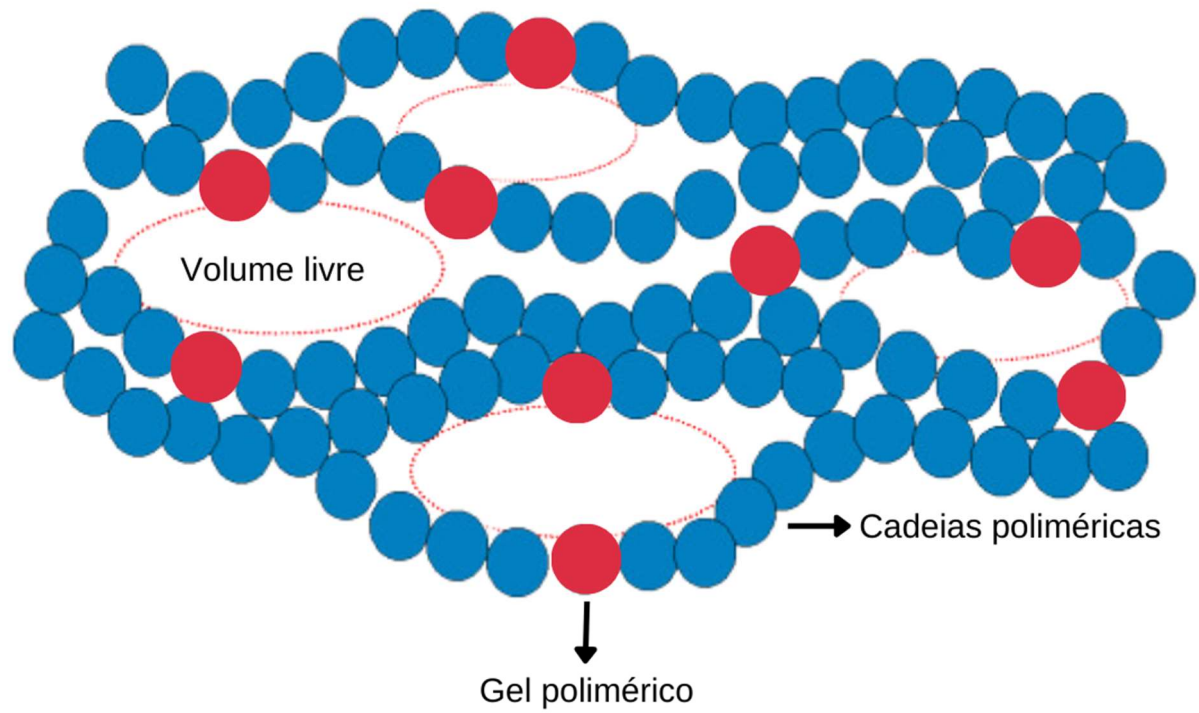
APÊNDICE A

Figura 8 Preparação dos filmes de PLA/PEG incorporados com oleoresina de páprica



Fonte: O autor (2022).

Figura 9 Teoria da formação de volume livre e enfraquecimento do gel polimérico na matriz dos filmes de PLA/PO, causados pelos ácidos graxos de cadeia longa



Fonte: O autor (2022).