

Ministério da Saúde

FIOCRUZ

Fundação Oswaldo Cruz



FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA EM FÁRMACOS – FARMANGUINHOS
ESPECIALIZAÇÃO EM TECNOLOGIAS INDUSTRIAIS FARMACÊUTICAS

KÊNIA LETÍCIA FERREIRA PESSANHA

POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS ADICIONADOS DE NANOPARTÍCULAS
COMO EMBALAGEM PARA ALIMENTOS.

Rio de Janeiro

2016

KÊNIA LETÍCIA FERREIRA PESSANHA

POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS ADICIONADOS DE NANOPARTÍCULAS
COMO EMBALAGEM PARA ALIMENTOS.

Monografia apresentada ao Curso de Pós-Graduação *Lato Sensu*, para obtenção do grau de Especialista em Tecnologias Industriais Farmacêuticas. Orientador: Prof. Dr. Helvécio Vinícius Antunes Rocha; Coorientadora: M.Sc. Livia Deris Prado.

Rio de Janeiro

2016

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Medicamentos e Fitomedicamentos/ Farmanguinhos / FIOCRUZ - RJ

P475p Pessanha, Kênia Leticia Ferreira

Polímeros biodegradáveis adicionados de nanopartículas como
embalagem para alimentos. / Kênia Leticia Ferreira Pessanha. – Rio
de Janeiro, 2016.

viii, 71 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Helvécio Vinícius Antunes Rocha e Livia Deris
Prado.

Monografia (Especialização) – Instituto de Tecnologia em Fármacos-
Farmanguinhos, Pós-graduação em Tecnologia Industriais
Farmacêuticas, 2016.

Bibliografia: f. 59-71

1. Nanocompósitos. 2. Nanofibras. 3. Nanoemulsão. 4. Legislação. I.
Título.

CDD 615.1

KÊNIA LETÍCIA FERREIRA PESSANHA

POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS ADICIONADOS DE NANOPARTÍCULAS
COMO EMBALAGEM PARA ALIMENTOS.

Monografia apresentada junto ao Curso de Pós-Graduação *Lato Sensu* do Instituto de Tecnologia de Fármacos - Farmanguinhos/FIOCRUZ, como requisito final à obtenção do título em Especialista em Tecnologias Industriais Farmacêuticas.

Aprovado em 22 de Fevereiro de 2016.

Prof. Dr. Helvécio Vinícius Antunes Rocha FIOCRUZ

Dra. Talita Araújo Nascimento UFRJ

Ms. Geisi Rojas Barreto FIOCRUZ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que apesar das dificuldades impostas, encontraram nos estudos a única alternativa para transformação de vida.

AGRADECIMENTOS

A Jesus, que me possibilitou a realização deste trabalho e que segue me iluminando concedendo-me a força necessária para seguir.

Ao meu marido Renan, por todo incentivo, amor e compreensão.

À Fundação Oswaldo Cruz, especificamente à Farmanguinhos, e a Coordenação da Pós-graduação em Tecnologias Industriais Farmacêuticas pela oportunidade da realização deste estudo.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Helvécio Vinícius Antunes Rocha e M.Sc. Livia Deris Prado pela transmissão de conhecimentos, dedicação e incentivo, fatores primordiais para a realização deste estudo.

Aos professores da Pós-graduação em Tecnologias Industriais Farmacêuticas, pelos ensinamentos.

Expresso também todo meu agradecimento por minha formação moral e educacional à minha mãe Teresinha e minha irmã Monique, pelo apoio e proteção em todos os momentos. A toda minha família pelo carinho e incentivo e aos meus fiéis amigos pela torcida.

Muito obrigada!

RESUMO

Polímeros naturais têm sido utilizados como alternativa na substituição parcial de embalagens elaboradas a partir de fontes sintéticas não renováveis. Estes materiais podem ser utilizados para o desenvolvimento de filmes que agregam valor ao alimento embalado, pelo aumento da validade comercial e pela possibilidade da adição de compostos bioativos, como agente antimicrobianos e antioxidantes; o que eleva as características organolépticas e nutricionais do alimento. Entretanto, a maioria dos biopolímeros devido a sua estrutura química, originam materiais poliméricos frágeis, o que não permite a sua larga utilização para a produção de determinadas embalagens. Desta forma, a adição de nanopartículas durante o desenvolvimento destes materiais garante excelentes características físicas como uma maior força, uma menor solubilidade e uma menor permeabilidade ao vapor de água e aos gases, fatores essenciais para a classificação de embalagens alimentícias adequadas. Por este motivo o desenvolvimento de filmes elaborados a partir de nanocompósitos tem sido cada vez mais frequente. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo de revisão sobre a utilização de polímeros naturais adicionado de nanopartículas como embalagens para alimentos. A metodologia teve como base a consultas em artigos, notas científicas, trabalhos de dissertação e teses indexados na base de dados Portal de Periódicos CAPES.

Palavras chave: Nanocompósitos, Nanofibras, Nanoemulsão, Legislação.

ABSTRACT

Natural polymers have been used as alternative on partial replacement of packaging prepared from non synthetic renewable sources. These materials may be used for the development of films that add value to the packaged food by increasing of commercial validity and the possibility of adding bioactive compounds such as antimicrobial agents and antioxidants; which improves the organoleptic and nutritional characteristics of the food. However, most of biopolymers due to their chemical structure, produce brittle polymeric materials, which do not allow their widespread use for the manufacture of certain packaging. Thus, the addition of nanoparticles for the development of these materials ensures excellent physical characteristics such as greater strength, a lower solubility and lower permeability to water vapor and gases, essential factors for the appropriate food packaging classification. For this reason, the development of films prepared from the nanocomposite has been increasingly common. The aim of this study was a review study on the use of natural polymers added of nanoparticles as food packaging. The methodology was based on consultations on articles, scientific notes, dissertation papers and theses indexed in CAPES Journals Portal database.

Keywords: Nanocomposites, Nanofibers, Nanoemulsion, Legis.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVO	11
2.1 Objetivo Geral	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3 METODOLOGIA	12
4 DESENVOLVIMENTO.....	13
4.1 Embalagens Plásticas Sintéticas.....	13
4.2 Embalagens Biodegradáveis a partir de Biopolímeros.....	16
4.2 Embalagens Biodegradáveis a partir de Biopolímeros.....	16
4.3 Legislação Sobre o Desenvolvimento e Aplicação de Polímeros em Embalagens Para Alimentos no Brasil, Europa e Estados Unidos	18
4.4 Desenvolvimento de Biopolímeros.....	22
4.4.1 Desenvolvimento de biopolímeros a partir de proteínas.....	23
4.4.1.1 Colágeno	24
4.4.1.2 Gelatina.....	24
4.4.1.3 Whey protein.....	24
4.4.1.4 Zeína.....	25
4.4.2 Desenvolvimento de biopolímeros a partir de síntese química.....	25
4.4.2.1 Poli (ácido lático) (PLA)	25
4.4.3 Desenvolvimento de biopolímeros a partir de microrganismos.....	26
4.4.3.1 Poli-hidroxialcanoato (PHAs).....	26
4.4.3.2 Polihidroxibutirato (PHB)	26
4.4.4 Desenvolvimento de biopolímeros a partir de polissacarídeos	27
4.4.4.1 Amido	27
4.4.4.2 Celulose	28
4.4.4.3 Quitosana e Quitina.....	28
4.4.4.4 Pectina.....	29
4.4.4.5 Alginato.....	29
4.4.4.6 Goma Xantana.....	29
4.4.4.7 Pululano	30
4.4.5 Desenvolvimento de biopolímeros a partir de lipídeos	30
4.4.6 Nanotecnologia.....	31
4.4.6.1 Nanoestruturas	31

4.4.6.1.1 Nanopartículas	32
4.4.6.1.3 Nanoemulsão.....	37
4.4.6.1.4 Nanoencapsulamento	38
4.4.6.1.5 Nanolaminados.....	38
4.4.6.1.6 Nanofibras e nanotubos.....	39
4.4.7 Embalagens biodegradáveis a partir de biopolímeros adicionadas de nanoestruturas.....	39
4.4.7.1 Filmes de pululano	40
4.4.7.1.1 Filmes de celulose adicionados de nanofibras de pululano	40
4.4.7.1.2 Filmes de pululano adicionados de nanocristais de amido	40
4.4.7.2 Filmes de PLA	41
4.4.7.2.1 Filmes de PLA e PHB adicionados de nanocristais de celulose.....	41
4.4.7.2.2 Filmes de PLA adicionado de nanoargilas.....	42
4.4.7.3 Filmes nanocompósitos de pectina.....	43
4.4.7.3.1 Filmes de pectina adicionados de nanoemulsão de canela.....	43
4.4.7.4 Filmes de alginato adicionados de nanoargilas e óleos essenciais.....	46
4.4.7.5 Filmes de amido adicionados de nanoargilas.....	48
4.4.7.6 Filmes de quitosana adicionado de nanoargilas	52
4.5 Legislação Sobre Nanopartículas em Contato com Alimentos na Europa (EU), EUA e Brasil.....	54
5 CONCLUSÃO.....	58
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

O dicionário da língua portuguesa define o termo embalagem como ato ou efeito de embalar, invólucro ou recipiente utilizado para embalar (FERREIRA, 2010). Registros arqueológicos de 2200 a.C. indicam que desde a antiguidade havia a necessidade de um envoltório que pudesse transportar os alimentos; tais embalagens eram produzidas a partir de matérias-primas naturais disponíveis na época (NEGRÃO E CAMARGO, 2008).

Com o advento da globalização e o desenvolvimento da tecnologia, surgiu a necessidade do aumento da diversidade dos materiais com características adequadas para suprir a grande demanda, que necessita de uma embalagem para cada determinado alimento, já que cada um possui diferentes características físico-químicas e sensoriais. Tradicionalmente, os materiais utilizados como embalagem são o vidro, papel, metal e o plástico; entretanto, nas últimas décadas houve um expressivo crescimento na indústria de plásticos, favorecendo a produção de embalagens (BARROS, 2010) sintéticas com base em polímeros oriundos do petróleo (KAREL e LUND 2003). Estes materiais possuem vantagens como o baixo custo e boa resistência, porém, não são biodegradáveis (FINNIGAN, 2009; CAMPAGNER, 2014) e a utilização incorreta de algumas embalagens pode ser prejudicial à saúde do consumidor (BAZÍLIO, 2014).

A conscientização ambiental sobre o impacto ecológico do uso de materiais plásticos sintéticos tem estimulado o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de fontes naturais renováveis, que são capazes de formar matrizes poliméricas contínuas (ROCHA et al., 2014) e possuem a capacidade de manter a qualidade e prolongar a validade comercial dos alimentos (THARANATHAN, 2003). O uso de filmes à base de polímeros de origem biológica pode reduzir a pressão sobre o meio ambiente, pela diminuição do uso de materiais oriundos de fontes não renováveis e redução no volume de material descartado, minimizando as taxas de poluição e protegendo o clima pela redução de gases tóxicos liberados no meio ambiente através da incineração do lixo (ROCHA, 2009; ROCHA et al., 2014).

Apesar de promissora, a utilização de biopolímeros como embalagem tem alguns pontos críticos, como a instabilidade durante o processamento e as pobres

características mecânicas (MONHATY, MIRSA e DRZAL, 2002). No entanto, algumas características podem ser melhoradas com o emprego de aditivos, como os agentes plastificantes que aumentam a flexibilidade e a extensibilidade dos filmes.

Outra melhoria aplicada no desenvolvimento de embalagens a partir de biopolímeros é a elaboração de filmes compostos (dois ou mais biopolímeros) que têm como vantagem a possibilidade de agregar os pontos positivos de cada um dos constituintes isolados (ROCHA et al., 2014).

A adição de nanopartículas (NPTs) que agem como um reforço, também funciona como uma alternativa para melhorar o desempenho e aplicabilidade do filme; tais materiais de enchimento com dimensão na escala nanométrica (1-100 nm) têm melhor adesão interfacial à matriz polimérica quando comparados com os reforços macroscópicos. Uma dispersão uniforme das NPTs leva a uma matriz com maior enchimento de área interfacial, alterando a mobilidade molecular, o comportamento de relaxamento, as propriedades térmicas e mecânicas do nanocompósito formado (AZEREDO et al., 2012a). Um exemplo é utilização das nanoargilas, que promovem maior seletividade a gases e conferem maior impermeabilidade por meio da difusão (AZEREDO et al., 2012b).

Apesar do vasto crescimento da nanotecnologia na indústria de alimentos, com equipamentos para o agronegócio, no processamento de alimentos, entre outros aspectos, uma das áreas mais ativa de pesquisa e desenvolvimento da nanotecnologia relacionada aos alimentos é a área de embalagem. No ano de 2008 houve um investimento de 4,13 bilhões de dólares em nanotecnologia voltado para este mercado e a cada ano esse número aumenta (DUNCAN, 2011).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo de revisão a respeito do desenvolvimento e a utilização de polímeros naturais adicionados de nanopartículas como embalagem para alimentos.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar as características físico-químicas dos principais polímeros naturais com possibilidade de serem utilizados como embalagem para alimentos.
- Relatar as mudanças físico-químicas na matriz polimérica a partir da adição de nanomateriais.
- Levantar informações sobre a legislação relacionada ao uso desses materiais.

3 METODOLOGIA

A metodologia teve como base a consultas em artigos, notas científicas, trabalhos de dissertação e teses indexados na base de dados Portal de Periódicos CAPES. Buscas adicionais foram efetuadas utilizando os aplicativos de busca bibliográfica *Scopus*, *Web of Science*, *PubMed* e *Science Direct*. As palavras-chave utilizadas para busca em inglês foram: *nanotechnology*, *packing*, *biopolymers* e *polymeric nanofillers*.

O material bibliográfico adquirido foi lido, avaliado e discutido criticamente. A partir de então foi efetuada a redação do texto da monografia sobre os dados existentes na literatura referente ao tema.

O período utilizado para elaboração deste trabalho foi de 11/08/2015 a 25/01/2016. Onde de 11/08/2015 a 20/09/2015 o material bibliográfico necessário foi levantado de acordo com a sua relevância e de 21/09/2015 a 15/11/2015 o material foi lido e a partir de então foi realizada a redação da monografia.

4 DESENVOLVIMENTO

4.1 Embalagens Plásticas Sintéticas

As razões da maior utilização de embalagens plásticas sintéticas são muitas, como: baixo peso, facilidade de processamento, boas propriedades físicas e o custo de produção altamente competitivo, o que torna o material atraente para produtores e usuários de embalagens plásticas (ALVES, 2009). Segundo a Associação Brasileira de Embalagens, em 2013 os plásticos representaram a maior participação no valor bruto da produção de embalagens, correspondendo a 39,03% do total (ABRE, 2013).

As embalagens plásticas são obtidas a partir de polímeros sintéticos, que têm como principal matéria-prima, compostos provenientes do petróleo. Destes, são obtidos os monômeros (FABRIS, FREIRE e REYS, 2006), que segundo a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), são moléculas capazes de originar uma ou mais unidades constitucionais. Quando um polímero é formado por um único tipo de monômero é chamado homopolímero, já quando é composto de dois ou mais tipos de monômeros é chamado copolímero (ANDRADE et al., 2002). A união de monômeros com formação de cadeias de alta massa molar ocorre devido à reação de polimerização (FABRIS, FREIRE e REYS, 2006; ANDRADE et al., 2002).

A definição sobre a nomenclatura de moléculas poliméricas se dá de acordo com a estrutura molecular, com o processo em que as moléculas são desenvolvidas ou baseadas na origem da molécula, o que pode gerar diferentes nomenclaturas e incertezas quanto à definição correta. Normalmente são utilizados termos científicos, termos comerciais ou uma linguagem usual para as definições (ANDRADE et al., 2002). Desta forma, este trabalho irá descrever os materiais poliméricos utilizando a linguagem mais conhecida, seguida da definição de acordo com a IUPAC.

Dentre os polímeros sintéticos mais utilizados destacam-se: o politereftalato de etileno, ou, de acordo com a origem, poli (tereftalato de etileno) ou ainda se baseado na estrutura, poli (oxietileno-oxitereftaloila); o polietileno, ou, de acordo com a fonte, polieteno, se baseado na estrutura, poli (metileno), este polímero pode ser de baixa densidade ou de alta densidade; e o policloreto de vinila, ou de acordo com a fonte, poli (cloreto de vinila), e, se baseado na estrutura poli (1-cloroetileno) (ABIPLAS, 2013; ANDRADE et al., 2002). Estruturalmente são polímeros termoplásticos

capazes de serem repetidamente amolecidos pelo aumento da temperatura e endurecidos pela diminuição da mesma, possuem cadeias lineares ou ramificadas sem ligações cruzadas, ou seja, entre as cadeias poliméricas diferentes existem apenas interações intermoleculares secundárias, reversíveis com a temperatura (BRASKEM, 2006).

A diversidade na composição desses materiais e a sua origem não renovável tornam difícil o processo de reciclagem que, quando ocorre, demanda alto custo energético. Também não são passíveis de biodegradação, pois os microrganismos que realizam tal função não possuem enzimas com capacidade de degradá-los (DAVIS e SONG, 2006; CAMPAGNER et al., 2014).

Quando o plástico não é reciclado e é descartado na natureza, leva aproximadamente 400 anos para se decompor provocando danos ecológicos. Recentemente foi descoberta uma grande área de lixo flutuante no oceano Pacífico, com aproximadamente 100 milhões de toneladas de detritos. Provavelmente, a grande quantidade de lixo é oriunda dos continentes, bem como lixo despejado por embarcações. Uma boa parte do lixo é composta de embalagens e sacolas plásticas. Acredita-se que anualmente os resíduos plásticos provoquem a morte de milhares de aves e mamíferos marinhos (MMA, 2015).

O Brasil produz em torno de 240 mil toneladas de lixo por dia, valor superior a países da Europa (FARIAS et al., 2012), desse total, 9,7 % são sacolas plásticas, que no mundo são consumidas aproximadamente 1 milhão por minuto (UFTPR, 2010).

Além dos danos ecológicos, as embalagens sintéticas podem provocar danos à saúde do consumidor, já que muitos alimentos são revestidos com filmes de policloreto de vinila (PVC), que é o segundo termoplástico mais utilizado no mundo, desenvolvido a partir da polimerização do monômero cloreto de vinila e adição de plastificantes (BAZÍLIO, 2014).

Os plastificantes são incorporados ao material polimérico para modificar suas características e melhorar o desempenho (AZEREDO, 2012c), porém, além de modificar as características do polímero, estes aditivos podem ser prejudiciais à saúde quando os filmes de PVC embalam alimentos gordurosos como: queijo, frango e carne bovina, pois os plastificantes podem migrar para os alimentos com os quais ficam em contato. A difusão é espontânea devido à elevada mobilidade dos compostos, sendo mais intensa para os alimentos citados acima pela semelhança

química dos lipídeos com os aditivos (BAZÍLIO, 2014; IDEC; 2014). Os compostos orgânicos que promovem a toxicidade são os plastificantes ftalato de di-(2-etil-hexila) ou DEHP e adipato de di-(2-etil-hexila) ou DEHA, que superaram os valores limitantes de migração específica para alimentos fixados pela União Europeia (UE) de aproximadamente 1,3 mg/kg para DEHP e 18 mg/kg para o DEHA, apresentando valores de 143,34 e 147,41mg/kg, respectivamente (IDEC, 2014; CHANG, LIN e CHANG 2013).

A toxicidade do DEHP é conhecida (BAZÍLIO, 2014; SARANTÓPOULOS et al., 2002) e apesar de ter sido considerado seguro por longo tempo, estudos recentes relatam uma maior incidência de tumores no fígado de cobaias após sua administração oral (BAZÍLIO, 2014), bem como toxicidade aos rins, pulmão, ao sistema nervoso e ao sistema reprodutivo (MELO, 2007; SOUZA et al., 2009). A toxicidade em humanos está relacionada a muitas causas como alterações endócrinas pela modulação dos níveis hormonais (CHANG, LIN e CHANG 2013) e problemas hepáticos (SOUZA et al., 2009).

Após estudos toxicológicos a Agência Internacional de Pesquisas para o Câncer (IARC) elevou o risco de exposição para o DEHP, o classificando como substância 2B, o que caracteriza um possível agente carcinogênico humano (IARC, 2014). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) o classificou como substância do grupo toxicológico B2, sendo um provável carcinógeno humano. Já o DHPA é classificado como possível carcinógeno, devido às poucas evidências, a IARC o define como substância do grupo três, com risco cancerígeno para seres humanos não classificável (EPA, 2015 a; EPA, 2015b; IARC 2000). Entretanto, não é seguro negligenciar sua possível toxicidade (MELO, 2007; SOUZA et al., 2009).

O aquecimento de alimentos embalados com o filme de PVC pode ainda ressaltar a migração dos plastificantes (AZEREDO, 2012c; MELO, 2007). Substâncias migrantes são definidas como compostos de baixa massa molar, que possuem mobilidade na matriz polimérica. Porém, independente da composição, nenhuma embalagem é livre de transferir odor, sabor ou monômeros para o alimento embalado (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

4.2 Embalagens Biodegradáveis a partir de Biopolímeros

Segundo Borschiver e seus colaboradores (2008), biopolímeros podem ser definidos como qualquer polímero produzido por um organismo vivo. Podem ser de origem natural, microbiana ou produzidos por síntese química a partir de monômeros naturais (NAIARETTI e TITA, 2012). De acordo com seus componentes principais, os biopolímeros são divididos em diversas classes. As proteínas e polissacarídeos são classificados como hidrocoloides (SOARES et al, 2012) que são polímeros de origem vegetal, animal ou microbiana e geralmente contêm muitos grupos hidroxilas; são amplamente utilizados como solução formadora de filmes para controlar a textura, o sabor e a validade comercial dos alimentos. Os hidrocoloides têm como característica comum uma total ou parcial solubilidade em água e são usados principalmente para aumentar a viscosidade da fase aquosa (DHANAPAL et al., 2012).

As embalagens desenvolvidas a partir de hidrocoloides têm despertado o interesse para o revestimento de alimentos com baixa validade comercial como frutas e hortaliças, diminuindo a taxa de deterioração, conferindo boas propriedades ópticas, sensoriais e físico-químicas. Entretanto, o material polimérico apresenta um coeficiente alto de permeabilidade ao vapor de água (PVA) (SOARES et al., 2012), são indicados para uso em embalagens em que o controle de migração do vapor de água e umidade não sejam o objetivo principal. Quanto à barreira a gases e barreira à transferência de lipídeos, os hidrocoloides são eficientes (DONHOWE e FENNEMA, 1994; FARIAS, 2011).

Na classe das proteínas os principais constituintes utilizados são as proteínas do soro do leite (caseína), a proteína do milho (zeína), a proteína do trigo, centeio, aveia, cevada, gelatina e colágeno (SOARES et al., 2012).

Nos filmes à base de polissacarídeos, os polímeros geralmente utilizados são: quitosana, alginato, pectinas, gomas, derivados da celulose e o amido (SOARES et al., 2012)

Embora os lipídeos não sejam considerados biopolímeros, podem ser utilizados como matrizes de revestimento, especialmente em vegetais *in natura*. As ceras naturais, como cera de abelha e a cera de carnaúba, os óleos minerais e vegetais, os glicerídeos, a parafina, os monoglicerídeos e os acetilglicerídeos são os lipídeos mais utilizados (SOARES et al., 2012). Normalmente, apresentam eficiente

barreira ao vapor de água, porém, têm como ponto negativo a baixa flexibilidade, maior opacidade (FARIAS, 2011) e apresentam sabor residual (FAKHOURI et al., 2007).

Dentre os biopolímeros de origem microbiana, pode-se citar o polihidroxialcanoato (PHA), que constitui uma ampla família de poliésteres produzidos por bactérias através da biossíntese direta de carboidratos do milho, cana-de-açúcar ou de óleos vegetais extraídos principalmente da soja. A goma xantana, outro exemplo, é um exopolissacarídeo produzido por microrganismos a partir de carboidratos oriundos da cana-de-açúcar e do milho. Este material possui ampla utilização na área de alimentos, na área médica e de cosméticos (BORSCHIVER, ALMEIDA e ROITMAN, 2008).

O desempenho da embalagem biodegradável irá depender da matriz do alimento e da sua característica de deterioração (MAIA et al., 2000). Devido às diferentes características de alguns materiais é possível combinar biopolímeros para o desenvolvimento de filmes, o que garante maior valor agregado das características positivas de cada um (SOARES et al., 2012).

Algumas características dos biopolímeros podem ser aprimoradas com o emprego de aditivos, como os agentes plastificantes, pois suas moléculas penetram na fase polimérica e, quando há compatibilidade com o polímero, a sua estrutura se integra de forma gradual durante a diluição inserindo-se entre as moléculas do biopolímero, que são maiores, ocasionando uma separação entre elas. Quanto menor for a sua estrutura maior será a mobilidade entre as cadeias do biopolímero. O ideal é que sejam incolores, inodoros, miscíveis em água, como baixa volatilização, alto ponto de ebulição, com propriedades físico-químicas capazes de se alterarem na mistura com outro material (MALI et al., 2004), que possuam alta resistência à extração, boa resistência térmica, pouca migração para a superfície e a baixa toxicidade. A água é considerada um bom plastificante assim como os poliois (FARIAS, 2011; VIEIRA et al., 2011).

A fabricação do biofilme pode ocorrer por meio seco, baseando-se nas propriedades termoplásticas de alguns biopolímeros em condições de baixa umidade, como a extrusão, onde o material polimérico por meio de uma máquina extrusora é compactado e fundido formando uma carga polimérica altamente viscosa, que é forçada sob alta pressão através de uma matriz aberta. O material fundido é resfriado e a forma final do produto é obtida (EMBRAPA, 2011). A

fabricação de biofilme também pode ser feita por meio úmido, conhecido como *casting* ou espalhamento, que ocorre pela dispersão e solubilização do biopolímero em um solvente compatível, com o acréscimo de aditivos que possam melhorar o produto final. Assim, é formada a solução filmogênica que originará o filme a partir da aplicação da mesma em uma superfície adequada para evaporação do solvente. Somente após este processo, o filme é retirado e depositado sobre o alimento (FARIAS, 2011).

Apesar dos benefícios, nem sempre os biopolímeros são biodegradáveis, e nem todos os plásticos biodegradáveis são biopolímeros. Polímeros biodegradáveis são aqueles que podem ser totalmente reabsorvidos pelo meio-ambiente, sendo necessária uma estrutura química compatível com os processos de decomposição, que podem ser baseados em princípios como a oxidação, quando o processo é resultado da ação catalítica com o oxigênio; degradação fotoquímica, pelo efeito da luz solar; ou resultante da ação microbiana (MOTTIN et al., 2011).

A biodegradação natural anaeróbica de muitos biopolímeros pode ocasionar a produção de metano e sulfeto de hidrogênio (H_2S) um gás corrosivo e altamente tóxico. O metano é um gás do efeito estufa mais intenso que o gás carbônico (CO_2) e reabsorvido pelos processos naturais de forma mais lenta que o CO_2 , podendo acumular-se mais facilmente no meio ambiente. Para que um material não ofereça risco ambiental, ele deve ser totalmente biodegradado em um prazo de até 6 meses, logo, o uso de materiais biodegradáveis não exclui a necessidade da utilização consciente focada na reciclagem, reutilização e disposição racional. Além do tempo de decomposição do material, outro aspecto relacionado ao impacto ecológico vinculado ao uso de biopolímeros é a composição do material polimérico, que pode afetar diretamente a ação dos microrganismos responsáveis pela biodegradação. Desta forma, é necessário que se conheça os efeitos ambientais do material biodegradável utilizado (FURIGO JR. et al., 2009).

4.3 Legislação Sobre o Desenvolvimento e Aplicação de Polímeros em Embalagens Para Alimentos no Brasil, Europa e Estados Unidos

Em virtude da segurança do consumidor, é imprescindível que todos os materiais utilizados no desenvolvimento do biofilme sejam atóxicos e não causem prejuízos à saúde, no entanto, no Brasil não há uma legislação específica sobre

biopolímeros ou biofilmes. Algumas RDCs citam os principais polímeros naturais e plastificantes utilizados para o desenvolvimento de biofilmes.

A RDC nº 17/2008, contempla a lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos, sendo esta legislação harmonizada com a legislação do Mercado Comum do Sul (MERCOSUL). A RDC nº 56/2012 contempla a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. A Resolução nº 105/1999 também aprova os regulamentos técnicos e disposições gerais para fabricação de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos, e a maior parte dos polímeros naturais e plastificantes utilizados na elaboração de filmes biodegradáveis são citados como a celulose, goma xantana, gelatina, pectina, amido; os lipídeos: cera de abelha e carnaúba, óleos animais e vegetais; e os plastificantes glicerol e o sorbitol.

Nas RDCs 45 e 46/2010 encontram-se as listas dos aditivos autorizados para serem utilizados em alimentos. Essas listas incluem os aditivos que têm ingestão diária aceitável (IDA) especificada e a lista dos aditivos que não a têm, para os quais utiliza-se a quantidade mínima necessária para seu efeito tecnológico, desde que não alterem a identidade do alimento. Desta forma, os materiais devem estar de acordo com as respectivas listas, inclusive em relação ao limite máximo de composição permitido. Legislações internacionais, como as listas da *European Medicines Agency* (EMA) e do *Food and Drug Administration* (FDA), também são consideradas listas positivas devidamente reconhecidas.

A Europa possui o regulamento da Comissão Europeia (CE) 1935/2004, que autoriza a utilização de embalagens ativas e inteligentes com o intuito de proporcionar benefícios nutricionais e aumento da validade comercial do alimento, também de modo a proteger a saúde humana, a segurança e os interesses dos consumidores. As embalagens ativas são aquelas que interagem com os alimentos, desempenhando papel importante na sua conservação como, por exemplo, embalagens adicionadas de compostos antimicrobianos, que promovem maior validade comercial. Já as inteligentes são embalagens em que a presença de nanopartículas, por exemplo, na forma de nanodispositivos, permitem o monitoramento da condição dos alimentos embalados ou do ambiente que envolve o

alimento, além de atuarem como proteção contra fraudes (FINNIGAN, 2009; AZEREDO 2012b; SOARES, et al., 2012).

Na Europa existe a exigência de que as embalagens não transfiram para os alimentos constituintes em quantidade que coloque em risco a saúde ou altere as características do alimento de forma negativa. A quantidade de migrantes precisa estar de acordo com os limites de migração global e de limites de migração específica. Além disso, as substâncias passíveis de migração não podem ser cancerígenas, mutagênicas ou teratogênicas. Esse regulamento, que já passou por várias atualizações, teve a versão consolidada em 07/08/2009, e encontram-se os requisitos especiais relativos aos materiais e objetos ativos e inteligentes. Eles são vistos e tratados como aditivos alimentares, segundo a lei em vigor, até que normas específicas sejam estabelecidas; e o consumidor deve estar alertado através da rotulagem de forma clara que se trata de material ativo ou inteligente, se é comestível ou não e sobre os aditivos existentes no produto.

O regulamento CE 450/2009 (que integra o regulamento CE 1935/2004) descreve as medidas necessárias para o uso seguro de embalagens declaradas como ativas ou inteligentes. O regulamento 450/2009 estabelece que as substâncias responsáveis pelas características ativas ou inteligentes da embalagem podem ser contidas no material da embalagem ou mantidas separadas; estabelece que os materiais podem ser compostos de uma única camada ou de mais camadas. As embalagens inteligentes não devem liberar substâncias químicas para o alimento. Os componentes ativos ou inteligentes devem ser submetidos à autorização.

A avaliação de segurança dos aditivos se concentram em 3 riscos relacionados à exposição alimentar: o risco da migração de produtos de degradação dos componentes para o alimento; o risco da migração de componentes das embalagens ativas ou inteligentes para o alimento e a avaliação da toxicidade dos componentes ou de seus produtos de degradação.

A *European Food Safety Authority* (EFSA, uma importante agência europeia que fornece pareceres científicos a comissão europeia quanto a segurança de alimentos) estabelece que substâncias com propriedades funcionais não são nocivas à saúde humana; logo, estas substâncias não necessitam da avaliação prévia, exceto quando forem direcionadas a lactentes e pessoas particularmente susceptíveis a migração destas, para esses consumidores a migração deve ser

abaixo do limite de detecção, não excedendo 0,01mg por kg de alimento (RESTUCCIA et al., 2010).

O regulamento 1333/2008 do Parlamento Europeu lista as substâncias positivas que podem ser utilizadas em alimentos. Os ingredientes que podem ser incorporados em formulações de revestimento comestíveis são considerados aditivos alimentares, assim como o regulamento CE 07/08/2009, e estão na lista de aditivos para uso geral, embora alguns como, pectinas, acácia, cera de abelha entre outros sejam mencionados à parte, pois tem como objetivo principal de extensão da validade comercial.

Outro tópico regulatório importante é a presença de alérgenos, já que muitos filmes são desenvolvidos com ingredientes que podem causar reações alérgicas como: nozes, leite, soja, produtos extraídos de frutos do mar, amendoim e o glúten, sendo os mais importantes, e devem ser claramente identificados nos rótulos (ROJAS-GRAU et al., 2009; UE, 2008).

Assim como na União Europeia, nos Estados Unidos o termo embalagem ativa se aplica a qualquer embalagem que proteja o alimento de contaminação ou degradação, por criar barreiras às condições externas ao mesmo tempo em que interage com o meio interno para controlar a atmosfera no interior da embalagem. Já as embalagens inteligentes, têm por objetivo informar o consumidor a respeito da qualidade dos alimentos. As embalagens ativas tipicamente usam material de embalagem adicionado de substâncias bioativas que são incorporadas na sua formulação; tais substâncias permitem uma maior capacidade do material em prolongar a validade do alimento acondicionado (FOOD PACKAGING FORUM, 2013; GPO, 2015).

A principal legislação americana para alimentos é encontrada no *Food and Drug administration* (FDA) Act, de 1958 e no capítulo 21 do Código de Regulamentação Federal. A embalagem do alimento é considerada um material em contato com o alimento e esses materiais são regulados principalmente pelas seções 174 – 190 do capítulo 21 (FOOD PACKING FORUM 2013). A avaliação de risco e o gerenciamento do risco estão a cargo do FDA.

Pela legislação americana, classifica-se como aditivo qualquer componente da embalagem que apresente previsão de migração para o alimento. Todo aditivo, direto ou indireto, precisa de autorização prévia do FDA para entrar no mercado. O alimento é considerado adulterado se o aditivo não for autorizado. As isenções de

autorização prévia são para aditivos já autorizados antes da legislação de 1958 (Food Additives Amendment, 1958), devido à evidência de segurança histórica (FOOD PACKAGING FORUM, 2013; GPO 2105). Os aditivos GRAS – *Generally Recognize as Safe* (geralmente reconhecidos como seguros) também são isentos de autorização prévia com base na lista produzida pelo FDA a partir de estudos científicos publicados e na opinião de especialistas (GPO 2015b; FOOD PACKAGING FORUM, 2013). Assim como as substâncias sujeitas à regra do limite (Threshold Regulation rule), que são substâncias que ainda que migrem para o alimento, não ultrapassarão o limite definido pelo FDA, no entanto, a substância não pode ser suspeita ou comprovadamente carcinogênica, ou conter alguma impureza carcinogênica com TD50 (dose que causaria câncer em testes em 50% dos animais) menor que 6,25 mg/Kg/dia.

A substância ainda não deve apresentar riscos para saúde porque não atinge no alimento uma concentração maior que 0,5 ppb, o que corresponderia a uma exposição diária por pessoa, de 1,5 microgramas. Da mesma forma se incluem nesse grupo os aditivos diretos autorizados, mas que quando utilizados como indiretos, no caso das embalagens, por exemplo, não produzem no alimento níveis superiores a 1% da IDA. Além disso, essas substâncias não podem causar impacto ambiental significativo (FOOD PACKAGING FORUM, 2013; FOOD STANDARDS 2015).

4.4 Desenvolvimento de Biopolímeros

O poli-hidroxiálcanoato (PHA) foi um dos primeiros biopolímeros registrados na literatura, no ano de 1923 pelo microbiologista Maurice Lemoigne. A síntese ocorreu através da bactéria *Bacillus megateriu*. Em meados da década de 60 foram descobertas as propriedades termoplásticas do material e no mesmo período o polihidroxibutirato (P3HB), um biopolímero da mesma família dos PHAs, passou a ser comercializado (ZANATTA, 2008).

Nos anos de 2001 a 2007, os Estados Unidos e a Alemanha foram os países que lideraram as publicações e patentes relacionadas a biopolímeros: 84% das publicações foram de PHA, dextrana e goma xantana, e nas patentes, os maiores depósitos foram do colágeno e da quitosana. A principal matéria-prima utilizada para

a produção de biofilmes foi a celulose, provavelmente pela sua disponibilidade, seguida pelo amido (BORSCHIVER, ALMEIDA e ROITMAN, 2008).

A produção de biopolímeros no Brasil é relativamente recente, pois apenas no início da década de 90 foram iniciadas as pesquisas através de processos fermentativos. A empresa brasileira COPERSUCAR, que é a maior empresa nacional na produção, comercialização e exportação global de açúcar e etanol, no ano de 1992 realizou um acordo com o Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo para o desenvolvimento de uma unidade polimérica piloto que passou a desenvolver biopolímeros em 1995. No ano seguinte, a empresa multinacional de agricultura e biotecnologia Monsanto adquiriu a patente do processo produtivo do polímero BIOPOL[®], que é a marca registrada para o biopolímero polihidroxibutirato (ZANATTA, 2008; COPERSUCAR, 2014).

No ano 2000, a empresa PHB Industrial S.A. passou a produzir o P3HB que foi o biopolímero descoberto pelo microbiologista Maurice Lemoigne em 1923 (ZANATTA, 2008).

Apesar das pesquisas no Brasil serem relativamente novas, algumas empresas têm se dedicado ao estudo e desenvolvimento de biofilmes, como é o caso da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) que tem estudado o desenvolvimento de biofilmes com objetivo de armazenar e manter a qualidade dos alimentos, bem como filmes comestíveis adicionados de compostos bioativos, caracterizando uma embalagem ativa (EMBRAPA, 2009). O Brasil tem grande potencial para produção de filmes oriundos de matérias-primas agrícolas como o PHA e a goma xantana, pois estes são produzidos preferencialmente a partir da cana-de-açúcar. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar; logo, apresentaria menor custo de produção para estes materiais (ZANATTA, 2008; MAPA 2015), bem como para a produção de filmes a partir de amido de mandioca, pois o país é o segundo maior produtor de mandioca do mundo (SEAB, 2012; CONAB, 2013).

4.4.1 Desenvolvimento de biopolímeros a partir de proteínas

As proteínas são polímeros termoplásticos, constituídos por grupos polares e apolares. Normalmente são compostos insolúveis, principalmente as proteínas fibrosas como o colágeno. Para o desenvolvimento de biofilmes, as proteínas são

utilizadas em sua forma natural e os filmes geralmente são desenvolvidos através do processo termoplástico, que consiste na mistura de proteínas e plastificantes (VROMAN e TIGHZERT, 2009).

4.4.1.1 Colágeno

O colágeno é a proteína principal que constitui o tecido conjuntivo dos animais. Existem vinte dois tipos de colágeno e são sintetizados no retículo endoplasmático na forma de pró-colágeno (ZANETTI, 2011). É composto por diferentes polipeptídios, principalmente pela glicina, prolina, hidroxiprolina e lisina (VROMAN e TIGHZERT, 2009). O colágeno é o precursor da gelatina, é uma proteína com estrutura em tripla hélice, constituído por três cadeias peptídicas α , compostas por mais de mil aminoácidos cada uma (ALVES, 2001).

Apesar de algumas características em comum, diferenças na composição são perceptíveis de acordo com a fonte de obtenção do colágeno (KARIM e BHAT, 2009).

4.4.1.2 Gelatina

A gelatina é uma proteína obtida por meio da desnaturação química ou física do colágeno, é um material que possui alto peso molecular (VROMAN e TIGHZERT, 2009).

O tipo, a idade e a fonte do colágeno têm total influência nas características finais da gelatina (ALVES, 2001). É uma proteína hidrossolúvel e origina bons filmes, porém, as propriedades mecânicas e de barreira irão depender das características físico-químicas da gelatina, da composição de aminoácidos e da distribuição do peso molecular (GOMEZ-GUILLEN, 2009).

4.4.1.3 *Whey protein*

Whey Protein, uma proteína obtida de resíduos industriais (soro do leite), é constituída pelas proteínas β -lactoglobulina e α -lactalbumina, que contém 2 e 4 pontes dissulfeto intramoleculares, respectivamente (WANG et al., 2013) e possui alto teor de água. Outro produto obtido do soro do leite é o concentrado protéico *Whey Protein Concentrate* (RAMOS et al., 2012). Ambos são capazes de formar

filmes com boas propriedades elásticas (WANG et al., 2013), boa barreira ao O₂, umidade e PVA moderada e boas características sensoriais. Têm sido utilizadas como matérias-primas para filmes comestíveis e revestimentos biodegradáveis (RAMOS et al., 2012; POPOVIĆ et al., 2012). Os filmes desenvolvidos apresentam uma alternativa econômica e ecológica em comparação com polímeros sintéticos (WANG et al., 2013).

4.4.1.4 Zeína

A zeína é uma proteína encontrada no milho. É obtida através do processamento industrial, é solúvel em álcool hidratado e classificada de acordo com a sua estrutura, peso molecular e solubilidade. Quanto a solubilidade é dividida em quatro classes (α , β , γ e δ). A zeína de maior importância é a α -zeína, que constitui em torno de 80% do total de zeínas (PARAMAN, BUDDHI e LAMSAL, 2011). O alto teor de aminoácidos hidrofóbicos da zeína origina uma natureza relativamente apolar, o que confere ao polímero boas propriedades de barreira, porém, pobres propriedades mecânicas (OZCALIK e TIHMINLIOGLU, 2013).

4.4.2 Desenvolvimento de biopolímeros a partir de síntese química

O desenvolvimento de polímeros sintéticos utilizando monômeros naturais proporciona uma nova direção para a produção de polímeros biodegradáveis. Um dos polímeros mais promissores a este respeito é o ácido polilático (YU, DEAN e LIN 2006).

4.4.2.1 Poli (ácido láctico) (PLA)

O PLA é um biopolímero biodegradável obtido a partir de dextrose (açúcar) extraído de produtos agrícolas como o milho, cana-de-açúcar, entre outros. É um poliéster alifático com excelentes propriedades mecânicas (BANG e KIM, 2012) e pode ser sintetizado por processo químico a partir da condensação e polimerização do ácido láctico. Com esta síntese, há a vantagem da obtenção de um polímero com alto peso molecular e do controle das propriedades finais, ajustando as proporções e a sequência das unidades de ácido láctico (AVÉROUS e POLLET, 2012), no entanto

também é possível a sua obtenção através do processo fermentativo (JAHNO, 2005).

Em geral o ácido láctico obtido por processo biotecnológico é o L-lático que pode ser encontrado com estrutura helíptica e existir em três formas estereoquímicas (poli (L-lático), poli (D-lático) e poli (DL-lático)), cada forma possui diferentes propriedades de tensão, dependendo do grau de cristalinidade (JAHNO, 2005).

É um material inflexível de dureza semelhante à do plástico acrílico. Não possui solubilidade em água, mas pode ser degradado por alguns microrganismos marinhos. Geralmente é de fácil biodegradação em condições de compostagem (VROMAN e TIGHZERT 2009; BANG e KIM, 2012).

4.4.3 Desenvolvimento de biopolímeros a partir de microrganismos

Estes materiais são obtidos pela polimerização de monômeros a partir do processo fermentativo ou produzidos por uma diversidade de microrganismos cultivados sob diferentes condições ambientais e nutricionais. São acumulados nos microrganismos como materiais de armazenamento (VROMAN e TIGHZERT 2009).

4.4.3.1 Poli-hidroxialnoato (PHAs)

Os PHAs são polímeros lineares produzidos por bactérias fermentativas através de açúcares derivados de amidos. Possuem variação do radical R e no carbono β , dependendo do tipo de bactéria e do substrato fornecido. As propriedades físicas dos PHAs variam conforme o aumento do comprimento da cadeia lateral no carbono β , podendo ser amplamente cristalino-quebradiço ou macio pegajoso (YALCIN et al, 2006; VROMAN e TIGHZERT 2009).

4.4.3.2 Polihidroxibutirato (PHB)

O PHB é um homopolímero da família dos PHAs, sintetizado por muitas bactérias como: *Bacillus megaterium*, *Ralstonia eutrophus*, *Protomonas extorquens*. Embora seja altamente cristalino, tem estreita faixa de processamento e tende a formar estruturas frágeis na forma não modificada. A sua temperatura média de fusão é 175 °C e a temperatura de transição vítrea (T_g) varia de 0 e 20 °C. É um

material instável em altas temperaturas. A degradação do PHB ocorre próximo ao seu ponto de fusão o que leva a uma diminuição no peso molecular e a dificuldades no processamento (YALCIN et al, 2006; VROMAN e TIGHZERT 2009; TADA, 2009).

4.4.4 Desenvolvimento de biopolímeros a partir de polissacarídeos

Os polissacarídeos são uns dos materiais mais estudados no desenvolvimento de biopolímeros, devido à sua estrutura que lhes conferem boas propriedades de barreira aos gases (SOARES et al., 2012). Possuem características peculiares como boa flexibilidade, porém, devido à sua natureza polar possuem alta permeabilidade ao vapor de água (PVA) (FARIAS et al., 2012).

4.4.4.1 Amido

O amido é um polímero produzido por plantas, sob a forma de grânulos de diferentes tamanhos no interior do endosperma. Possui um dos melhores custos-benefícios, sendo renovável, facilmente biodegradável e altamente disponível. As fontes de amido mais conhecidas são: batata, trigo, milho e arroz (WATERSCHOOT et al., 2014).

É um hidrocolóide, de cadeia ramificada, hidrófilo e é considerado um sólido semicristalino, pois possui regiões amorfas (arranjo aleatório). É composto de 25 a 30% de amilose, um polímero linear composto por ligações α 1-4, e em torno de 75 a 80% de amilopectina que é altamente ramificada e composta por ligações α -1-4 e α -1,6, é a parte responsável pela cristalinidade do amido (arranjo organizado) (WATERSCHOOT et al., 2014). Quando aquecido na presença de excesso de água, o amido se dispersa e ocorre o intumescimento dos grânulos pela absorção de água, o grânulo se rompe e a amilose é lixiviada para o meio e o amido perde a capacidade de refletir a luz polarizada (birrefringência). Após o resfriamento, as moléculas de amilose, devido a sua característica linear, tendem a ser reorganizar (retrogradação) promovendo a gelatinização. Por esta razão o amido é utilizado como agente retentor de água, espessante coloidal e agente de volume (WATERSCHOOT et al., 2014).

4.4.4.2 Celulose

A celulose é um material de reforço para as bactérias e plantas, é o polissacarídeo mais abundante da natureza (DONINI et al., 2010). Possui caráter anfipático e alta densidade de grupos hidroxilas que formam ligações de hidrogênio responsáveis pela formação das fibras da celulose, que conferem rigidez e fazem da celulose uma molécula insolúvel em água (REIN et al., 2012). É composta por uma longa cadeia linear de glicose, ligadas umas as outras através de ligações glicosídicas β (1-4) (DONINI, et al., 2010).

As bactérias dos gêneros *Sarcina* e *Gluconobacter* produzem a celulose bacteriana conhecida como celulose pura, porém, há outro grupo conhecido como celulose complexa que possui moléculas que conferem impurezas como: ligninas, pectinas e hemicelulose (DONINI, et al., 2010). Ultimamente, a celulose tem sido extraída de algas verdes (*Valonia*, *Halicystise* *Cladophora*) possuindo alto caráter hidrofílico e a partir da alga marrom *Laminaria* (SIDDHANTA et al., 2009; FU et al., 2013).

4.4.4.3 Quitosana e Quitina

A quitosana e a quitina são copolímeros formados por unidades de acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, porém, na quitina há maior predominância de acetil-D-glicosamina, já a quitosana tem maior predominância de D-glicosamina. A quitina é um precursor da quitosana que é um polímero menor e também pode ser encontrado naturalmente em fungos dos gêneros *Mucor* e *Zygomycetes*. A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose. É o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos, também é encontrada em nematóides e na parede celular de fungos e leveduras. Diferentemente da quitosana, que é um heteropolissacarídeo hidrófilo, a quitina é insolúvel em água. Em valores de pH maiores que 6,5 a quitosana perde carga positiva e se torna insolúvel em água (SILVA, SANTO e FERREIRA, 2006).

A quitosana é muito utilizada pelos amplos benefícios a saúde, como atividade antimicrobiana e no desenvolvimento de biomateriais como géis, filmes e membranas poliméricas (SILVA, SANTO e FERREIRA, 2006).

4.4.4.4 Pectina

A pectina é uma família de oligo e polissacarídeos que possuem muitas características em comum, como o ácido galacturônico em sua composição, porém, diferem estruturalmente. É um biopolímero aniônico solúvel em água, com propriedades gelificantes, estabilizantes e possui muitas propriedades funcionais. As plantas, principalmente as frutas cítricas, são as maiores fontes da pectina desejável comercialmente. A pectina é dividida de acordo com o grau de esterificação em dois grupos principais, sendo: pectina com elevado grau de metoxilação, superior a 50% e pectina com baixo grau de metoxilação, inferior a 50% (WILLATS, KNOX e MIKKELSEN, 2006).

4.4.4.5 Alginato

O alginato é um copolímero de cadeia linear formado por dois monômeros (β -D-manuronila (M) e α -L-guluronila (G)), unidos através de ligações glicosídicas (α 1-4). É constituído por blocos homopoliméricos M- e G- e por blocos heteropoliméricos MG.

É extraído da parede celular de algas marinhas da classe *Phaeophyceae*, como a *Laminarina*, ou sintetizado por bactérias como *Pseudomonas sp* e *Azotobacter vinelandii* (MULLER, SANTOS e BRIGIDO, 2011). O alginato produzido por *Azotobacter vinelandii* é um fator extracelular, porém, é bem similar ao produzido por algas marinhas (PEÑA, HERNÁNDEZ e GALINDO, 2006) e diferente do produzido por *Pseudomonas*, que embora possua o monômero G, não possui a sequência dos monômeros (MÜLLER, SANTOS e BRIGIDO, 2011).

4.4.4.6 Goma Xantana

A goma xantana é um heteropolissacarídeo ramificado, aniônico, extracelular produzido por fermentação aeróbia pela bactéria *Xanthomonas campestris* (IMESON, 2010). Sua estrutura é semelhante à celulose, porém, possui ramificação alternada nas posições C-3, é uma molécula constituída por três açúcares (LIMA et al., 2001). É considerado o hidrocólide com maior estabilidade, pois forma soluções aquosas com alta viscosidade mesmo que em baixas concentrações e possui características altamente pseudoplásticas. Tem despertado o interesse da indústria

farmacêutica devido a estabilidade em ampla faixa de temperatura e pH (BRANDÃO et al., 2008).

4.4.4.7 Pululano

O pululano é um exopolissacarídeo não iônico sintetizado de forma aeróbica pelo fungo do tipo levedura, *Aureobasidium pullulans*. É um polímero solúvel em água, e insolúvel em solventes orgânicos não miscíveis em água, possui também uma baixa permeabilidade a óleos. É formado por sucessões de unidades do tipo maltrose α -(1 \rightarrow 6) ligadas a (1 \rightarrow 4)- α -D-triglucozidas (DIAS et al., 2011).

O pululano é comestível, insípido, inodoro, não imunogênico e não antigênico. Em comparação com outros polissacarídeos sua solução aquosa é estável e possui viscosidade relativamente baixa (DIAS et al., 2011). Apesar de suas vantagens, o seu alto custo limita a sua utilização. Algumas pesquisas demonstram o benefício da mistura do pululano com outros biopolímeros como o amido, a fim de se obterem filmes com características físico-químicas superiores (KANMANI e LIN, 2013),

Devido a sua estrutura química, o pululano possui propriedades físicas importantes como alta capacidade adesiva, capacidade de formar fibras, capacidade de formar película fina, que, por sua vez, é transparente e impermeável ao oxigênio (CHENG et al., 2011).

4.4.5 Desenvolvimento de biopolímeros a partir de lipídeos

Um dos maiores benefícios da utilização de lipídeos no desenvolvimento de biofilmes é a sua excelente barreira à umidade (JANJARASSKUL e KROCHTA, 2010), devido a hidrofobicidade característica. Tal característica pode formar uma camada contínua sobre a fase de proteína ou de polissacarídeo polares no caso de filmes compostos, ou pode ainda ser disperso na matriz hidrofílica para formar a película (PEREZ-GAGO e RHIM, 2014). Estudos com biofilmes a base de lipídeos têm demonstrado vantagens, como a manutenção da qualidade no revestimento de alimentos frescos, congelados e processados, devido a maior barreira à umidade (CUTER, 2006). As maiores desvantagens da sua utilização é a opacidade conferida aos filmes, a sua sensibilidade à oxidação, a permanência de sabor residual e baixa flexibilidade (VROMAN e TIGHZERT 2009, FARIAS, 2011; FAKHOURI et al., 2007).

4.4.6 Nanotecnologia

A nanotecnologia é uma área de pesquisa interdisciplinar de desenvolvimento e atividade industrial que envolve a fabricação, o processamento e aplicação de materiais que têm uma ou mais dimensões na ordem dos nanômetros (escala inferior a um micrômetro, sendo de 1 a 100 nanômetros) (COPPO, 2009; CHAUDHRY et al, 2010; PEREZ, et al., 2012). O prefixo *nano*, surgiu a partir da palavra *nanus*, que do grego significa anão. Desta forma, um nanômetro (nm) é definido como a bilionésima parte de um metro (SCOTT, 2007; COPPO, 2009).

Segundo Drexler (2004), a ideia referente a nanotecnologia foi proposta despretensiosamente em 1959 pelo físico Richard Feynman, com as informações da possibilidade da manipulação da matéria na escala atômica. Apesar da nanotecnologia ter sido divulgada de forma mais ampla a partir dos anos 80, diversos eventos e pesquisas foram relatados (REMÉDIOS, 2012), e em 1974 surgiu a primeira definição do termo nanotecnologia na Universidade Científica de Tóquio, pelo japonês Norio Taniguchi. No ano seguinte um modelo de fármaco-polímero foi desenvolvido por Ringdorf, que posteriormente seria definido como nanocarreadores poliméricos (nanoesferas e nanocápsulas), onde nanopartículas provenientes de biopolímeros ou não, possibilitavam o transporte de um princípio ativo adsorvido à sua superfície, liberando-o rapidamente (SINHA et al., 2006; BRANDÃO et al., 2011).

Desde então pesquisas indicam que as propriedades de muitos materiais podem ser melhoradas com a adição de nanoestruturas durante o seu desenvolvimento.

A nanociência é vista como uma ciência emergente, e recentemente tem ocorrido o aumento do interesse, principalmente devido aos avanços da capacidade de sintetizar e manipular as partículas. Materiais em nanoescala têm uma variedade de utilizações e aplicações em diferentes áreas, como eletrônica, biomédica, farmacêutica, meio ambiente, entre outras (REMÉDIOS, 2012).

4.4.6.1 Nanoestruturas

Para o desenvolvimento de nanoestruturas, duas abordagens podem ser utilizadas, com diversos níveis de qualidade, velocidade e custo; são elas: as

técnicas de sentido ascendente ou de baixo para cima (*bottom-up*) e a técnica descendente ou de cima para baixo (*top-down*).

A técnica *bottom-up* proporciona a construção de estruturas átomo por átomo ou molécula por molécula sob três formas: síntese química, que normalmente é utilizada para produzir matérias-primas, nas quais são utilizadas moléculas ou nanopartículas; auto-organização, técnica em que os átomos ou moléculas organizam-se de forma autônoma por meio de interações físico-químicas construindo nanoestruturas ordenadas, alguns sais em formas de cristais são obtidos por esta técnica; organização determinada, onde átomos e moléculas são deliberadamente manipulados e colocados em determinada ordem, uma por vez (PEREZ, et al., 2012).

A técnica *top-down* tem por objetivo reproduzir alguma estrutura, porém, em menor escala que o original e com maior capacidade de processamento de informações (PEREZ, et al., 2012).

4.4.6.1.1 Nanopartículas

As nanopartículas (NPTs) podem ser classificadas como substâncias unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais e também serem definidas quanto a sua morfologia (planicidade, esfericidade); composição; homogeneidade e aglomeração (aerossóis dispersos, suspensões / coloides, esférica, tubular, forma irregular, formas agregadas ou aglomeradas) (REMÉDIOS, 2012). Podem ainda ser especificadas como metálicas, dendrímeros, polímeros constituídos de unidades ramificadas, complexos bio-orgânicos e materiais à base de carbono.

As fontes para obtenção das NPTs podem ser antropogênicas (derivadas da engenharia), derivadas de fontes naturais e NPTs indesejadas ou incidentais. Os processos naturais que envolvem a produção NPTs podem ser reações fotoquímicas, produção por plantas e animais, erupções vulcânicas, incêndios florestais ou erosão simples. Como exemplos de fontes antropogênicas podem-se citar: a engenharia com NPTs de óxido de metal ou pontos quânticos; NPTs indesejados e incidentais provenientes de subprodutos de combustão simples, como a cocção de alimentos, fontes química, entre outros (REMÉDIOS, 2012).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency - EPA*) (2005), a definição de nanotecnologia não

inclui os nanomateriais que não tenham sido intencionalmente produzidos, tais como partículas que ocorrem naturalmente na natureza, como vírus, cinzas vulcânicas e subprodutos nanoparticulados provenientes da atividade humana, como particulados provenientes de motores a diesel ou subprodutos oriundos da fricção, por exemplo (EPA, 2005).

4.4.6.1.2 Nanocompósitos

Com o objetivo de baixar os custos do desenvolvimento de plásticos e borrachas, nas décadas de 60 e 70, os fabricantes passaram a utilizar cargas minerais para o processamento destes materiais. Essa necessidade se difundiu, e o uso de cargas em polímeros se tornou frequente (RABELLO, 2000; ANADÃO; WIEBECK; VALENZUELA-DÍAZ, 2011).

As cargas conferem corpo ao polímero e mudam as suas características e propriedades. A adição de cargas a um polímero com objetivo de formar um novo material é denominado compósito (RABELLO, 2000), que é formado pela matriz polimérica (fase contínua e com maior fração de volume) e pela carga (fase dispersa). A matriz tem função de manter a integridade estrutural do compósito por meio de ligações com a fase dispersa devido as suas propriedades coesivas, e ainda desempenha o papel de transferir tensões para a fase dispersa. Normalmente a fase dispersa atua como enchimento ou reforço. Como reforço há melhorias do desempenho mecânico da matriz e como enchimento há mudanças das propriedades da matriz. Tais compósitos podem se fibrosos ou particulados e a classificação dependerá da morfologia da fase dispersa (RABELLO, 2000).

Os principais resultados causados pela adição das cargas à matriz polimérica são a redução da resistência ao impacto e resistência à tração, maior faixa de estabilidade dimensional, diminuição da dependência de propriedades térmicas, maior viscosidade do material fundido, maior rigidez, maior densidade e menor custo de desenvolvimento (RABELLO, 2000).

Durante o desenvolvimento de compósitos poliméricos, para que a carga forneça resistência aos polímeros, é necessário que haja uma interação entre ambos, tal interação dependerá das propriedades químicas da carga e das características estruturais do polímero. Caso não haja interação, o produto final será frágil. Também é necessário uma boa dispersão das cargas na matriz, de forma que

não haja agregação das partículas o que impediria a interação da carga com a matriz polimérica e haveria redução das propriedades mecânicas através da concentração da tensão. Em relação à resistência, o tamanho da carga é primordial, pois o tamanho determina a área de contato com a matriz. Normalmente a resistência aumenta com a redução do tamanho da partícula (RABELLO, 2000; RZATIK, 2012), porém, outras características podem ser inversamente proporcionais. Yano e seus colaboradores (1997) desenvolveram filmes com quatro tamanhos diferentes de argilas minerais para investigar o efeito da relação de aspecto das propriedades de barreira, e verificaram que com teor de argila constante (2% em peso), a permeabilidade relativa diminuiu com o aumento do comprimento da argila.

As cargas em escala nanométrica adicionadas à matriz polimérica originam novos materiais bifásicos que possuem uma de suas fases em escala nano, sendo estes denominados de nanocompósitos. As nanocargas elevam a compatibilidade e a área de contato entre o polímero e a carga, proporcionando maior interação, resistência e aumento das propriedades de barreira. Os resultados da dispersão uniforme da nanocarga à matriz polimérica, diferencia de forma peculiar o nanocomposto do composto convencional, e torna o nanocomposto mais atraente a nível de processamento (ALEXANDRE e DUBOI, 2000; GREINER 2009, PEREZ et al, 2012).

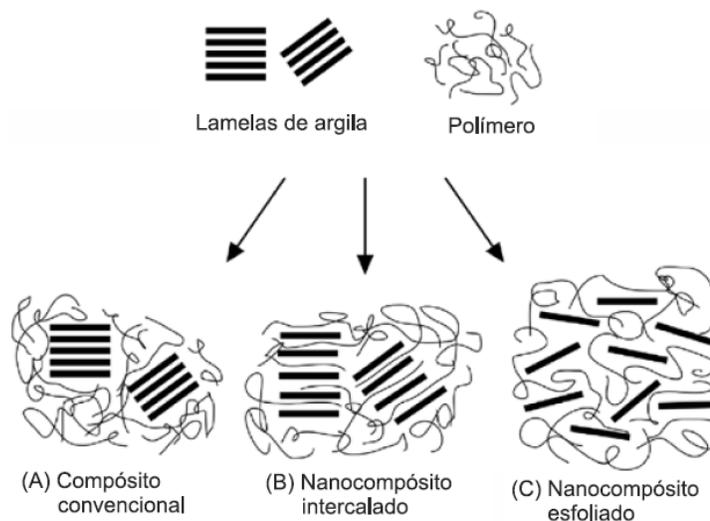
De acordo com o número de dimensões das NPTs, podem-se distinguir três tipos de nanocompósitos, sendo: NPTs com apenas uma dimensão na nanoescala, onde o enchimento está presente sob a forma de lamelas (folhas) de alguns nanômetros (nm) de espessura e de centenas a milhares nm de comprimento, sendo este denominado de cristal; NPTs com duas dimensões na escala nanométrica que se apresentam na forma de nanotubos, e por fim as NPTs isodimensionais, que se apresentam com três dimensões na escala nanométrica como as NPTs de sílica esféricas (ALEXANDRE e DUBOI, 2000).

As NPTs são capazes, em condições específicas, de se intercalarem com o polímero. Um dos precursores nesse segmento com maior quantidade de estudos são os nanocompósitos de argila e silicato, provavelmente pela disponibilidade da argila e por apresentarem excelentes propriedades físico-químicas, térmicas e ópticas, quando comparado com o polímero puro ou a um compósito na escala convencional (ALEXANDRE e DUBOI, 2000).

A argila é a fase inorgânica mais utilizada para o desenvolvimento de compósitos poliméricos. Existem diversos tipos de argilas como a calcita, a bentonita (CARR, 2007) e a montmorilonita (MMT) que é a argila mais estudada para aplicações em embalagens (ALEXANDRE e DUBOI, 2000; AZEREDO, 2012b).

Como demonstra a Figura 1, três tipos de nanocompósitos podem ser obtidos na associação de uma argila com um polímero. O primeiro exemplo são os compósitos convencionais, onde o polímero e as camadas de argila geralmente permanecem imiscíveis, o que resulta em uma aglomeração da argila ocasionando pobres propriedades mecânicas (Figura 1a), A outra interação é a estrutura intercalada, em que uma única (às vezes mais de uma) cadeia de polímero é intercalada entre as camadas de silicato, resultando em ordenadas multicamadas, morfologicamente é construído com a alternância de camadas poliméricas e argilas com a distância de poucos nm (Figura 1b) e que apresenta propriedades superiores a um compósito convencional. Por fim, ocorrem as camadas onde uma estrutura esfoliada ou delaminada é obtida (Figura 1c), o silicato é disperso na matriz polimérica de forma contínua e aleatória. Geralmente, apresentam melhores propriedades que os intercalados, devido à maximização da interação argila/polímero e dispersão uniforme da argila na matriz polimérica (ALEXANDRE e DUBOI, 2000; AZEREDO, 2012b).

Figura 1: Tipos de compósitos derivados da interação argila/polímero.



Fonte: Modificado de Alexandre e Duboi (2000).

A eficácia de NPTs de prata como agente antimicrobiano também tem sido amplamente testada e aplicada em embalagens de alimentos com objetivo de eliminar ou evitar o desenvolvimento microbiano (AZEREDO, 2012b). A função antimicrobiana de prata é principalmente atribuída à ação dos íons de prata que interagem negativamente com componentes biomacromoleculares carregados (dissulfeto ou grupos sulfidrilo de enzimas) e ácidos nucleicos, causando mudanças estruturais e deformação nas paredes celulares e membranas das bactérias que levam à ruptura dos processos metabólicos seguida de morte celular (RHIM, PARK e HÁ, 2013).

O mecanismo antimicrobiano das nanopartículas de prata também tem sido relacionado aos danos à membrana das bactérias devidos aos radicais livres derivados a partir da superfície das nanopartículas (RHIM, PARK e HÁ, 2013). NPTs de dióxido de titânio (TiO_2) também são bastante promissoras, pela atividade antimicrobiana via fotocatalise contra patógenos alimentares (AZEREDO, 2012b). Essencialmente, estes óxidos metálicos são utilizados como fotocatalisadores, que derivam atividade catalítica por absorção de energia (RHIM, PARK e HÁ, 2013).

As nanofibras de celulose possuem características positivas para aplicações em embalagens alimentícias, devido ao baixo custo de material, baixo custo de produção, alta disponibilidade do material e facilidade de reciclagem através do processo de combustão (AZEREDO, 2012b).

Na área da nanotecnologia, as embalagens são classificadas, além de ativas e inteligentes, como mencionado anteriormente (item 4.3), como embalagens aprimoradas que são aquelas em que a presença de NPTs eleva as propriedades de flexibilidade e barreira a gases do polímero, bem como a estabilidade dos alimentos frente à temperatura e umidade (FINNIGAN, 2009; AZEREDO 2012b; SOARES, et al., 2012).

Atualmente, os biomateriais com maior potencial para aplicação em embalagens alimentícias são o amido, os derivados de celulose, o PLA e o PHB. Os produtos em nanoescala mais promissores são as nanoargilas em camadas de silicato (MMT e caulinita), apresentado resultados como boa barreira contra a difusão de gases como oxigênio (O_2), gás carbônico (CO_2), compostos de aroma e vapor de água; imobilização de enzimas (RHIM, PARK e HÁ, 2013) e retardo no amadurecimento de frutas (HU et al., 2011).

Uma grande variedade de nanopartículas (especialmente a MMT) tem sido largamente utilizada devido às suas vantagens como ampla disponibilidade, baixo custo e alta relação de aspecto. Nanopartículas de polissacarídeos representam o segundo grupo mais popular utilizado atualmente devido à abundância de fontes biológicas na natureza (XIE et al., 2013), a promoção de alta resistência e rigidez, o baixo peso e maior biodegradabilidade. Estes materiais em nanoescala são candidatos promissores para a preparação de novos bionanocompósitos (DUFRESNE, 2010). No entanto, a preparação destas bio-nanopartículas é demorada e envolve hidrólise ácida em várias etapas (XIE et al., 2013).

Além dos biocompostos nanoestruturados serem úteis por oferecerem propriedades ativas e inteligentes para embalagens de alimentos (RHIM, PARK e HÁ, 2013), estudos revelam que a utilização de nanocompósitos também pode oferecer melhorias ambientais, pois polímeros como o PLA quando adicionados de nanocompósitos, adquirem maior biodegradabilidade do que quando comparado com o polímero puro ou associado com aditivos na escala convencional (RAY, 2002).

4.4.6.1.3 Nanoemulsão

Nanoemulsões consistem em uma dispersão fina, composta por uma fase de óleo (como triglicerídeos) e uma fase aquosa (água ou água com outra substância, como o sorbitol), que se apresentam com gotas de diâmetro menor que 100 nm, também denominadas como miniemulsões e emulsões ultrafinas; sendo preferível a terminologia nanoemulsão porque, além de dar uma ideia da escala nanométrica das gotículas, evita erros de interpretação. Nanoemulsões tipo óleo em água têm sido investigadas há muito tempo. No entanto, existem poucos estudos relacionados com nanoemulsões tipo água em óleo (ASSIS, 2012).

As nanoemulsões não podem ser formadas espontaneamente, sendo necessária energia, a partir de dispositivos mecânicos ou a partir do potencial químico dos componentes. Os métodos utilizados para formação de nanoemulsão compreendem a utilização de homogeneizadores de alta pressão hidrostática entre 50 e 100 MPa, e o método conhecido como sonicação, que se utiliza de geradores de ultrassom. Consiste em primeiramente conduzir o fluido através de um orifício de diâmetro reduzido com pressão moderada e orientado em direção a uma lâmina vibratória, na qual sofre impacto. Quando o sistema atinge uma fase estacionária,

entra em cavitação, próximo da extremidade da lâmina, e a vibração desta produz ondas ultrassônicas que são capazes de exercer um efeito cortante, produzindo nanogotículas (BOLDYREV, 1995; KENTISH et al., 2008; ASSIS, 2012).

4.4.6.1.4 Nanoencapsulamento

O nanoencapsulamento é um mecanismo utilizado para a inserção de ingredientes funcionais, que envolve a incorporação, absorção ou dispersão de compostos bioativos em pequenas vesículas com diâmetros na faixa nanométrica, denominadas nanocápsulas. Este tipo de nanoestrutura inclui associações coloidais (micelas de surfactante, vesículas, bicamadas, micelas reversas e cristais líquidos) e nanopartículas biopoliméricas (WEISS et al., 2006; ANVISA, 2013).

Um coloide é um sistema estável de uma substância que contém pequenas partículas dispersas com dimensões entre 5 e 100 nm, sendo então consideradas NPTs. As principais vantagens das associações coloidais é que eles são formados espontaneamente, são termodinamicamente favoráveis e, geralmente, são soluções transparentes. A desvantagem é que uma grande quantidade de surfactante é necessária para formá-los, o que pode prejudicar características sensoriais, aumentar o custo ou dificultar a regulamentação (WEISS et al., 2006).

As nanopartículas biopoliméricas são biopolímeros, eventualmente alimentícios, que podem ser usados para produzir nanocápsulas usando interações agregativas (atração líquida) ou segregativas (repulsão), onde um biopolímero único é separado em NPTs, podendo ser utilizados na nanoencapsulação (PEREZ, et al., 2012).

4.4.6.1.5 Nanolaminados

Nanolaminado é um material composto de duas ou mais camadas de materiais em escala nanométrica, com suas dimensões ligadas física ou quimicamente. Tal material pode ser utilizado como embalagem alimentícia ou como filme comestível. Os principais materiais utilizados para a formação desses revestimentos comestíveis e filmes são polissacarídeos, proteínas e lipídios (PEREZ et al., 2012).

4.4.6.1.6 Nanofibras e nanotubos

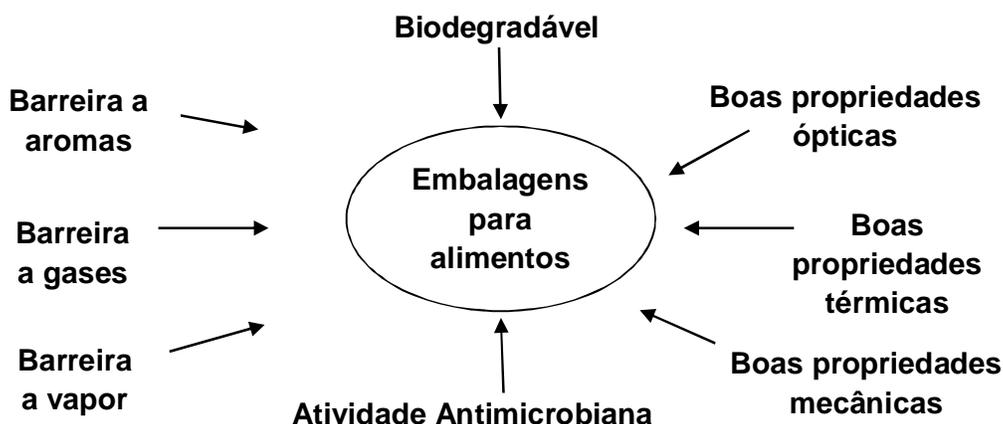
As fibras poliméricas podem variar de 1-10 nm de diâmetro e podem apresentar funcionalidades incomuns em relação as suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. O uso desses materiais tem se tornado mais frequente, porém, na área alimentícia estes sistemas são relativamente pouco utilizados, provavelmente porque as fibras não são tipicamente compostas de biopolímeros utilizados em alimentos, sendo desenvolvidas principalmente a partir de polímeros sintéticos (PEREZ et al., 2012).

Nanotubos são estruturas nanométricas na forma de tubos frequentemente composta de carbonos. Os nanotubos de carbono podem ser incorporados em polímeros estruturais (líquidos, soluções, gel, amorfo e matrizes cristalina) para aumentar as suas propriedades mecânicas em termos de resistência à tração e elasticidade (PEREZ et al., 2012).

4.4.7 Embalagens biodegradáveis a partir de biopolímeros adicionadas de nanoestruturas.

Independente da embalagem utilizada em alimentos, se sintética ou biodegradável, espera-se que o material em contato com o alimento, tenha algumas características desejáveis (Figura 2). Como foi mencionado anteriormente, a utilização de biopolímeros no desenvolvimento de filmes alimentícios é vantajosa pelos inúmeros benefícios atribuídos, tanto ao consumidor, como aos alimentos embalados e ao meio ambiente (RHIM, 2013).

Figura 2. Propriedades desejadas de embalagens.



Fonte: Adaptado de RHIM (2013).

A associação de biopolímeros e nanomateriais para o desenvolvimento de embalagens tem sido altamente estudada. A seguir serão apresentadas algumas destas associações.

4.4.7.1 Filmes de pululano

4.4.7.1.1 Filmes de celulose adicionados de nanofibras de pululano

Trovatti e seus colaboradores (2012) desenvolveram filmes à base de água, glicerol, celulose e nanofibras de pululano pela técnica *casting*. O material foi caracterizado quanto a morfologia, estabilidade térmica, estrutura cristalina e propriedades mecânicas.

Os resultados apontaram que os bionanocompósitos apresentaram aspecto homogêneo, translúcido e melhorias consideráveis em termos de estabilidade térmica (até 20 °C na temperatura de degradação) e propriedades mecânicas, com aumento de até 5500% e 8000% na força de tração e no módulo de elasticidade respectivamente, quando comparada com as películas de pululano não preenchidas com as nanofibras. Além disso, estes novos materiais poderiam ser rotulados como materiais sustentáveis, uma vez que foram preparados inteiramente a partir de recursos renováveis e através de uma abordagem ecológica.

4.4.7.1.2 Filmes de pululano adicionados de nanocristais de amido

Materiais nanocompósitos foram preparados utilizando pululano como matriz polimérica, sorbitol como agente plastificante e uma suspensão aquosa de nanocristais de amido (preparados a partir de grânulos nativos e amido de milho ceroso submetidos a hidrólise ácida, a 35 °C), como reforço. Após o preparo, estes materiais foram investigados quanto ao aspecto morfológico, absorção de água, propriedades de barreira, comportamento termomecânico e ensaios mecânicos de deformação à tração (KRISTO e BILIADERIS, 2007).

Os resultados obtidos indicaram um aumento da cristalinidade nos filmes compósitos com o aumento do teor de nanocristais de amido. A absorção de água dos nanocompósitos de pululano e nanocristais de amido diminuiu com o aumento do conteúdo de nanocristais, enquanto que a PVA (medida a 25 °C e 53% de umidade relativa de gradiente) manteve-se constante até 20% (m/m) e, em seguida, diminuiu significativamente com posterior adição de nanocristais. A temperatura de transição

vítrea foi deslocada para temperaturas mais elevadas, com uma quantidade crescente de nanocristais, que pode ser atribuída a uma limitação da mobilidade das cadeias de pululano, devido à criação de fortes interações não só entre os nanocristais de amido, mas também entre o material de enchimento e a matriz polimérica. Além disso, a adição de nanocristais causou forte aumento do módulo de elasticidade e a resistência à tração, mas levou a uma redução drástica da deformação na ruptura em amostras condicionadas em ambientes diferentes (entre 43% e 75% de umidade relativa) (KRISTO e BILIADERIS, 2007).

4.4.7.2 Filmes de PLA

4.4.7.2.1 Filmes de PLA e PHB adicionados de nanocristais de celulose

Filmes compostos de PHB e PLA adicionados de nanocristais de celulose (CNC) ou nanocristais de celulose modificados com surfactantes foram desenvolvidos com objetivo de reforço (ARRIETA et al., 2014), já que PHB é um polímero frágil e tem a sua aplicação limitada (NAIR e LAURENCIN, 2007) e de embalar produtos alimentícios de baixa validade comercial. Foram realizadas análises ópticas, de barreira, molhabilidade e propriedades mecânicas (ARRIETA et al., 2014).

Os resultados demonstraram que os nanocristais de celulose modificados com surfactantes proporcionaram maior adesão interfacial entre PLA e PHB, conferindo maior rigidez mecânica e maior capacidade de estiramento do filme em comparação com os filmes de PLA puro. Foram observados efeitos sinérgicos do PHB e dos nanocristais de celulose modificados com surfactantes sobre as propriedades de barreira de PLA, pelo aumento de barreira ao oxigênio e redução da umidade. A presença dos nanocristais não promoveu degradação de PLA e PHB durante o processamento. O processo de desintegração em condições de compostagem de PLA foi diminuído pela adição de PHB, enquanto que a adição de CNC promoveu aceleração de desintegração da película (ARRIETA et al., 2014).

A degradação de materiais como PLA ocorre por absorção de água, seguida de hidrólise da ligação éster, fragmentação em oligômeros, como por exemplo, o ácido lático obtido a partir da cisão da cadeia de PLA o que aumenta a concentração de grupos terminais ácido carboxílico. Tais grupos são conhecidos por catalisar a reação de degradação. A degradação ainda pode ocorrer por solubilização dos

fragmentos de oligômero, difusão dos oligômeros solúveis e mineralização final para CO₂ e H₂O. Logo, qualquer elemento que aumente a tendência da hidrólise da matriz do polímero de PLA irá aumentar a degradação do polímero. Quando o PLA é adicionado de nanoargilas, por exemplo, a melhora da sua biodegradabilidade é atribuída à presença de grupos terminais hidroxilados nas camadas de argila, o que facilita a permeabilidade de água dentro da matriz do polímero e ativação do processo de degradação hidrolítica (RHIM, PARK e HÁ 2013).

Entretanto, alguns estudos apresentam resultados contraditórios quanto à maior biodegradabilidade atribuída à adição de nanoargilas a biofilmes, pois a barreira melhorada provocada pelas argilas intercaladas dificultaria a difusão do microrganismo no filme através dos caminhos tortuosos, bem como a forte ação bactericida para bactérias gram-positivas e ação bacteriostática contra bactérias gram-negativas, pela presença do grupo quaternário de amônio nas nanoargilas. A velocidade de degradação é dependente dos tipos de argila e a sua concentração. Alguns estudos relatam que o grau de degradação é maior em nanocompósitos com argila intercalada (RHIM, PARK e HÁ 2013).

A mistura de PLA, PHB e nanocristais de celulose modificados com surfactantes promoveu maior resistência à água, reduziu a transmissão de luz UV e promoveu maior estabilidade, sugerindo possíveis aplicações para a embalagem. A adição de PHB conduziu a um decréscimo na alta transparência de PLA, sem comprometer as propriedades ópticas finais, devido à baixa espessura da película obtida; a presença do PHB aumentou a cristalinidade de PLA e reduziu a mobilidade das películas finais PLA-PHB (ARRIETA et al., 2014; RHIM, PARK e HÁ 2013). Além disso, efeitos sinérgicos nas propriedades finais dos nanocompósitos foram aprimorados resultando em melhor estabilidade térmica e adesão interfacial entre PLA, PHB e os nanocristais de celulose, demonstrando a sua adequação para a indústria de embalagens (ARRIETA et al., 2014; RHIM, PARK e HÁ 2013).

4.4.7.2.2 Filmes de PLA adicionado de nanoargilas

RHIM (2009) desenvolveu filmes à base de PLA com diferentes tipos de argilas (Cloisite Na⁺, Cloisite 30B, Cloisite 20A) pela técnica *casting*. Após o preparo, os filmes foram submetidos a testes de resistência à tração, alongamento na ruptura,

taxa de PVA e as propriedades antimicrobianas que são atribuídas as nanoargilas pela presença do grupo quaternário de amônia na sua estrutura química.

Os resultados indicaram que os filmes controle de PLA apresentaram $50,45 \pm 0,75\%$ de resistência à tração, $3,0 \pm 0,1\%$ de alongamento na ruptura e $1,8 \times 10^{-11}$ g.m/m².s de PVA. Enquanto que os filmes adicionados de 5 g de nanoargila/100 g de PLA apresentaram uma diminuição de 10-20% na resistência à tração e de 11-17% no alongamento na ruptura de acordo com a nanoargila utilizada. Porém, quanto a propriedade de PVA, os filmes adicionados de nanocompósitos apresentaram uma redução de 6-33% na permeabilidade, tal diferença variou de acordo com o tipo de nanoargila utilizada. A nanoargila que mais se mostrou eficiente na redução da permeabilidade foi Cloisite 20 A, apresentando uma melhor intercalação e interação com a matriz de PLA, entretanto, foi a que mais reduziu as propriedades de tração (RHIM, 2009).

Quanto ao aspecto antimicrobiano, apenas o filme desenvolvido a partir de PLA e Cloisite 30B apresentou função bacteriostática contra *Listeria monocytogenes* (RHIM, 2009).

As propriedades do filme podem ser melhoradas com a escolha correta do tipo de nanoargila e com a verificação da sua concentração ótima na mistura com o polímero, pois o aumento da propriedade de barreira contra transmissão de vapor de água sugere um grande potencial do PLA associado às nanoargilas para o desenvolvimento de filmes compostos, na aplicação de embalagens para alimentos e bebidas.

4.4.7.3 Filmes nanocompósitos de pectina

4.4.7.3.1 Filmes de pectina adicionados de nanoemulsão de canela

Nanobiocompósitos à base de pectina e nanoemulsão de canela foram desenvolvidos com objetivo de serem utilizados como embalagens ativas (MOURA et al., 2014).

A nanoemulsão foi preparada a partir de óleo de canela sob diferentes tempos e velocidades: 12000 rpm (2 e 5 min), 16000 rpm (2 e 5 min) e 20000 rpm (2 e 5 min). Os filmes foram desenvolvidos através da técnica de espalhamento *casting* e, após o preparo, os filmes foram analisados quanto à medida de espessura,

solubilidade, propriedades mecânicas e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (MOURA et al., 2014).

Os resultados das análises visuais demonstraram que os nanocompósitos produzidos com concentração de pectina de 2% (m/v) e nanoemulsões preparadas com velocidade de agitação de 16000 rpm em 2 minutos apresentaram melhores condições para serem aplicados como embalagens. Os resultados de propriedades mecânicas demonstraram que os nanocompósitos contendo nanoemulsões com tamanhos menores de gotículas apresentam maior resistência e alongação, além de serem menos solúveis. O controle dessas propriedades com a variação de tamanho médio das nanoemulsões torna esses materiais potencialmente viáveis para o uso, por exemplo, como embalagens ativas. De acordo com resultados de MEV observou-se a dispersão uniforme das gotículas nanoemulsionadas na matriz, o que resultou em uma matriz mais compacta e resistente (MOURA et al., 2014).

Desta forma, observa-se que foi possível obter nanobiocompósitos contendo pectina e nanoemulsões de canela. O estudo sugere que os nanocompósitos ativos oferecem grande potencial para serem aplicados como embalagens de alimentos no futuro. Foram observadas reduções na solubilidade e aumento nas propriedades mecânicas dos filmes de pectina com a incorporação de gotículas nanoemulsionadas (MOURA et al., 2014).

4.4.7.3.2 Filmes de pectina e nanonargilas

Mangiacapra e seus colaboradores (2006) desenvolveram e caracterizaram filmes de pectina de alto peso molecular em pó (extraída da casca de maçã) com 3% de argila MMT organicamente modificada e 3% de argila não modificada, bem como filmes de pectina pura. A pectina foi dissolvida em água e uma parte foi misturada com as respectivas argilas (3%). Todas as soluções foram dispostas em placas e após 3 dias de secagem sob vácuo, o filme obtido foi armazenado em um dessecador por 5 dias à temperatura ambiente afim de equilibrar a umidade, e somente após todo este processo o filme foi caracterizado.

Os resultados indicaram que a dispersão da argila na matriz polimérica de pectina ocorreu com a esfoliação das camadas de argila, desta forma, verificou-se que todos os resultados demonstraram melhora para os filmes desenvolvidos com adição das nanoargilas, em particular as amostras que continham a MMT não

modificada. O módulo de elasticidade foi aumentado de 1630 para 2962 MPa, a PVA e a permeabilidade ao oxigênio apresentou-se inferior comparado ao filme de pectina puro. Todas as amostras do filme de pectina foram submetidas a um teste de degradação térmica de 25 a 900 °C desenvolvido em três etapas, onde os filmes de pectina pura na primeira etapa indicaram perda de peso (água) em 80 °C. Na segunda etapa, a perda de peso ocorreu entre 200 e 400 °C e na terceira etapa, que corresponde à região de oxidação, a redução de peso ocorreu entre 500 e 700 °C (MANGIACAPRA et al., 2006).

Nos filmes nanocompósitos observou-se uma ligeira perda de peso em 80 °C devido à evaporação da água absorvida pela argila, indicando que a absorção de água foi ligeiramente inferior em comparação com as amostras de pectina pura, logo, as amostras tiveram uma menor absorção de água nas mesmas condições de armazenamento em comparação aos filmes de pectina pura. A segunda fase de degradação foi muito semelhante para ambas amostras, puras ou mistas. A degradação ocorreu em um intervalo amplo de temperatura, com uma queda acelerada em 650 °C; a decomposição térmica ocorreu em duas etapas, onde houve uma perda acentuada a uma temperatura de 280 °C, e uma nova redução de peso entre 600 e 650 °C. Porém, na terceira fase, a perda de peso foi retardada para 30 °C, especificamente no caso da amostra de argila não modificada, uma vez que nesta fase a perda atribuída às reações oxidativas, indica um menor teor de oxigênio nas amostras compostas, sugerindo que as moléculas de oxigênio provavelmente foram imobilizadas (MANGIACAPRA et al., 2006).

Rodrigues (2008) desenvolveu e caracterizou filmes a partir da mistura de diferentes concentrações de pectina e de k-carrageno adicionado de MMT (organicamente modificada e inorgânica) através do método *casting*, e determinou-se a sua higroscopicidade e PVA, assim como a permeabilidade ao CO₂.

Os resultados apontaram que a PVA dos filmes de pectina-carrageno aumentou com a elevação do teor de carrageno, assim como a sua higroscopicidade. Os filmes de pectina-carrageno-MTT/ORG/5% apresentaram uma redução significativa da PVA e da permeabilidade ao CO₂ à medida que se aumentou o teor de MMT. Comparando os resultados com os filmes sem nanoargilas, a PVA diminuiu de 58% para 10% (m/m) com nanoargilas inorgânicas, e cerca de 60% para 3% (m/m) com nanoargilas organicamente modificadas. Já a permeabilidade ao CO₂, diminuiu de 55% para 5% (m/m) com nanoargilas orgânicas,

e de 60% para 10% (m/m) de nanoargilas orgânicas. A diminuição da permeabilidade foi essencialmente devida à diminuição do coeficiente de difusão. A permeabilidade foi modelada usando modelos baseados na definição de tortuosidade e no movimento molecular. O estudo concluiu que os filmes desenvolvidos com nanoargilas aparentaram-se esfoliados (RODRIGUES, 2008).

4.4.7.4 Filmes de alginato adicionados de nanoargilas e óleos essenciais

Alboofetileh e seus colaboradores (2014) desenvolveram filmes adicionados de nanocompósitos e antimicrobianos com objetivo de controlar o crescimento de patógenos de origem alimentar. Inicialmente, os efeitos antibacterianos dos óleos essenciais de cravo da Índia, coentro, cominho, manjerona e canela, foram estudados contra três importantes patógenos alimentares: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes*.

A intensidade da eficácia antimicrobiana foi na seguinte ordem: manjerona > cravo > canela > coentro > cominho. Posteriormente, os três óleos essenciais mais potentes foram incorporadas em filmes nanocompósitos de alginato / argila. A eficácia antibacteriana dos filmes contra *E. coli*, *S. aureus*, e *L. monocytogenes* foi estudada durante 12 dias e foi observado que a atividade antibacteriana dos óleos essenciais foi mantida mesmo quando incorporados nos filmes nanocompósitos.

Os filmes nanocompósitos foram preparados com uma quantidade específica de MMT (3% (m/m)) e alginato de sódio sólido que foram dispersos em 50 ml de água destilada e vigorosamente agitados durante 24 h à temperatura ambiente. Após, uma solução de alginato foi adicionada lentamente à solução de argila e a mistura foi agitada durante 4 h. Em seguida, os óleos essenciais de manjerona, cravo e canela, previamente agitados, foram incorporados na solução em várias concentrações (0,5; 1,0 e 1,5% (m/v)) e na base de uma solução de filme puro. A solução final foi homogeneizada com Ultra-Turrax a 9000 rpm durante 2 min. A mistura resultante foi desgaseificada sob vácuo durante 30 minutos a fim de remover todas as bolhas e finalmente a solução foi vertida em placas de Petri e secaram durante 72 h em condições ambientes (T 25 °C e UR ¼ 55%). As películas secas foram removidas das placas de petri e pré-condicionadas em dessecadores contendo uma solução saturada de nitrato de magnésio a 25 °C e 52,89% de

umidade relativa antes dos testes posteriores com objetivo de equilibrar a umidade (ALBOOFETILEH et al., 2014).

Os resultados indicaram que as películas contendo a argila e os óleos essenciais foram efetivas em reduzir o crescimento de *L. monocytogenes*, entretanto, os óleos essenciais demonstraram menor atividade antibacteriana na solução filmogênica em comparação com o óleo essencial puro. Em todas as matrizes de filmes, a manjerona (1,5%) apresentou a maior atividade antimicrobiana para *L. monocytogenes*, *E. coli*, *S. aureus* com resultados de 6,33, 4,52, e 5,80 log, respectivamente (ALBOOFETILEH et al., 2014).

Segundo Sánchez-Gonzalez e seus colaboradores (2011), vários fatores afetam a ação antimicrobiana do biofilme, tais como a natureza dos óleos essenciais, o tipo de bactéria, características da matriz polimérica, o método de fabricação e condições dos filmes.

Como foi mencionado, de acordo com o tipo de bactéria, dada a sua adicional membrana de proteção exterior, as bactérias gram-negativas são geralmente consideravelmente mais resistentes aos agentes antibacterianos que as suas homólogas gram-positivas. Assim, os filmes nanocompósitos apresentaram atividade antimicrobiana contra *E. coli* menor em comparação com as bactérias gram-positivas (*L. Monocytogenes* e *S. aureus*). Diversos autores observaram em estudos *in vitro* que a incorporação de óleo essencial em filmes de alginato melhorou sua eficácia quando nanopartículas de MMT são incorporadas na solução filmogênica. Quando a MMT é incorporada na solução filmogênica (polímero/argila), suas camadas orientam-se em paralelo com a superfície do filme, por este motivo, as moléculas de óleos essenciais têm um longo caminho em torno das camadas impermeáveis de argila nos filmes. Em contrapartida, o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre grupos carboxílicos do alginato e nanoargilas resultaria numa matriz polimérica mais densa, portanto, o óleo essencial não pode ser facilmente liberado da matriz polimérica (ALBOOFETILEH et al., 2014).

Por fim, a incorporação da MMT na matriz polimérica levou a um aumento da espessura do filme, fator eficaz no retardo de perdas dos componentes ativos. Desta maneira, a liberação do óleo essencial foi reduzida, o que conseqüentemente, reduziu a atividade antimicrobiana nos filmes em comparação com o óleo essencial puro. Estes resultados confirmam que incorporação de MMT pode potencialmente

ser usada para controlar a liberação de agentes antimicrobianos a partir de filmes (ALBOOFETILEH et al., 2014).

4.4.7.5 Filmes de amido adicionados de nanoargilas

Filmes foram desenvolvidos a partir da farinha do mesocarpo do maracujá, amido de mandioca, glicerol e nanoargilas (MMT) pela técnica *casting*, com objetivo de avaliar as características de flexibilidade, de barreira, propriedades reológicas, mecânicas e térmicas, em diferentes concentrações das respectivas matérias-primas em comparação com filmes de amido de mandioca puro (NASCIMENTO, CALADO e CARVALHO, 2012).

Os resultados apontaram que os filmes desenvolvidos com a farinha de maracujá apresentaram soluções filmogênicas mais viscosas que as soluções filmogênicas desenvolvidas apenas com o amido de mandioca, bem como maior hidrofiliçidade, porém, quanto a PVA, não houve diferença significativa entre as duas matrizes (NASCIMENTO, CALADO e CARVALHO, 2012).

Para o módulo de elasticidade, o teor da farinha do mesocarpo do maracujá foi estatisticamente significativo. O módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do filme, quanto maior o módulo, mais rígido é o filme. O maior valor para o módulo de elasticidade foi encontrado para filmes à base de farinha de maracujá adicionado de nanopartículas, porém, não houve diferença significativa quando se considera a adição de nanopartículas aos filmes. Isto pode ser devido à criação de uma interface entre as camadas de argila e as moléculas de pectina modificada pela presença de um modificador orgânico, impedindo ou reduzindo a formação de ligações de hidrogênio entre eles. Provavelmente, para os nanocompósitos o aumento do módulo de elasticidade não depende apenas do grau de dispersão das partículas de argila na matriz, mas também da interação entre a matriz e as nanopartículas; que é um parâmetro relevante para uma maior rigidez (NASCIMENTO, CALADO e CARVALHO, 2012).

Com relação às propriedades mecânicas, os filmes desenvolvidos com a farinha de maracujá demonstraram maior resistência, força e menor flexibilidade. A mistura da farinha de maracujá com o amido de mandioca resultou em filmes com menor rigidez e menor resistência à tração quando comparado com o filme apenas de farinha de maracujá (NASCIMENTO, CALADO e CARVALHO, 2012).

A adição de MMT não influenciou intensamente as propriedades térmicas, mecânicas ou de barreira nos filmes analisados. A hidrofobicidade foi maior para os filmes de amido preparados sem adição de nanopartículas. A adição de nanopartículas teve efeito oposto para estes dois materiais. Logo, dependendo da aplicação, se é desejado um filme hidrofóbico, um filme sem nanopartículas seria o mais indicado. Isto pode ser explicado pela maior concentração de pectina no mesocarpo do maracujá, que tem grupos de ligação com alta polaridade que podem interagir com moléculas de água e de argila, reduzindo o ângulo de contato (melhorando a molhabilidade) pelo aumento da difusão da água no filme. Também pode ser explicado por uma incompatibilidade entre os polímeros hidrofílicos e a argila altamente hidrofóbica, impedindo uma boa dispersão e, conseqüentemente, a formação de agregados que podem promover a difusividade do vapor de água, acelerando assim a transmissão do vapor de água (PARK et al., 2002; NASCIMENTO, CALADO e CARVALHO, 2012).

Ainda, a adição de nanopartículas talvez não tenha resultado em um melhor efeito devido a dispersão de algumas nanopartículas na matriz polimérica. Altas quantidades de argilas tendem a limitar a penetração da gota de água dentro do filme, resultando na redução da hidrofobicidade superficial (NASCIMENTO, CALADO e CARVALHO, 2012).

Pela característica frágil dos filmes a base de amido quanto aos esforços mecânicos associados à manipulação realizada com a maioria das embalagens comerciais e devido à alta PVA, filmes de amido incorporados de nanoargilas hidrofílicas e fibras de celulose têm sido desenvolvidos como alternativa para melhoria das propriedades físicas (PARK et al., 2002; NASCIMENTO, CALADO e CARVALHO, 2012; MORAES 2009). Desta forma, Moraes (2009) estudou a influência da incorporação de nanoargilas hidrofílicas (bentonita e MMT CloisiteNa⁺) e de fibras de celulose nas propriedades do amido de mandioca e de glicerol como agente plastificante no desenvolvimento de filmes pela técnica *casting*, com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas e a PVA dos mesmos.

Como resultado, os filmes-compósitos amido-nanoargila apresentaram uma PVA 50% inferior aos valores encontrados para filmes de amido. Além disso, esses materiais foram aproximadamente 7 vezes mais rígidos que os filmes de amido. A tensão de ruptura dos compósitos não se diferenciou dos valores encontrado para os filmes de amido. A adição de fibras e nanoargila elevou a tensão de ruptura dos

filmes em 8,5 vezes e o módulo de elasticidade em 24 vezes, mas reduziu a capacidade de alongamento dos mesmos em 14 vezes. As análises indicaram que ocorreu intercalação das lamelas de argila na matriz polimérica. Os resultados concluíram que a adição de fibras e nanoargilas a filmes de amido é uma alternativa viável para o reforço mecânico e para a redução da PVA dos mesmos. A adição da nanoargila desempenhou a função de reforço ao material e aumentou a tortuosidade do filme, dificultando a passagem percorrida por um permeante qualquer, ou seja, melhorou as propriedades de barreira reduzindo a PVA (MORAES, 2009).

A adição de nanoargilas a filmes de amido plastificados com glicerol pode ser realizada para obter filmes homogêneos e com maior resistência à tração, porém, o plastificante deve ser adicionado durante o processo de mistura da argila com água (solvente). A adição de glicerol após a gelatinização do amido leva à formação de filmes com baixa tensão de ruptura (MORAES 2009).

Este resultado corrobora as afirmações de Azeredo e seus colaboradores (2012b) sobre a utilização de nanoargilas em materiais poliméricos, pois quanto mais impermeável for a nanoestrutura, melhor será a barreira, que também é favorecida pela boa dispersão na matriz polimérica.

Filmes de amido de milho modificado com ácido cítrico e amido não modificado, carboximetilcelulose (CMC), glicerol e MMT foram desenvolvidos com objetivo de verificar as propriedades físicas e a solubilidade em água dos materiais em diferentes concentrações e composições (ALMASIA, GHANBARZADEH e ENTEZAMIB, 2010). Os resultados obtidos demonstraram que as amostras adicionadas de MMT apresentaram a nanoargila deslocada para os ângulos menores da película, indicando que as nanocamadas da argila formaram uma estrutura intercalada. No entanto, as amostras compostas de amido não modificado e MMT (sem CMC) apresentaram estrutura completamente esfoliada (ALMASIA, GHANBARZADEH e ENTEZAMIB, 2010).

Estudos têm demonstrado que a redução da permeabilidade a gases relacionada à adição de nanocompósitos depende fortemente do tipo de argila, ou seja, a compatibilidade entre a matriz do polímero e a argila, do aspecto da argila e da estrutura dos nanocompósitos. Em geral, as melhores propriedades de barreira a gases são obtidas em nanocompósitos poliméricos com argilas totalmente esfoliadas (RHIM, PARK e HA 2013). Nos filmes de Almasia, Ghanbarzadeh e Entezamib (2010) a adição de 7% de MMT nas películas indicaram uma menor solubilidade

(7,21%) e uma resistência à tração 3 vezes maior em comparação com os filmes de amido-CMC puros.

Com objetivo de verificar a atividade antioxidante da erva-mate em filmes de amido de mandioca, Machado e seus colaboradores (2012) desenvolveram pela técnica *casting*, um filme plastificado com glicerol e reforçado com nanocelulose da fibra de coco obtidos por hidrólise ácida com H_2SO_4 a 65%. Os filmes foram preparados em diferentes concentrações e ao final de todo processo, foram utilizados para armazenamento de azeite de dendê, os filmes contendo o aditivo foram monitorados por 40 dias sob condições de oxidação acelerada (63% de UR/30 °C).

Os resultados apontaram que, à medida que houve o aumento da perda dos polifenóis totais nos filmes, ocorreu um menor aumento do índice de peróxidos do produto embalado, demonstrando assim, que, ao invés do produto, os compostos da embalagem que estavam sofrendo oxidação. O estudo ressalta ainda que as ótimas propriedades mecânicas apresentadas pelos filmes estão diretamente relacionadas à presença dos nanocristais de celulose de coco. Além disso, os valores de resistência à tração encontrados no estudo são semelhantes aos relatados para filmes sintéticos de polietileno de baixa densidade (PEBD) que variam de 6,9 a 16 MPa. O efeito da melhoria das propriedades mecânicas e de barreira dos filmes elaborados neste estudo pode ser atribuído ao fenômeno de percolação mecânica dos nanocristais de celulose e à formação de uma rede contínua da nanocelulose, ligada por interações de hidrogênio, devido a uma boa dispersão dos nanocristais na matriz, o que indica uma boa interação entre os componentes do filme, tornando-o competitivo com o PEBD (MACHADO et al., 2012).

Exceto a ação antioxidante, a incorporação de extrato de erva-mate não alterou as propriedades mecânicas e de barreira desses filmes. Os resultados apresentados neste estudo evidenciam que o desenvolvimento de filmes antioxidantes incorporados à matriz de amido de mandioca plastificada com glicerol é viável e pode ser aplicada como embalagem para evitar a oxidação de produtos lipídicos, permitindo assim a sua utilização como embalagem ativa com propriedades mecânicas melhoradas e diferenciadas, devido à nanocelulose de coco (MACHADO et al., 2012).

4.4.7.6 Filmes de quitosana adicionado de nanoargilas

Filmes de quitosana foram desenvolvidos e caracterizados em um esquema fatorial completo com variados níveis de MMT e tocoferol encapsulado com maltodextrinas (toc-encap). As propriedades estruturais, morfológicas, propriedades higroscópicas (PVA, hidrofobia, isotérmicas de sorção) e propriedades ópticas (turvação, parâmetros de cor CIELab) dos materiais resultantes foram avaliados (DIAS et al., 2014).

A solução filmogênica de quitosana (filme 1) foi preparada por dissolução de 2,0 g de quitosana em pó em 100 mL de solução aquosa de ácido acético (0,5% v/v) que permaneceu em repouso durante duas horas para assegurar a hidratação do polissacarídeo. Para garantir uma dissolução completa, a solução foi submetida a agitação magnética (1000 rpm) durante 6 h à temperatura ambiente (24 °C). A solução filmogênica foi filtrada com papel filtro em uma bomba de vácuo para remover as partículas não solubilizadas. O pH da solução filmogênica foi ajustado para 4,9 com ácido acético, para evitar qualquer alteração estrutural da MMT e para assegurar a protonação dos grupos amino na estrutura. Esta solução foi utilizada para todos os filmes (DIAS et al., 2014).

As nanopartículas de MMT foram usadas na concentração de 1% (m/m). A quitosana e a MMT (filme 2) foram preparados a partir do aquecimento da solução inicial a 40 °C e em seguida a adição das nanopartículas de MMT. A solução filmogênica foi agitada durante 30 min, com um agitador magnético e em seguida, submetida ao ultrassom por 36 minutos a 80% de potência. Foi observado que sob 40 °C, as cadeias de polímero exibiram maior movimento, facilitando a incorporação da MMT nas moléculas de quitosana (DIAS et al., 2014).

O toc-encap foi adicionado à solução filmogênica de quitosana (filme 1) nas concentrações de 5%, 10% e 20%, e agitou-se durante 30 min com um agitador magnético, à temperatura ambiente. Estas suspensões foram homogeneizadas com um Ultra-Turrax durante 5 ciclos, cada um com duração de 2 min a 15.000 rpm. Por último, as soluções foram submetidas a homogeneização por ultrassom (36 min /80 W), originando os filmes 3, 4 e 5 (DIAS et al., 2014).

Para os filmes 6, 7 e 8, soluções de toc-encap (5, 10 ou 20% m/m toc-encap / QUI) e de MMT (1,0% m/m MMTNa / QUI) foram preparadas. As soluções foram agitadas por 30 min à temperatura ambiente e submetidas à homogeneização em

ultrassom por 45 minutos com 80% de amplitude com o objetivo de facilitar a intercalação do toc-encapsulado e as lamelas da nanopartícula. Após, soluções de toc-encap e MMT e a solução filmogênica de quitosana (filme 1) foram aquecidas separadamente até 40 °C e, em seguida, vertidas uma para a outra. Por fim, as soluções foram agitadas magneticamente, homogeneizadas (Ultra-Turrax) e, em seguida, com um homogeneizador de ultrassom como descrito para os filmes 3, 4 e 5 (DIAS et al., 2014).

Para a formação do filme, 145 mL das soluções foram vertidas em placas de vidro e secas a 25 °C durante 24 h para assegurar a evaporação lenta do solvente. Todos os filmes foram mantidos a uma temperatura controlada de 23 ± 2 °C e umidade de $50 \pm 5\%$ durante 48 h, antes da análise (DIAS et al., 2014).

Os resultados indicaram que a adição de toc-encap até 10% influenciou a intercalação de MMT na matriz filmogênica, resultando em filmes com redução da PVA (3,48 (g/ms.Pa)), aumento da hidrofobia (7,93 - 59,54 mJ.m²) e menor teor de equilíbrio de umidade, demonstrando assim o potencial uso como embalagens ativas para alimentos. Em níveis acima de 10%, ocorreram aglomerados de toc-encap, o que deteriorou as propriedades das películas. À medida que o teor de toc-encap aumentou, as películas tornaram-se ligeiramente amareladas, mais irregulares e menos transparentes, com um índice de turvação mais elevado. O toc-encap não afetou a PVA, exibiu boa intercalação de MMT, resultando em filmes com maior superfície hidrofóbica e um equilíbrio da umidade inferior, apresentando assim, um potencial uso como embalagem ativa para alimentos (DIAS et al., 2014).

Quanto à adição da MMT, observou-se uma redução significativa da PVA, pela união com os grupos hidroxilas da quitosana, do amido e das maltodextrinas que foram utilizadas para encapsular o tocoferol. A difusão da água também foi reduzida pelo aumento da tortuosidade de sua rota através da matriz polimérica. A inclusão das nanopartículas nos filmes aumentou o percurso permeante na matriz polimérica, assim reduziu a difusão e conferiu ao filme uma maior barreira ao vapor de água. Este fato corrobora as afirmações de Zhong e seus colaboradores (2011) quanto ao uso de MMT em embalagens para o envase de alimentos com alta atividade de água (DIAS et al., 2014).

4.5 Legislação Sobre Nanopartículas em Contato com Alimentos na Europa (EU), EUA e Brasil.

Apesar dos benefícios atribuídos a utilização das NPTS em embalagens alimentícias, estudos relatam que a migração de NPTs para o alimento é variável. Avella e seus colaboradores (2005) estudaram a migração de NPTS em biofilmes adicionados de MMT para o alimento embalado. Os resultados indicaram que ocorreu uma baixa migração de magnésio e ferro para os vegetais embalados, porém, houve uma alta migração de silício, principal componente da nanoargila. Desta forma, verifica-se a importância dos parâmetros toxicológicos e legislativos referentes ao uso destes materiais.

Na União Européia (UE), a Comissão Europeia define nanomaterial como um material contendo partículas naturais, fabricadas ou acidentais, em um estado agregado, desagregado ou na forma de um aglomerado em que 50% ou mais das partículas na distribuição de número e tamanho, possua uma ou mais dimensões externas na escala entre 1 e 100 nm (CE, 2013; CE, 2011). No entanto, a Europa, assim como os demais países enfrentam problemas no que se refere a falta de conhecimento e incertezas científicas na área de nanotoxicologia, pois existem leis e regulamentações em vigor para embalagens, entretanto, não se referem especificamente aos nanomateriais (NMs).

Para o uso de NPTs em alimentos ou em contato com alimentos, o produto deve ser avaliado pela *European Food Safety Authority* (EFSA) e ser submetido à diretiva 1333/2008 como novo aditivo, mesmo no caso da mesma partícula na escala macro já ter sido aprovada. A EFSA é a responsável pela avaliação do uso de NPTs, no âmbito da regulamentação 1935/2004, as avaliações devem ser baseadas em segurança, e não ser condicionada a suposições, devendo incluir todas as etapas de processamento do alimento (UE, 2008; CEE 89/109).

Os órgãos reguladores têm muitas ferramentas à disposição para solicitar ensaios e informações adicionais, e podem restringir a utilização de substâncias químicas que são consideradas de alto risco (CE, 2008). Apesar de todas as informações disponíveis, o artigo 5(2) (c) ii do regulamento EC 450/2009 esclarece que as informações existentes não podem ser aplicadas a nanotecnologia, as NPTs devem ser avaliadas caso a caso, até que se conheçam maiores informações (RESTUCCIA et al., 2010). Para embalagens de alimentos, atualmente apenas três

NMs foram autorizados: o negro de carbono, o dióxido de silício e o nitreto de titânio, este para embalagens de politereftalato de etileno, devido a melhorias das propriedades térmicas, da eficácia como agente antimicrobiano e como filtro UV. Porém, o nitreto de titânio não pode ser detectável em alimentos, o negro de carbono não pode ser utilizado em níveis excedentes a 2,5% w/w de embalagens e para o dióxido de silício os limites de migração específica ainda não foram definidos (Anexo I, EC 10/2011).

Em 2011, a EFSA publicou um documento de orientação a respeito da avaliação de risco na aplicação da nanociência na cadeia alimentar humana e animal. Tal documento relata quais informações são exigidas do fabricante como: parâmetros toxicocinéticos, resultados de testes *in vitro* de genotoxicidade, testes de excreção e um estudo de toxicidade oral de dose repetida de 90 dias. A substância pode ser isenta do cumprimento destes requisitos, se os dados indicarem que a migração não ocorre, ou se a degradação ou dissolução completa for comprovada (FOOD PACKAGING, 2013B).

Na Europa, os NMs também são submetidos à regulação pela *Regulation on Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals* (REACH), pois se incluem na definição de substância química. O REACH, qualifica os NMs como similares às substâncias químicas, onde alguns podem ser tóxicos ou atóxicos, sendo seus riscos atribuídos de acordo o tipo de nanomaterial usado e sua aplicação (REACH, 2012). As prerrogativas exigem extensas obrigações para os fabricantes que devem fornecer ao órgão regulador informações através de relatórios. O regulamento de certificação, rotulagem e embalagem (CLP-Regulation) exige que as substâncias comercializadas, incluindo NMs, sejam notificadas à European Chemicals Agency de acordo com as classificações referente aos riscos (ECHA, 2012).

Nos EUA o FDA ainda não estabeleceu uma regulamentação específica e ainda tem reservas para estabelecer definições sobre "nanotecnologia", "nanomaterial" e "escala nanométrica". A agência mantém a posição de que os materiais quimicamente idênticos a um aditivo indireto autorizado e que respeitem os limites de concentração e uso especificados, podem ser utilizados sem aviso prévio.

Alguns NMs não autorizados pela UE, podem ser utilizados nos EUA com base na atual legislação (FOOD PACKAGING FORUM, 2013b) como o alumínio que fornece propriedades de barreira, filtro UV, entre outras; a prata que atua como

antimicrobiano e agente anti-estático; a argila bentonita que promove melhorias das propriedades de barreira podendo ser utilizada em diversos polímeros e o óxido de zinco que atua como filtro UV, antimicrobiano, fungistático e desodorizante, com uso permitido em copos plásticos e filmes plásticos, por exemplo.

Em Junho de 2014, o FDA emitiu uma orientação para as indústrias informando que ao ser detectado que um produto regulamentado pela agência envolva aplicações com NMs, a agência irá questionar se o material ou produto final foi projetado para ter ao menos uma dimensão externa, interna ou estrutura de superfície entre 1 a 100 nm. Outro questionamento será se o material ou produto final foi projetado para exibir propriedades ou fenômenos, incluindo propriedades físico-químicas ou efeitos biológicos atribuíveis à redução de sua dimensão, mesmo que essas dimensões estejam entre 100 e 1000 nm (o que segundo a Anvisa pode dificultar o rastreamento para verificar se há nanotecnologia presente no alimento, já que o diâmetro poderá variar na casa dos micrômetros (ANVISA, 2013)). Essas considerações serão aplicadas amplamente a todos os produtos regulamentados pelo FDA, como também para processos de fabricação ou alteração de dimensões, propriedades ou efeitos de um produto ou qualquer um de seus constituintes. O documento aponta a reflexão do FDA em estender a reavaliação de segurança não apenas para produtos em uma determinada escala de tamanho, mas de forma geral. A agência reconhece que se alguma propriedade mudou com a redução de tamanho, a segurança precisa ser novamente avaliada. Estes parâmetros ainda não têm força regulatória, porém, demonstra para as indústrias a visão futura da agência.

O FDA não definiu se os produtos que envolvem aplicações nanotecnológicas são benignos ou prejudiciais, no entanto, mantém uma política regulatória de base científica focada no produto, onde estudos científicos que comprovem o risco ou ausência de risco de um produto são necessários para estabelecer uma norma regulamentadora para esses produtos. As avaliações técnicas futuras serão específicas por produto, levando em consideração os efeitos biológicos de um dado nanomaterial e seu uso pretendido (FDA, 2014b; FDA, 2014a).

No Brasil, a ANVISA tem discutido o assunto juntamente com outros órgãos. Atualmente, a aprovação para uso de substâncias nanométricas como aditivos e em materiais destinados ao contato com alimentos depende de sua inclusão nas listas positivas, que até então não definem tamanho de partícula, bem como ocorre com a legislação do FDA (LQES, 2010).

De forma prática, as legislações que seriam utilizadas para autorizar a comercialização de um produto nanotecnológico não se diferenciam das normas para os demais produtos. O Grupo de Trabalho Marco Regulatório propõe que se adote a definição de nanotecnologia da ISO TC 229 em que nanomaterial, normalmente mas não exclusivamente, tem o tamanho inferior a 100 nanômetros, assim como a definição de nanomaterial da ISO/TR 12885-2008 onde nanomaterial é um material nanoestruturado e/ou que contenha partes nanoestruturadas (ISO, 2008; MDCI 2015; CIEL, 2014). Atualmente, dois terços das pesquisas em nanotecnologia na área de alimentos estão sendo desenvolvidas com embalagens e a preocupação maior é com o risco de contaminação dos alimentos. A linha de pesquisa que tem sido mais disseminada é a que estuda os filmes que são aplicados diretamente sobre os alimentos. Esses filmes não alteram a aparência ou a percepção sensorial dos alimentos, mas alteram propriedades de forma benéfica, como as propriedades microbiológicas, o que aumenta a taxa de conservação do alimento (ANVISA 2013).

Em 2014 foi instituído o Comitê Interno de Nanotecnologia da Anvisa (CIN), através da Portaria 1358/14. Entre as atribuições do CIN está a elaboração de normas ou guias específicos para a avaliação e controle de produtos que utilizam nanotecnologia. A portaria que instituiu o CIN também prevê a criação de um banco de dados sobre NPTs ou NMs relacionados à saúde e a elaboração de um plano de capacitação, entre outras atribuições. Segundo a ANVISA, até a data de criação do comitê apenas 0,2% dos produtos registrados na agência no setor alimentício faziam referência à nanotecnologia, tal percentual refere-se a apenas a 1 produto (BRASIL, 2014).

5 CONCLUSÃO

Existem diversas pesquisas utilizando biopolímeros, como proteínas e polissacarídeos, adicionados de nanoestruturas para elaboração de materiais plásticos destinados a embalar alimentos. Estes estudos têm demonstrado melhoria das características físicas como maior força, menor solubilidade em água e menor permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio. A utilização de nanoargilas têm demonstrado que há uma melhoria nas características das embalagens em comparação às embalagens sem a adição de nanoargilas. Dentre as nanoargilas, a MMT é um dos minerais mais abundantes e investigados. A incorporação de determinadas nanocargas ainda aumentam a biodegradabilidade dos nanocompósitos poliméricos após o descarte. Bio-nanocompósitos podem abrir uma nova oportunidade para a utilização de materiais de alta performance, com potencial para substituir parcialmente os materiais de embalagens plásticas convencionais não biodegradáveis à base de petróleo. Além disso, as nanoestruturas podem ser úteis para proporcionar propriedades ativas e inteligentes para embalagens de alimentos, como pelas propriedades antimicrobianas, eliminação de oxigênio, capacidade na imobilização de enzimas e de uma indicação do grau de exposição a alguns fatores prejudiciais, tais como temperaturas inadequadas ou níveis de oxigênio. Porém, os maiores desafios do setor está relacionado ao conhecimento sobre a compatibilidade entre polímeros e as nanopartículas, os aspectos toxicológicos relacionados ao consumidor e o meio ambiente, a falta de regulamentação, de informação científica sobre os efeitos na saúde, a falta de orientação de organismos internacionais ou nacionais e de mecanismos de monitoramento desse mercado crescente, o que dificulta a difusão da nanotecnologia e gera fatores como o conservadorismo e o preconceito dos consumidores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE. **Dados de Mercado**. 2013. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/>>. Acesso em: 12 Jan. 2015.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

ALMAS, K.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAM, A.A. Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules** v. 46, p.1–5, 2010.

ALVES, M. M. P. M. **Estrutura e comportamento reológico da gelatina em associação com outras gomas alimentares**. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia da universidade do Porto. Departamento de Engenharia Química, 2001.

ALVES, S. T. **A contaminação de alimentos gordurosos através de migração de plastificantes do tipo DEHA e DEHP do filme de PVC**. 2009. 43 f. Trabalho de conclusão de curso (Especialização em Qualidade em Alimentos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

ALBOOFETILEH, M.; et al. Antimicrobial activity of alginate/clay nanocomposite films enriched with essential oils against three common food borne pathogens. **Food Control** v. 36, p. 1-7, 2014.

ANADAO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. **Polímeros [online]**, v.21, n.5, p.443-452, 2011.

ANDRADE et al. **Compêndio de Nomenclatura Macromolecular**. Rio de Janeiro: e – papers, 2002. 206 p. cap , p. 01-12.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Seminário de inovação tecnológica em saúde Relatório geral 2013. Acesso em: 12 de Jan 2016. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/6daa1f0047ad4519a431af917d786298/Relatorio+do+SEMINARIO+DE+INOVACAO+TECNOLOGICA+EM+SAUDE.pdf?MOD=AJPERES>>

ARRIETA, M.P.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; RAYÓN, E.; LÓPEZ, J.; KENNY, J. M. PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.107, p. 139-149, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO – ABIPLAST – “**Perfil 2013**”. Retirado de <http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013_abiplast_final_web.pdf> Acesso em: 21 Jan 2015

ASSIS, L. M.; ZAVARESE E. R.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; SOUZA-SOARES, L. A. Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal**. Campinas, v. 15, n. 2, p. 99-109, 2012

AVÉROUS, L.; POLLET, E. L. Avérous and E. Pollet (eds.), Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology, DOI: 10.1007/978-1-4471-4108-2_2, _ Springer-Verlag London 2012.

AVELLA, M.; et al. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v. 93, p. 467-474, 2005.

AZEREDO, H. M. C. et al. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, p. 294- 297, 2012a.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; BRITO, E. S. Embalagens e suas interações com os alimentos. In: AZEREDO, H. M. C. (Ed). **Fundamentos de estabilidade de Alimentos**. Brasília, DF: Embrapa, 2012c. 328 p. pt. 2, cap 7, p. 223-250.

AZEREDO, H. M. C et al. Aplicação da nanotecnologia em embalagens de alimentos. In: AZEREDO, H. M. C. (Ed). **Fundamentos de estabilidade de Alimentos**. Brasília, DF: Embrapa, 2012b. 328 p. pt 2, cap 9, p. 287- 312.

BANG, G.; KIM, S. W. Biodegradable poly(lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18(3), p. 1063–1068, 2012.

BAZILIO, F.; S. (2014). **Determinação da migração específica dos plastificantes ftalato de di-(2-etil-hexila) e adipato de di-(2-etil-hexila) de filmes flexíveis de pvc para alimentos gordurosos: validação de método e controle sanitário do filme flexível de pvc**. (Dissertação de mestrado). Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro.

BARROS, H. D. **Estudo da exposição do consumidor aos plastificantes Ftalato e adipato de di-(2-etil-hexila) adicionados a filmes de PVC, utilizados para acondicionamento de alimentos Gordurosos**. 2010. 79 f. Tese (Doutorado em Vigilância Sanitária)- Fundação Oswaldo Cruz, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Rio de Janeiro, 2010.

BOLDYREV, V. V. Mechanochemistry and sonochemistry. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 2, n. 2, p. 143-145, 1995.

BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L. F. M.; ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, nº 3, p. 256-261, 2008.

BRASKEM. **Tecnologia do PVC**. São Paulo, 2006. p. 450. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Tecnologia%20do%20PVC%20a%20edi%C3%A7%C3%A3o_22.pdf>. Acesso em: 16 jan.2015.

BRANDÃO, H. M. Nanotecnologia: a próxima revolução na agropecuária. Revista CRMV, Brasília, v.17, n. 53, p 61-67, 2011.

BRANDÃO, L. V.; et al. Produção de goma xantana obtida a partir do caldo de cana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 217-222, dez. 2008.

BRASIL. Resolução nº 56, de 16 de Novembro de 2012. Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 21 de Novembro de 2012.

BRASIL 2014. **Comitê de Nanotecnologia aprova adesão do Brasil ao NanoReg**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/ciencia-e-tecnologia/2014/08/comite-de-nanotecnologia-aprova-adesao-do-brasil-ao-nanoreg>> Acesso em: 11 Fev. 2015.

BRASIL. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº. 45, de 03 de novembro de 2010. Dispõe sobre aditivos alimentares autorizados para uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF). **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 03 de novembro de 2010.

BRASIL. Resolução nº 46 de 03 de novembro de 2010. Dispõe sobre limites máximos para aditivos excluídos da lista de "aditivos alimentares autorizados para uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF)". **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 05 de novembro de 2010.

BRASIL. Resolução nº 17 de 17 de Março de 2008. Dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. **Diário oficialda República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, de 18 de março de 2008.

BRASIL. Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999. Aprova os Regulamentos Técnicos: Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em contato com Alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 20 de maio de 1999.

BRASIL. Resolução nº 17 de 17 de Março de 2008. Dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. **Diário oficialda República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, de 18 de março de 2008.

CAMPAGNER, M. R. et al. Filmes Poliméricos Baseados em Amido e Lignossulfonatos: Preparação, Propriedades e Avaliação da Biodegradação. **Polímeros**, v. 24(06), p. 740-751, 2014.

CARR, G. L. **Desenvolvimento de Embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. Tese de doutorado em Engenharia- Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 40, 2007.

CHANG, Y. J.; LIN, K. L.; CHANG, Y. Z. Determination of Di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) metabolites in human hair using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Clin Chim Acta**, v. 420, p. 155-159, 2013.

CHAUDHRY, Q.; et al. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. **Food Additives and Contaminants**, v. 25(3), p. 241–258, 2008.

CHAUDHRY, Q.; WATKINS, R.; CASTLE, L. Nanotechnologies in the Food Arena: New Opportunities, New Questions, New Concerns. **RSC Nanoscience & Nanotechnology**, v. 14, n. 14, p. 1-17, 2010.

CHENG, K. C.; DEMIRCI, A.; CATCHMARK, J. M.; PURI, V. M.; Effects of initial ammonium ion concentration on pullulan production by aureobasidium pullulans and its modeling. **Journal of food engineering**, v. 103, p.115–122, 2011.

CIEL - CENTER FOR INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL LAW **Nanomaterials Definition fact sheet**. Disponível em: <http://ecostandard.org/wp-content/uploads/Nano_definition.pdf> Acesso em: 06 Abr. 2015.

COMMISSION EUROPEAN – COMUNICADO DE IMPRENSA 2011. **O que são nanomateriais? Comissão Europeia abre novos caminhos com uma definição comum**. Disponível em: < http://europa.eu/rapid/press-release_IP-11-1202_pt.htm> Acesso em: 13 Jan. 2106.

COMMISSION EUROPEAN - Regulamento 2013. **Relativo à prestação de informação aos consumidores sobre os géneros alimentícios, no que se refere à definição de «nanomaterial artificial»**. Disponível em: < <http://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/3/2013/PT/3-2013-8887-PT-F1-1.Pdf>> Acessado em: < 13 jan. 2016.

COMMISSION EUROPEAN-(CE) n.º 1935/2004. **Relativo aos materiais e objetos destinados a entrar em contato com os alimentos e que revoga as Directivas 80/590/CEE e 89/109/CEE**. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32004R1935>> Acessado em: 13 Jan. 2016.

COMMISSION EUROPEAN. **Regulamento (CE) n. o 1333/2008. Relativo aos aditivos alimentares (Texto relevante para efeitos do EEE)**. Disponível em: < <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=celex%3A32008R1333>> Acessado em 13 Jan. 2016.

COMMISSION REGULATION – EU. N.o 450/2009. **Relativo aos materiais e objetos ativos e inteligentes destinados a entrar em contato com os alimentos. Jornal oficial da União Européia**. Disponível em: < http://www.vetbiblios.pt/LEGISLACAO_TECNICA/MATERIAIS_OBJECTOS_EM_CONTACTO_COM_GENEROS_ALIMENTICIOS/Generalidades/Regulamento_450-2009_29-05.pdf> Acesso em: 13 Jan. 2016.

COMMISSION REGULATION - EU nº. 10/2011. On plastic Materials and Articles Intended to Come in Contact with Food. **Official Journal of the European Union**. 15 de Janeiro de 2011. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2011R0010:20111230:EN:PDF>> Acesso em: 29 Ago. 2014.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Mandioca – raiz, farinha e fécula**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_03_13_14_03_50_mandioca04a080313.pdf> Acesso em: 16 Set. 2014.

COPPO, J.A. Nanotecnología, medicina veterinaria y producción agropecuaria. **Revista Veterinaria, Corrientes**, v. 20, n. 1, p 61–71, 2009.

COPERSUCAR, 2014. Disponível em <<http://www.copersucar.com.br/>> Acesso em 09/10/2014.

COSTA SILVA, H. S. R.; DOS SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Quim. Nova**, v. 29, No. 4, p. 776-785, 2006

CUTER, C. Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. **Meat Science** v. 74, p. 131-142, 2006.

DHANAPAL, A.; et al. Edible films from Polysaccharides. **Food Science and Quality Management**, v. 3, p., 9, 2012.

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(02), p. 147-161, 2006.

DIAS, A. M. G. C.; et al. Biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides. **Biotechnology advances**, v. 29, p.142–55, 2011.

DIAS, M. V.; et al. Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol. **Food Chemistry** v.165, p. 323–329, 2014.

DONINI, Í. A. N.; et al. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Ecl. Quím.**, São Paulo, v. 35 - 4: p. 165 - 178, 2010.

DONHOWE, I. G; FENNEMA, O. Edible films and coatings: characteristic, formation, definitions and testing methods. In: **KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A. e NISPEROS-CARRIEDO, M. O.** Edible coating and films to improve food quality, Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., p 1-24, 1994

DREXLER, K. E. Nanotechnology: From Feynman to Funding. **Bulletin of Science Technology & Society**, v. 24, p. 21-27, 2004.

DUFRESNE, A. Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals. **Molecules**, v. 15, p. 4111-4128, 2010.

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 1–24, 2011.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY - ECHA. **Nanomaterials**. Disponível em: <<http://echa.europa.eu/regulations/nanomaterials>> Acesso em: 10 Fev. 2015.
Environmental Protection Agency (EPA,U.S). **Integrated Risk Information System - Di(2-ethylhexyl) phthalate**. Retirado de <<http://www.epa.gov/iris/subst/0014.htm>> Acesso em: 14 Jan. 2015.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA,U.S). **Di(2-ethylhexyl) adipate**. <http://www.epa.gov/enviro/html/emci/chemref/103231.html>> Acesso em: 14 Jan. 2015b.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA,U.S). **Nanotechnology White paper**. 2005. Acesso em 12 de Jan 2016. Disponível em: <http://www.epa.gov/osa/pdfs/EPA_nanotechnology_white_paper_external_review_draft_12-02-2005.pdf>

EUROPEAN COMMISSION - EU. **Commission Recommendation. On a Code of Conduct for Responsible Nanosciences and Nanotechnologies Research**. Brussels: EU; 07. Feb. 2008. Disponível em: <http://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/fp7/89918/nanocode-recommendation_en.pdf> Acesso em: 10. Mar 2015.

EUROPEAN COMMISSION REACH - EU. Nanomaterials. Disponível em: <http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/nanomaterials/index_en.htm> Acesso em: 10 Fev. 2014

FABRIS, S.; FREIRE, M. T D. A.; REYES, F G. R. Embalagens plásticas: tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 19, n.2, p. 59-70, 2006.

FAKHOURI, F. M.; et al. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 27(2), p. 369-375, 2007.

FARIAS, M. G. et al. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*malphigia marginatad. c.*). **Química Nova**, 35(03), 546-552, 2012.

FARIAS, M. G. **Elaboração de filmes comestíveis de amido adicionados de polpa de acerola**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro (RJ), 2011.

FERREIRA, A. B. H. **Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa**. 5ª ed. Brasil: Editora Positivo, p. 2272, 2010.

FINNIGAN, B. **Barrier polymers**. In K. L. Yam (Ed.), *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology* (pp. 103–109). New York: John Wiley and Sons, Inc, 2009.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION- FDA. **Generally Recognized as Safe (GRAS)**. 2014. Disponível em:

<<http://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/default.htm>> Acesso em: 04 Set. 2014.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION–FDA. **Guidance for industry considering whether an fda-regulated product involves the application of nanotechnology.**

Contains Nonbinding Recommendations. June, 2014a. Disponível em:<<http://www.fda.gov/RegulatoryInformation/Guidances/ucm257698.htm>> Acesso em: 10 Fev. 2015.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION – FDA. **Guidance for Industry: Safety of Nanomaterials in Cosmetic Products**. 2014b. Disponível

em:<<http://www.fda.gov/Cosmetics/GuidanceRegulation/GuidanceDocuments/ucm300886.htm>> Acesso em: 23 Fev. 2015.

FOOD STANDARDS. **International regulations for food contact materials – P1034 Chemical Migration from Packaging into Food**. 2015. Disponível em:

<http://www.foodstandards.gov.au/code/proposals/Documents/P1034-Packaging-CFS-SD2.pdf>> Acesso em: 21 Fev. 2015.

FOOD PACKAGING FORUM. **Food packaging regulation in the US**. 2013.

Disponível em: <<http://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/regulation-on-food-packaging/food-packaging-regulation-in-the-us>> Acesso em: 21 Fev. 2015.

FOOD PACKAGING FORUM. **Nanomaterials** 2013b. Disponível em:

<<http://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/nanomaterials>> Acesso em: 21 Fev. 2015.

FU, L.; ZHANG, J.; YANG, G.; “Present status and applications of bacterial cellulose-based materials for skin tissue repair.” **Carbohydrate Polymers**, v. 92(2), p. 1432–1442, 2013.

FURIGO, A. JR.; AMATES, A. A.; BARROS, G. V.; YAMANISHI, V. F. **Departamento de engenharia química e engenharia de alimentos EQA5316 - Engenharia Bioquímica**. Florianópolis 30 de junho de 2009.

GOMEZ-GUILLEN, M.C.; et al. Fish gelatin: A renewable material for developing active biodegradable films. **Trends Food Sci. Technol.** v.20, p. 3-16, 2009.

GOVERNMENT PUBLISHING OFFICE. **Threshold of regulation for substances used in food-contact articles**. (GPO B, 2015). Disponível em:

<<http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?c=ecfr&SID=3b2b876e4c6a1eb8f06b1fe2f64f8558&rgn=div8&view=text&node=21:3.0.1.1.1.2.1.6&idno=21>> Acesso em 22 Fev. 2015.

GOVERNMENT PUBLISHING OFFICE. **General Provisions**. GPO 2015. Disponível em: <<http://www.ecfr.gov/cgi-bin/retrieveECFR?gp=&SID=909c3c8c9beea0a54d584300ba9a7dc6&n=pt21.3.170&r=PART&ty=HTML>> Acesso em 22 Fev. 2015.

HU, Q.; et al. Effect of nanocomposite-based packaging on postharvest quality of ethylene-treated kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) during cold storage, China. **Food Research International**, v. 44 p. 1589–1596, 2011.

IARC - Agência Internacional de Pesquisas para o Câncer. **DI(2-ETHYLHEXYL) ADIPATE**. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/mono77-7.pdf>> Acesso em: 14 Jan. 2015

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/TR 12885: nanotechnologies – health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies**. Geneva, p, 79, 2008.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 2008B. **ISO/TR 12885:2008(en)** Nanotechnologies — Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies. Disponível em: <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:52093:en>> Acesso em: 06 Abr. 2015.

JAHNO, V. D. **Síntese e caracterização do poi (L-ácido láctico) para uso como biomaterial**. Dissertação (Mestrado em engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio grande do sul, Rio grande do sul, 2005.

JANJARASSKUL, T.; KROCHTA, J. M. Edible Packaging Materials. **Rev. Food Sci. Technol**, v. 1, p. 415–448, 2010.

IDEC - Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor. **Risco no uso de PVC**. Retirado de <http://www.idec.org.br/uploads/revistas_materias/pdfs/2004-07-ed79-servico-saude.pdf> Acesso em: 20. Jan 2015.

KANMANI, P.; LIM, S. T. Development and characterization of novel probiotic-residing pullulan/starch edible films. **Food Chemistry**, v. 141, p. 1041–1049, 2013.

KAREL, M.; LUND, D. **Protective Packaging**. In M. Karel, & D. Lund (Eds.), *Physical Principles of Food Preservation* 2ª edição (pp. 514-587). New York: Marcel Dekker, 2003.

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

KENTISH, S.; WOOSTER, T. J.; ASHOKKUMAR, M.; BALACHANDRAN, S.; MAWSON, R.; SIMONS, L. The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Oxford, v. 9, n. 2, p. 170-175, 2008.

KRISTO, E.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. **Carbohydrate Polymers**, v.68, p. 146–158, 2007.

LABORATÓRIO DE QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO-UNICAMP. **Nanotecnologia : uma revolução em marcha**. LQES 2010. Disponível em <http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2010/lqes_news_novidades_1413.html> Acesso em: 27 Ago. 2014.

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

MACHADO, B. A. S.; et al. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v.42, n.11, , p.2085-2091, 2012.

MALI, S.; et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p. 129-135, 2004.

MANGIACAPRA, P.; et, al. Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers** v. 64, p. 516–523, 2006.

MELO, N. R. (2007). **Migração de plastificantes e avaliação de propriedades mecânicas de filme de poli (cloreto de vinila) para alimentos**. (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

MDCI - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Fórum de competitividade em nanotecnologia Contribuições GT-Marco Regulatório. Relatório GT Marco Regulatório**. Fórum de Competitividade em Nanotecnologia. 2015. Acesso em: 06 Abr. 2015. Disponível em:<http://www.mdic.gov.br/arquivos/dwnl_1283535420.pdf>

MMA - Ministério do Meio Ambiente, **Impacto das embalagens no meio ambiente**. Retirado de <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/consumo-consciente-de-embalagem/impacto-das-embalagens-no-meio-ambiente>> Acesso em: 20. Jan 2015.

MOTTIN, A. C.; CÂMARA, J. J. D.; DE MIRANDA, C. A. S.; PAGNAN, C. S. **O uso de bioplásticos no desenvolvimento de produtos sustentáveis**. Desenhando o futuro 2011 | 1º Congresso nacional de design, 2011.

MOHANTY, A. K.; MIRSA, M.; DRZAL, T. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10(01-02), p. 19-26, 2002.

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC , 2009.

MOURA, M., R.; et al. Preparação de Novos Nanobiocompósitos Comestíveis Ativos Contendo Nanoemulsão de Canela e Pectina. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 486-490, 2014.

MÜLLER, J. M.; SANTOS, R. L.; BRIGIDO, R. V. Produção de Alginato por Microrganismos. **Polímeros**, vol. 21, nº 4, p. 305-310, 2011.

NAIARETTI, D. G.; TITA, O. Biopolymers used in food packaging: a review. *Acta Universitatis Cibiniensis Series E: Food technology*, v. XVI, no.2, 2012.

NASCIMENTO, T. A.; CARVALHO, C, V. P.; CALADO, V. Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. **Food Research International**, v.49, p.588–595, 2012.

NASCIMENTO, T. A.; CARVALHO, C, V. P.; CALADO, V. **Filmes flexíveis de amido adicionados de casca de maracujá e nanopartícula mineral**. *Embrapa Instrumentação, São Carlos, 10 a 13 de junho de 2013*

NEGRÃO, C.; CAMARGO, E. **Design de Embalagem do Marketing à Produção**. São Paulo: Novatec Editora, 2008.

OZCALIK, O.; TIHMINLIOGLU, F. Barrier properties of corn zein nanocomposite coated polypropylene films for food packaging applications. **Journal of Food Engineering**, v.114(4), p. 505–513, 2013.

PARAMAN, P.; LAMSAL, B. P. Recovery and Characterization of r-Zein from Corn Fermentation Coproducts. **J. Agric. Food Chem**, v. 59, p. 3071–3077, 2011.

PEÑA, C.; HERNÁNDEZ, L.; GALINDO, E.; Lett. Appl. **Microbiol**, v. 43, p. 200, 2006.

PEREZ, F. S.; BERTAGNOLLI, S. M. M.; ALVES, M. P. A.; PENNA, N. G. Nanotecnologia: aplicações na área de alimentos. **Disc. Scientia**. Série: Ciências da Saúde, Santa Maria, v. 13, n. 1, p. 1-14, 2012.

PÉREZ-GAGO, M. B.; RHIM, JW. Chapter 13 – **Edible Coating and Film Materials: Lipid Bilayers and Lipid Emulsions**. *Innovations in Food Packaging (Second Edition)*, p. 325–350, 2014.

POPOVIĆ, S.; et al. Pumpkin oil cake protein isolate films as potential gas barrier coating. **Journal of Food Engineering**, v. 110(3), p. 374–379, 2012.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**, São Paulo: Editora Artliber, 2000, p. 242.

RAMOS, Ó. L.; et al. Features and performance of edible films, obtained from whey protein isolate formulated with antimicrobial compounds. **Food Research International**, v.45(1), p. 351–361, 2012.

RAY, S. S.; et al. **Nano Lett**. v. 2, p. 1093, 2002.

REMÉDIOS, C.; ROSÁRIO, F.; BASTOS, V. Environmental Nanoparticles Interactions with Plants: Morphological, Physiological, and Genotoxic Aspects. **Journal of Botany**, 2012.

RESTUCCIA, D.; et al. Regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food applications. **Food Control**, v. 21, p. 1425–1435, 2010.

REIN, D. M.; KHALFIN, R.; COHEN Y. “Cellulose as a novel amphiphilic coating for oil-in-water and water-in-oil dispersions.” **Journal of colloid and interface science**, v. 386(1), p. 456–63, 2012.

RHIM, J-W.; PARK, H-M.; HA, C-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1629– 1652, 2013.

RHIM JONG-WHAN; HONG SEOK-IN; HA CHANG-SIK. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42 p. 612–617, 2009.

ROCHA, G. O. et al. Filmes Compostos Biodegradáveis a Base de Amido de Mandioca e Proteína de Soja. **Polímeros**, v. 24(05), p. 587-595, 2014.

RODRIGUES, T A. F. **Preparação e caracterização de membranas biodegradáveis**. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica, 2008.

ROJAS-GRAÜ M. A.; TAPIA M. S.; MARTÍN-BELLOSO O. Using polysaccharidebased edible coatings to maintain quality of fresh-cut Fuji apples. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p.139–147, 2008.

ROJAS-GRAÜ, M. A.; et al. Effects of plant essential oils and oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of alginate–apple puree edible films. **Journal of Food Engineering**. v. 81, Issue 3, p. 634–641, 2007.

RZATKI, FELIPE DARABAS. **Modificação de superfície de fibra natural inorgânica para utilização como reforço em Poli(tereftalato de butileno)**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis 2012.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SCOTT, N. R. Nanoscience in Veterinary Medicine. **Veterinary Research Communications, Dordrecht**, v. 31, (supl. 1), p. 139-144, 2007.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO SEAB. **Mandiocultura - Análise da Conjuntura Agropecuária**. 2012. Disponível em:

<http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandiocultura_2012_13.pdf> Acesso em 16 Set. 2014.

SIDDHANTA, A. K.; et al. "Profiling of cellulose content in Indian seaweed species." **Bioresource technology**, v. 100(24), p. 6669–73, 2009.

SINHA, R.; KIM, G.; NIE, S.; SHIN, D. Nanotechnology in cancer therapeutics: bioconjugated nanoparticles for drug delivery. **Molecular Cancer Therapeutics, Birmingham**, v. 5, n. 8, p.1909-1917, 2006.

SOARES, N. F. F. et al. Embalagem ativa na conservação de alimentos In: AZEREDO, H. M. C. (Ed). **Fundamentos de estabilidade de Alimentos**. Brasília, DF: Embrapa, 2012. 328 p. pt 2, cap. 8, p. 253–280.

SOUZA, M. L. et al. Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. **Química. Nova**, v. 32(06), p. 1452-1456, 2009.

TADA, E D. S. **Blendas com poli(3-hidroxi-butirato) (phb) e copolímeros aleatórios: comportamento de fases e cinética de cristalização**. Campinas, 2009. Tese (Doutorado). Instituto de Química Departamento de Físico-Química - Universidade Estadual de Campinas, 2009. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/000477183.pdf>> Acesso em 08 Fev. 2015.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Food Science and Technology**, v. 14(03), p. 71-78, 2003.

TROVATTIA, E.; et al. Pullulan–nanofibrillated cellulose composite films with improved thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 72, p.1556–1561, 2012.

UFTPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, **Uma grande idéia**. Retirado de <<http://www.utfpr.edu.br/medianeira/estrutura/assessorias/ascom/noticias/acervo/uma-grande-ideia>> Acesso em: 20. Jan 2015.

VIEIRA, M. G. A.; et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47(3), p. 254–263, 2011.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable Polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307-344, 2009.

YALCIN, B.; et al. Control of optical anisotropy at large deformations in PMMA/chlorinated- PHB (PHB-Cl) blends: Mechano-optical behavior. **Polymer**, v. 47, p. 8183-8193, 2006.

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

WANG, Y.; XIONG, Y. L.; RENTFROWK, G.; NEWMAN, M. C. Oxidation promotes cross-linking but impairs film-forming properties of whey proteins. **Journal of Food Engineering**, v. 115(1), p. 11–19, 2013.

WATERSCHOOT, J.; et al. Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. **Starch/Stärke**, v. 66, p. 1–16, 2014.

WEISS, J.; TAKHISTOV, P.; McCLEMENTS, D. J. Functional materials in food nanotechnology. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 9, p. 107-116, 2006.

WILLATS, W. G. T.; KNOX, P.; MIKKELSEN, J. D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. **Trends Food Sci. Technol.**, v. 17, n. 3, p. 97-104, 2006.

XIE, F.; et al. Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science** v. 38, p.1590– 1628, 2013.

Yano, K.; Usuki, A.; Okad, A. Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid films. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* v. 35, p. 2289–94, 1997.

ZANATTA, D.; et al. **Polímeros biodegradáveis**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Centro Tecnológico – Departamento de engenharia química e engenharia de alimentos – EQA, 2008.

ZANETTI, G.; PAHUJA, K. B.; STUDER, S.; SHIM, S.; SCHEKMAN, R. **Nature Cell Biol.** v. 14, p. 20–28, 2011.

ZHONG, Y., SONG, X. Y.; LI, Y. F. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, v. 84(1), p. 335–342, 2011.