



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE**  
**ALIMENTOS**

**GLEYCA DE JESUS COSTA FERNANDES**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE GELATINA**  
**DE PEIXE COM CARBOXIMETILCELULOSE, ÁLCOOL POLIVINILICO E**  
**ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

**BELÉM – PA, BRASIL**

**2023**

**GLEYCA DE JESUS COSTA FERNANDES**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE GELATINA  
DE PEIXE COM CARBOXIMETILCELULOSE, ÁLCOOL POLIVINILICO E  
ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF FISH GELATIN FILMS  
WITH CARBOXYMETHYLCELLULOSE, POLYVINYL ALCOHOL AND  
ADDITION OF SILVER NANOPARTICLES**

Thesis presented to the Graduate Program of Food Science and Technology (PPGCTA) of the Federal University of Pará (UFPA) in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor in Food Science and Technology.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) da Universidade Federal do Pará (UFPA) como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

**Orientador(a):** Prof<sup>a</sup>. Dra. Lúcia de Fátima Henriques Lourenço

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA TESE  
DEFENDIDA.

BELÉM – PA, BRASIL

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

---

- F363d Fernandes, Gleyca de Jesus Costa.  
Desenvolvimento e caracterização de filmes de gelatina de peixe com carboximetilcelulose, álcool polivinílico e adição de nanopartículas de prata / Gleyca de Jesus Costa Fernandes. — 2023.  
105 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof<sup>ª</sup>. Dra. Lúcia de Fátima Henriques Lourenço  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Belém, 2023.
1. Gelatina de peixe. 2. Filmes biodegradáveis. 3. Carboximetilcelulose. 4. Álcool Polivinílico. 5. Nanopartículas de prata. I. Título.

# COMISSÃO EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente  
**Lucia de Fatima Henriques Lourenco**  
Data: 20/05/2024 15:23:56-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Dra. Lúcia de Fátima Henriques Lourenço**  
Universidade Federal do Pará - PPGCTA /ITEC  
Orientadora – Presidente da Comissão

Maria Regina  
Sarkis Peixoto  
Joele

Assinado de forma digital por  
Maria Regina Sarkis Peixoto  
Joele  
Dados: 2024.05.23 18:03:29

---

**Dra. Maria Regina Sarkis Peixoto Joele**  
Universidade Federal do Pará - PPGCTA  
Membro titular



Documento assinado digitalmente  
**NELSON ROSA FERREIRA**  
Data: 21/05/2024 13:31:17-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Nelson Rosa Ferreira**  
Universidade Federal do Pará - PPGCTA /ITEC  
Membro titular



Documento assinado digitalmente  
**CLEIDIANE DA SILVA ARAUJO MATIAS**  
Data: 21/05/2024 11:13:23-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Dra. Cleidiane da Silva Araújo Matias**  
Universidade do Estado do Pará  
Membro titular



Documento assinado digitalmente  
**GILCIANE AMERICO ALBUQUERQUE**  
Data: 21/05/2024 20:02:13-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Dra. Gilciane Américo Albuquerque**  
Membro titular

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros também encontra-se registrada no SIGAA e disponível na Secretaria do PPGCTA-UFPA.

Aos meus pais, Socorro e Edilson,  
minha irmã Geise  
e ao meu esposo Marcelo,  
pelo amor e apoio incondicional.  
Vocês completam a minha vida!  
Com todo amor e carinho dedico.

## **Agradecimentos**

A Deus, pela proteção, por iluminar meus pensamentos e por me dar forças para superar todos os obstáculos durante essa longa caminhada.

À Universidade Federal do Pará (UFPA) pela oportunidade, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Lúcia de Fátima Henriques Lourenço, minha orientadora, pela oportunidade, ensinamentos e críticas, pela compreensão, apoio e orientação prestada no decorrer desses anos, contribuindo para o meu crescimento profissional.

À banca examinadora, pela disponibilidade e valiosa colaboração para o aperfeiçoamento deste trabalho.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), instituição onde realizei o mestrado e que me apresentou excelentes colegas e profissionais, entre eles a Jayne Figueiredo, com quem pude contar e agradeço pela disponibilidade e importante auxílio na realização das análises das propriedades térmicas e mecânicas.

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Consuelo, embora não tenhamos tido bons resultados, agradeço pela disponibilidade e ensinamentos quando solicitamos a sua ajuda.

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Marta Chagas da Faculdade de Farmácia da UFPA, pela enorme boa vontade em me ajudar, e que apesar das dificuldades e dos resultados não saírem como esperado, não deixou de me dar uma palavra de incentivo e confiança.

Ao Prof. Dr. Cláudio Remédios da Faculdade de Física da UFPA, pela solicitude e auxílio na realização da análise de Difração de Raio-X.

Ao coordenador do PPGCTA, Prof. Dr. Renan Chisté pela empatia, compreensão, apoio e incentivo para a conclusão dessa tese.

Aos meus pais, Socorro e Edilson, por todo esforço investido na minha educação, por toda confiança, e principalmente por todo amor e apoio que recebi durante toda a minha vida. Merecedores da minha admiração e respeito, serão para sempre meu maior exemplo e meus motivos para seguir em frente.

A minha irmã Geise, obrigada pelo amor, amizade, incentivo, pelos conselhos e por sempre me dizer que eu preciso ser forte e que sou capaz de realizar meus objetivos.

Ao meu esposo Marcelo Lima, meu parceiro de vida, por todo amor, cuidado e compreensão a mim dedicados, por me amparar nos dias turbulentos e me ajudar a superar

as dificuldades. Obrigada por acreditar na minha capacidade, exaltar minhas qualidades e querer sempre o melhor para mim. Seu amor me fortaleceu em cada momento desse longo percurso e foi essencial para me ajudar a finalizar esse ciclo.

A minha querida Cleidiane Araújo, pessoa que foi um anjo na minha vida desde o primeiro dia que iniciei no doutorado. Você conhece muito bem todos os altos e baixos dessa árdua trajetória e eu tive a sorte de sempre poder contar com você. Obrigada por ter se tornado essa grande amiga, por destinar boa parte do seu tempo para me ajudar e sanar muitas das minhas dúvidas, por me fazer crescer, por me ensinar tanto, por me ouvir sempre que precisei, por se preocupar com a minha saúde quando eu não estava bem, pelas palavras de conforto e incentivo, por me ajudar a achar alternativas, não me deixando desistir quando tudo parecia dar errado. Só tenho que dizer: Sem você eu não teria conseguido! Gratidão por tudo!

Ao Marcos Jhony, por não hesitar em me ajudar com os experimentos no laboratório, pela eficiência, dedicação e otimismo. Obrigada pela parceria! Seu auxílio foi fundamental para a conclusão desse trabalho.

A todos que fazem parte do Laboratório de Produtos de Origem Animal (LAPOA), pela boa convivência, experiências trocadas, pelas conversas e momentos de descontração. Em especial, à Ludinéia Monteiro e à Raíra Brito pelo companheirismo, carinho e amizade que partilhamos durante essa jornada.

A todos os professores e colegas dos laboratórios do PPGCTA pela contribuição e apoio para a realização das análises.

A minha psicóloga Dra. Clotilde Pereira que me ajudou no processo de autoconhecimento, entendimento e controle dos meus sentimentos e emoções.

Aos amigos mais do que especiais em minha vida, Mayara, Catarina, Shirleny, Hugo, Helenira e minha comadre Kamilla, que sempre estiveram ao meu lado, pelo acolhimento nos momentos difíceis, conselhos, amizade e apoio. Muito obrigada por torcerem por mim e vibrarem com as minhas conquistas!

Por fim, tudo se resume em GRATIDÃO a Deus e a cada um de vocês que fizeram parte desse processo.

**Agradecimentos às agências de fomento à pesquisa**

***(Acknowledgement to the research funding agencies)***

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. *(This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brazil (CAPES) - Finance Code 001).*



“O êxito da vida não se mede somente pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho”.

Abraham Lincoln

## RESUMO GERAL

O objetivo geral da presente tese foi “Desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis de gelatina de peixe combinada com carboximetilcelulose e álcool polivinílico, adicionados com nanopartículas de prata” e está estruturada em três capítulos. O primeiro capítulo apresenta um artigo de revisão que serve de suporte teórico à pesquisa realizada, que tem como título “Blendas poliméricas biodegradáveis de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e álcool polivinílico utilizadas como embalagens ativas: Uma revisão”. Este manuscrito fornece uma visão geral sobre as principais características e deficiências relacionadas à aplicação da gelatina de peixe em filmes biodegradáveis. Apresenta informações que relatam a produção de filmes a partir da combinação de biopolímeros como boa estratégia para superar suas limitações, destaca a carboximetilcelulose e o álcool polivinílico como polímeros interessantes para formar filmes mistos com a gelatina com propriedades melhoradas e considera a possibilidade de incorporar compostos ativos, particularmente nanopartículas de prata, à essas matrizes poliméricas com o intuito de conferir propriedade antimicrobiana aos filmes e estender a vida útil dos alimentos embalados. O segundo capítulo corresponde ao artigo já publicado intitulado “Efeito de álcool polivinílico e carboximetilcelulose nas propriedades tecnológicas de filmes de gelatina de peixe”. Nesse estudo foram produzidos filmes biodegradáveis misturando gelatina/carboximetilcelulose (FG/CMC) e gelatina/álcool polivinílico (FG/PVOH) nas proporções 90/10, 80/20 e 70/30 com concentração total de 3% (m/v) de solução e 10% (m/m polímeros) de plastificante, e foi avaliado o efeito da adição desses polímeros no desempenho de filmes de gelatina de peixe. Os resultados mostraram que a mistura de gelatina com CMC e PVOH melhorou a resistência mecânica, capacidade de barreira ao vapor de água e a solubilidade dos filmes. A concentração máxima de CMC promoveu a maior resistência à tração, enquanto o maior teor de PVOH produziu filme com menor solubilidade. Os filmes FG/PVOH foram mais flexíveis e resistentes à água, porém apresentaram menor resistência mecânica e térmica comparado ao FG/CMC. Os sistemas de mistura propostos mostraram-se adequados para melhorar as propriedades dos filmes de gelatina de peixe. O capítulo três apresenta o artigo “Otimização do processo de obtenção de filme nanocompósito biodegradável a base de gelatina de peixe e carboximetilcelulose reforçado com nanopartículas de prata”. O objetivo foi desenvolver um filme nanocompósito biodegradável a partir de gelatina de peixe (FG), carboximetilcelulose (CMC) e nanopartículas de prata (NpAg). A formulação

foi otimizada utilizando metodologia de superfície de resposta para estabelecer os melhores níveis de FG (2–4%), CMC (0,5–1%) e NpAg (0,005–0,01%) a fim de se obter um filme nanocompósito (FG/CMC-NpAg) com melhores propriedades mecânicas e de barreira. A otimização foi feita com base nas respostas a permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência à tração (RT) e alongamento (E). As condições otimizadas foram: 3% de FG, 0,54% de CMC e 0,011% de NpAg. Foram analisadas as propriedades mecânicas, PVA, solubilidade, propriedades óticas e transmissão de luz dos filmes otimizado e controle. O filme FG/CMC-NpAg otimizado apresentou menor alongamento e transparência, mas por outro lado demonstrou maior resistência à tração e à água, além de propriedades de barreira melhoradas em relação ao vapor de água e à luz ultravioleta, quando comparados ao filme controle. No geral, os resultados indicaram que o filme nanocompósito biodegradável desenvolvido neste estudo pode ser adequado para utilização como material de embalagem.

**Palavras-chave:** Gelatina de peixe, Filmes biodegradáveis, Carboximetilcelulose, Álcool Polivinílico, Nanopartículas de prata.

## ABSTRACT

The general objective of this thesis was “To develop and characterize biodegradable films of fish gelatin combined with carboxymethyl cellulose and polyvinyl alcohol, added with silver nanoparticles” and is structured into three chapters. The first chapter presents a review article that serves as theoretical support for the research carried out, which is entitled “Biodegradable polymeric blends of fish gelatin, carboxymethylcellulose and polyvinyl alcohol used as active packaging: A review”. This manuscript provides an overview of the main features and shortcomings related to the application of fish gelatin in biodegradable films. It presents information that reports the production of films from the combination of biopolymers as a good strategy to overcome their limitations, highlights carboxymethylcellulose and polyvinyl alcohol as interesting polymers to form mixed films with gelatin with improved properties and considers the possibility of incorporating active compounds, particularly silver nanoparticles, to these polymeric matrices with the aim of providing antimicrobial properties to the films and extending the shelf life of packaged foods. The second chapter corresponds to the already published article entitled “Effect of polyvinyl alcohol and carboxymethyl cellulose on the technological properties of fish gelatin films”. In this study, biodegradable films were produced by mixing gelatin/carboxymethyl cellulose (FG/CMC) and gelatin/polyvinyl alcohol (FG/PVOH) in proportions 90/10, 80/20 and 70/30 with a total concentration of 3% (m/v) of solution and 10% (w/w polymers) of plasticizer, and the effect of adding these polymers on the performance of fish gelatin films was evaluated. The results showed that the mixture of gelatin with CMC and PVOH improved the mechanical strength, water vapor barrier capacity and solubility of the films. The maximum CMC concentration promoted the highest tensile strength, while the highest PVOH content produced a film with lower solubility. FG/PVOH films were more flexible and water resistant, but presented lower mechanical and thermal resistance compared to FG/CMC. The proposed mixing systems proved to be suitable for improving the properties of fish gelatin films. Chapter three presents the article “Optimization of the process for obtaining a biodegradable nanocomposite film based on fish gelatin and carboxymethylcellulose reinforced with silver nanoparticles”. The objective was to develop a biodegradable nanocomposite film from fish gelatin (FG), carboxymethylcellulose (CMC) and silver nanoparticles (NpAg). The formulation was optimized using response surface methodology to establish the best levels of FG (2–4%), CMC (0.5–1%) and NpAg

(0.005–0.01%) in order to obtain a film nanocomposite (FG/CMC-NpAg) with better mechanical and barrier properties. The optimization was done based on the responses to water vapor permeability (PVA), tensile strength (RT) and elongation (E). The optimized conditions were: 3% FG, 0.54% CMC and 0.011% NpAg. The mechanical properties, PVA, solubility, optical properties and light transmission of the optimized and control films were analyzed. The optimized FG/CMC-NpAg film showed lower elongation and transparency, but on the other hand demonstrated greater tensile and water resistance, as well as improved barrier properties in relation to water vapor and ultraviolet light, when compared to the control film. Overall, the results indicated that the biodegradable nanocomposite film developed in this study may be suitable for use as packaging material.

**Keywords:** Fish gelatine, Biodegradable films, Carboxymethylcellulose, Polyvinyl Alcohol, Silver nanoparticles.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>Figura 1.</b> Estrutura química da gelatina.....	<b>25</b>
<b>Figura 2.</b> Classificação dos biopolímeros.....	<b>28</b>
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática da reação de obtenção da carboximetilcelulose.....	<b>30</b>
<b>Figura 4:</b> Estrutura química do álcool polivinílico obtido através da hidrólise alcalina do acetato de polivinila.....	<b>32</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>Figura 1.</b> Médias e desvio padrão (DP) das propriedades: (a) Espessura; (b) Resistência à Tração (RT); (c) Alongamento (% E); (d) Permeabilidade ao Vapor de água (PVA); (e) Solubilidade dos filmes FG, 90FG/10CMC, 80FG/20CMC; 70FG/30CMC; 90FG/10PVOH, 80FG/20PVOH, 70FG/30PVOH.....	<b>62</b>
<b>Figura 2.</b> Médias e desvios padrão (DP) dos parâmetros de cor: (a) L*; (b) a*; (c) b*, (d) $\Delta E$ (e) opacidade dos filmes FG, 90FG/10CMC, 80FG/20CMC; 70FG/30CMC; 90FG/10PVOH, 80FG/20PVOH, 70FG/30PVOH.....	<b>66</b>
<b>Figura 3.</b> Filmes biodegradáveis: (a) FG; (b) 90FG/10CMC; (c) 80FG/20CMC; (d) 70FG/30CMC; (e) 90FG/10PVOH; (f) 80FG/20PVOH, (g) 70FG/30PVOH.....	<b>67</b>
<b>Figura 4.</b> Espectros FTIR de filme FG e misturas FG/CMC e FG/PVOH.....	<b>68</b>
<b>Figura 5.</b> Termogramas TGA e DTGA do filme controle (FG) e filmes de mistura: (a) FG; (b) 90FG/10CMC; (c) 80FG/20CMC; (d) 70FG/30CMC; (e) 90FG/10PVOH; (f) 80FG/20PVOH; (g) 70FG/30PVOH.....	<b>70</b>
<b>Figura 6.</b> (a) Padrão de DRX dos filmes FG/CMC e FG e (b) Filmes FG/PVOH e FG.....	<b>71</b>
<b>Figura 7.</b> Imagens transversais do filme FG e misturas FG/CMC, FG/PVOH em diferentes proporções.....	<b>72</b>

### CAPÍTULO 3

<b>Figura 1.</b> Superfície de resposta e curvas de nível para permeabilidade ao vapor de água (PVA), relacionando as concentrações de gelatina de peixe (FG), carboximetilcelulose (CMC) e nanopartículas de prata (NpAg) no processo de obtenção de filme compósito.....	<b>88</b>
<b>Figura 2.</b> Superfície de resposta e curvas de nível para alongamento (E), relacionando as concentrações de gelatina de peixe (FG), carboximetilcelulose (CMC) e nanopartículas de prata (NpAg) no processo de obtenção do filme nanocompósito.....	<b>91</b>
<b>Figura 3.</b> Superfície de resposta e curvas de nível para resistência a tração (RT), relacionando as concentrações de gelatina de peixe (FG), carboximetilcelulose (CMC) e nanopartículas de prata (NpAg) no processo de obtenção do nanocompósito.....	<b>92</b>
<b>Figura 4.</b> Perfis de Desejabilidade para as melhores concentrações de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata para o processo de obtenção do filme.....	<b>93</b>
<b>Figura 5.</b> A: Filme de gelatina de controle; B: Filme nanocompósito otimizado.....	<b>98</b>

### LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>Tabela 1.</b> Embalagens de nanocompósitos baseadas em NpAg/matrizas poliméricas biodegradáveis.....	<b>38</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>Tabela 1.</b> Definição dos níveis das variáveis estudadas na obtenção do filme nanocompósito.....	<b>83</b>
<b>Tabela 2.</b> Análise de variância e modelo da permeabilidade ao vapor de água, resistência a tração e alongamento das variáveis independentes, teste F e $R^2$ .....	<b>86</b>
<b>Tabela 3.</b> Caracterização mecânica, física, barreira e cor dos filmes de controle (FG) e otimizado (FG/CMC-NpAg).....	<b>96</b>
<b>Tabela 4.</b> Transmissão de luz e transparência dos filmes de controle (FG) e otimizado (FG/CMC-NpAg).....	<b>99</b>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>18</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
 <b>CAPÍTULO I</b>	
<b>Blendas poliméricas de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e Álcool polivinílico utilizadas como embalagens ativas: Uma Revisão.....</b>	<b>21</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>21</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>2 PRODUÇÃO DE PESCADO, APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS E OBTENÇÃO DE GELATINA DE PEIXE.....</b>	<b>22</b>
2.1 GELATINA .....	24
2.1.1 Gelatina de peixe.....	26
<b>3 POLÍMEROS E FILMES BIODEGRADÁVEIS.....</b>	<b>27</b>
3.1 CARBOXIMETILCELULOSE .....	30
3.2 ÁLCOOL POLIVINÍLICO.....	31
<b>4 BLENDA POLIMÉRICAS.....</b>	<b>33</b>
<b>5 EMBALAGENS ATIVAS.....</b>	<b>34</b>
5.1 NANOTECNOLOGIA EM EMBALAGENS ATIVAS.....	35
5.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA .....	36
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>40</b>
 <b>CAPÍTULO II</b>	
<b>Efeito de álcool polivinílico e carboximetilcelulose nas propriedades tecnológicas de filmes de gelatina de peixe.....</b>	<b>54</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>54</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>54</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>57</b>
2.1 MATERIAIS.....	57
2.2 EXTRAÇÃO DA GELATINA.....	57
2.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	57
2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	58
2.4.1 Espessura.....	58
2.4.2 Propriedades mecânicas.....	58
2.4.3 Permeabilidade ao Vapor de água.....	59
2.4.4 Solubilidade.....	59
2.4.5 Parâmetros de Cor e Opacidade.....	60
2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
2.4.7 Análise Termogravimétrica (TGA).....	61
2.4.8 Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR).....	61
2.4.9 Difração de Raio-X (DRX).....	61
2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	61
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>61</b>
3.1 ESPESSURA.....	61



3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	62
3.3 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA.....	64
3.4 SOLUBILIDADE.....	65
3.5 PARÂMETROS DE COR E OPACIDADE.....	65
3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	67
3.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	69
3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	70
3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	71
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>

### **CAPÍTULO III**

<b>Otimização do processo de obtenção de filmes biodegradáveis a base de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata.....</b>	<b>79</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>79</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>79</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>81</b>
2.1 MATERIAIS.....	81
2.2 EXTRAÇÃO DA GELATINA.....	81
2.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES COMPOSITOS INCORPORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	82
2.4 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR) 2 <sup>3</sup> .....	82
2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	83
2.5.1 Espessura.....	83
2.5.2 Propriedades mecânicas.....	83
2.5.3 Permeabilidade ao Vapor de água.....	84
2.5.4 Solubilidade.....	84
2.5.5 Parâmetros de Cor.....	85
2.5.6 Transmissão de luz e Transparência.....	85
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	85
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>86</b>
3.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO FILME NANOCOMPÓSITO.....	86
3.1.1 Otimização simultânea do processo de obtenção do filme nanocompósito.....	93
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME NANOCOMPÓSITO OTIMIZADO.....	94
3.2.1 Espessura.....	94
3.2.2 Propriedades mecânicas.....	94
3.2.3 Permeabilidade ao Vapor de água.....	95
3.2.4 Solubilidade.....	97
3.2.5 Parâmetros de Cor.....	97
3.2.6 Transmissão de luz e Transparência.....	98
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>100</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>100</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>105</b>

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos anos tem sido crescente a preocupação com o destino das embalagens plásticas devido aos graves problemas ambientais e ecológicos causados pelo uso de materiais poliméricos derivados do petróleo. Por conta disso, existe grande interesse em substituir as embalagens plásticas tradicionais por alternativas biodegradáveis, naturais e renováveis (PETLJAK, NALETINA E BILOGREVIĆ, 2019).

A gelatina é um biopolímero natural abundante e biocompatível, resultante da hidrólise do colágeno, que se destaca como matéria-prima de grande potencial para o desenvolvimento de embalagens ecologicamente corretas (CIANNAMEA et al., 2018; TKACZEWSKA, et al., 2018). A gelatina obtida a partir dos resíduos de pescado tem ganhado atenção como alternativa à de mamíferos, devido aos aspectos socioculturais e sanitários que envolvem sua utilização de fontes bovinas e suínas (LV et al., 2019). A gelatina de peixe é uma boa fonte de biopolímero para produção de filmes como embalagem, pois é biodegradável e apresenta boa capacidade para formação de filme (ETXABIDE et al., 2017).

Filmes biodegradáveis de polímeros naturais, como os de gelatina, tem aplicação comercial limitada devido suas características mecânicas e de barreira inferiores em comparação com os polímeros sintéticos (AZIZI-LALABADI et al., 2020). Além do mais, esses filmes são hidrofílicos, podendo se dissolver, inchar ou desintegrar quando expostos à ambientes com alta umidade (LUO et al., 2022).

As propriedades funcionais desses filmes muitas vezes podem ser melhoradas pela escolha de misturas adequadas de biopolímeros (TABATABAEI et al., 2018). Assim, a combinação da gelatina com outros materiais poliméricos pode ser alternativa para superar certas limitações, melhorando a resistência à umidade, estabilidade térmica e o desempenho mecânico dos filmes (LUO et al., 2022).

A carboximetilcelulose (CMC) é uma das opções adequadas para a produção de filmes compostos biodegradáveis. É um derivado polimérico da celulose, solúvel em água com qualidades atraentes como biocompatibilidade, renovabilidade e não toxicidade. É um éter de celulose que apresenta propriedades termogelatinosas e pode produzir filmes com características apropriadas (RASHID et al., 2016). A adição de CMC para formação de filmes mistos pode ser útil para melhorar a resistência do filme e sua propriedade de barreira, provavelmente devido à formação da estrutura da rede do filme pelo alto teor de polissacarídeos e proteínas e pelas fortes interações químicas (WANG et al., 2011; CHOI et al., 2017).

Outro material que possui importância na área de embalagens é o álcool polivinílico (PVOH), pois apesar de ser um polímero de origem sintética, é biodegradável e não tóxico. Apresenta capacidade para formar filmes com boas propriedades mecânicas e alta flexibilidade (CHEN et al., 2020). Pode ser adequado para mistura com biopolímeros, melhorando o desempenho funcional dos filmes devido às suas propriedades físicas advindas da presença de grupos -OH e da formação de ligações de hidrogênio (BONILLA et al., 2014; GHADERI et al., 2019).

A demanda por estender a vida útil dos alimentos, manter sua qualidade, melhorar sua segurança e propriedades sensoriais, incentivou o interesse por pesquisas com o conceito de incorporação de compostos ativos em materiais de embalagem que se denominam 'embalagem ativa'(ADILAH et al., 2018).

O emprego da nanotecnologia no desenvolvimento de materiais ativos e biodegradáveis para embalagens de alimentos, tornou-se uma opção promissora para enfrentar os desafios decorrentes de produtos com vida de prateleira curta e oferecer qualidade e segurança aos consumidores (QIAN et al., 2013, SIMBINE et al., 2019), pois já foi constatado que nanopartículas com propriedade antimicrobiana são capazes de inibir o crescimento de microrganismos patogênicos e deteriorantes (SINGH et al., 2017). Além disso, a produção de filmes de biopolímeros com a incorporação de nanomateriais, geralmente melhora ainda mais o desempenho mecânico, térmico e de barreira do material (HOSSEINI et al., 2013).

As nanopartículas de prata despertam grande interesse como componentes ativos em embalagens de alimentos, sendo amplamente estudadas, por suas características peculiares (ABDELRAHIM et al., 2017), e especialmente devido à sua atividade antimicrobiana frente uma vasta gama de microrganismos, incluindo bactérias, leveduras e fungos (LIOU, LI E TJONG, 2019). Esses nanomateriais têm sido utilizados em filmes como agente antimicrobiano e carga de reforço polimérico (KUMAR et al., 2017), com o intuito de estender a vida de prateleira dos produtos alimentícios e promover melhorias nas propriedades funcionais dos materiais de embalagem.

Neste contexto, a proposta desta pesquisa foi melhorar o desempenho funcional de filmes biodegradáveis de gelatina de peixe a partir da mistura com carboximetilcelulose, álcool polivinílico e incorporação de nanopartículas de prata. O desenvolvimento dos materiais de embalagem propostos neste estudo pode contribuir para minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado de resíduos de peixe resultantes do beneficiamento do pescado e de resíduos plásticos gerados pela indústria de embalagem. Além disso, pode trazer

vantagens adicionais, prolongando o tempo de conservação dos produtos alimentícios, mantendo a qualidade e garantindo a segurança.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis de gelatina de peixe combinada com carboximetilcelulose e álcool polivinílico, com adição de nanopartículas de prata.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar o efeito da adição dos polímeros (carboximetilcelulose e álcool polivinílico) nas propriedades tecnológicas, estruturais, morfológicas e óticas dos filmes de gelatina de peixe;
- Otimizar o processo de obtenção do filme nanocompósito utilizando Metodologia de Superfície de Resposta;
- Avaliar as propriedades, físicas, mecânicas, óticas e de barreira do filme nanocompósito.

## CAPÍTULO I

---

### **Blendas poliméricas biodegradáveis de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e álcool polivinílico utilizadas como embalagens ativas: Uma revisão**

#### **Resumo**

A necessidade de utilização dos subprodutos da indústria de pesca, aliada a problemática da poluição gerada por embalagens poliméricas convencionais, é uma das razões de interesse para a exploração e aplicação da gelatina na produção de filmes biodegradáveis. A gelatina de peixe é um polímero biocompatível, biodegradável, obtido de recursos naturais renováveis, com inúmeras aplicações. Apesar de possuir boas características de formação de filme, a gelatina de peixe tem seu uso limitado devido apresentar fracas propriedades mecânicas e de barreira. E a mistura com outros polímeros é uma estratégia para melhorar suas propriedades como material de embalagem. Filmes de gelatina de peixe também podem adquirir propriedades adicionais a partir da incorporação de substâncias ativas, aumentando a vida útil dos alimentos. Esta revisão aborda a possibilidade de aplicação de gelatina de peixe e sua mistura com outros polímeros no campo de embalagens biodegradáveis, visando a conservação de alimentos. Neste estudo apresentamos a carboximetilcelulose e o álcool polivinílico como polímeros promissores para formação de blendas com gelatina de peixe e destacamos as nanopartículas de prata como composto adequado para conferir propriedade antimicrobiana aos filmes.

**Palavras-chave:** Gelatina de peixe, Carboximetilcelulose, Álcool polivinílico, Filmes biodegradáveis, Embalagem ativa, Nanopartículas de prata.

## **1 INTRODUÇÃO**

As embalagens plásticas tradicionais causam sérios problemas ambientais, incentivando estudos com materiais biodegradáveis para aplicação na indústria de embalagens (YAN et al., 2021), e a gelatina é um dos materiais mais interessantes para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis, é um biopolímero proveniente de diferentes fontes animais, incluindo suínos, bovinos e peixes (PAHOFF et al., 2019).

Os resíduos gerados pelo processamento de pescado podem causar grandes problemas ao meio ambiente. Assim, a obtenção de gelatina a partir desses resíduos e sua utilização para produção de filmes biodegradáveis contribui para resolver as dificuldades de utilização da gelatina de outras fontes, como também para minimizar a poluição causada pelo descarte desses materiais (GETACHEW et al., 2021).

Os filmes de gelatina possuem alta solubilidade em água (TABATABAEI et al., 2018) e fracas propriedades mecânicas e de barreira. A mistura de polímeros é uma alternativa adequada para melhorar as propriedades de embalagem da gelatina de peixe como material de embalagem (AZIZI-LALABADI et al., 2020). A carboximetilcelulose (CMC) e o álcool polivinílico (PVOH) são polímeros biodegradáveis, não tóxicos e biocompatíveis e apresentam características interessantes para mistura com outros polímeros (CHEN et al., 2020; SANTOS et al., 2021). Compostos ativos também podem ser incorporados em filmes de gelatina de peixe para produzir filmes de embalagem ativos com funções adicionais desejáveis, como a proteção de alimentos contra danos oxidativos e ataque de microrganismos (DOMÍNGUEZ et al., 2018). A este respeito, as nanopartículas de prata são agentes antimicrobianos comumente adicionados a matrizes poliméricas para conferir propriedade antimicrobiana (BANG, SHANKAR E RHIM, 2019).

Nesse contexto, esta revisão aborda o aproveitamento de resíduos de peixe direcionados para produção de gelatina, apresenta as características e dificuldades de aplicação da gelatina de peixe como polímero individual em filmes biodegradáveis. A elaboração de blends poliméricas de gelatina de peixe com carboximetilcelulose e álcool polivinílico está relatada como uma estratégia interessante para o aperfeiçoamento das propriedades funcionais de filmes de gelatina. Por fim, fornece informações a respeito da utilização de nanomateriais no campo de embalagens ativas, a partir da produção de filmes nanocompósitos biodegradáveis, com ênfase para nanopartículas de prata como agente ativo.

## **2 PRODUÇÃO DE PESCADO, APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS E OBTENÇÃO DE GELATINA DE PEIXE**

O peixe e os produtos da pesca permanecem entre os produtos alimentares mais comercializados mundialmente. De acordo com dados do último relatório divulgado pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), o consumo global per capita de pescado foi de 9 kg para 20,5 kg de 1961 para 2018, média anual de crescimento

próxima de 1,5% ao ano. A produção global foi estimada em torno de 179 milhões de toneladas em 2018, e as projeções indicam que deverá aumentar para 204 milhões de toneladas em 2030, 15% a mais que em 2018 (FAO, 2020).

No Brasil, o desempenho do setor produtivo de pescado foi semelhante ao observado mundialmente, com a estagnação do volume de captura e crescimento contínuo da aquicultura a partir da década de 2000 (XIMENES, 2021). A produção da pesca de captura na última década atingiu cerca de 800 mil toneladas, enquanto a aquicultura duplicou a sua produção em menos de 10 anos, de 400 mil toneladas em 2009 para cerca de 800 mil toneladas em 2018 (VALENTI et al., 2021).

Segundo levantamento da Associação Brasileira de Piscicultura a produção de peixes no Brasil cresceu 5,93% no segundo semestre de 2020, sendo considerado o melhor da piscicultura nos últimos anos. O avanço foi estimulado pelo aumento do consumo de pescado no país durante a segunda metade do ano, após impacto negativo no início da pandemia do coronavírus (Covid-19). O consumo interno cresceu com consistência e o setor respondeu aumentando a oferta (PEIXE BR, 2021).

A expansão do processamento do pescado resultou em quantidades significativas e crescentes de subprodutos ou resíduos sólidos, que podem representar até 70% do pescado processado, dependendo do tipo de pescado, do produto desejado e da técnica empregada (AMIRKOLAIE, 2011, AL KHAWLI et al., 2019). O peixe pode ser comercializado na forma de produtos inteiros, eviscerados com cabeça, fracionados em filés, postas ou industrializados (Feltes et al., 2010). No processo de filetagem os resíduos gerados (cabeça, vísceras, coluna vertebral, nadadeira, escamas e restos de carne) costumam responder por 65% do peso vivo do pescado, sendo aproveitado apenas 35% (SANTOS et al., 2017; MEDEIROS et al., 2019).

A geração de resíduos é um desafio para o setor pesqueiro, tendo em vista que grandes quantidades do volume processado diariamente nas indústrias são de resíduos sólidos que podem ser descartados de forma inadequada em lixões, córregos, rios e mares, causando sérios problemas ambientais (PINTO et al., 2017).

Os resíduos provenientes do beneficiamento do pescado podem representar uma fonte interessante de compostos de alto valor agregado, como hidroxiapatita, colágeno, gelatina, lipídios, enzimas, hidrolisados e peptídeos bioativos, com grande potencial para diversas aplicações (CARUSO et al., 2020). Com isso, estes resíduos podem ser aproveitados para o desenvolvimento de produtos, reduzindo o desperdício da indústria pesqueira e o impacto ambiental dessa atividade.

Historicamente, os resíduos do peixe eram quase sempre descartados, utilizados como ração para alimentação animal ou usados em silagem e fertilizantes. No entanto, recentemente outras opções de aproveitamento desses resíduos tem ganhado destaque, pois apresentam importância nutricional, podendo ser utilizados de maneira mais eficiente como resultado do aprimoramento das tecnologias produtivas (AL KHAWLI et al., 2019).

Os rejeitos gerados pela indústria de pesca contêm grande proporção de colágeno (cerca de 30% em peso) na pele, nadadeiras e ossos (CARUSO et al., 2020). Em vista disso, esses materiais representam uma fonte potencial para a produção de gelatina, a qual é derivada do colágeno, representando uma alternativa interessante de aproveitamento comercial desses resíduos do pescado (BUENO et al, 2011, KARAYANNAKIDIS e ZOTOS, 2016).

Considerando que são produzidas grandes quantidades de peles, ossos e vísceras de peixes, o aproveitamento comercial desses resíduos para a obtenção de gelatina se mostra uma possibilidade interessante para se dispor dos recursos hídricos existentes, proporcionando benefícios econômicos para a indústria de pescado, além de contribuir para minimizar a poluição no meio ambiente (BADII, HOWELL, 2006; ALFARO et al., 2015).

## 2.1 GELATINA

A gelatina é um biopolímero de natureza proteica conhecida pela sua enorme versatilidade, devido às suas propriedades viscoelásticas, termoreversíveis e biocompatíveis, que a tornam atrativa para a indústria de alimentos, farmacêutica, biomédica, cosmética e de fotografia (ABEDINIA et al., 2018). Sua produção pode ser na forma de granulado ou pó e é solúvel em água (TYUFTIN E KERRY, 2021).

O processo de obtenção da gelatina ocorre pela hidrólise e desnaturação do colágeno contido em alguns subprodutos, como peles, ossos e escamas de animais mamíferos e aquáticos (ZHANG et al., 2020). O colágeno e a gelatina são duas formas diferentes da mesma macromolécula; sendo a gelatina uma forma parcialmente hidrolisada de colágeno em um estado desnaturado (CARUSO et al., 2020). A desnaturação das proteínas do colágeno promove a destruição da estrutura secundária e terciária (tripla hélice) do colágeno e, conseqüentemente, a desorganização da maioria das estruturas helicoidais (TYUFTIN E KERRY, 2021).

A gelatina possui alto teor de aminoácidos como glicina (Gly), prolina (Pro) e hidroxiprolina (Hyp), e contém cadeias hidrofílicas desdobradas simples ou duplas, ou seja, combinação de cadeias  $\alpha$  (cadeia polimérica única), cadeias  $\beta$  (duas cadeias  $\alpha$  reticuladas





As propriedades gelificantes e sensoriais da gelatina que viabilizam o seu amplo emprego no setor alimentício estão relacionados à força do gel, tempo de gelificação, viscosidade, texturização, espessamento, endurecimento, temperatura de fusão e ligação à água. Essas características exclusivas dependem muito de fatores como a origem das matérias-primas, composição de aminoácidos, método de extração de gelatina e padrões gerais de reticulação de aminoácidos (RANASINGHE et al., 2020).

Devido ao conhecimento de sua capacidade de formação de filmes por meio da evaporação do solvente acima da temperatura de gelificação, a gelatina tem sido utilizada com frequência como matéria-prima para produzir filmes biodegradáveis finos, claros, flexíveis e com boas propriedades de barreira a oxigênio, os quais tem sido amplamente explorados e aplicados no ramo de engenharia farmacêutica, em alimentos e embalagens (LIMPISOPHON et al., 2009; MA et al., 2012; ZHANG et al., 2020; YADAV et al., 2020).

### **2.1.1 Gelatina de peixe**

Tradicionalmente, as gelatinas são obtidas a partir da pele de animais bovinos, suínos, ossos e cascos desmineralizados (ZHANG et al., 2020). A maior parte é extraída de peles de suínos (46%) e de bovinos (29,4%), ossos de suínos e bovinos (23,1%) e pele de peixe (1,5%) (DUCONSEILLE et al., 2015).

No entanto, o uso da gelatina derivada de mamíferos enfrenta limitações, como a crescente preocupação com algumas zoonoses associadas a esses animais (encefalopatia espongiiforme bovina, encefalomielite e febre aftosa, por exemplo), a ocorrência de processos alérgicos e as restrições religiosas relacionadas ao consumo de produtos provenientes de fontes suínas e bovinas (YORGANCIOGLU et al., 2020).

A gelatina de peixe, principal subproduto do beneficiamento de pescado, é uma alternativa interessante à gelatina de mamíferos, pois não apresenta nenhum problema de segurança. No entanto, possui menor força de gel, temperatura de fusão e permeabilidade ao vapor de água, devido aos níveis mais baixos dos aminoácidos prolina e hidroxiprolina (HOSSEINI E GÓMEZ-GUILLÉN, 2018, DE LA CABA et al., 2019). Por conta disso, a utilização de gelatina de pescado tem se voltado especialmente para o desenvolvimento de embalagens, pois é biodegradável e tem boas propriedades de formação de filmes (ETXABIDE, et al., 2017).

Existem inúmeras pesquisas envolvendo a obtenção e caracterização de filmes a partir de gelatina de peixe (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2007; HOQUE et al., 2011, NORFARAHIN et al., 2018). No entanto, esses filmes apresentam alta solubilidade em água e propriedades mecânicas relativamente fracas, como baixa resistência à tração, devido à presença de pontes dissulfeto, pontes de hidrogênio, forças eletrostáticas e interações hidrofóbicas. Por essa razão, a mistura da gelatina de peixe com outros polímeros biodegradáveis tem sido considerada uma boa opção para melhorar tais propriedades (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2011; NUANMANO et al., 2015 ).

### **3 BIOPOLÍMEROS E FILMES BIODEGRADÁVEIS**

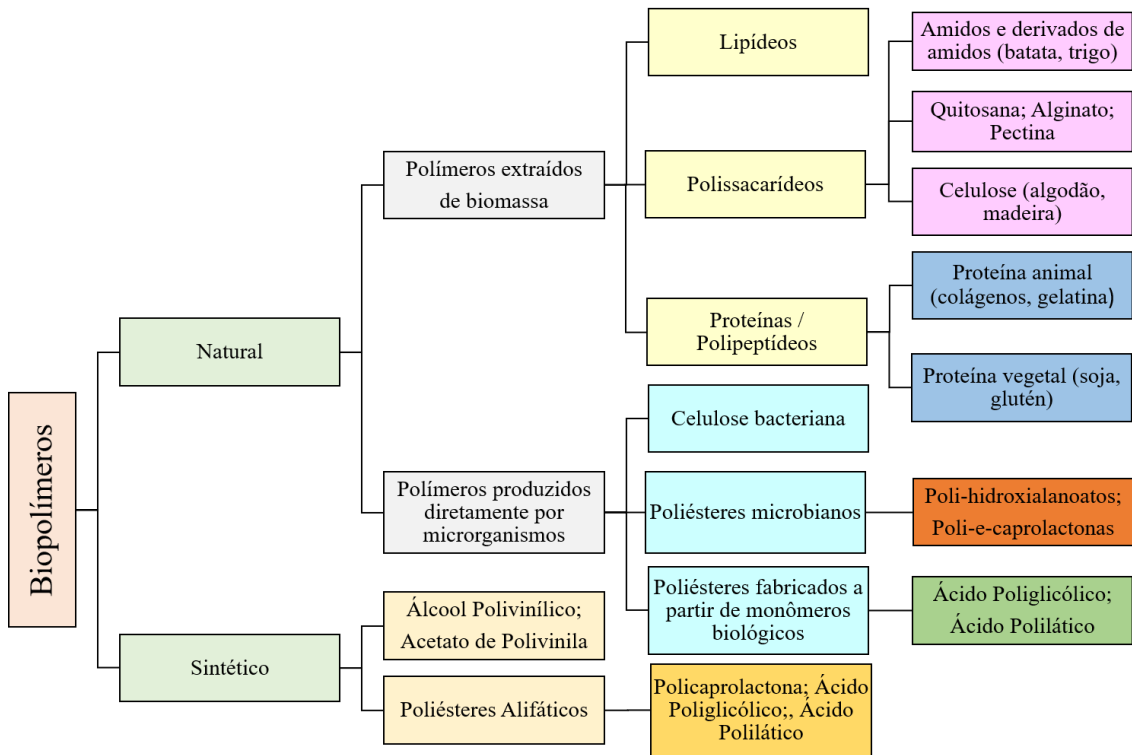
Os produtos derivados do petróleo, tais como o polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliestireno (PS), cloreto de polivinil (PVC), tereftalato de polietileno (PET) e álcool etileno vinílico são os materiais plásticos mais comumente empregados na indústria de embalagens (LUZI et al., 2019), em razão de suas excelentes propriedades mecânicas e de barreira, ampla disponibilidade e custo-benefício (PARK et al., 2017). No entanto, esses materiais não possuem natureza renovável e biodegradável, e seu descarte incorreto no ambiente causa sérios problemas ambientais e graves implicações à saúde pública (MOHAMED et al., 2020). Para minimizar o impacto ambiental provocado pelo uso desses polímeros, materiais com processo de degradação mais rápido estão sendo estudados e desenvolvidos para serem aplicados como substitutos aos polímeros tradicionais (FERNANDO et al., 2015).

Materiais de embalagem biodegradáveis são formados de polímeros que têm a capacidade de serem decompostos por microrganismos (bactérias, fungos e algas) através de processos de compostagem, com liberação de compostos de degradação natural, como dióxido de carbono, água, metano e biomassa (HANANI, ROOS E KERRY, 2014).

Polímeros provenientes de recursos renováveis, podendo ser naturais ou sintéticos, são denominados como biopolímeros, e atualmente são os candidatos de maior interesse para substituição de polímeros de fontes fósseis (NAZMI, ISA E SARBON, 2017). A figura 2 mostra a ampla classificação dos biopolímeros, os quais podem ser divididos em grupos de acordo com sua fonte.

Entre os principais biopolímeros estudados no desenvolvimento de filmes biodegradáveis estão incluídos as proteínas e os polissacarídeos (SUDERMAN, ISA E SARBON, 2018; SAID E SARBON, 2020). Esses polímeros possuem características que

permitem a formação de filmes coesos. Além disso, esses mesmos materiais podem servir como carreadores de compostos antimicrobianos, antioxidantes, agentes de cor e sabor, vitaminas ou outros nutrientes, melhorando assim as propriedades sensoriais e a qualidade nutricional do alimento embalado (VODNAR et al., 2015).



**Figura 2.** Classificação dos biopolímeros.

Fonte: Adaptado de Sharma (2018).

Os filmes à base de proteínas (colágeno, gelatina, zeína, glúten, proteína de soja, caseína e outros) (SAID E SARBON, 2019), exibem baixa resistência à água e menor resistência mecânica, quando comparados aos filmes sintéticos, mas em relação aos polissacarídeos (amido, pectina, quitosana, alginato, celulose e seus derivados) (SANTOS et al., 2021), são geralmente superiores em sua capacidade de formar filmes, apresentando melhores propriedades mecânicas e de barreira (SUDERMAN, ISA E SARBON, 2018). Biopolímeros sintéticos também tem sido alvo de estudos para produção de filmes de embalagem, pois além da vantagem da biodegradabilidade, possuem propriedades funcionais atrativas (CHEN et al., 2020).

Um filme biodegradável pode ser designado como uma embalagem primária elaborada a partir de polímeros biodegradáveis e aditivos de qualidade alimentar (GALUS E

KADZIŃSKA, 2015). Apresenta potencial para reduzir ou substituir determinados materiais poliméricos convencionais para aplicações específicas. Nestas circunstâncias, os filmes devem atuar como embalagens tradicionais e oferecer todas as funções necessárias de contenção, proteção, preservação, informação, conveniência de forma legal e ambientalmente correta, de maneira econômica (HANANI, ROOS E KERRY, 2014).

A produção de filmes biodegradáveis envolve a utilização de diferentes constituintes, os quais possuem uma função específica. As preparações dos filmes são geralmente compostas de pelo menos um agente formador de filme (macromoléculas), solvente (água, metanol, etanol, acetona, entre outros), plastificante (glicerol, sorbitol, etc.) e agente ajustador de pH (BERTAN, 2003).

A produção de filmes biodegradáveis envolve a utilização de diferentes constituintes, os quais possuem uma função específica. As preparações dos filmes são geralmente compostas de pelo menos um agente formador de filme (macromoléculas), solvente (água, metanol, etanol, acetona, entre outros), plastificante (glicerol, sorbitol, etc.) e agente ajustador de pH (BERTAN, 2003).

A utilização da metodologia *casting* têm sido frequentemente relatadas para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis. Este método também conhecido por fundição, espalhamento contínuo, ou processamento úmido é baseado na preparação de uma solução formadora de filme a partir da dissolução do biopolímero em um solvente apropriado, espalhamento dessa solução num suporte adequado e posterior evaporação do solvente em condições estritamente controladas. Muitas substâncias podem ser adicionadas à formulação dos filmes poliméricos, tais como agentes antimicrobianos, compostos de reticulação, micro/nanoestruturas, antioxidantes, plastificantes e cargas (MONTERREY-QUINTERO E SOBRAL, 2000; FELIX et al., 2017).

Embora seja crescente o interesse pela utilização de biopolímeros para embalagens de alimentos, quando comparados aos polímeros sintéticos termoplásticos, eles apresentam desvantagens no processamento e mostram desempenhos inferiores referentes às propriedades funcionais e estruturais (NEDI et al., 2011).

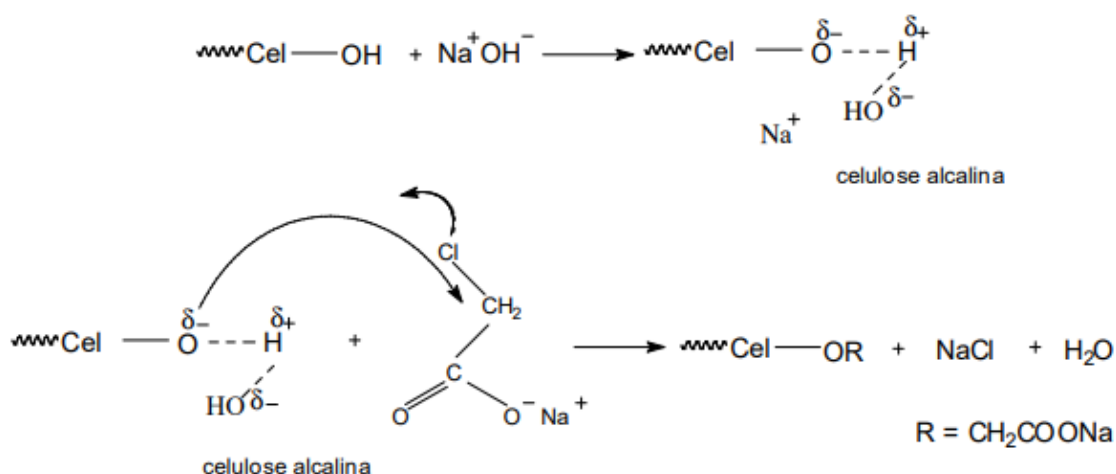
### 3.1 CARBOXIMETILCELULOSE

A carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo aniônico linear de cadeia longa, hidrofílico, não tóxico, não alergênico (KARATAŞ E ARSLAN, 2016). É um derivado de

celulose modificado quimicamente e solúvel em água, obtido através da reação da celulose alcalina com ácido monocloroacético, utilizando solventes orgânicos, sob condições heterogêneas (MONDAL, YEASMIN E RAHMAN, 2015).

Normalmente encontrada na forma de sal de sódio, a CMC é constituída de duas unidades:  $\beta$  - D - glicose e  $\beta$  - D - glucopiranosil-2-O-(carboximetil)-sal monossódico que estão ligadas através de ligações  $\beta$ -(1,4-glicosídicas) (GREGOROVA et al., 2015). Além disso, a CMC contém uma estrutura polissacarídica hidrofóbica e muitos grupos carboxila hidrofílicos e, portanto, apresenta características anfifílicas (BALLESTEROS et al., 2018). Sua estrutura química apresenta os grupos carboximetil ligados aos grupos hidroxila da cadeia de glicopiranosose da celulose (KANIKIREDDY et al., 2020). A unidade de glucopiranosose anidra da CMC é responsável por algumas funções emulsificantes, além de sua capacidade de espessamento, atividade superficial de termoplasticidade, capacidade de formação de filme e características de suspensão e estabilização (KARATAŞ E ARSLAN, 2016).

O processo de formação da CMC ocorre em duas etapas de acordo com a síntese do éter de Williamson: 1) Tratamento com celulose alcalina; 2) Eterificação. Na primeira etapa ocorre produção de celulose alcalina ativada, resultante do tratamento da celulose com NaOH e na etapa seguinte, a celulose alcalina reage com ácido monocloroacético (PETTIGNANO, CHARLOT E FLEURY, 2019). A figura 3 representa esquematicamente a obtenção da carboximetilcelulose.



**Figura 3.** Representação esquemática da reação de obtenção da carboximetilcelulose.

Fonte: Cerruti (2010).

As propriedades da CMC são fortemente influenciadas por três parâmetros: peso molecular, grau de substituição (GL) e distribuição de substituintes carboximetil ao longo das cadeias poliméricas (SEDDIQI et al., 2021), os quais direcionam sua utilização como ingrediente de diversos produtos.

A CMC possui ampla aplicação em diferentes áreas industriais, incluindo as áreas médica e farmacêutica, indústria alimentícia e setor agrícola (AHMAD et al., 2012). Nas indústrias de alimentos, a CMC tem sido utilizada como agente espessante, ligante, estabilizante, gelificante e suspensor (OSORNO E CASTRO, 2018).

Esse derivado da celulose também apresenta características interessantes que favorecem sua utilização na produção de filmes, uma vez que é um polímero biodegradável, obtido de fontes renováveis, o que o torna abundantemente disponível e com baixo custo (SANTOS et al., 2021), além de ser biocompatível com substâncias como polissacarídeos hidrossolúveis, proteínas, surfactantes e plastificantes (SU et al., 2010; BALLESTEROS et al., 2018).

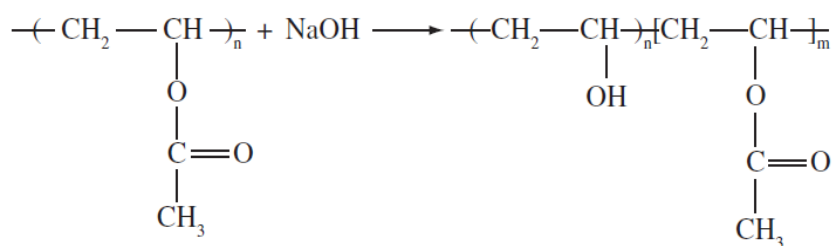
Filmes à base de CMC possuem resistência moderada, boa transparência, solubilidade em água e resistência a lipídeos (GHANBARZADEH E ALMASI, 2011). Devido à sua estrutura polimérica e alto peso molecular, a CMC pode ser utilizada como material para a produção de filmes biocompósitos (TONGDEESOONTORN et al., 2011; SURIYATEM, AURAS E RACHTANAPUN, 2019).

Pesquisas envolvendo filmes biocompósitos, baseados em misturas de CMC com outros polímeros, tais como proteína isolada de soja (SU et al., 2010) e amido (TONGDEESOONTORN et al., 2011; TAVARES et al., 2019), mostraram que a adição de CMC foi capaz de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes.

### 3.2 ÁLCOOL POLIVINÍLICO

O álcool polivinílico (PVOH) é um polímero sintético, semicristalino, solúvel em água, industrialmente obtido a partir da hidrólise alcalina do acetato de polivinila (figura 4) (GUERRINI, BRANCIFORTI E ROSÁRIO, 2006; SONKER et al., 2018). É usado principalmente em solução e sua solubilidade em água depende do grau de hidrólise, grau de polimerização e temperatura da solução (ARANHA E LUCAS, 2001). Este material demonstra excelente barreira ao oxigênio, capacidade de estabilização de dispersões, elevada resistência química e biocompatibilidade (RASHID, RAHAMAN E KABIR, 2015; LIU, WANG E LAN, 2018).

O PVOH possui uma cadeia de carbono como cadeia principal e muitos grupos hidroxila na cadeia lateral (ABDULLAH et al., 2017). É também reconhecido como um polímero que tem uma maior taxa de biodegradação devido à presença de grupo hidroxila que determina sua condição hidrofílica (HILMI et al., 2019). Apesar de ter origem sintética, o PVOH pertence a uma espécie de material polimérico biodegradável e não tóxico (CHEN et al., 2020). Tem despertado grande interesse para a elaboração de embalagens devido sua degradabilidade, boas propriedades mecânicas e características adequadas para formação de filme (HENG et al., 2021).



**Figura 4:** Estrutura química do álcool polivinílico obtido através da hidrólise alcalina do acetato de polivinila.

Fonte: Guerrini, Branciforti e Rosário (2006).

Os filmes de PVOH são transparentes, não tóxicos, biocompatíveis, exibem boa propriedade barreira, além de bom comportamento mecânico, com boa resistência à tração, compressão, abrasão e alta flexibilidade (MARVDASHTI, KOOCHEKI E YAVARMANESH, 2017; CHEN et al., 2020). O processamento deste polímero pode ser realizado através de vários métodos, incluindo fundição (casting), moldagem por injeção ou extrusão para produzir filmes para embalagem de alimentos (GE, LANSING E LEWIS, 2021).

Recentemente, a associação de polímeros para desenvolver materiais com propriedades melhoradas tem ganhado destaque entre as pesquisas com filmes poliméricos (NISHA, SIVAKUMAR E ACHUTHA, 2021). Assim, O PVOH é amplamente empregado na produção de filmes compostos biodegradáveis visando aprimorar a funcionalidade deles, devido às suas atraentes propriedades físicas, que surgem da presença de compostos OH e da formação de ligações de hidrogênio com outros polímeros para fornecer uma mistura estável (BONILLA et al., 2014; GHADERI, et al., 2019). A adição de macromoléculas de PVOH a formulações com outro polímero, pode melhorar as propriedades de barreira ao oxigênio e à água e suas



propriedades mecânicas conferindo maior flexibilidade aos filmes, proporcionando benefícios relacionados ao desempenho dos filmes como embalagem (LIU, WANG E LAN, 2018).

Um grande número de estudos sobre o desenvolvimento e caracterização de filmes baseados em blendas de álcool polivinílico e outros polímeros são relatados na literatura, tais como PVOH / colágeno hidrolisado (ALEXY et al., 2003), PVOH / trigo (DICHARRY et al., 2006), PVOH / amido (YOON, PARK, E BYUN, 2012 ), PVOH / PLA (LI, CHEN E WANG, 2014), PVOH / quitosana, (JR, ARRUDA E STEFANI, 2015), demonstrando melhorias nas características dos materiais.

#### **4 BLENDA POLIMÉRICAS**

Embora seja crescente o interesse pela utilização de polímeros à partir de recursos naturais para embalagens de alimentos, quando comparados aos polímeros sintéticos, eles apresentam desvantagens no processamento e mostram desempenhos inferiores nas suas propriedades funcionais e estruturais (NEDI et al., 2011; AZIZI-LALABADI et al., 2020 ).

O melhor desempenho dos materiais poliméricos é possível a partir da mistura de dois ou mais polímeros, resultando em uma mistura física denominada de blenda polimérica, que pode apresentar características físicas e químicas modificadas e mais interessantes em relação ao uso individual dos seus componentes (WORK et al., 2004; HANANI, ROOS E KERRY, 2014).

A possibilidade de combinar as vantagens de cada polímero em um mesmo material, obtendo melhores propriedades mecânicas, biológicas, físico-químicas e de processamento fez com que as blendas ganhassem grande importância em diversas áreas (TONHI E PLEPIS, 2002).

A mistura de biopolímeros é uma estratégia muito utilizada para desenvolver filmes de embalagem com a finalidade de melhorar suas propriedades (SUDERMAN, ISA E SARBON, 2018), já que filmes produzidos a partir de um único biopolímero podem não apresentar todas as características desejáveis do filme para uma vasta gama de aplicações (KANATT E MAKWANA, 2020). Muitos estudos têm demonstrado que a combinação de polímeros diferentes pode promover importantes alterações nas características físico-químicas das soluções formadoras de filmes, influenciando sua funcionalidade e resultando em materiais com propriedades avançadas. Todas essas mudanças ocorrem devido à

compatibilidade/incompatibilidade entre os dois polímeros (MALAFAYA, SILVA E REIS, 2007; SUDERMAN et al., 2018).

Filmes baseados em biopolímeros, tais como proteínas e polissacarídeos exibem desempenho inferior aos polímeros sintéticos quanto às suas características mecânica e de barreira (AZIZI-LALABADI et al., 2020), além disso são bastante hidrofílicos, podendo absorver vapor de água quando em contato com alta umidade, comprometendo sua integridade e funcionalidade (TABATABAEI et al., 2018). Dessa forma, a combinação de polímeros, como por exemplo, proteínas e polissacarídeos, proteínas e lipídeos, polissacarídeos e lipídeos ou polímeros sintéticos e polímeros naturais, pode produzir filmes biodegradáveis e superar suas desvantagens (HANANI, ROOS E KERRY, 2014; SOO E SARBON, 2018).

Dentre as proteínas, a gelatina é uma excelente candidata para formação de blendas poliméricas. Vários estudos avaliaram o uso de filmes à base de gelatina e a sua mistura com outros polímeros, tais como a quitosana (BENBETTAIEB et al., 2016), proteína do soro de leite (JIANG et al., 2010), pectina (FARRIS et al., 2011) e amido (SOO E SARBON, 2018), demonstrando importantes melhorias nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes produzidos.

## **5 EMBALAGENS ATIVAS**

A embalagem de alimentos desempenha três funções essenciais: contenção, manutenção da qualidade e proteção contra riscos ambientais, físicos e microbiológicos (GHAANI et al., 2016). Porém, atualmente o interesse no conceito de embalagem ativa se tornou crescente, uma vez que se estende para além das funções básicas das embalagens convencionais (HANANI et al., 2019), contribuindo para o prolongamento do prazo de validade dos produtos alimentícios embalados (BHARGAVA et al., 2020).

As embalagens ativas são materiais adicionados de agentes ativos que interagem com o alimento ou com o espaço livre dentro da embalagem, reduzindo o processo de deterioração causado por microrganismos, enzimas ou reações de oxidação química (NOGUEIRA et al., 2022). Pode ser considerada como “ativa”, qualquer substância ou dispositivo capaz de estender a vida útil ou manter/ melhorar o ambiente da embalagem (EUROPEAN COMMISSION, 2004).

As embalagens ativas incorporadas com compostos antimicrobianos receberam grande destaque (NORONHA et al., 2014; REIS et al., 2015). Elas atuam como uma barreira microbiológica às tradicionais barreiras físicas de oxigênio e umidade com o intuito de prevenir

a deterioração microbiana (MELO, 2006; MELLINAS et al., 2016). Substâncias ativas com ação antimicrobiana podem ajudar a prolongar a vida útil e manter a qualidade e segurança alimentar ampliando a fase de latência e retardando a fase de crescimento de microrganismos (NUR HANANI, YEE E NOR-KHAIZURA, 2019).

Uma variedade de substâncias naturais e sintéticas foram pesquisadas e avaliadas quanto à sua capacidade antimicrobiana. Como exemplos, temos os ácidos orgânicos, bacteriocinas e fungicidas, os óleos essenciais, materiais poliméricos com atividades antimicrobianas naturais, assim como, os íons metálicos na forma de nanopartículas (LLORENS et al., 2012).

### 5.1 NANOTECNOLOGIA EM EMBALAGENS ATIVAS

A introdução da nanotecnologia no setor de embalagem cresceu consideravelmente e se tornou de grande importância no desenvolvimento de embalagens ativas, visando reduzir a deterioração de alimentos, aumentar seu prazo de validade e oferecer qualidade e segurança aos consumidores (NARS, 2015; SUDERMAN, ISA E SARBON, 2018). Além disso, produz materiais de embalagem com propriedades físico-químicas melhoradas, hidrofobicidade reduzida, melhor biodegradabilidade e valor agregado (ALMEIDA et al., 2015).

Segundo Ducan (2011), as principais aplicações da nanotecnologia na área de embalagem de alimentos incluem: 1- embalagem melhorada, onde os nanomateriais são incorporados a matriz polimérica para promover melhorias nas propriedades de barreira a gás; 2- Embalagem ativa, onde as nanopartículas possuem potencial antimicrobiano e interagem diretamente com o alimento ou o ambiente para permitir uma melhor proteção dos alimentos.

Os nanomateriais são materiais com dimensões nanométricas, em escala de 1 a 10 nanômetros e variam conforme seu tamanho, forma, área superficial e composição química (DÚRAN, MATTOSO E MORAIS, 2006) A utilização desses materiais vem sendo cada vez mais explorada, já que nesta dimensão eles possuem propriedades adicionais ou melhoradas em relação aos mesmos materiais em macro escala (MELO JR. et al. 2012).

As propriedades diferenciadas dos nanomateriais em comparação aos materiais em escalas convencionais se deve a elevada área superficial / volume que fornece maior reatividade química e propriedades elétricas e ópticas, as quais proporcionam a investigação de novas características físicas, biológicas e químicas de sistemas nanométricos (RIVERO et al., 2015; WANG E VERMERRIS, 2016).

Os sistemas com nanoestruturas podem apresentar função antimicrobiana, sendo, particularmente, eficazes devido à maior superfície de contato e maior reatividade dos agentes antimicrobianos em escala nanométrica (RHIM, WANG E HONG, 2013).

A atividade antimicrobiana atribuída às nanopartículas, particularmente as de metal têm sido amplamente divulgada (ESPITIA et al., 2013; AZIZI et al., 2014). Além disso, foi relatado que nanopartículas com propriedade antimicrobiana inibem o crescimento de microrganismos patogênicos e deteriorantes (SINGH et al., 2017), sendo de grande interesse como agentes ativos em embalagens biopoliméricas para alimentos (ESTEVEZ-ARECO et al., 2019).

Uma variedade de nanopartículas metálicas, como prata, ouro, zinco e cobre, têm sido empregadas na produção de materiais de embalagem nanocompósitos. Entre elas, as nanopartículas de prata ganharam atenção especial no setor de embalagens de alimentos devido ao seu potencial efeito antimicrobiano contra patógenos de origem alimentar (DUNCAN, 2011, GARZA-CERVANTES et al., 2020).

## 5.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

A prata apresenta atividade antimicrobiana bastante conhecida, e devido a redução do tamanho das partículas à escala nanométrica, seu potencial antimicrobiano se torna ainda mais acentuado, diante do aumento da área superficial (YOON et al., 2007), promovendo um melhor contato com os microrganismos (RAI, YADAVAV E GADE, 2009).

Nanopartículas de prata (NpAg) são agentes antimicrobianos inorgânicos que têm sido frequentemente incorporados a materiais poliméricos para conferir função antimicrobiana, aumentar a estabilidade térmica e a resistência da matriz polimérica (KUMAR et al., 2017; BANG, SHANKAR E RHIM 2019). Esses compostos estão listados pela Food and Drug Administration dos EUA como materiais geralmente reconhecidos como seguros (GRAS) (EMAMIFAR et al., 2012).

Sabe-se que as NpAg são tóxicas para uma extensa gama de microrganismos, incluindo *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis*, *Vibrio cholerae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella flexneri*, *Bacillus anthracis*, *B. subtilis*, *B. cereus*, *Proteus mirabilis*, *Salmonella enterica typhimurium*, *Micrococcus luteus*, *Listeria monocytogenes pneumonia* (ALMEIDA et al., 2015).

O mecanismo de ação antibacteriana das NpAg não está totalmente compreendido, no entanto as principais formas de atuação relatadas na literatura são: acúmulo de NpAg na superfície da membrana celular e formação de espaços vazios com alterações na estrutura da membrana bacteriana, provocando vazamento de substâncias citoplasmáticas, ligação a biomoléculas como ácido nucléico, proteínas e enzimas no interior das células, o que interfere na sua funcionalidade e favorece a formação de espécies reativas de oxigênio (EROs) (GRIGOR'EVA et al., 2013; SHARMA, 2017; LIOU, LI E TJONG, 2019).

Além de demonstrar eficiente atividade antimicrobiana contra bactérias, leveduras e fungos (LIOU, LI E TJONG, 2019; GARZA-CERVANTES et al., 2020), as NpAg também demonstraram alta relação superfície-volume e maior estabilidade térmica do que os antimicrobianos orgânicos tradicionais (LLORENS et al., 2012). Ademais, os benefícios da aplicação de nanopartículas de prata em embalagens também estão relacionados aos baixos efeitos sobre os atributos sensoriais em alimentos, pois em comparação com as substâncias naturais geralmente adicionadas em embalagens, como os óleos essenciais ou extratos de plantas, que possuem forte odor e sabor, a adição de NpAg não modifica negativamente as características sensoriais dos produtos alimentícios, podendo ter maior aceitação dos consumidores (KRAŚNIEWSKA, GALUS, E GNIEWOSZ, 2020).

Muitos estudos avaliaram o desempenho de filmes e revestimentos nanocompósitos elaborados com nanopartículas de prata (Tabela 1) e confirmaram a atividade antimicrobiana desses materiais. Por exemplo, no estudo realizado por Hedayati et al. (2015), verificou-se inibição significativa do crescimento de microrganismos aeróbios em pimentões verdes revestidos com filmes de goma arábica aditivados com NpAg. Outros autores observaram que o revestimento comestível antimicrobiano contendo NpAg, testado em salsichas embaladas a vácuo foi eficiente na inibição de bactérias do ácido láctico, estendendo a vida útil do alimento (MARCHIORE et al., 2017). Ortiz-Duarte et al. (2019), testaram o revestimento de quitosana contendo NpAg em melão minimamente processado e descobriram efeito antimicrobiano para microrganismos mesófilos, psicrófilos, enterobactérias, leveduras e fungos. Recentemente, Liu et al. (2022) desenvolveram um filme de polissacarídeo solúvel de soja contendo NpAg e obtiveram bons resultados de efeito antibacteriano contra as cepas testadas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, no armazenamento de uvas verdes.

**Tabela 1.** Embalagens de nanocompósitos baseadas em NpAg/matriz poliméricas biodegradáveis.

Matriz polimérica	Alimento testado	Microrganismos testados	Referências
Celulose + NpAg	Melão fresco	Bactérias aeróbicas mesófilas totais, bactérias psicotróficas, leveduras, bolores	Fernandez <i>et al.</i> (2010)
Pululano + NpAg	Carne de peru	<i>L. monocytogenes</i> , <i>S. aureus</i>	Khalaf <i>et al.</i> (2013)
Amido + NpAg	-	<i>S. aureus</i> , <i>E. coli</i> , <i>Candida albicans</i>	Abreu <i>et al.</i> (2015)
Goma arábica + NpAg	Pimentão verde	Bactérias aeróbicas totais	Hedayati <i>et al.</i> (2015)
Pectina + NpAg	-	<i>L. monocytogenes</i> <i>E. coli</i>	Shankar <i>et al.</i> (2016)
Ágar/pó de banana + NpAg	-	<i>L. monocytogenes</i> <i>E. coli</i>	Orsuwan <i>et al.</i> (2016)
Pó de banana + NpAg	-	<i>L. monocytogenes</i> <i>E. coli</i>	Orsuwan <i>et al.</i> (2017)
Quitosana/ Fucoïdan + NpAg	-	<i>S. aureus</i> <i>E. coli</i>	Venkatesan <i>et al.</i> (2018)
Quitosana + NpAg	Melão minimamente processado	Microrganismos mesófilos, psicrófilos, enterobactérias, leveduras e fungos	Ortiz-Duarte <i>et al.</i> (2019)
Contracto/ hidroxipropilmetilcelulose/ cera de abelha + NpAg	-	<i>B. cereus</i> , <i>S. aureus</i> , <i>S. pneumoniae.</i> , <i>L. monocytogenes</i> , <i>E. coli</i> , <i>S. Typhimurium</i> , <i>P. aeruginosa</i> e <i>K. pneumonia</i>	Bahrami <i>et al.</i> (2019)
Polissacarídeo solúvel de soja + NpAg	Uvas verdes	<i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	Liu <i>et al.</i> (2022)

Por outro lado, efeitos benéficos em termos de desempenho mecânico, propriedades de barreira, entre outros atributos, também podem ser conseguidos através do desenvolvimento de filmes nanocompósitos. O estudo realizado por Kanmani e Rhm (2014) mostrou que a adição de NpAg em filmes de gelatina, promoveu melhoria nas propriedades mecânicas e de barreira desses filmes. Roy *et al.* (2019), que incorporaram nanopartículas à matriz de carragenina, observaram que a adição de nanopartículas de prata melhorou a propriedade de barreira à luz UV e a estabilidade térmica dos filmes. Boughriba *et al.* (2020) desenvolveram um filme à base de gelatina incorporado com nanopartículas de prata dopadas com dióxido de titânio. Os resultados demonstraram redução na hidroflicidade do biopolímero e diminuição da solubilidade em água, aumentando a eficiência do filme de gelatina. Em outro estudo recente,

verificou-se que a presença de NpAg em filmes de polissacarídeo solúvel de soja melhorou suas propriedades térmica e de barreira (LIU et al., 2022).

A intensificação de pesquisas explorando a incorporação de nanopartículas de prata a diferentes matrizes poliméricas biodegradáveis, visando sua aplicação em embalagens, reflete a preocupação e os esforços da comunidade científica em buscar alternativas ecologicamente corretas, que garantam o mesmo desempenho das embalagens tradicionais, mas que também promovam o aumento da vida de prateleira dos alimentos embalados. Os resultados descritos anteriormente indicam que a utilização de nanopartículas de prata é uma opção viável para produzir filmes biodegradáveis com propriedades melhoradas e com função antimicrobiana.

Com base nas informações descritas, a carboximetilcelulose e o álcool polivinílico podem ser considerados como polímeros promissores para serem usados em combinação com a gelatina na produção de filmes biodegradáveis com o intuito de promover propriedades superiores de formação de filme. Além disso, esses mesmos materiais poliméricos podem ser usados como carreadores de substâncias antimicrobianas, como as nanopartículas de prata, para adquirir propriedades adicionais desejáveis e funcionar como uma embalagem ativa.

## **6 CONCLUSÃO**

A produção de filmes biodegradáveis à base de gelatina de peixe pode reduzir a poluição gerada pelos resíduos orgânicos da cadeia produtiva da pesca, além de diminuir a deposição de material plástico no ambiente.

As limitações dos filmes de gelatina relacionadas ao baixo desempenho mecânico e à baixa propriedade de barreira podem ser superadas a partir da sua mistura com outros biopolímeros. A carboximetilcelulose e o álcool polivinílico demonstram boas características para formar filmes mistos com a gelatina e melhorar suas propriedades.

A adição de compostos antimicrobianos, particularmente de nanopartículas de prata, nessas matrizes poliméricas, pode ser útil para produzir filmes nanocompósitos ativos e prolongar a vida de prateleira de alimentos, além de promover melhorias nas propriedades funcionais dos filmes.

Apesar das muitas abordagens envolvendo o aperfeiçoamento de filmes de gelatina, ainda são necessárias mais pesquisas que apresentem alternativas eficazes para enfrentar as deficiências conhecidas desse polímero, permitindo a obtenção de filmes biodegradáveis com características adequadas para aplicações industriais como embalagem.

## REFERÊNCIAS

ABDELRAHIM, K., MAHMOUD, S. Y., ALI, A. M., ALMAARY, K. S., MUSTAFA, A. E. Z. M. A., HUSSEINY, S. M. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using *Rhizopus stolonifer*. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24(1), 208-216, 2017.

ABDULLAH, Z.W., DONG, Y., DAVIES, I.J., BARBHUIYA, S. PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 56, 1307–1344, 2017.

ABEDINIA, A., ARIFFINA, F., HUDAB, N., NAFCHI, A. M. Preparation and characterization of a novel biocomposite based on duck feet gelatin as alternative to bovine gelatin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 855-862, 2018.

ADILAH, A. N., JAMILAH, B., NORANIZAN, M.A, NUR HANANI, Z.A. Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 16, 1-7, 2018.

AHMAD, M., BENJAKUL, S., PRODPRAN, T., & AGUSTINI, T. W. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. *Food Hydrocolloids*, 28, 189– 199, 2012.

AHMAD, T., ISMAIL. A., AHMAD, S.A., KHALIL, K.A., KUMAR, Y., ADEYEMI, K.D., SAZILI, A. Q. Recent advances on the role of process variables affecting gelatin yield and characteristics with special reference to enzymatic extraction: A review. *Food Hydrocolloids*. 63, 85-96, 2017.

AL KHAWLI, F., PATEIRO, M., DOMÍNGUEZ, R., LORENZO, J.M., GULLÓN, P., KOUSOULAKI, K., FERRER, E., BERRADA, H., BARBA, F.J. Innovative green technologies of intensification for valorization of seafood and their by-products. *Mar. Drugs*, 17, 689, 2–21, 2019.

ALEXY, P., BAKOS, D., HANZELOVA, S., KUKOLIKOVA, L., KUPEC, J., CHARVATOVA, K., et al. Poly (vinyl alcohol) – collagen hydrolysate thermoplastic blends: I. Experimental design optimization and biodegradation behaviour. *Polymer Testing*, 22, 801–809, 2003.

ALFARO, A.T., BALBINOT, E., WEBER, C.I., TONIAL, I.B., MACHADO, A. Fish Gelatin: Characteristics, Functional Properties, Applications and Future Potentials. *Food Engineering Reviews*, 7, p. 33-44, 2015.

ALI, J.M.D., BABOOTA, S., SAHNI, J.K. Polymeric nanoparticles, magnetic nanoparticles and quantum dots: Current future perspectives. In E. B. Souto (Ed.), *Patenting nanomedicines* (p. 107-110), 2012. Berlin: Springer-Verlag.

ALMEIDA, A. C. S., FRANCO, A. E. N., PEIXOTO, F. M., PESSANHA, K. L., & MELO, N. R. Application of nanotechnology in food packaging. *Polímeros*, 25, 89-97, 2015.



AMIRKOLAIE, A. K. Reduction in the environmental impact of waste discharged by fish farms through feed and feeding. *Reviews in Aquaculture*, 3, 19-26, 2011.

ARANHA, B. I.; LUCAS, F. E. Poli (Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11, 174-18, 2011.

AZIZI, S., AHMAD, M., HUSSEIN, M., IBRAHIM, N. A., NAMVAR, F. Preparation and properties of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend bionanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals/ZnO-Ag multifunctional nanosized filler. *International Journal of Nanomedicine*, 9, 1909–1917, 2014.

AZIZI-LALABADI, M., ALIZADEH-SANI, DIVBAND, M.B. EHSANI, A., McCLEMENTS, D.J. Nanocomposite films consisting of functional nanoparticles (TiO<sub>2</sub> and ZnO) embedded in 4A-Zeolite and mixed polymer matrices (gelatin and polyvinyl alcohol). *Food Research International*, 137, 109716, 2020.

BADDI, F., HOWELL, N.K. Fish gelatina: Structure, gelling properties and interaction with egg albumen proteins. *Food Hydrocolloids*, 20, 630-640, 2006.

BAHRAMI, A.; MOKARRAM, R.R.; KHIABANI, M.S.; GHANBARZADEH, B.; SALEHI, R. Physico-mechanical and antimicrobial properties of tragacanth/hydroxypropyl methylcellulose/beeswax edible films reinforced with silver nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol.* 129, 1103–1112, 2019.

BALLESTEROS, L.F., CERQUEIRA, M.A., TEIXEIRA, J.A., MUSSATTO, S.I. Production and physicochemical properties of carboxymethyl cellulose films enriched with spent coffee grounds polysaccharides. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 647-655, 2018.

BANG, Y. J., SHANKAR, S., RHIM, J.W. In situ synthesis of multi-functional gelatin/resorcinol/silver nanoparticles composite films. *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 2019.

BENBETTAÏEB, N., CHAMBIN, O., ASSIFAOU, A., AL-ASSAF, S., KARBOWIAK, T., DEBEAUFORT, F. Release of coumarin incorporated into chitosan-gelatin irradiated films. *Food Hydrocolloids*, 56, 266-276, 2016.

BERTAN, L.C. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos a base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003, 188 p.

BHARGAVA, N., SHARANAGAT, V.S, MOR, R.S., KUMAR, K. Active and intelligent biodegradable packaging films using food and food waste-derived bioactive compounds: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 385-401, 2020.

BONILLA, J., FORTUNATI, E.L.E.N.A, ATARÉS, L., CHIRALT, A., KENNY, J.M. Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films. *Food Hydrocolloids*, 35, 463-470, 2014.

BOUGHRIBA, S., SOUISSI, N., JRIDI, M., LI, S. NASRI, M. Thermal, mechanical and microstructural characterization and antioxidant potential of *Rhinobatos cemiculus* gelatin films supplemented by titanium dioxide doped silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 103, 105-695, 2020.

BUENO, C.M., ALVIN, I.D., KOBERSTEIN, T.C.R.D., PORTELA, M.C., GROSSO, C. Produção de gelatina de pele de tilápia e sua utilização para obtenção de micropartículas contendo óleo de salmão. *Brazilian Journal of Food Technology*. 14, 65-73, 2011.

CARBONE, M., DONIA, D. T., SABBATELLA, G., ANTIOCHIA, R. Silver nanoparticles in polymeric matrices for freshfood packaging. *Journal of King Saud University – Science*, 28, 273–279, 2016.

CARUSO, G., FLORIS, R., SERANGELI, C., DI PAOLA, L. Fishery Wastes as a Yet Undiscovered Treasure from the Sea: Biomolecules Sources, Extraction Methods and Valorization. *Mar. Drugs*, 18 (12), 622, 2020.

CHEN, Z., ZONG, L., CHEN, C., XIE, J. Development and characterization of PVA-Starch active films incorporated with  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex embedding lemongrass (*Cymbopogon citratus*) oil. *Food Packaging and Shelf Life*, 26, 2020.

CHOI, I., CHANG, Y., SHIN, S.H., JOO, E., SONG, H.J., EOM, H., HAN, J. Development of Biopolymer Composite Films Using a Microfluidization Technique for Carboxymethylcellulose and Apple Skin Particles. *Int. J. Mol. Sci.*, 18, 1278, 2017.

CIANNAMEA, E.M.; CASTILLO, L.A., BARBOSA, S.E., ANGELIS, M.G.D. Barrier properties and mechanical strength of bio-renewable, heat-sealable films based on gelatin, glycerol and soybean oil for sustainable food packaging. *React. Funct. Polym.*, 125, 29-36, 2018.

DE LA CABA, K., GUERRERO, P., TRUNG, T.S., CRUZ, M., KERRY, J.P., FLUHR, J., et al. From seafood waste to active seafood packaging: An emerging opportunity of the circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 208, 86-98, 2019.

DESHMUKH, K. AHAMED, M.B, DESHMUKH, R.R., PASHA, S.K.K., P.R. BHAGAT, CHIDAMBARAM, K., 3 - Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering, *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier, 2017, Pages 27-128, 2017.

DICHARRY, R.M., YE, P., SAHA, G., WAXMAN, L. ASANDEI, A.D., PARNAS, R.S. Wheat Gluten–Thiolated Poly(vinyl alcohol) Blends with Improved Mechanical Properties. *Biomacromolecules*, 7 (10) 2837-2844, 2006.

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

DUCONSEILLE, A., ASTRUC, T., QUINTANA, N., MEERSMAN, F., SANTE-LHOUELLE, V. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. *Food Hydrocolloids*, 43, 360-376, 2015.

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

DÚRAN, N., MATTOSO, L.H.C., MORAIS, P.C. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. Ed. Antenna, 2006.

EMAMIFAR, A., KADIVAR, M., SHAHEDI, M., & SOLIMANIAN-ZAD, S. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on reducing pasteurization temperature of orange juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 36 (2), 104-112, 2012.

EMAMIFAR, A., KADIVAR, M., SHAHEDI, M., SOLEIMANIAN-ZAD, S. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice. *Food Control*, 22, 408-413, 2011.

ESPITIA, P. J. P., SOARES, N. D. F. F., TEÓFILO, R. F., COIMBRA, J. S. D. R., VITOR, D. M., BATISTA, R. A., FERREIRA, S. O., ANDRADE, N. J., MEDEIROS, E. A. A. Physical-mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 99-208, 2013.

ESTEVEZ-ARECO, S., GUZ, L., CANDAL, L.R., GOYANES, S. Active bilayer films based on cassava starch incorporating ZnO nanorods and PVA electrospun mats containing rosemary extract. *Food Hydrocolloids* 106054, 2020.

ETXABIDE, A., URDANPILLETA, M., GÓMEZ-ARRIARAN, I., DE LA CABA, K., GUERRERO, P. Effect of pH and lactose on cross-linking extension and structure of fish gelatin films. *Reactive and Functional Polymers*, 117, 140-146, 2017.

ETXABIDE, A., URDANPILLETA, M., GÓMEZ-ARRIARAN, I., DE LA CABA, K., GUERRERO, P. Effect of pH and lactose on cross-linking extension and structure of fish gelatin films. *Reactive and Functional Polymers*, 117, 140-146, 2017.

EUROPEAN COMMISSION. (2004). REGULATION (EC) No 1935/2004 Of the European Parliament and of the council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC.

FAO. 2020. The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action. Rome.: FAO, 2020.

FARRIS, S., SCHAICH, K. M., LIU, L. S., COOKE, P. H., PIERGIOVANNI, L., YAM, K. L. Gelatine pectin composite films from polyion-complex hydrogels. *Food Hydrocolloids*, 25, 61-70, 2011.

FELIX, M., PEREZ-PUYANA, ROMERO, A., GUERRERO, A. Development of protein-based bioplastics modified with different additives *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (42) 45430, 2017.

FELTES, M.C.M., CORREIA, J.F.G., BEIRÃO, L.H., BLOCK, J.M., NINOW, J.L., SPILLER, V.R. Alternativas para a agregação de valor aos resíduos da industrialização de peixe. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14, 669-677, 2010.

FERNÁNDEZ, A., PICOUET, P., LLORET, E. Cellulose-silver nanoparticle hybrid materials to control spoilage-related microflora in absorbent pads located in trays of fresh-cut melon. *International Journal of Food Microbiology*, 142 (1–2), 222-228, 2010.

FERNANDO, A. L., DUARTE, M. P., VATSANIDOU, A., ALEXOPOULOU, E. Environmental aspects of fiber crops cultivation and use. *Industrial Crops and Products*, 68, 105–115, 2015.  
*Food Hydrocolloids*, 56, 266-276, 2016.

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

GARZA-CERVANTES, J.A., MENDIOLA-GARZA, G., MELO, E.M., DUGMORE, T.I., MATHARU, A.S., MORONES-RAMIREZ, J.R. Antimicrobial activity of a silver-microfibrillated cellulose biocomposite against susceptible and resistant bacteria. *Scientific Reports*, 10 (1) 1-7, 2020.

GE, C., LANSING, B., LEWIS, C.L. Thermoplastic starch and poly(vinyl alcohol) blends centered barrier film for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 27, 2021.

GETACHEW, A.T., AHMAD, R., PARK, J-S, CHUN, B-S. Fish skin gelatin based packaging films functionalized by subcritical water extract from spent coffee ground. *Food Packaging and Shelf Life*, 29, 100735, 2021.

GHAANI, M., COZZOLINO, C. A, CASTELLI, G., FARRIS, S. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. *Trends in Food Science & Technology*, 51, 1-11, 2016.

GHADERI, J., HOSSEINI, F. S., KEYVANI, N., GÓMEZ-GUILLÉN, C.M. Polymer blending effects on the physicochemical and structural features of the chitosan/poly(vinyl alcohol)/fish gelatin ternary biodegradable films. *Food Hydrocolloids*, 95, 122-132, 2019.

GHANBARZADEH, B., ALMASI, H. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48 (1), 44-49, 2011.

GÓMEZ-GUILLÉN, M.C., GIMÉNEZ, B., LÓPEZ-CABALLERO, M.E., MONTERO, M.P. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. *Food Hydrocolloids*, 25, 1813-1827, 2011.

GÓMEZ-GUILLÉN, M.C., IHL, M., BIFANI, V., SILVA, A., MONTERO, P. Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae* Turcz.). *Food Hydrocolloids*, 21, 1133-1143, 2007.

- GREGOROVA, A., SAHA, N., KITANO, T., & SAHA, P. Hydrothermal effect and mechanical stress properties of carboxymethylcellulose based hydrogel food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 117, 559–568, 2015.
- GRIGOR'EVA A., SARANINA I., TIKUNOVA N., SAFONOV A., TIMOSHENKO N., REBROV A., RYABCHIKOVA E. Fine mechanisms of the interaction of silver nanoparticles with the cells of *Salmonella typhimurium* and *Staphylococcus aureus*. *BioMetals*, 26:479–488, 2013.
- GUERRINI, M. L., BRANCIFORTI, C. M., ROSÁRIO. Eletrofiacção do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 289-293, 2006.
- HANANI, N. Z.A., CHENG, F. YEE, F., NOR-KHAIZURA, M.A.R. Effect of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel powder on the antioxidant and antimicrobial properties of fish gelatin films as active packaging. *Food Hydrocolloids*, 89, 253-259, 2019.
- HEDAYATI S., NIAKOUSARI M. Efeito do revestimento de nanopartículas de prata e goma arábica nas propriedades físico-químicas e microbianas do pimentão verde (*Capsum annuum*) *J. Food Process. Preservar*, 39 :2001–2007, 2015.
- HENG, Y. et al. Raw cellulose/polyvinyl alcohol blending separators prepared by phase inversion for high-performance supercapacitors. *Nanotechnology*, 32 (9), 2021.
- HOQUE, S., BENJAKUL, S., PRODPRAN, T. Properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin incorporated with cinnamon, clove and star anise extracts. *Food Hydrocolloid*. 25, 1085–1097, 2011.
- HOSSEINI, S.F., GÓMEZ-GUILLÉN, M.C. A state-of-the-art review on the elaboration of fish gelatin as bioactive packaging: Special emphasis on nanotechnology-based approaches. *Trends in Food Science & Technology*, 79, 125-135, 2018.
- HOSSEINI, S.F., REZAEI, M., ZANDI, M., FARAHMANDGHAHI, F. Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films, *Food Chemistry*, 136, 1490-1495, 2013.
- JIANG, Y. F., LI, Y. X., CHAI, Z., LENG, X. J. Study of the physical properties of whey protein isolate and gelatin composite films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 5100-5108, 2010.
- LIU, J., MA, Z., LIU, Y., ZHENG, X., PEI, Y., TANG, K. Soluble soybean polysaccharide films containing in-situ generated silver nanoparticles for antibacterial food packaging applications, *Food Packaging and Shelf Life*, 31, 100800, 2022.
- JR, V.A.P., ARRUDA, I.N.Q, STEFANI, R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleraceae* (Red Cabbage) as time-temperature indicators for application in intelligent food packaging. *Food Hydrocolloids*, 43 (1), 180-188, 2015.
- KANATT, S.R., MAKWANA, S.H., Development of active, water-resistant carboxymethyl cellulose-poly vinyl alcohol-Aloe vera packaging film. *Carbohydrate Polymers*, 227, 115303, 2020.

KANIKIREDDY, V., VARAPRASAD, K., JAYARAMUDU, T., KARTHIKEYAN, C.K., SADIKU, R., Carboxymethyl cellulose-based materials for infection control and wound healing: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 963-975, 2020.

KARATAŞ, M., ARSLAN, N. Flow behaviours of cellulose and carboxymethyl cellulose from grapefruit peel. *Food Hydrocolloids*, 58, 235-245, 2016.

KARAYANNAKIDIS, P. D., ZOTOS, A. Fish Processing By-Products as a Potential Source of Gelatin: A Review. *Journal of Aquatic Food Product Technology*. 25, 2016.

KARIM, A. A., BHAT, R. Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. *Food Hydrocolloids*, 23, 563-576, 2009.

KHAN, M.R., SADIQ, M.B. Importance of gelatin, nanoparticles and their interactions in the formulation of biodegradable composite films: a review. *Polym. Bull.* 78, 4047–4073, 2021.

KHALAF, H.H.; SHAROBA, A.M.; EL-TANAHI, H.H.; MORSY, M.K. Stability of antimicrobial activity of pullulan edible films incorporated with nanoparticles and essential oils and their impact on turkey deli meat quality. *J. Food Dairy Sci.* 4, 557–573, 2013.

KRAŚNIEWSKA, K., GALUS, S., GNIEWOSZ, M. Biopolymers-Based Materials Containing Silver Nanoparticles as Active Packaging for Food Applications-A Review. *Int J Mol Sci.* 21(3), 698, 2020.

KUMAR, S., MITRA, A., HALDER, D. Centella asiatica leaf mediated synthesis of silver nanocolloid and its application as filler in gelatin based antimicrobial nanocomposite film. *LWT – Food Science and Technology*, 75, 293-300, 2017.

KUMAR, A., SHUKLA, P.P., BAUL, A., MITRA, D. HALDER Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 16, 178-184, 2018.

LI, H., CHEN, S., WANG, Y. Thermoplastic PVA/PLA Blends with Improved Processability and Hydrophobicity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (44), 17355-17361, 2014.

LIMPISOPHON, K., TANAKA, M., WENG, W. Y., ABE, S., OSAKO, K.. Characterization of gelatin films prepared from under-utilized blue shark (*Prionace glauca*) skin. *Food Hydrocolloids*, 23, 1993–2000, 2009.

LIU C., LI Y., TJONG S.C. Bactericidal and cytotoxic properties of silver nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* 20 (449), 2019.

LIU, J. et al. Soluble soybean polysaccharide films containing in-situ generated silver nanoparticles for antibacterial food packaging applications, *Food Packaging and Shelf Life*, 31, 2022.

LIU, Y., WANG, S., LAN., W. Fabrication of antibacterial chitosan-PVA blended film using electrospray technique for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107 (Part A), 848-854, 2018.

- LLORENS, A., LLORET, E., PICOUE, P. A., TRBOJEVICH, R., FERNANDEZ, A. Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 24, 19-29, 2012.
- LUO, Q., HOSSEN, M.D.A., ZENG, Y., DAI, J. LI, S. QIN, W. LIU, Y. Gelatin-based composite films and their application in food packaging: A review. *Journal of Food Engineering*, 313, 110762, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110762>.
- LUZI, F., TORRE, L., KENNY, J.M., PUGLIA, D. Bio- and fossil-based polymeric blends and nanocomposites for packaging: Structure–property relationship. *Materials*, 12, 47, 2019.
- LV, L.-C., HUANG, Q.-Y., DING, W., XIAO, X.-H., ZHANG, H.-Y., XIONG, L.-X. Fish gelatin: The novel potential applications *Journal of Functional Foods*, 63, 103581, 2019.
- MA, W., TANG, C. H.; YIN, S. E., YANG, X. A., WANG, Q., LIU, F., WEI, Z. H. Characterization of gelatin-based edible films incorporated with olive oil. *Food Research International*, 49, 572-579, 2012.
- MALAFAYA, P.B., SILVA, G.A., REIS, R.L. Natural-origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59, 207–233, 2007.
- MARAMBIO-JONES, C., HOEK, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *J Nanopart Res*, 12, 1531–1551, 2010
- MARCHIORE N.G, MANSO I.J, KAUFMANN K.C, LEMES G.F, DE OLIVEIRA PIZOLLI A.P, DROVAL A.A, BRACHT L., GONÇALVES O.H, LEIMANN F.V. Avaliação da migração de nanopartículas de prata de revestimento antimicrobiano comestível para embutidos. *LWT-Food Sci. Technol.* 76, 203-208, 2017.
- MARVDASHTI, L.M., KOOCHAKI, A., YAVARMANESH, M. Alyssum homolocarpum seed gum-polyvinyl alcohol biodegradable composite film: Physicochemical, mechanical, thermal and barrier properties, *Carbohydrate Polymers*, 155, 280-293, 2017
- MEDEIROS, E.F. DE, AFONSO, M. S., SANTOS, M.A.Z. DOS, BENTO, F.M., QUADRO, M.S., ANDREAZZA, R. Physicochemical characterization of oil extraction from fishing waste for biofuel production. *Renewable Energy*, 143, 471-477, 2019.
- MELLINAS, C., VALDES, A., RAMOS, M., BURGOS, N., GARRIGOS, M. C., JIMENEZ, A. Active edible films: Current state and future trends. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, p. 15, 2016.
- MELO JR. M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. C.; NOGUEIRA, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro. Um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Química Nova*, XYp. 1-7, 2012.

MELO, N. R., SOARES, N. F. F., ANDRADE, N. J., LIMA, D. V., PIRES, A.C.S. Avaliação de eficiência de filme antimicrobiano com nisina sobre o crescimento de *Staphylococcus sp.* *Alimentos e Nutrição*, 17, 91-95, 2006.

MOHAMED, S. A. A., EL-SAKHAWY, M. AND EL-SAKHAWY, M. A. M. Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging: a review. *Carbohydrate Polymers* 238, 2020.

MONDAL, M.I.H., YEASMIN, M.S., RAHMAN, M.S. Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 144-150, 2015.

MONTERREY-QUINTERO, E.S., SOBRAL, P.J.A. Preparo e Caracterização de Proteínas. Miofibrilares de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) para elaboração de biofilmes. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 35, 179-190, 2000.

NASR, N.F. Applications of nanotechnology in food microbiology. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4, 846–853, 2015.

NAZMI, N.N., ISA, M.I.N., SARBON, N.M. Preparation and characterization of chicken skin gelatin/CMC composite film as compared to bovine gelatin film. *Food Bioscience*, 2017.

NEDI, I., OLIVIERO, M., SANSONE, L.S. Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources. *Trends in Food Science & Technology*, 22, 72-80, 2011.

NISHA, S.K., SIVAKUMAR, S., ACHUTHA, S. Polyvinyl alcohol/methyl orange flexible film as reusable pH indicator. *Materials Today: Proceedings*, 42, Part 2, 1008-1011, 2021.

NOGUEIRA, D., MARASCA, N.S., LATORRES, J.M., COSTA, J.A.V, MARTINS, V.G. Effect of an active biodegradable package made from bean flour and açaí seed extract on the quality of olive oil. *Polym. Eng. Sci.* 1-11, 2022.

NORFARAHIN, A. H., SANNY, M., SULAIMAN, R., NUR HANANI, Z.A. Fish gelatin films incorporated with different oils: effect of thickness on physical and mechanical properties. *International Food Research Journal* 25 (3), 1036-1043, 2018.

NORONHA, C. M., DE CARVALHO, S. M., LINO, R. C., BARRETO, P. L. Characterization of antioxidant methylcellulose film incorporated with  $\alpha$ -tocopherol nanocapsules. *Food Chemistry*, 159, 529-535, 2014.

NUANMANO, S., PRODPRAN, T., BENJAKUL, S. Potential use of gelatin hydrolysate as plasticizer in fish myoibrillar protein film. *Food Hydrocolloids*, 47, 61-68, 2015.

NUR HANANI, Z. A., ROOS, Y. H., KERRY, Y. H. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. *International Journal of Biological Macromolecules*, 71, 94–102, 2014.



NUR HANANI, Z.A., YEE, F.C., NOR-KHAIZURA, M.A.R. Effect of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel powder on the antioxidant and antimicrobial properties of fish gelatin films as active packaging. *Food Hydrocolloids*, 89, 253-259, 2019.

ORSUWAN, A.; SHANKAR, S.; WANG, L.-F.; SOTHORNVIT, R.; RHIM, J.-W. One-step preparation of banana powder/silver nanoparticles composite films. *J. Food Sci. Technol.* 54, 497–506, 2017.

ORSUWAN, A.; SHANKAR, S.; WANG, L.-F.; SOTHORNVIT, R.; RHIM, J.-W. Preparation of antimicrobial agar/banana powder blend films reinforced with silver nanoparticles. *Food Hydrocoll.* 60, 476–485, 2016.

ORTIZ-DUARTE G., PÉREZ-CABRERA L.E., ARTÉS-HERNÁNDEZ F., MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ G.B. Ag-chitosan nanocomposites in edible coating affect the quality of fresh-cut melon. *Postharvest Biol. Technol.* 147:174–184, 2019.

OSORNO, D.M.S, CASTRO, C. Cellulose application in food industry: A review. *Emergent Research on Polymeric and Composite Materials*, 8-77, 2018.

PAHOFF, S. et al. Effect of gelatin source and photoinitiator type on chondrocyte redifferentiation in gelatin methacryloyl-based tissue-engineered cartilage constructs. *Journal of Materials Chemistry B*, 7 (10), 1761-1772, 2019.

Peixe BR. Anuário Peixe BR da Piscicultura 2021. Associação Brasileira da Piscicultura, São Paulo (2021) , p. 1. Disponível em: <https://www.peixebr.com.br/anuario-2021>

PETLJAK, K., NALETINA, D., BILOGREVIĆ, K. Considering ecologically sustainable packaging during decision-making while buying food products. *Економика пољопривреде*, 66 (1), 2019.

PETTIGNANO, A., CHARLOT, A., FLEURY, E. Derivados carboxil-funcionalizados de carboximetilcelulose: rumo a aplicações biomédicas avançadas, *Polymer Reviews*, 59 (3), 510-560, 2019.

PINTO, B. V. V., VILARINHO, BEZERRA, A. E., AMORIM, E., VALADÃO, R. C., & OLIVEIRA, G. M. O Resíduo de pescado e o uso sustentável na elaboração de coprodutos. *Revista Mundi Meio ambiente e Agrárias*, 2(2), 15, 2017.

QIAN, Y., YU, H., HE, D., YANG, H., WANG, W., WAN, X., & WANG, L. Biosynthesis of silver nanoparticles by the endophytic fungus *Epicoccum nigrum* and their activity against pathogenic fungi. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 36 (11), 1613-1619, 2013.

RAI, M., YADAV, A., GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27, 2009.

RANASINGHE, R. A. S. N., WIJESEKARA, W. L. I., PERERA, P. R. D., SENANAYAKE, S. A., PATHMALAL, M. M., MARAPANA, R. A. U. J. Functional and Bioactive Properties of Gelatin Extracted from Aquatic Bioresources – A Review. *Food Reviews International*, 8755-9129, 2020.

RASHID, M. D. H., RAHAMAN, S. M. D.; KABIR, S.E., KHAN, M.A. Effect of hydrochloric acid on the properties of biodegradable packaging materials of carboxymethylcellulose/poly(vinyl alcohol) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015.

RASHID, M. D., RAHAMAN, M.D.S; KABIR, S.E; KHAN, M.A. Effect of hydrochloric acid on the properties of biodegradable packaging materials of carboxy methylcellulose/poly(vinyl alcohol) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (2), 42870, 2016.

REIS, L. C. B., SOUZA, C. O., SILVA, J. B. A., MARTINS, A. C., NUNES, I. L. Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. *Food and Bioproducts Processing*, 94, 82-391, 2015.

RHIM, J. W., WANG, L. F., HONG, S. I. Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. *Food Hydrocolloids*, 33, 327-335, 2013.

RIVERO, P.J., URRUTIA, A., GOICOECHEA, J., ARREGUI, F.J. Nanomaterials for functional textiles and fibers. *Nanoscale research letters*. 10, 2015.

SAID, N. S.; SARBON, N. M. Protein-based active film as antimicrobial food packaging: a review. In Var, I. and Uzunlu, S. (eds). *Active Antimicrobial Food Packaging*, 2019. United Kingdom: IntechOpen.

SAID, N. S.; SARBON, N. M. Response surface methodology (RSM) of chicken skin gelatin based composite films with rice starch and curcumin incorporation. *Polymer Testing* 81, 2020.

SANTANA, M. C. C. B. D., MACHADO, B. A. S., SILVA, T. D. N. D., NUNES, I. L., DRUZIAN, J. I. Incorporação de urucum como aditivo antioxidante em embalagens biodegradáveis a base de quitosana. *Ciência Rural*, 43, 44-550, 2013.

SANTOS, V. S., SANTOS, V.S., FERNANDES, R.S., FERREIRA JÚNIOR, C.R., AOUADA, F.A., AMÉRICO-PINHEIRO, J.H.P., MOURA, M.R. Avaliação e caracterização de biofilme comestível de carboximetilcelulose contendo nanopartículas de quitosana e *Cúrcuma Longa*. *Matéria (Rio J.)* 26 (01), 2021.

SANTOS, W.M., VALENTE, B.S., NADALETTI, W.C., QUADRO, M.S., PIENIZ, S., ANDREAZZA, R., DEMARCO, C.F. Production of Meal as a tool for the Valuation of the Fish Residues, *Cienc. Nat.* 39, 767, 2017.

SEDDIQI, H., OLIAEI, E., HONARKAR, H. et al. Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose*, 28, 1893–1931, 2021.

SHARIFI, K.A., PIRSA, S. Biodegradable film of black mulberry pulp pectin/chlorophyll of black mulberry leaf encapsulated with carboxymethylcellulose/silica nanoparticles: Investigation of physicochemical and antimicrobial properties, *Materials Chemistry and Physics*, 267, 124580, 2021.

- SHANKAR, S.; TANOMROD, N.; RAWDKUEN, S.; RHIM, J.-W. Preparation of pectin/silver nanoparticles composite films with UV-light barrier and properties. *Int. J. Biol. Macromol.*, 92, 842–849, 2016.
- SHARMA S. Enhanced antibacterial efficacy of silver nanoparticles immobilized in a chitosan nanocarrier. *Int. J. Biol. Macromol.* 104, 1740–1745, 2017.
- SHARMA, B., MALIK, P., JAIN, P. Biopolymer reinforced nanocomposites: A comprehensive review, *Mater. Today Commun.* 16, 353–363, 2018.
- SIMBINE, E.O., RODRIGUES, L.C., LAPA-GUIMARÃES, J., KAMIMURA, S., CORASSIN, H. C., OLIVEIRA, C.A.F. Application of silver nanoparticles in food packages: a review. *Food Science and Technology [online]*, 39 (4), 793-802, 2019.
- SINGH, T., SHUKLA, S., KUMAR, P., WAHLA, V., BAJPAI, V.K., RATHER, I.A. Application of nanotechnology in food science: Perception and overview. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1501, 2017.
- SONKER, A.K., RATHORE, K., NAGARALE, R.K., VERMA, V. Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Effect of Crosslinker Shape (Aliphatic and Aromatic) Thereof. *J. Polym. Environ.* 26, 1782–1794, 2018.
- SOO, P.Y. SARBON, N.M. Preparation and characterization of edible chicken skin gelatin film incorporated with rice flour. *Food Packaging and Shelf Life*, 15, 1-8, 2018.
- SU, J.F., HUANG, Z., YUAN, X.Y., WANG, X.Y., LI, M. Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. *Carbohydr. Polym.*, 79, 145-153, 2010.
- SUDERMAN, N., ISA, M. I. N., SARBON N. M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: a review. *Food Bioscience* 24, 111-119, 2018.
- SUDERMAN, N., ISA, M.I.N, SARBON, N.M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. *Food Bioscience*, 24, 111-119, 2018.
- SURIYATEM, R., AURAS, R.A. & RACHTANAPUN, P. Utilization of Carboxymethyl Cellulose from Durian Rind Agricultural Waste to Improve Physical Properties and Stability of Rice Starch-Based Film. *J Polym Environ* 27, 286–298, 2019.
- TABATABAEI, R.H., JAFARI, S.M., MIRZAEI, H. , NAFCHI, A.M., DEHNAD, D. Preparation and characterization of nano-SiO<sub>2</sub> reinforced gelatin-k-carrageenan biocomposites *International Journal of Biological Macromolecules*, 111, 1091-1099, 2018.
- TAVARES, K. M, CAMPOS, A., MITSUYUKI, M.C., LUCHESI, B.R., MARCONCINI, J.M. Corn and cassava starch with carboxymethyl cellulose films and its mechanical and hydrophobic properties, *Carbohydrate Polymers*, 223, 115055, 2019.
- TKACZEWSKA, J., MORAWSKA, M., KULAWIK, P., ZAJĄC, M. Characterization of carp (*Cyprinus carpio*) skin gelatin extracted using different pretreatments method. *FOOD HYDROCOLLOIDS*, 81, 169-179, 2018.

- TONGDEESOONTORN, W., MAUER, L.J., WONGRUONG, S. et al. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chemistry Central Journal* 5, 6, 2011.
- TONHI, E., PLEPIS, A. M. G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. *Química Nova*, 25, 943-948, 2002.
- TYUFTIN, A.A., KERRY, J. P. Gelatin films: Study review of barrier properties and implications for future studies employing biopolymer films. *Food Packaging and Shelf Life*, 29, 100688, 2021.
- VALENTI, W.C., BARROS, H.P., VALENTI, P.M., BUENO, G.W.; CAVALI, R.O. Aquaculture in Brazil: past, present and future. *Aquaculture Reports* 19, 100611, 2021.
- VENKATESAN, J.; SINGH, S.K.; ANIL, S.; KIM, S.-K.; SHIM, M.S. Preparation, characterization and biological applications of biosynthesized silver nanoparticles with chitosan-fucoidan coating. *Molecules*, 23 , 1429, 2018.
- VODNAR, D.C., POP, O. L., DULF, F.V., SOCACIU, C. Eficiência antimicrobiana de filmes comestíveis na indústria alimentícia. *Não. Robô. Horti Agrobo*. 2015, 43, 302-312, 2015.
- WANG J, VERMERRIS W. Antimicrobial nanomaterials derived from natural products: A review. *Materials*. 9(4), 2016.
- WANG, X., SUN, X., LIU, H., LI, M., MA, Z. Barrier and mechanical properties of carrot puree films. *Food Bioprod. Process.*, 89, 149–156, 2011.
- WORK, W.J., HORIE, K., HESS, M., STEPTO, R.F.T. Definitions of terms related to polymer blends, composites and multiphase polymeric materials. *Pure of Applied Chemistry*, 76, 1985-2007, 2004.
- WORK, W.J., HORIE, K., HESS, M., STEPTO, R.F.T. Definitions of terms related to polymer blends, composites and multiphase polymeric materials. *Pure of Applied Chemistry*, 76, 1985-2007, 2004.
- XIMENES, L. F. Produção de pescado no Brasil e no Nordeste brasileiro. *Caderno Setorial ETENE*, ano 5, n. 150, jan. 2021.
- YADAV, S., MEHROTRA, G. K., BHARTIY, P., SINGH. A., DUTTA, P. K. Preparation, physicochemical and biological evaluation of quercetin based chitosan-gelatin film for food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 227, 115348, 2020.
- YAN, J. et al. Preparation and property studies of chitosan/PVA biodegradable antibacterial multilayer films doped with Cu<sub>2</sub>O and nano-chitosan composites. *Food Control*, 126, 108049, 2021.
- YOON S. -D., PARK, M.-H, BYUN, H. -S. Mechanical and water barrier properties of starch/PVA composite films by adding nano-sized poly(methyl methacrylate-co-acrylamide) particles. *Carbohydrate Polymers*, 87 (1), 676-686, 2012.

YOON, K.; BYEON, J.; PARK, J.; JI, J.; BAE, G.; HWANG, J. Antimicrobial characteristics of silver aerosol nanoparticles against *Bacillus subtilis* bioaerosols. *Environmental Engineering Science*, 25, 289-293, 2008.

YORGANCIOGLU, A., BAŞARAN, B., SANCAKLI, A. Value Addition to Leather Industry Wastes and By-Products: Hydrolyzed Collagen and Collagen Peptides. In *Textile Industry and Waste*. IntechOpen. 2020.

ZHANG, T., XU, J., ZHANG, Y., WANG, X., LORENZO, J.M., ZHONG, J. Gelatins as emulsifiers for oil-in-water emulsions: Extraction, chemical composition, molecular structure, and molecular modification. *Trends in Food Science & Technology*, 106, 113-131, 2020.

## CAPÍTULO II

---

### **Efeito do álcool polivinílico e carboximetilcelulose nas propriedades tecnológicas de filmes de gelatina de peixe**

Versão em inglês foi publicada na revista Scientific Reports em 03 de junho de 2022

DOI:10.1038/s41598-022-14258-y

#### **Resumo**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis misturando gelatina/carboximetilcelulose (FG/CMC) e gelatina/álcool polivinílico (FG/PVOH) e avaliar o efeito da adição desses polímeros nas propriedades de filmes de gelatina de peixe. Os filmes FG/CMC e FG/PVOH foram produzidos nas proporções 90/10, 80/20 e 70/30 e caracterizadas suas propriedades físicas, químicas e funcionais. A adição de CMC e PVOH melhorou a resistência mecânica, propriedade de barreira e solubilidade em água dos filmes de gelatina. Os filmes de FG/CMC apresentaram maior resistência à tração e maior solubilidade do que FG/PVOH. A concentração máxima de CMC promoveu a maior resistência mecânica, enquanto o maior teor de PVOH produziu o filme com menor solubilidade. Os sistemas de mistura propostos mostraram-se adequados para melhorar as propriedades dos filmes de gelatina de peixe.

**Palavras-chave:** Filmes biodegradáveis; Gelatina de peixe; Carboximetilcelulose; Álcool Polivinílico; Misturas de polímeros.

#### **1 INTRODUÇÃO**

As novas tecnologias e as exigências do mundo atual, bem como o grande consumo de alimentos industrializados que requerem embalagens (primárias, secundárias e terciárias), têm provocado um aumento na geração de resíduos sólidos, que permanece por centenas e/ou milhares de anos no meio ambiente, causando uma crise ambiental, além de problemas econômicos e sociais (LANDIM et al., 2016). Diante disso, cresce a preocupação com o destino

das embalagens plásticas derivadas do petróleo devido aos graves problemas ambientais e riscos ecológicos que já podem ser observados (WENG E WU, 2014; HERRERA et al., 2016).

As embalagens de filmes biodegradáveis são camadas finas previamente formadas como filmes plásticos, que geralmente são produzidas pela técnica de casting ou extrusão e são utilizadas para embalar alimentos (SILVA-WEISS et al., 2013). Os filmes biodegradáveis produzidos a partir de biopolímeros têm papel fundamental na redução do impacto ambiental causado pelo descarte de resíduos plásticos não biodegradáveis (SOO E SARBON, 2018), uma vez que apresentam potencial de redução ou substituição de plásticos derivados do petróleo. Tais filmes de base biológica devem oferecer todas as funções necessárias de contenção, proteção, preservação e informação, de forma econômica e ecologicamente correta (NUR HANANI, ROSS E KERRY, 2014).

Como alternativa aos filmes produzidos com materiais convencionais, muitos estudos têm sido realizados utilizando fontes biodegradáveis, não tóxicas, biocompatíveis e renováveis para desenvolver filmes que não poluem o meio ambiente (HASSAN et al., 2018). Dentre essas fontes, a gelatina, proteína animal resultante da hidrólise parcial do colágeno (RAMOS et al., 2016), destaca-se como matéria-prima promissora para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis de alimentos, devido às excelentes características como formação de filmes e propriedades de barreira à luz e ao oxigênio (ETXABIDE et al., 2017).

A gelatina de peixe extraída de resíduos de processamento, como ossos e peles, é uma alternativa potencial aos mamíferos, devido aos aspectos socioculturais e sanitários envolvidos na obtenção de fontes bovinas e suínas (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2011). Além disso, a utilização de resíduos para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis traz importantes benefícios para a indústria pesqueira e para o meio ambiente (HOSSEINI E GÓMEZ-GUILLÉN, 2018). Embora os filmes de gelatina apresentem características apropriadas para a produção de filmes (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2007), a natureza hidrofílica deste material pode limitar seu uso (BATTISTI et al., 2017). Os filmes de gelatina apresentam menor resistência mecânica e baixa resistência à água quando comparados aos plásticos convencionais, sendo uma das principais desvantagens para seu uso como material de embalagem.

Muitas pesquisas estão sendo realizadas para melhorar as propriedades funcionais desses filmes (HOSSEINI E GÓMEZ-GUILLÉN, 2018), inclusive a mistura com outros polímeros é uma alternativa para tornar as propriedades dos filmes de gelatina mais eficientes. A mistura de polímeros, como proteínas/polissacarídeos e/ou polímeros sintéticos/naturais, possibilita a obtenção de filmes compósitos, resultando em materiais com melhores

propriedades do que os componentes puros. As propriedades físicas e químicas dos filmes podem ser melhoradas, possibilitando inúmeras aplicações, resultando em bom desempenho no produto final (NUR HANANI, ROOS E KERRY, 2014).

A carboximetilcelulose (CMC) é um derivado aniônico da celulose produzido através de uma reação de eterificação, substituindo parcialmente os grupos hidroxila da celulose por carboximetil. As indústrias alimentícia, farmacêutica e têxtil têm grande interesse neste polímero devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, disponibilidade, não toxicidade e boas propriedades mecânicas e de barreira, além de apresentar características favoráveis à formação de filmes (TONGDEESOONTORN et al., 2011; OUN E RHIM, 2019).

O álcool polivinílico (PVOH) é um polímero sintético importante também na área de embalagens (CHEN et al., 2008), de alta polaridade (PAL, BANTHIA E MAJUMDAR, 2007; SIDDAIAHA et al., 2018), baixo custo, não tóxico e biodegradável (ALLOUI et al., 2016), sendo produzido comercialmente por hidrólise de acetato de polivinil (HALIMA, 2016). Este material tem recebido grande atenção devido às suas excelentes propriedades de barreira ao oxigênio, propriedades mecânicas, resistência química, capacidade de formação de filme, solubilidade em água, propriedades mecânicas e biocompatibilidade (LIU et al., 2016; Ma et al., 2018). CMC e PVOH têm sido amplamente utilizados em misturas de polímeros para produzir novos materiais poliméricos com características melhoradas (EL-SAYED et al., 2011; NUR HAZIRAH, ISA E SARBON, 2016; MA et al., 2018; MORSI, RAJEH E MENAZEA, 2019).

Desenvolver filmes a partir da mistura de gelatina (FG) com outros polímeros como carboximetilcelulose e/ou álcool polivinílico é uma alternativa viável para o aproveitamento de resíduos gerados pela indústria pesqueira, reduzindo o impacto ambiental, e ao mesmo tempo tornando as propriedades dos filmes de gelatina mais funcionais, aumentando seu potencial de uso como embalagem biodegradável. Portanto, o objetivo deste trabalho foi produzir filmes biodegradáveis misturando gelatina/carboximetilcelulose (FG/CMC) e gelatina/álcool polivinílico (FG/PVOH) e avaliar o efeito da adição desses polímeros nas propriedades de filmes de gelatina de peixe.



## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

A gelatina de peixe, principal componente das formulações dos filmes, foi extraída da pele da pescada amarela (*Cynoscion acoupa*), doada pela Indústria de Pesca, Ecomar Ltda (Vigia, PA, Brasil). Cloreto de sódio (NaCl) (Exodus Científica, Sumaré, SP, Brasil), Hidróxido de sódio (NaOH) (Exodus Científica, Hortolândia, SP, Brasil), Ácido acético (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) (Cinética, Itapevi, SP, Brasil), Sal de Sódio Carboximetilcelulose - CAS 9004-32-4 (Neon, Suzano, SP, Brasil), Álcool Polivinílico HD = 89,5% hidrolisado - CAS 9002-89-5 (Exodus Científica, Sumaré, SP, Brasil) e Glicerol - CAS 56-81-5 (Isotar, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) foram adquiridos de empresas locais.

### 2.2 EXTRAÇÃO DA GELATINA

A extração da gelatina de peixe foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Silva, Lourenço, & Pena (2017). As peles foram cortadas em 4 cm × 4 cm, lavadas em água corrente e imersas em soluções de cloreto de sódio 0,6 M (NaCl) - CAS 7647-14-5 por 15 min, hidróxido de sódio 0,3 M (NaOH) - CAS 1310-73-2 por 15 min e por último em ácido acético (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) - CAS 1189-52-3 0,02 M por 60 min, na proporção 1:5 (peso/volume). Todas as etapas ocorreram sob agitação (85 rpm a 25°C), com a pele lavada em água, com 3 repetições. Posteriormente, as peles foram colocadas em banho-maria (Tecnal, Te-057, Brasil) a 60 °C por 6 h para a extração da gelatina, e o material obtido foi filtrado em tecido faillet. Em seguida, a solução obtida foi colocada em bandejas de aço inoxidável para secagem em estufa (Tecnal, Te-394/3, Brasil) a 50°C por 16 h. Por fim, a gelatina foi embalada a vácuo (Fastvac Wrapping Machine, F200, Brasil) e armazenada a -22°C até a confecção dos filmes.

### 2.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram produzidos por casting a partir de misturas de soluções poliméricas FG/CMC e FG/PVOH nas proporções 90/10, 80/20 e 70/30, com concentração total de 3% (m/v) de solução e 10% (m/m polímeros) de plastificante.

As soluções filmogênicas foram preparadas separadamente, dissolvendo gelatina (G), carboximetilcelulose (CMC) e álcool polivinílico (PVOH) em água destilada. Para preparar a solução filmogênica de gelatina (FG), foi adicionado glicerol como plastificante e aquecida em banho-maria (Tecnal, TE-057, Brasil) a 70°C por 15 min. As soluções de CMC e PVOH foram aquecidas a 70 e 90°C, respectivamente, por um período de 60 min, e depois misturadas com a solução de FG.

As soluções filmogênicas de FG/CMC foram colocadas em uma chapa de agitação (Quimis, Q-221.1, Brasil) e as de FG/PVOH foram agitadas em um homogeneizador (Ultra Stirrer-380, Brasil), ambas por 30 min. Por fim, foram colocadas em um suporte de silicone (22 cm de diâmetro x 3 cm de altura) e secas em estufa (Tecnal, Te-394/3, Brasil) a 30°C por aproximadamente 15 h. Os filmes obtidos foram embalados a vácuo e mantidos em temperatura ambiente. Um filme controle (FG) também foi feito sem a adição de CMC e PVOH.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

### 2.4.1 Espessura

A espessura foi determinada utilizando um micrômetro digital com resolução de 0,001 mm (Insize Co., modelo IP54, São Paulo, SP, Brasil). Oito locais aleatórios foram selecionados ao redor de cada filme obedecendo a um espaçamento de 60 mm entre as bordas.

### 2.4.2 Propriedades mecânicas

Para determinação da resistência à tração e porcentagem de alongamento na ruptura dos filmes, foi utilizado equipamento analisador de textura (Stable Micro Systems, modelo TA. XT-Plus, Inglaterra), segundo o método padrão ASTM D882-91 (ASTM, 1996), no qual a separação inicial das garras e a velocidade da probe foram de 20 mm e 1 mm s<sup>-1</sup>, respectivamente. Os filmes foram cortados em pedaços de 60 mm × 25 mm (comprimento × largura) e a resistência à tração (RT) e a porcentagem de alongamento (% E) foram calculadas pelas Eqs. ( 1 ) e ( 2 ), respectivamente. A análise foi realizada em triplicata.

$$RT = \frac{Fm}{A} \quad (1)$$

$$E = \frac{d_T}{d_{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

onde RT: resistência à tração (MPa); Fm: força máxima no momento da ruptura do filme (N); A: área da secção transversal do filme (m<sup>2</sup>); E: alongamento (%); d<sub>T</sub>: distância total no momento da ruptura (mm); d<sub>inicial</sub>: distância inicial de separação das garras (50 mm).

### 2.4.3 Permeabilidade ao Vapor de Água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi medida pelo método ASTM D882-95 modificado, descrito por Arfat et al. (2014). As amostras foram vedadas com adesivo de silicone (Orbi Química Co., Leme, SP, Brasil) na abertura circular de um recipiente de permeação de vidro de 4,5 × 7,0 cm (diâmetro interno × altura) contendo 10 g de sílica gel (0% 0% RH; 0 Pa de pressão de vapor de água a 30 °C). Esses recipientes foram colocados em dessecadores contendo água destilada a 30°C (99% UR; 4244,9 Pa de pressão de vapor de água a 30°C). Eles foram pesados em intervalos de 1 h por um período de 10 h. A PVA foi calculada a partir da Eq. ( 3 ) e a análise foi realizada em triplicata.

$$PVA = \frac{W.X}{A.t.\Delta P} \quad (3)$$

onde PVA: permeabilidade ao vapor de água (g.m<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>. Pa<sup>-1</sup>); W: ganho de peso pelo dessecante (g); X: espessura do filme (m); A: área da superfície do filme (m<sup>2</sup>) t: tempo de incubação (horas); ΔP: diferença de pressão parcial (Pa).

### 2.4.4 Solubilidade

Para determinar a solubilidade, os filmes foram cortados em discos de 2 cm de diâmetro e colocados em estufa a 105°C por 24 horas e pesados. Em seguida, imersos em recipientes contendo 50 ml de água e agitados em uma incubadora Shaker refrigerada (Lucadema, modelo LUCA-223) com velocidade de 150 rpm por um período de 24 h a 25 °C. Por fim, as amostras foram secas (105 °C por 24 h), para determinação da matéria seca não dissolvida em água (GONTARD et al., 1994). A análise foi realizada em triplicata.

### 2.4.5 Parâmetros de Cor e Opacidade

A cor instrumental das amostras foi determinada com um colorímetro portátil (modelo CR 400, Konica Minolta Co., Chiyoda, Tóquio, Japão), obtendo-se parâmetros de L \* (brilho), a \* (intensidade do vermelho), b \* (intensidade de amarelo) e a diferença de cor total ( $\Delta E^*$ ) foi calculada de acordo com a Eq. (4), em relação ao filme controle (FG).

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

onde  $\Delta$  é a diferença dos parâmetros de cor da amostra do filme em relação ao padrão branco (L: 95,59; a: -5,56; b: 8,16)

A opacidade foi analisada em espectrofotômetro (DU 640, Bachman, EUA), no comprimento de onda de 600 nm e a absorvância foi medida. A opacidade dos filmes foi calculada usando a Eq. ( 5 ), de acordo com o método descrito por Gontard e Guilbert (1994).

$$O = \text{Abs}_{600} / x \quad (5)$$

onde  $O$  = opacidade;  $\text{Abs}_{600}$  = absorvância a 600 nm e  $x$  = espessura do filme (mm).

#### **2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para obtenção das micrografias, as amostras foram fixadas em suportes com fita adesiva dupla face, metalizada com ouro, na espessura aproximada de 15 nm (Emitech, modelo K550X, Inglaterra), com tempo de cobertura de 1,5 min. As imagens dos cortes transversais dos filmes foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (Zeiss, modelo EVO-MA-10, Alemanha) a uma voltagem de aceleração constante de 10 kV e ampliação de 500x, com voltagem de aceleração de 10 kV, elétron corrente do feixe de 100  $\mu\text{A}$  e uma distância de trabalho de 8,5 mm.

#### **2.4.7 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o analisador TGA-50 Shimadzu, Japão, conforme Nuthong, Benjakul, Prodpran (2009). As amostras foram submetidas a uma

taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio a 50ml/min) na faixa de temperatura de 25-600°C.

#### **2.4.8 Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de FTIR foram realizadas em espectrômetro Agilent, modelo Cary 630, utilizando a técnica de Refletância Total Atenuada na faixa de 650-4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acúmulo de 32 varreduras.

#### **2.4.9 Difração de Raio-X (DRX)**

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro de raios X Siemens D5000 com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78901 \text{ nm}$ ) acelerada em tensão e corrente de 40 kV e 40 mA, respectivamente. O padrão DRX foi coletado na faixa de varredura  $2\theta$  de 5°–80° a um tamanho de passo de 0,02°/min.

### **2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

Os resultados da análise foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ( $p < 0,05$ ), analisados no programa Statistica® versão 7.0 (Statsoft, 2004).

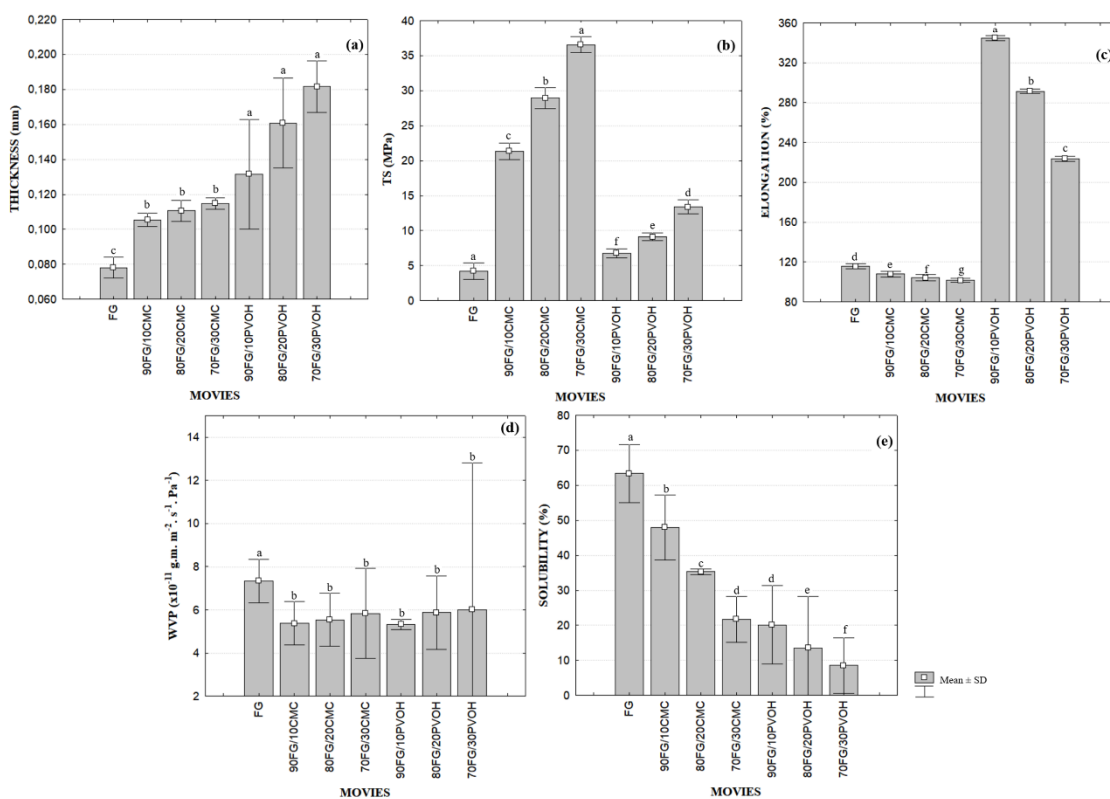
## **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 ESPESSURA**

Os resultados mostraram diferença ( $p < 0,05$ ) entre os valores de espessura (Fig. 1a), sendo que os filmes com CMC e PVOH apresentaram maior espessura quando comparados ao controle (FG). Isso pode ser atribuído a alterações na microestrutura devido às interações entre os polímeros (LIU et al., 2019). Os resultados indicam que este parâmetro está relacionado ao tipo de polímero adicionado (CMC e PVOH), independente da concentração utilizada.

### 3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

O controle (FG) apresentou baixa resistência à tração, característica de filmes feitos com gelatina de peixe, o que restringe seu uso como embalagem de alimentos (HOSSEINI, JAVIDI E REZAEI, 2016). A quantidade de CMC adicionada à matriz do filme aumentou ( $p < 0,05$ ) os valores de RT, tornando os filmes mais resistentes em relação ao de gelatina (FG), porém, com alongamento reduzido (% E) (Fig. 1 b). O valor máximo de RT foi obtido com 30% de CMC na mistura, em contrapartida essa mesma composição revelou o menor % E. Um comportamento semelhante ao encontrado neste estudo foi observado por Setareh, Rezaei e Hosseini (2017) ao avaliar filmes de proteína-polissacarídeos.



**Figura 1.** Médias e desvio padrão (DP) das propriedades: **(a)** Espessura; **(b)** Resistência à Tração (RT); **(c)** alongamento (% E); **(d)** Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA); **(e)** Solubilidade dos filmes FG, 90FG/10CMC, 80FG/20CMC; 70FG/30CMC; 90FG/10PVOH, 80FG/20PVOH, 70FG/30PVOH. Letras diferentes representam valores significativamente diferentes ( $p < 0.05$ ).

Esse comportamento pode ser devido às interações entre gelatina e CMC, que tornaram o filme mais resistente, sugerindo maior coesão estrutural dos filmes. Tal característica está relacionada à capacidade do polímero de formar ligações fortes e numerosas entre duas cadeias poliméricas, dificultando sua ruptura quando submetido a forças mecânicas (GONTARD E GUILBERT, 1996). E o aumento da coesão estrutural provoca uma redução na flexibilidade do filme e, conseqüentemente, no percentual de % E (KESTER E FENNEMA, 1986). Segundo Suyatma et al. (2004), as características mecânicas do filme de mistura dependem das forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas e da simetria molecular de cada polímero.

Além das interações entre os polímeros, a excelente resistência mecânica dos filmes de gelatina CMC pode ser parcialmente explicada pela estrutura semicristalina (LUPINA et al., 2019), uma vez que quanto maior a cristalinidade, maior a resistência à tração em relação à estrutura amorfa, pois a cristalinidade diminui o grau de liberdade para a mobilidade das moléculas (RUBIN, 1991).

Os filmes de FG/PVOH apresentaram maior resistência à tração do que o filme controle, a medida em que foi adicionado e/ou aumentou a proporção de PVOH na mistura. No entanto, inferior a RT dos filmes com CMC. Fenômeno semelhante foi relatado por outros pesquisadores (CHAI et al., 2009; GÓMEZ-ALDAPA et al., 2020). Em relação ao alongamento, o PVOH é um polímero capaz de produzir filmes altamente extensíveis, conforme descrito por Xiao et al. (2000) e Sudhamani, Prasad e Sankar (2003).

De acordo com Chambi e Grosso (2011), a ocorrência de interações intermoleculares entre polímeros melhora significativamente a resistência à tração, devido à formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. O PVOH apresenta boas propriedades mecânicas devido às suas ligações C-C flexíveis e à presença de um grande número de grupos OH em suas cadeias (TIAN et al., 2017). Na presença de vários grupos hidroxila, o PVOH é capaz de atuar como plastificante, aumentando o volume livre da molécula e a mobilidade e, conseqüentemente, tornando a matriz polimérica menos densa, melhorando a flexibilidade (MUSSO, SALGADO E MAURI, 2019). Neste estudo, o aumento da %E dos filmes de FG/PVOH possivelmente ocorreu porque a incorporação de PVOH na matriz polimérica reduz o número de interações entre as cadeias proteicas da gelatina e promove ligações entre elas e outras cadeias de PVOH através do hidrogênio ligações (GUIMARÃES et al., 2015), como mostrado nos resultados do FTIR.

Em geral, a incorporação de CMC e PVOH nos filmes de gelatina influenciou positivamente nas propriedades mecânicas, tornando os filmes mais resistentes e flexíveis.

### 3.3 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

Os filmes compósitos FG/CMC e FG/PVOH apresentaram menor permeabilidade ao vapor d'água em todas as concentrações estudadas ( $p < 0,05$ ) quando comparados ao controle (Fig. 1 c). A redução de PVA em filmes com CMC pode ser devido à forte interação intermolecular entre as cadeias de proteínas e polissacarídeos, como hidrogênio, ligações hidrofóbicas e eletrostáticas (GUERRERO, KERRY E DE LA CABA, 2014), reduzindo o espaço livre e a distância intermolecular na matriz, dificultando a difusão das moléculas de água (MOHAJER, REZAEI E HOSSEINI, 2017). O caráter altamente cristalino e hidrofóbico das fibras de celulose também pode ter afetado a PVA do filme. A incorporação pode produzir um caminho tortuoso, bloqueando a passagem de moléculas de água pela matriz do filme (KRISTO E BILIADERIS, 2007).

Já para os filmes compósitos FG/PVOH, a adição de álcool polivinílico permitiu que os grupos OH desse polímero interagissem com as cadeias de gelatina por forças intermoleculares, como ligações de hidrogênio, reduzindo o número de grupos hidrofílicos. As fortes interações entre as cadeias poliméricas nos filmes reduzem a permeação das moléculas de vapor de água através da matriz estrutural, reduzindo os valores de PVA (GÓMEZ-ALDAPA et al., 2020). Além disso, a estrutura molecular mais ordenada do PVOH, assim como o maior número de grupos OH, refletem um aumento na polaridade e cristalinidade dos filmes compósitos FG/PVOH.

As concentrações de CMC e PVOH estudadas não influenciaram a WVP dos filmes, nem o tipo de polímero afetou a interação dos filmes com a água ( $p > 0,05$ ). Os valores de PVA encontrados para os filmes compósitos estudados estão de acordo com os resultados apresentados anteriormente realizados com misturas poliméricas (MA, CHANG E YU, 2008; FAMA, GERSCHENSON E GOYANES, 2009; GHANBARZADEH, ALMASI, E ENTEZAMI, 2010).

### 3.4 SOLUBILIDADE

A solubilidade do filme controle de FG foi a mais alta (Fig. 1 d) e semelhante ao valor (64%) relatado por Hosseini et al. (2013) para filmes de gelatina de pele de peixe. A alta solubilidade desses filmes é uma limitação para substituir o uso de plásticos convencionais, principalmente para aplicações como embalagens, devido ao caráter hidrofílico das proteínas



(presença de peptídeos polares) e ao relevante teor de plastificante hidrofílico (glicerol) adicionado ao dar elasticidade ao filme (HOSSEINI, JAVIDI E REZAEI, 2016).

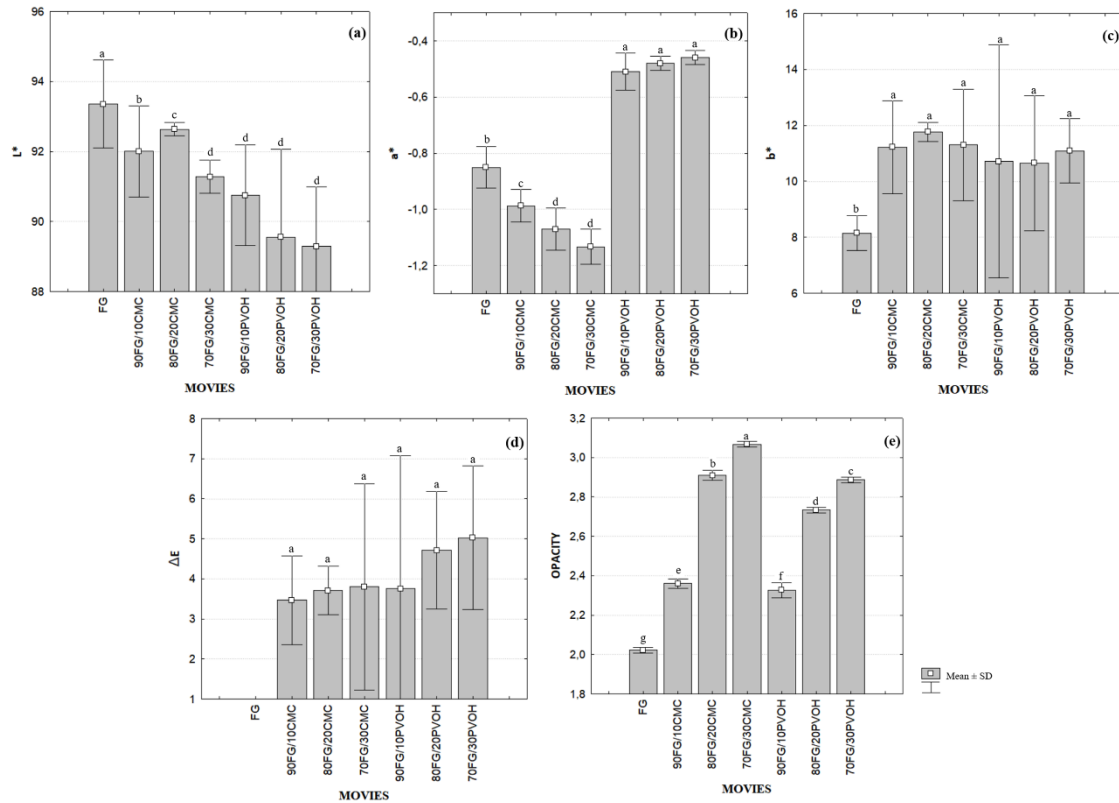
A adição de CMC e PVOH reduziu significativamente ( $p < 0,05$ ) a solubilidade dos filmes. As concentrações de CMC utilizadas são adequadas para proporcionar o emaranhamento das cadeias polipeptídicas da gelatina com os polímeros adicionados. Essa interferência pode proporcionar um bloqueio significativo da capacidade da gelatina de interagir com as moléculas de água (SETAREH, REZAEI E HOSSEINI, 2017).

Nos filmes de FG/PVOH, a redução da solubilidade pode ser devido à formação de pontes de hidrogênio entre a gelatina e as moléculas de PVOH, o que diminuiu a quantidade de grupos hidroxila disponíveis, dificultando a associação do polímero com as moléculas de água (LIU et al., 2019). Os resultados indicaram que a combinação de polímeros melhora a integridade e resistência à água dos filmes de gelatina, propriedade importante para a utilização do material como embalagem biodegradável para alimentos com alta umidade.

### 3.5 PARÂMETROS DE COR E OPACIDADE

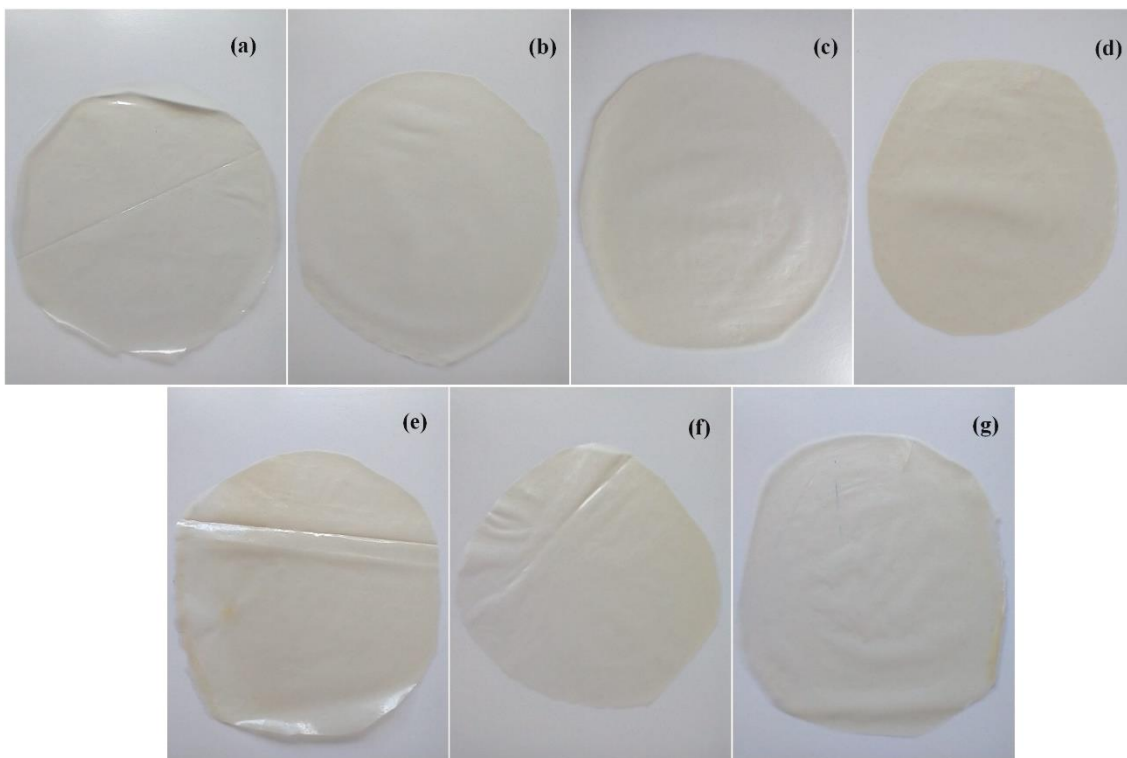
A cor e a opacidade podem afetar diretamente a aparência dos alimentos e a satisfação do consumidor, portanto, são propriedades importantes da embalagem (ZHANG et al., 2018 ). Os testes de cor mostraram que a adição de CMC e PVOH influenciou os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (Fig. 2 a-c).

Para todos os filmes analisados, os valores de  $a^*$  são negativos, indicando a presença de um componente verde, enquanto o parâmetro  $b^*$  é positivo com tendência ao amarelo. Para os filmes FG/CMC, houve redução nos valores de  $L^*$  e  $a^*$  e aumento de  $b^*$  ( $p < 0,05$ ), quando comparados ao filme controle, ou seja, refletem menos luz. A mistura FG/PVOH teve comportamento semelhante em relação aos valores de  $L^*$  e  $b^*$ , porém o parâmetro  $a^*$  apresentou valores maiores. Como os valores de  $a^*$  e  $b^*$  foram próximos de zero, considera-se que os filmes apresentaram coloração levemente acinzentada. Os valores de diferença de cor total  $\Delta E$  não foram afetados pela quantidade e tipo de polímero adicionado.



**Figura 2.** Médias e desvios padrão (DP) dos parâmetros de cor: **(a)** L\*; **(b)** a\*; **(c)** b\*, **(d)**  $\Delta E$  **(e)** opacidade dos filmes FG, 90FG/10CMC, 80FG/20CMC; 70FG/30CMC; 90FG/10PVOH, 80FG/20PVOH, 70FG/30PVOH. Letras diferentes representam valores significativamente diferentes ( $p < 0.05$ ).

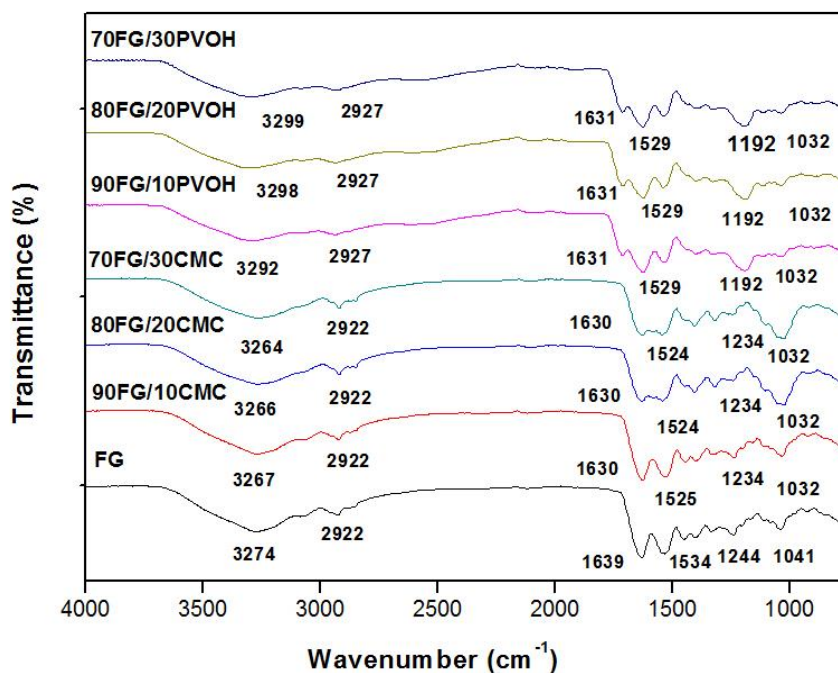
Os filmes biodegradáveis produzidos, incluindo FG e as misturas FG/CMC e FG/PVOH podem ser observados na Fig. 3. A influência das concentrações de CMC e PVOH adicionadas às soluções filmogênicas foi observada no parâmetro L\* dos filmes, com diminuição significativa. Esse comportamento pode ser explicado pela compactação da matriz filmogênica, devido à redução do espaçamento entre as cadeias poliméricas, reduzindo a passagem de luz pelo filme (YANG, PAULSON E NICKERSON, 2010), confirmado pelos resultados de opacidade, que mostraram menor transparência com a adição dos polímeros. Resultado semelhante ao obtido por Jridi et al. (2019) em filmes de gelatina com concentrações crescentes de ágar. Os valores de transparência observados neste estudo em todos os filmes compostos são inferiores aos relatados para o polietileno de baixa densidade (4,26 A600/mm), que é um plástico sintético amplamente comercializado (GUERRERO ET AL., 2011).



**Figura 3.** Filmes biodegradáveis: (a) FG; (b) 90FG/10CMC; (c) 80FG/20CMC; (d) 70FG/30CMC; (e) 90FG/10PVOH; (f) 80FG/20PVOH, (g) 70FG/30PVOH.

### 3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR dos filmes controle FG e dos compostos FG/CMC e FG/PVOH são mostrados na Fig. 4. O espectro de FG apresentou bandas características de gelatina em aproximadamente  $3274\text{ cm}^{-1}$  (amida A, representativa do alongamento da ligação NH- acoplado à ligação de hidrogênio);  $2922\text{ cm}^{-1}$  (devido ao alongamento de H);  $1639\text{ cm}^{-1}$  (amida I, representante do de C=O, ligação de hidrogênio acoplada a COO);  $1534\text{ cm}^{-1}$  (amida II, representativa da flexão de grupos NH acoplada ao alongamento CN) e  $1244\text{ cm}^{-1}$  (amida III, representante das vibrações no plano de ligações CN e NH de vibrações da amida ligada ou grupos de glicina  $\text{CH}_2$ ) (TONGNUANCHAN ET AL., 2014; NILSUWAN ET AL., 2017). A banda localizada em  $1041\text{ cm}^{-1}$  também corresponde ao glicerol (grupo –OH) adicionado como plastificante.



**Figura 4.** Espectros FT-IR de filme FG e misturas FG/CMC e FG/PVOH.

Analisando os espectros de FG/CMC, foi possível observar que após a adição de CMC, alguns picos foram deslocados para novas frequências. Por exemplo, o pico de amida I foi deslocado de 1639 (filme FG) para 1630  $\text{cm}^{-1}$  nos filmes compostos em todas as proporções estudadas. A amida I é normalmente utilizada para analisar a estrutura secundária de proteínas (YAKIMETS et al., 2005). A diminuição dos números de onda dessa banda pode sugerir a ocorrência de alterações estruturais nas cadeias proteicas, como na estrutura helicoidal da gelatina (THEERAWITAYAART, PRODPAN E BENJAKUL, 2019). Enquanto isso, o pico da amida II foi alterado de 1534 para 1525  $\text{cm}^{-1}$  (90FG/10CMC) e 1524  $\text{cm}^{-1}$  (80FG/20CMC; 70FG/30CMC), e o da amida III de 1244 para 1234  $\text{cm}^{-1}$ . As alterações nos espectros sugeriram a presença de interações proteína-polissacarídeo por meio de pontes de hidrogênio (MOHAJER, REZAEI E HOSSEINI, 2017). Além disso, o pico 3274  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à banda amida A, foi deslocado em 3267  $\text{cm}^{-1}$ , devido à ocorrência de pontes de hidrogênio entre a gelatina e a CMC. As novas alterações intermoleculares formadas podem resultar em uma estrutura mais densa nos filmes (LIU et al., 2019).

Em relação ao filme FG/PVOH, foram observadas variações na absorção na região das amidas I, II e III quando o PVOH foi incorporado em diferentes proporções na gelatina, indicando o estabelecimento de ligações químicas. Observou-se que nesses filmes o pico

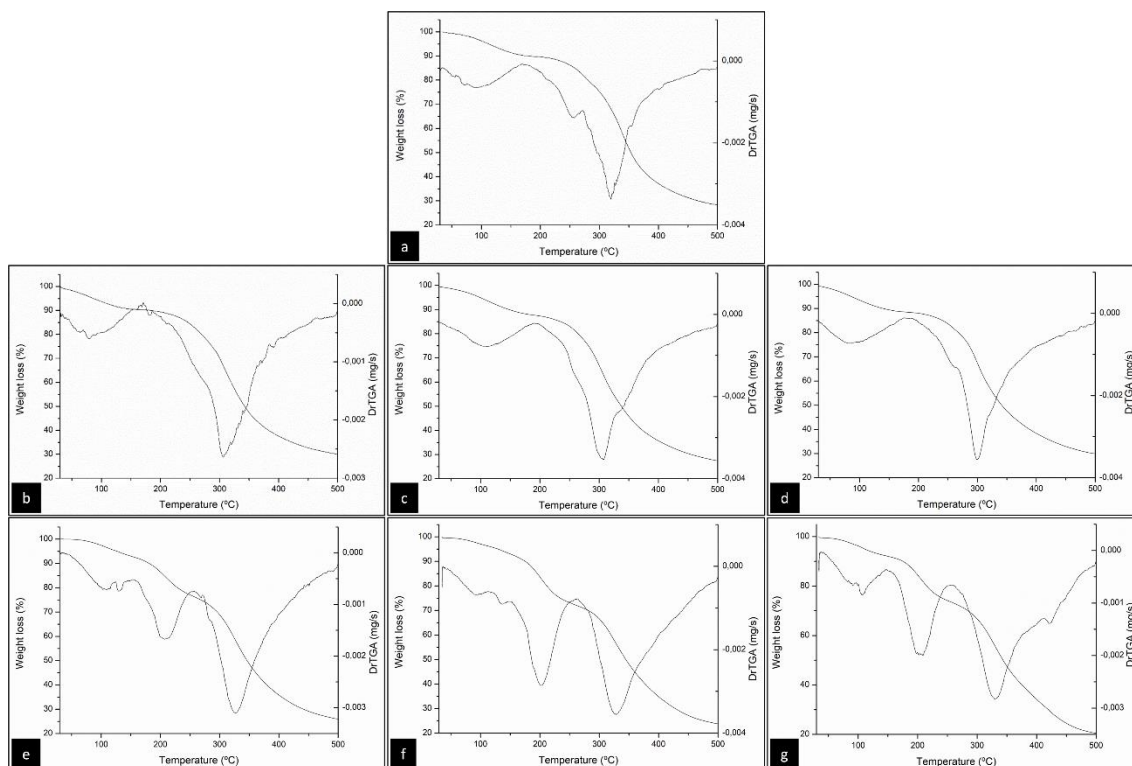
referente à amida I, localizado em  $1639\text{ cm}^{-1}$  foi levemente deslocado para  $1631\text{ cm}^{-1}$ , independente da concentração do polímero. A banda amida I é a mais sensível da gelatina, e tal comportamento sugere a ocorrência de interações por pontes de hidrogênio entre o grupo carbonila da gelatina e o grupo hidroxila do PVOH, aumentando as forças intermoleculares, o que pode, de certa forma, indicar a ocorrência de cristalinidade nos filmes produzidos (MORAES et al., 2008). A presença de PVOH também influenciou a banda da amida II, causando um deslocamento de  $1534$  para  $1529\text{ cm}^{-1}$ , além de afetar os sinais característicos da banda da amida III, que foi alterada de  $1242$  para  $1192\text{ cm}^{-1}$ . Identificou-se também a alteração dos picos relacionados à amida A, que foram movidos para frequências mais altas com o aumento da proporção de PVOH. Para essas misturas, os picos localizados na região de  $3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$  referem-se à vibração de estiramento das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, o que indica a presença de ligações de hidrogênio entre a gelatina e o PVOH.

### 3.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise de TGA avaliou o efeito da adição de CMC e PVOH na estabilidade térmica dos filmes à base de gelatina e as curvas de TGA e DTGA são mostradas na Fig. 5. Os filmes FG e FG/PVOH apresentaram três estágios de perda de massa, enquanto as misturas FG/CMC apresentaram apenas dois estágios. Na primeira etapa, todos os filmes apresentaram perda de massa de 6 a 8,5% na faixa de temperatura de 30 a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essa etapa está associada à perda de água livre e absorvida (HOQUE, PRODPAN E BENJAKUL, 2011).

No filme controle (FG), a segunda etapa ocorreu entre  $225$  e  $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com perda de massa em torno de 5%, provavelmente associada a frações proteicas de baixo peso molecular e ao plastificante (KANMANI E RHIM, 2014). E na terceira etapa, uma perda de massa de cerca de 34% foi observada a  $275-345^{\circ}\text{C}$ , sendo atribuída à degradação térmica das ligações peptídicas na cadeia principal da gelatina (MARTUCCI E RUSECKAITE, 2015).

Os filmes de FG/CMC, na segunda etapa, mostraram perda de peso de aproximadamente 37% a  $240-345\text{ }^{\circ}\text{C}$ , provavelmente devido à degradação de proteínas e polissacarídeos. Portanto, é possível notar que a adição de CMC não influenciou a resistência térmica dos filmes, que se manteve estável em relação aos filmes de gelatina pura.

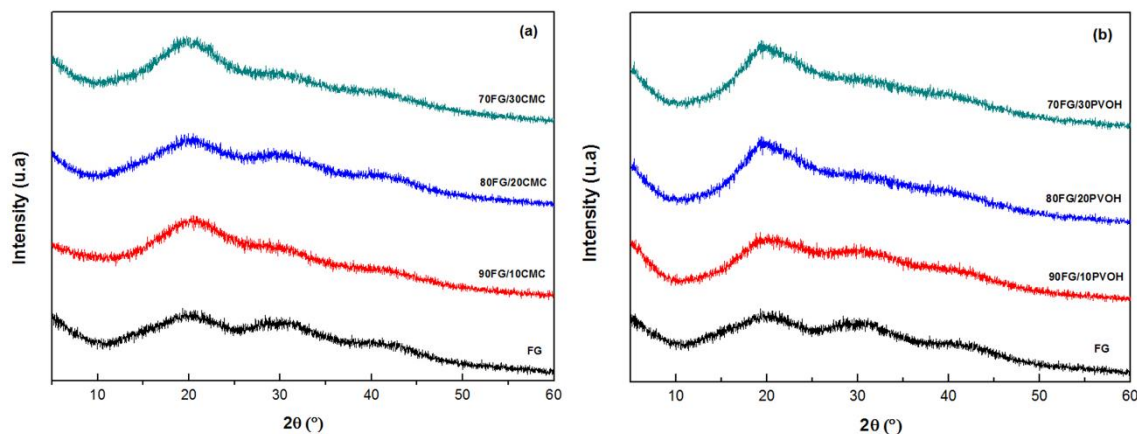


**Figura 5.** Termogramas TGA e DTGA do filme controle (FG) e filmes de mistura: **(a)** FG; **(b)** 90FG/10CMC; **(c)** 80FG/20CMC; **(d)** 70FG/30CMC; **(e)** 90FG/10PVOH; **(f)** 80FG/20PVOH; **(g)** 70FG/30PVOH.

Os filmes de FG/PVOH, na segunda etapa, apresentaram perda de massa de 14-16% a 180-250°C, enquanto a terceira etapa foi observada a 275-360°C com perda de massa entre 26 e 29%. A redução da temperatura inicial de degradação desses filmes em relação ao FG/CMC revela que as interações moleculares entre gelatina e PVOH afetaram o comportamento térmico dos filmes, indicado pela diminuição da estabilidade térmica.

### 3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de DRX foi realizada para verificar uma possível alteração na cristalinidade dos filmes de gelatina ao adicionar outros polímeros a esta matriz (Fig. 6). O padrão de DRX do filme de FG apresentou dois picos de difração, em  $2\theta = 7^\circ-8^\circ$ , atribuídos à presença de uma pequena quantidade de estrutura helicoidal tripla, característica do colágeno, acompanhado pelo pico de difração amplo em  $2\theta = 21^\circ$  que corresponde ao halo amorfo da proteína (BENBETTAÏEB, KARBOWIAK E BRACHAIS, 2016).



**Figura 6.** (a) Padrão de DRX dos filmes FG/CMC e FG e (b) Filmes FG/PVOH e FG.

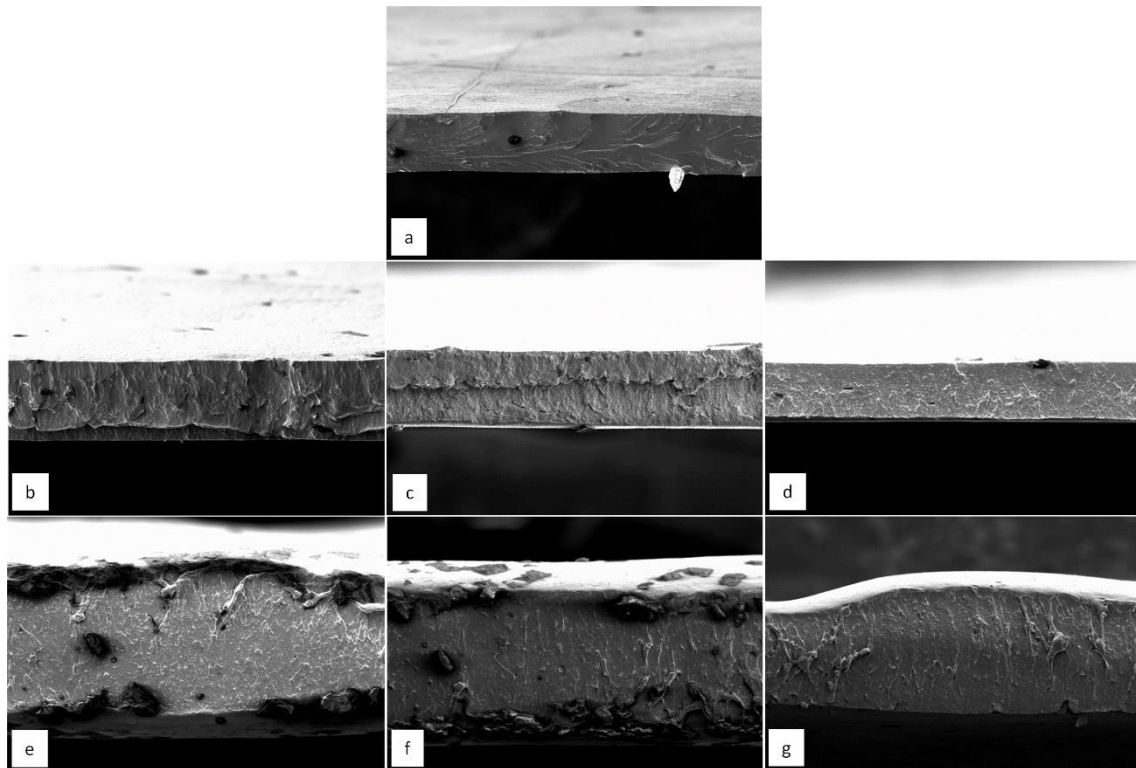
Pode-se observar na Fig. 6a que todos os filmes de FG/CMC apresentaram perfis de DRX semelhantes ao FG, porém com maior intensidade, indicando que a CMC estava bem dispersa na matriz de gelatina. O aumento da intensidade do pico foi resultado de interações entre polímeros, por meio de ligações de hidrogênio intermoleculares entre gelatina e CMC, produzindo estruturas mais ordenadas, indicando aumento da cristalinidade na matriz do filme. Aumento nas intensidades de pico também foi observado por Liu et al. (2019) em filmes de gelatina e galato de epigallocatequina.

Os difratogramas mostrados na Fig. 6b demonstraram que as diferentes proporções de PVOH produziram filmes com características típicas de material semicristalino. Em filmes de gelatina suína e PVOH, outros autores Maria et al. (2008) obtiveram um pico de difração semicristalina em torno de  $2\theta = 20^\circ$ , semelhante ao observado neste trabalho. Padrões semelhantes de DRX também foram observados em estudos de Kaczmarek e Podgórci (2007) em filmes de PVOH puros. Segundo Xiao et al. (2000), o PVOH possui estrutura flexível, que permite o empacotamento de moléculas e cristalização, enquanto a gelatina cristaliza devido à sua tendência à ressaturação (YAKIMETS et al., 2005).

### 3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microestrutura dos filmes foi avaliada para verificar a influência da adição de CMC e PVOH na estrutura dos filmes (Fig. 7). As imagens transversais do filme de FG apresentam uma estrutura mais homogênea, enquanto FG/CMC apresentaram imperfeições, o que pode ser devido à presença de diferentes macromoléculas na matriz polimérica e às interações entre esses componentes (BILANOVIC, STAROSVETSKY E ARMON, 2016). Observa-se que as

microestruturas dos filmes compósitos FG/CMC e FG/PVOH são mais uniformes à medida que a concentração de polímeros aumenta, produzindo estruturas mais compactas e densas, que podem apresentar melhores propriedades mecânicas e de barreira. Essa estrutura pode ser decorrente de associações poliméricas intermoleculares ou compatibilidade entre os componentes (TIAN ET AL., 2011).



**Figura 7.** Imagens transversais do filme FG e misturas FG/CMC, FG/PVOH em diferentes proporções.

A mistura 70FG/30CMC foi identificada como a mais homogênea das proporções estudadas, confirmada pela maior resistência mecânica encontrada para esta composição. Por outro lado, a presença de alguma rugosidade foi mais perceptível na estrutura dos filmes com PVOH, estando de acordo com os resultados mecânicos, que indicaram maiores valores de resistência à tração para FG/CMC. No entanto, nenhuma evidência de separação de fases foi observada em nenhum dos filmes compósitos, demonstrando a compatibilidade de ambas as misturas poliméricas.



## 4 CONCLUSÃO

As propriedades físicas, químicas e funcionais dos filmes de FG foram modificadas pela adição de CMC e PVOH. Verificou-se que a incorporação de 10% de CMC ou PVOH foi suficiente para produzir filmes com melhores propriedades de resistência mecânica, barreira ao vapor de água e solubilidade em água, em relação ao filme de gelatina.

Os filmes FG/CMC apresentaram maior resistência mecânica, mas foram mais sensíveis à água do que FG/PVOH. A análise MEV sugeriu compatibilidade entre os componentes dos filmes. O filme 70FG/30CMC apresentou maior resistência à tração, enquanto o filme 70FG/30PVOH obteve menor solubilidade em água.

Os resultados indicaram que as misturas poliméricas estudadas neste trabalho são adequadas para melhorar as propriedades funcionais de filmes de gelatina de peixe. O que pode ampliar as possibilidades de confecção de filmes com potencial de aplicação no setor de embalagens, com a vantagem da biodegradabilidade e baixo custo de produção, com aproveitamento de resíduos e conseqüente redução do impacto ambiental.

## REFERÊNCIAS

ALLOUI, H. et al. Synergistic Effect of Halloysite and Cellulose Nanocrystals on the Functional Properties of PVA Based Nanocomposites. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 794 – 800. (2016).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. D882-91 (1996): Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Philadelphia (Annual Book of ASTM Standards).

ARFAT, Y. A., BENJAKUL, S., PRODPRAN, T. & OSAKO, K. Development and characterization of blend films on fish protein isolate and fish gelatin. *Food Hydrocoll.* 39, 58-67. (2014).

BATTISTI, R. et al. Gelatin-coated paper with antimicrobial and antioxidant effect for beef packaging. *Food Packag. Shelf Life* 11, 115–124. (2017).

BENBETTAÏEB, T., KARBOWIAK, C. H. & BRACHAIS, F. D. Impact of electron beam irradiation on fish gelatin film properties. *Food Chem.* 195, 11-18. (2016).

BILANOVIC, D., STAROSVETSKY, J. & ARMON, R.H. Preparation of biodegradable xanthan–glycerol hydrogel, foam, film, aerogel and xerogel at room temperature. *Carbohydr. Polym.* 148, 243 - 250. (2016).

- CHAI, W. L., CHOW, J. D., CHEN, C. C., CHUANG, F. S. & LU, W. C. Evaluation of the biodegradability of polyvinyl alcohol/starch blends: A methodological comparison of environmentally friendly materials. *J. Polym. Environ* 17, 71-82. (2009).
- CHAMBI, H. N. M. & GROSSO, C. R. F. Mechanical and water vapor permeability properties of biodegradable films based on methylcellulose, glucomannan, pectin and gelatin. *Food Sci. Technol.* 31, 739-746. (2011).
- CHEN, C. H., WANG, F. Y., MAO, C. F., LIAO, W. T. & HSIEH, C. D. Studies of chitosan: II. Preparation and characterization of chitosan/poly (vinyl alcohol) /gelatin ternary blend films. *Int. J. Biol. Macromol.* 43, 37-42. (2008).
- EL-SAYED, S., MAHMOUD, K., FATAH, A. & HASSEN, A. DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends. *Physica B Condens Matter* 406, 4068-4076. (2011).
- ETXABIDE, A., URANGA, J., GUERRERO, P. & DE LA CABA K. Development of active gelatin films by means of valorisation of food processing waste: a review. *Food. Hydrocoll.* 68, 192-198. (2017).
- FAMA, L., GERSCHENSON, L. & GOYANES, S. Starch-vegetable fibre composites to protect food products. *Carbohydr. Polym.* 75, 230 – 235. (2009).
- GHANBARZADEH, B., ALMASI, H. & ENTEZAMI, A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innov Food Sci. Emerg. Technol.* 11, 697-702. (2010).
- GÓMEZ-ALDAPA, C. A., VELAZQUEZ, G., GUTIERREZ, M. C., RANGEL-VARGAS, E. & AGUIRRE-LOREDO, R. Y. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. *Mater. Chem. Phys.* 239, 122027. (2020).
- GÓMEZ-GUILLÉN, M. C., IHL, M., BIFANI, V., SILVA, A., MONTERO, P. Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae* Turcz). *Food Hydrocoll.* 21, 1133-1143. (2007).
- GÓMEZ-GUILLÉN, M. C., GIMENÉZ, B., LÓPEZ-CABALLERO, M. E. & MONTERO, M. P. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. *Food. Hydrocoll.* 25, 1813-1827. (2011).
- GONTARD, N., DUCHEZ, C., CUQ, J. & GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: Water vapor permeability and other physical properties. *Int. J. Food Sci. Technol.* 29, 1994 39-50. (1994).
- GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Boletim SBCTA*, 30, 3-15. (1996).
- GONTARD, S. & GUILBERT. Biopackaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin, M. Mathlouthi (Ed.). *Food Packag. Preserv.*, Blackie Academic and Professional, London. (1994).

- GUERRERO, P., KERRY, J. P. & DE LA CABA, K. FTIR characterization of protein–polysaccharide interactions in extruded blends. *Carbohydr. Polym.* 111, 598 – 605. (2014).
- GUERRERO, P., NUR HANANI, Z.A., KERRY, J. P. & DE LA CABA, K. Characterization of soy protein-based films prepared with acids and oils by compression. *J. Food. Eng.* 107, 41-49. (2011).
- GUIMARÃES JR., M., BOTARO, V.R., NOVACK, K.M., TEIXEIRA, F.G., TONOLI, G.H.D. *J. Polym. Res.*, 22, 1-18. (2015).
- HALIMA, B. N. Poly(vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation. *RSC Adv.* 6, 39823-39832. (2016).
- HASSAN, B., CHATHA, S. A. A, HUSSAIN, A. I, ZIA, K. M. & AKHTAR, N. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: a review. *Int. J. Biol. Macromol.* 109, 1095-1107. (2018).
- HERRERA, N., SALABERRIA, A. M., MATHEW, A. P. & OKSMAN, K. Plasticized polylactic acid nanocomposite films with cellulose and chitin nanocrystals prepared using extrusion and compression molding with two cooling rates: Effects on mechanical, thermal and optical properties. *Compos. Part. A Appl. Sci. Manuf.* 83, 89 – 97. (2016).
- HOQUE, M. S., BENJAKUL, S. & PRODPRAN, T. Properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin incorporated with cinnamon, clove and star anise extracts. *Food Hydrocoll.* 25, 1085-1097. (2011).
- HOSSEINI, S. F. & GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. A state-of-the-art review on the elaboration of fish gelatin as bioactive packaging: Special emphasis on nanotechnology-based approaches. *Trends Food. Sci. Technol.* 79, 125-135. (2018).
- HOSSEINI, S. F., JAVIDI, Z. & REZAEI, M. Efficient gas barrier properties of multi-layer films based on poly (lactic acid) and fish gelatin. *Int. J. Biol. Macromol.* 92, 1205-1214. (2016).
- HOSSEINI, S. F., REZAEI, M., & GHAZI, F. F. Preparation and functional properties of fish gelatin–chitosan blend edible films. *Food Chem.* 136, 1490-14951. (2013).
- JRIDI, M., ABDELHEDI, O., ZOUARI, N., FAKHFAKH, N. & NASRI, M. Development and characterization of grey triggerfish gelatin/agar bilayer and blend films containing vine leaves bioactive compounds. *Food Hydrocoll.* 89, 370-378. (2019).
- KACZMAREK, H. & PODGÓRSKI, A. The effect of UV-irradiation on poly (vinyl alcohol) composites with montmorillonite. *J. Photochem. Photobiol. A.* 191, 209-215. (2007).
- KANMANI, P. & RHIM, J. W. Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay. *Food Hydrocoll.* 35, 644-652. (2014).
- KESTER, J. J. & FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: A review. *Food Technol.* 12, 47-59. (1986).

- KRISTO, E. & BILIADERIS, G. C. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. *Carbohydr. Polym.* 29, 254 – 259. (2007).
- LANDIM, A. P. M. et al. Sustainability concerning food packaging in Brazil. *Polym.* 26, 82-92. (2016).
- LIU, D. et al. Effect of oxidation degrees of graphene oxide on the structure and properties of poly (vinyl alcohol) composite films. *Compos. Sci. Technol.* 129, 146 – 152. (2016).
- LIU, J. et al. Preparation and characterization of active and intelligent films based on fish gelatin and haskap berries (*Lonicera caerulea* L.) extract. *Food Packag. Shelf Life* 22, 100417. (2019).
- LUPINA, K. et al. Edible films made from blends of gelatin and polysaccharide-based emulsifiers - A comparative study. *Food Hydrocoll.* 96, 555-567. (2019).
- MA, Q., LIANG, T., CAO, L. & WANG, L. Intelligent poly (vinyl alcohol)-chitosan nanoparticles-mulberry extracts films capable of monitoring pH variations. *Int. J. Biol. Macromol.* 108, 576-584. (2018).
- MA, X., CHANG, P. R. & YU, J. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Carbohydr. Polym.* 72, 369 – 375. (2008).
- MARIA, T. M. C., CARVALHO, R. A., SOBRAL, J. A., HABITANTE, A. M. B. Q. & SOLORZA-FERIA, J. The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. *J. Food Eng.* 87, 191-199. (2008).
- MARTUCCI, J. F. & RUSECKAITE, R. A. Biodegradation behavior of three-layer sheets based on gelatin and poly (lactic acid) buried under indoor soil conditions. *Polym. Degrad. Stab.* 116, 36-44. (2015).
- MOHAJER, S., REZAEI, M. & HOSSEINI, S. F. Physico-chemical and microstructural properties of fish gelatin/agar bio-based blend films *Carbohydr. Polym.* 157, 784-793. (2017).
- MORAES I.C. et al. Influence of the degree of hydrolysis of poly(vinyl alcohol) on the physical properties of films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol) plasticized with glycerol. *Food Sci. Technol.*, 28, 738-745. (2008).
- MORSI, M., RAJEH, A., MENAZEA, A. Nanosecond laser-irradiation assisted the improvement of structural, optical and thermal properties of polyvinyl pyrrolidone/carboxymethyl cellulose blend filled with gold nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 30, 2693-2705. (2019).
- MUSSO, Y.S., SALGADO, P.R., MAURI, A.N. Smart gelatin films prepared using red cabbage (*Brassica oleracea* L.) extracts as solvent. *Food Hydrocoll.* 89, 674-681. (2019).
- NILSUWAN, K., BENJAKUL, S., & PRODPRAN, T. Properties, microstructure and heat seal ability of bilayer films based on fish gelatin and emulsified gelatin films. *Food Biophys.* 12, 234-243. (2017).

NUR HANANI, Z. A., ROOS, Y. H., KERRY, Y. H. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. *Int J Biol Macromol.* 71, 94–102. (2014).

NUR HAZIRAH, M. A. S. P., ISA, M. I. N. & SARBON, N. M. Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends. *Food Packag. Shelf Life* 9, 55-63. (2016).

NUTHONG, P., BENJAKUL, S. & PRODPRAN, T. Characterization of porcine plasma protein-based films as affected by pretreatment and cross-linking agents. *Int. J. Biol. Macromol.* 44, 143-148. (2009).

OUN, A. A. & RHIM, J. W. Preparation of multifunctional carboxymethyl cellulose-based films incorporated with chitin nanocrystal and grapefruit seed extract. *Int J Biol Macromol.* Available online 18. (2019).

PAL, K., BANTHIA, A. K. & MAJUMDAR, D. K. Preparation and characterization of poly (vinyl alcohol) e gelatin hydrogel membranes for biomedical applications, *AAPS PharmSciTech.* 8, 1-5. (2007).

RAMOS, M., VALDÉS, A., BELTRÁN, A. & GARRIGÓS, M. Gelatin-based films and coatings for food packaging applications. *Coat.* 6, 41-61. (2016).

RUBIN II. Injection molding of thermoplastics, M.L. Berings (Ed.), SPI plastics engineering handbook of the society of the plastics industry. Inc, Springer International Publishing 133-178. (1991).

SETAREH, REZAEI, M. M. & HOSSEINI, S. F. Physico-chemical and microstructural properties of fish gelatin/agar bio-based blend films. *Carbohydr. Polym.* 157, 784-793.(2017).

SIDDAIAHA, T. et al. Structural, optical and thermal characterizations of PVA/MAA: EA polyblend films. *Mat. Res.* 21, 1-10. (2018).

SILVA, E. V. C., LOURENÇO L. F. H. & PENA, R. S. Optimization and characterization of gelatin from kumakuma (*Brachyplatystoma filamentosum*) skin. *CyTA J. Food* 15, 361-368. (2017).

SILVA-WEISS, A. et al. Natural Additives in Bioactive Edible Films and Coatings: Functionality and Applications in Foods. *Food Eng. Rev.*, 5, 200–216. (2013).

SOO, P. Y.; SARBON, N. M. Preparation and characterization of edible chicken skin gelatin film incorporated with rice flour. *Food Packag. and Shelf Life*, 15, 1-8. (2018).

STATSOFT. Statistica for Windows, versão 7.0. (2004).

SUDHAMANI, S. R., PRASAD, E. M. & SANKAR, K. U. DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films. *Food Hydrocoll.* 17, 245-250. (2003).

SUYATMA, N. E., COPINET, A., TIGHZERT, L. & COMA, V. Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends. *J Polym. Environ* 12, 1-6. (2004).

THEERAWITAYAART, W., PRODPRAN, T. & BENJAKUL, S. Properties of films from fish gelatin prepared by molecular modification and direct addition of oxidized linoleic acid. *Food Hydrocoll.* 88, 291 - 300. (2019).

TIAN, H., XU, G., YANG, B. & GUO, G. Microstructure and mechanical properties of soy protein/agar blend films: Effect of composition and processing methods. *J. Food Eng.* 107, 21 – 26. (2011).

TIAN, H., YAN, J., RAJULU, A. V., XIANG, A. & LUO, X. Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: Effect of composition and humidity. *Int. J. Biol. Macromol.* 96, 518–523. (2017).

TONGDEESOONTORN, W., MAUER, L. J., WONGRUONG, S., SRIBURI, P. & RACHTANAPUN, P. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chem. Cent. J.* 5, 1-8. (2014).

TONGNUANCHAN, P., BENJAKUL, S. & PRODPRAN, T. Structural, morphological and thermal behaviour characterisations of fish gelatin film incorporated with basil and citronella essential oils as affected by surfactants. *Food Hydrocoll.* 41, 33-43. (2014).

WENG, W. & WU, F. Water resistance and mechanical property improvement of tilapia (*Tilapia zillii*) scale gelatin films by dehydrated thermal treatment. *J. Food Sci. Technol.* 52, 3358–3366. (2014).

XIAO, C., LIU, H., GAO, S. & ZHANG, L. Characterization of poly(vinyl alcohol)-konjac glucomannan blend films. *J. Macromol. Sci. A* 37, 1009-1021. (2000).

Yakimets, I. et al. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. *Polym.* 46, 12577-12585. (2005).

YANG, L., PAULSON, A. T. & NICKERSON, M. T. Mechanical and physical properties of calcium-treated gellan films. *Food Res. Int.* 43, 1439-144. (2010).

ZHANG, Z. J. et al. Preparation and characterization of biocomposite chitosan film containing *Perilla frutescens* (L.) Britt. essential oil. *Ind. Crops. Prod.* 112, 660 – 667. (2018).

## CAPÍTULO III

---

### Otimização do processo de obtenção de filmes biodegradáveis a base de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata

#### Resumo

No presente estudo, filmes nanocompósitos biodegradáveis foram desenvolvidos a partir de gelatina de peixe (FG), carboximetilcelulose (CMC) e nanopartículas de prata. O delineamento composto central rotacional via metodologia de superfície de resposta foi usado para otimizar o processo de obtenção dos filmes, a fim de definir as melhores concentrações de FG (2–4%), CMC (0,5–1%) e NpAg (0,005–0,01%) para a obtenção do filme. A otimização foi realizada com base nas respostas permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência à tração (RT) e alongamento (E). Os resultados do experimento indicaram que as melhores condições para preparar o filme nanocompósito (FG/CMC-NpAg) foram 3% de FG, 0,54% de CMC e 0,011% de NpAg. As propriedades mecânicas, PVA, solubilidade, propriedades óticas e de barreira à luz do filme otimizado foram avaliadas e comparadas ao controle, filme simples com gelatina. Os resultados mostraram que o filme FG/CMC-NpAg otimizado possuía menor alongamento e transparência, mas apresentou maior resistência mecânica, solubilidade reduzida e melhores propriedades de barreira ao vapor de água e barreira UV em comparação ao filme controle, indicando características adequadas para utilização na indústria de embalagem de alimentos.

**Palavras-chave:** Gelatina de Peixe, Carboximetilcelulose, Nanopartículas de prata, Filme biodegradável, Otimização.

## 1 INTRODUÇÃO

Os graves problemas ambientais causados pela utilização de embalagens plásticas à base de petróleo estimularam a busca por materiais biodegradáveis para desenvolver embalagens de alimentos (LIN et al., 2020). Os filmes biodegradáveis podem ser produzidos a partir de biopolímeros, incluindo proteínas, polissacarídeos, lipídeos ou combinação desses materiais (ARFAT et al., 2017).

A gelatina e a carboximetilcelulose (CMC) são biopolímeros interessantes para a fabricação de filmes (CIANNAMEA et al., 2018; SANTOS et al., 2021). A gelatina é um biopolímero de natureza proteica, formada devido à degradação parcial ou desnaturação térmica do colágeno. Possui ampla utilização devido à disponibilidade, baixo custo e excelente capacidade de formação de filme (AHMAD E SARBON, 2021). A gelatina de peixe tem sido preferida em relação à gelatina de mamíferos devido a razões sanitárias e restrições religiosas (YORGANCIOGLU et al., 2020). No entanto, os filmes de gelatina apresentam fracas propriedades mecânicas e de barreira (NUANMANO et al., 2015). A CMC pode formar filmes compostos com a gelatina e superar essas desvantagens. Esse polissacarídeo é um dos mais importantes derivados da celulose e apresenta características interessantes como biocompatibilidade, renovabilidade e não toxicidade (RASHID et al., 2016). Filmes à base de gelatina de peixe e CMC demonstraram possuir melhores propriedades de barreira, resistência mecânica e solubilidade em água em relação ao filme de gelatina puro (FERNANDES et al., 2022).

As nanopartículas de prata (NpAg) são nanopartículas metálicas que devido seu caráter antimicrobiano, sua alta resistência ao calor e a possibilidade de atuar como agente de reforço polimérico, ganharam cada vez mais atenção, sendo frequentemente adicionadas a matrizes biopoliméricas com o intuito de conferir propriedade antimicrobiana, melhorar a resistência térmica, mecânica e a propriedade de barreira (KUMAR, MITRA E HELDER, 2017; BANG, SHANKAR E RHIM, 2019). Wu et al. (2019) desenvolveram filmes compostos de nanocelulose com extratos de semente de uva e NpAg que apresentaram melhor atividade antimicrobiana e melhores propriedades mecânicas em comparação ao filme de nanocelulose puro. Recentemente, Li et al. (2022) elaboraram filmes compostos de alginato de sódio e gelatina com NpAg e verificaram que a incorporação de NpAg melhorou a atividade antimicrobiana e aumentou a resistência mecânica dos filmes. Em outro estudo recente, foi verificado que a presença de NpAg em filmes de polissacarídeo solúvel de soja promoveu efeito antimicrobiano, no armazenamento de uvas verdes, assim como melhorou suas propriedades térmica e de barreira do filme (LIU et al., 2022).

A metodologia de superfície de resposta (MSR) tem sido amplamente utilizada como uma ferramenta eficaz para otimizar a formulação de filmes biodegradáveis de diferentes biopolímeros (SINGH, CHATLI E SAHOO, 2015, ARAÚJO et al., 2018; BATISTA et al., 2019; AMAN et al., 2022). Esta técnica estatística atua na projeção de experimentos, construção de modelos, buscando as condições ótimas e avalia o efeito dos parâmetros, reduzindo os



números de testes experimentais e identificando possíveis interações (NANDANE, DAVE E RAO, 2017).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um filme biodegradável a partir de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata, utilizando a metodologia de superfície de resposta para otimizar a formulação e desenvolver um filme nanocompósito com propriedades funcionais desejáveis para ser usado como embalagem de alimentos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

A gelatina de peixe foi extraída da pele da pescada amarela (*Cynoscion acoupa*), doada pela Indústria de Pesca, Ecomar Ltda (Vigia, PA, Brasil). Os reagentes utilizados e as nanopartículas de prata ( Silver nanopowder, < 100 nm, particle size – Sigma-Aldrich Co., USA) foram adquiridos comercialmente.

### 2.2 EXTRAÇÃO DA GELATINA

A extração da gelatina de peixe foi realizada segundo metodologia descrita por Araújo et al. (2021). As peles foram cortados em pedaços de 4 cm × 4 cm, lavadas em água corrente e imersas nas soluções de cloreto de sódio (NaCl) 0,6M (Isofar, Brasil) por 15 min, de hidróxido de sódio (NaOH) 0,3 M (Vetec, Brasil) por 15 min e por último em ácido acético (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) 0,02M (Audaz, Brasil) por 60 minutos, na proporção 1:5 (peso/volume). Todas as etapas ocorreram sob agitação (85 rpm à 25 ° C) e lavagem em água, com 3 repetições, entre todas as etapas. Posteriormente, as peles foram colocadas em banho-maria (Tecnal, Te-057, Brasil) a 60°C por 6 horas para a extração da gelatina, e o material obtido foi filtrado em tecido faillet. Em seguida, a solução obtida foi colocada em bandejas de inox para secagem em estufa (Tecnal, Te-394/3, Brasil) a 50°C por 16h. Finalmente, a gelatina foi embalada à vácuo (Fastvac Wrapping Machine, F200, Brasil) e armazenada a -22 ° C até a elaboração dos filmes.

### 2.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES COMPÓSITOS INCORPORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Os filmes nanocompósitos foram preparados pelo método de *casting* com diferentes concentrações de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata de acordo com o planejamento fatorial completo (Tabela 1).

A solução filmogênica de gelatina foi preparada, dissolvendo-se a gelatina (FG) em água destilada, posteriormente adicionado o glicerol (10% m/m de polímeros), como plastificante, e foi aquecida em banho-maria (Tecnal, te-057, Brasil) a 70 °C por 15 min. Em seguida foram adicionadas as nanopartículas de prata (NpAg) e a solução foi homogeneizada por 30 min, usando homogeneizador (Ultra stirrer -380, Brasil). Para solução de CMC, preparada separadamente, o polímero foi dissolvido em água destilada e aquecido a 70 °C por um período de 60 min e em seguida misturada com a solução de FG. A mistura foi agitada em chapa agitadora (Tecnal, te-057, Brasil) durante 30 min. Finalmente, esta solução foi espalhada em suporte de silicone (22 cm de diâmetro x 3 cm de altura) e seca em estufa (Tecnal, te-394/3, Brasil) a 30°C durante 15 h. Os filmes FG/CMC-NpAg obtidos foram embalados à vácuo e mantidos em temperatura ambiente. Um filme de gelatina puro (filme controle) também foi preparado.

#### 2.4 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR) 2<sup>3</sup>

Para estabelecer a melhor combinação de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata no processo de obtenção do filme nanocompósito, foi utilizado um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> onde foram realizados 17 experimentos, sendo 8 ensaios fatoriais (combinação entre os níveis  $\pm 1$ ), 3 ensaios no ponto central (três variáveis no nível 0) e 6 ensaios nos níveis axiais  $\pm \alpha$ .

As variáveis de entrada (independentes) foram as concentrações de gelatina de peixe, de carboximetilcelulose e de nanopartículas de prata. As variáveis dependentes estudadas foram: permeabilidade ao vapor de água, resistência a tração e alongamento, conforme descrito nos itens 2.5.2 e 2.5.3, respectivamente. Os resultados esperados são: baixos valores de permeabilidade ao vapor de água e altos valores de resistência a tração e de alongamento. A Tabela 1 apresenta os níveis das variáveis que foram estudadas no processo de obtenção do filme nanocompósito definidas de acordo com testes preliminares realizados.

**Tabela 1.** Definição dos níveis das variáveis estudadas na obtenção do filme nanocompósito.

Fatores	$-\alpha$ (-1,68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (1,68)
Gelatina de peixe (%) – FG	1,32	2	3	4	4,68
Carboximetilcelulose (%) – CMC	0,33	0,50	0,75	1,00	1,17

Nanopartículas de prata (%) – NpAg	0,003	0,005	0,007	0,010	0,012
------------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Para a análise dos dados experimentais, foi utilizada a Metodologia de Superfície de Resposta, onde verificou-se o comportamento das combinações das variáveis independentes e dependentes. Foi realizada a exclusão dos efeitos não significativos para obtenção das equações e gráficos que demonstram a influência dos fatores gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata sobre as variações de permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência a tração (RT) e alongamento (E). Com os resultados, foram definidas as melhores concentrações das variáveis independentes para o processo de obtenção do filme nanocompósito.

## 2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

### 2.5.1 Espessura

A espessura do filme foi medida usando um micrômetro digital portátil (Insize Co., modelo IP54, São Paulo, SP, Brasil) com uma resolução de 0,001 mm. Essas medidas foram realizadas em oito posições aleatórias ao redor do filme.

### 2.5.2 Permeabilidade ao Vapor de Água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi medida pelo método modificado ASTM D882-95, descrito por Arfat et al.(2014). As amostras foram seladas com adesivo de silicone na abertura circular de um recipiente de vidro contendo sílica gel (0% UR; 0 Pa de pressão de vapor de água a 30°C). Estes recipientes foram colocados em dessecadores contendo água destilada a 30 °C (99% UR; 4244,9 Pa de pressão de vapor de água a 30 °C). Foram pesados em intervalos de 1h por um período de 10 horas. A PVA será calculada a partir da equação 1.

$$PVA = \frac{W.X}{A.t.\Delta P} \quad (1)$$

Onde: PVA: permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ); W: ganho de peso pelo dessecante (g); X: espessura do filme (m); A: área da superfície do filme exposto ( $\text{m}^2$ ) t: tempo

de incubação (horas);  $\Delta P$ : diferença de pressão parcial (Pa). Três corpos de provas foram usados para testes de PVA.

### 2.5.3 Propriedades mecânicas

Para determinar a resistência à tração e porcentagem de alongamento na ruptura dos filmes, foi utilizado equipamento analisador de textura (Stable Micro Systems, modelo TA. XT-Plus), de acordo com o método padrão ASTM D882-91 (ASTM, 1996). A resistência à tração (RT) e a porcentagem de alongamento (E) foram calculadas pelas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$RT = \frac{Fm}{A} \quad (2)$$

$$E = \frac{d_T}{d_{inicial}} \times 100 \quad (3)$$

Onde: RT: resistência à tração (MPa); Fm: força máxima no momento da ruptura do filme (N); A: área da secção transversal do filme ( $m^2$ ); E: alongamento (%);  $d_T$ : distância total no momento da ruptura (mm);  $d_{inicial}$ : distância inicial de separação das garras (50 mm).

### 2.5.4 Solubilidade

Para determinar a solubilidade, os filmes serão recortados em discos de 2 cm de diâmetro e colocados em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 24 horas e pesados. Posteriormente, imersos em recipientes contendo 50 mL de água e agitados em incubadora Shaker refrigerada (Lucadema, modelo LUCA-223) com velocidade de 150 rpm por um período de 24 horas a  $25^\circ\text{C}$ . Finalmente, as amostras foram secas ( $105^\circ\text{C}$  por 24 horas), para determinar a matéria seca não dissolvida em água (GONTARD et al., 2007).

### 2.5.5 Parâmetros de Cor

A cor das amostras foi determinada usando um colorímetro MINOLTA (modelo CR 400, Konica Minolta Co., Chiyoda, Tóquio, Japão), obtendo-se parâmetros de  $L^*$

(luminosidade),  $a^*$  (intensidade do vermelho),  $b^*$  (intensidade do amarelo), valor de croma ( $C^*$ ) e ângulo de matiz ( $h$ ) e a diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) foi calculada conforme a equação 4, em relação ao filme controle (FG).

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

Onde:  $\Delta$  é a diferença dos parâmetros de cor da amostra do filme em relação ao padrão branco (L: 95,59; a: -5,56; b: 8,16)

### 2.5.6 Transmissão de luz e Transparência

A transmissão de luz dos filmes foi medida nas faixas de luz ultravioleta e visível (200 e 800 nm). As amostras de teste foram cortadas em retângulos e colocadas na face interna da cubeta de um espectrofotômetro (Biospectro, modelo SP-22) e medidas em triplicata. A transparência foi determinada a 600 nm usando a equação 5, de acordo com o método ASTM D1746 relatado por Arfat et al., 2014.

$$\text{Transparência} = -\log\%T/e \quad (5)$$

Onde: T = transmitância a 600 nm; e = espessura do filme (mm).

## 2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos resultados foi realizada por meio do programa Statistica® versão 7.0 (Statsoft Inc., 2004) através da avaliação dos efeitos, análise de variância (Anova), análise de superfície de resposta e função desejabilidade. Os dados de caracterização foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as diferenças entre as médias foram avaliadas pelo Teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO FILME NANOCOMPÓSITO

Na Tabela 2, são apresentados os modelos reduzidos propostos para representar a permeabilidade ao vapor de água, alongamento e resistência a tração em função das variáveis independentes no processo de obtenção do filme compósito, através da análise de variância, teste F e R<sup>2</sup>.

**Tabela 2.** Análise de variância e modelo da permeabilidade ao vapor de água, resistência a tração e alongamento das variáveis independentes, teste F e R<sup>2</sup>

Fonte de Variação	Soma Quadrática	GL	Média Quadrática	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab	R <sup>2</sup>
<b>PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA</b>							
<b>Regressão</b>	2,359	8	0,294	8,96	3,438	2,606	0,90
<b>Resíduo</b>	0,263	8	0,032				
<b>Falta de ajuste</b>	0,257	6	0,043	15,57	19,329		
<b>Erro puro</b>	0,005	2	0,002				
<b>Total</b>	2,622	16					
<b>MODELO</b>	$2,24 + 0,25FG - 0,11FG^2 - 0,09NpAg^2 + 0,9CMC + 0,14CMC^2 + 0,18FG.NpAg - 0,15FG.CMC - 0,19NpAg.CMC$						
<b>ALONGAMENTO</b>							
<b>Regressão</b>	16704,120	6	2784,020	25,29	3,217	7,862	0,93
<b>Resíduo</b>	1100,655	10	110,065				
<b>Falta de ajuste</b>	1076,651	8	134,581	11,21	19,371		
<b>Erro puro</b>	24,004	2	12,002				
<b>Total</b>	17804,775	16					
<b>MODELO</b>	$73,54 + 18,49FG - 10,51FG^2 + 8,44NpAg - 17,6^2 CMC + 4,73CMC^2 - 24,20FG.CMC$						
<b>RESISTÊNCIA A TRAÇÃO</b>							
<b>Regressão</b>	526,274	4	131,568	27,64	3,259	8,479	
<b>Resíduo</b>	57,130	12	4,760				
<b>Falta de ajuste</b>	54,318	10	5,431	3,86	19,396		0,90
<b>Erro puro</b>	2,812	2	1,406				
<b>Total</b>	583,405	16					
<b>MODELO</b>	$21,31 + 2,82FG + 1,73NpAg^2 + 1,78CMC - 6,27NpAg.CMC$						

Fcal: F calculado; Ftab: F tabelado; GL: Grau de liberdade

FG: Gelatina de Peixe Linear; FG<sup>2</sup>: Gelatina de Peixe Quadrática; NpAg: Nanopartículas de Prata Linear; NpAg<sup>2</sup>: Nanopartículas de Prata Quadrática; CMC: Carboximetilcelulose Linear; CMC<sup>2</sup>: Carboximetilcelulose Quadrática

De acordo com a análise de variância (Tabela 2) é possível verificar que a variável permeabilidade ao vapor de água, revelou que o modelo ajustado foi significativo explicando

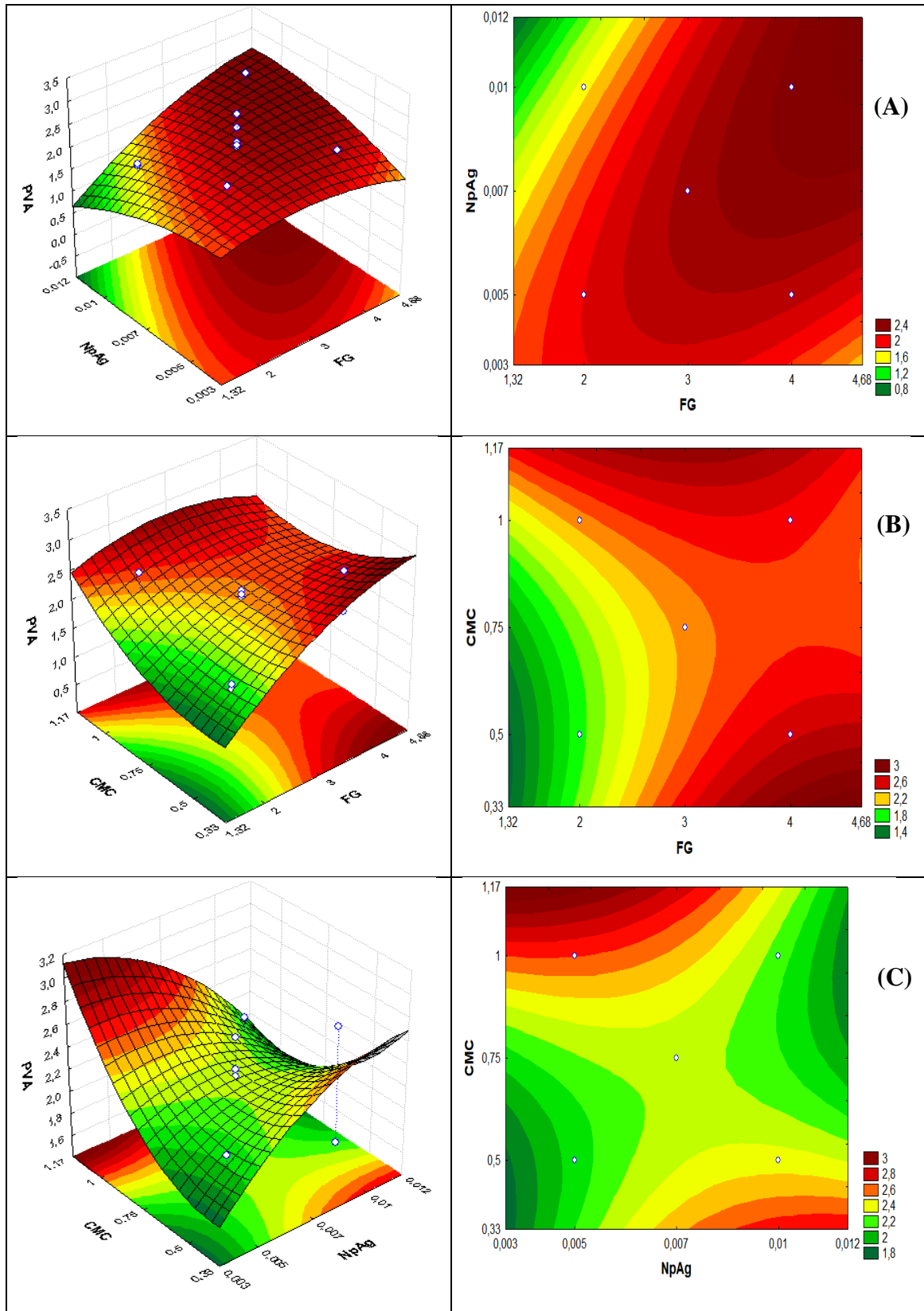
90% da variação dos dados e a falta de ajuste não foi significativa no mesmo nível de confiança, possibilitando a geração de superfícies de resposta.

Segundo Box e Wetz (1973), para uma regressão ser significativa não apenas estatisticamente, mas também ser útil para fins preditivos, o valor de F para regressão deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes maior que o valor de F tabelado. Analisando os dados de alongamento na Tabela 2, observa-se que o modelo se adequou a esse critério, pois o F calculado foi 7,86 vezes maior que o F tabelado e a falta de ajuste não foi significativa no mesmo nível de confiança. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,93, indicando que o modelo explicou 93% da variação dos dados observados.

O modelo ajustado para a resistência a tração (Tabela 2) foi significativo e preditivo ao nível de confiança de 95%. A falta de ajuste não foi significativa e o modelo explicou 90% da variação dos dados.

Na Figura 1, são apresentadas as superfícies de resposta e as curvas de níveis geradas pelos modelos propostos, considerando-se as concentrações de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata em relação a resposta permeabilidade ao vapor de água.

Analisando a Figura 1(A), é possível constatar que a região com menores resultados de permeabilidade ao vapor de água encontra-se nas menores concentrações de gelatina de peixe. Este comportamento também é observado na análise dos coeficientes do modelo (Tabela 2), onde a gelatina de peixe linear (FG) foi o parâmetro que exerceu maior influência. Segundo Ribeiro (2005) e Araújo et al. (2019), o efeito estimado indica o quanto cada fator influi nas respostas estudadas, quanto maior é o seu valor, maior é a sua influência. Um efeito positivo indica que ao passar de um valor mínimo a um máximo da variável, a resposta aumenta e o efeito negativo indica o contrário. Sendo assim, para obter um valor de PVA mais baixo, é melhor utilizar menores concentrações de gelatina de peixe. A melhor resistência ao vapor de água observada para os filmes com menor conteúdo de gelatina pode ser atribuída à natureza hidrofílica da proteína, devido aos seus peptídeos polares, resultando em filmes com menor barreira à umidade (MOHAJER, REZAEI E HOSSEINI, 2017).



**Figura 1.** Superfície de resposta e curvas de nível para permeabilidade ao vapor de água (PVA), relacionando as concentrações de gelatina de peixe (FG), carboximetilcelulose (CMC) e nanopartículas de prata (NpAg) no processo de obtenção de filme nanocompósito.



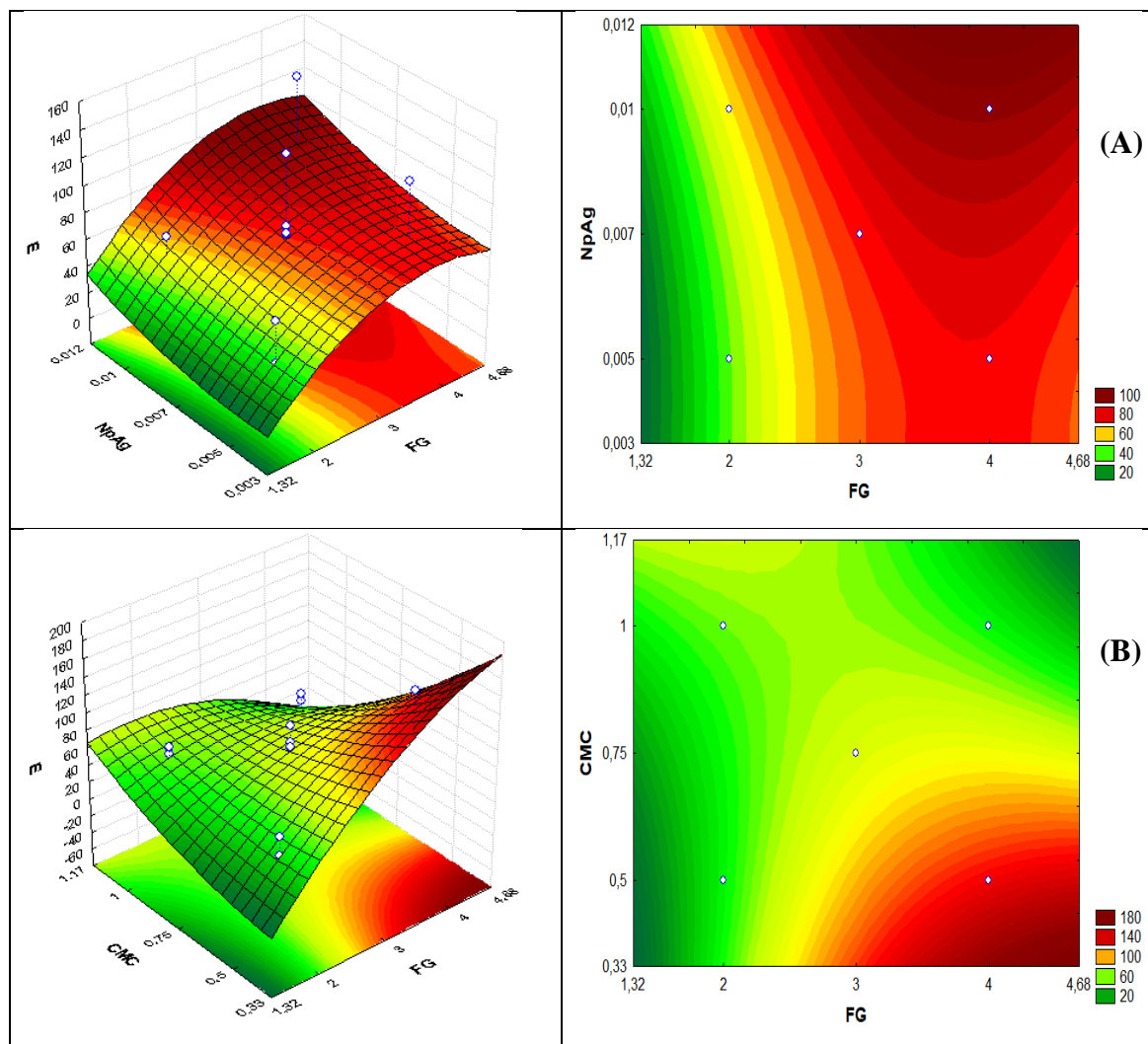
Na Figura 1(A), representada pelas superfícies de resposta e curvas de nível do modelo, observa-se uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água com o aumento da concentração de nanopartículas de prata, apresentando efeito negativo sobre essa resposta (Tabela 2). Ao aumentar estas nanopartículas, a PVA diminui, melhorando a propriedade de barreira à água do filme, o que é importante para uma embalagem, desta forma a melhor condição encontra-se na região de maior concentração de NpAg. Este resultado sugere que as NpAg podem atuar como uma barreira descontínua para a difusão de moléculas de água. Segundo Roy, Shankar e Rhim (2019), nanopartículas impermeáveis são normalmente conhecidas por reduzir a PVA, devido a produção de um caminho tortuoso que dificulta a difusão do vapor de água através do filme, aumentando a cristalinidade do biopolímero ou diminuindo os grupos hidrofílicos livres na matriz polimérica.

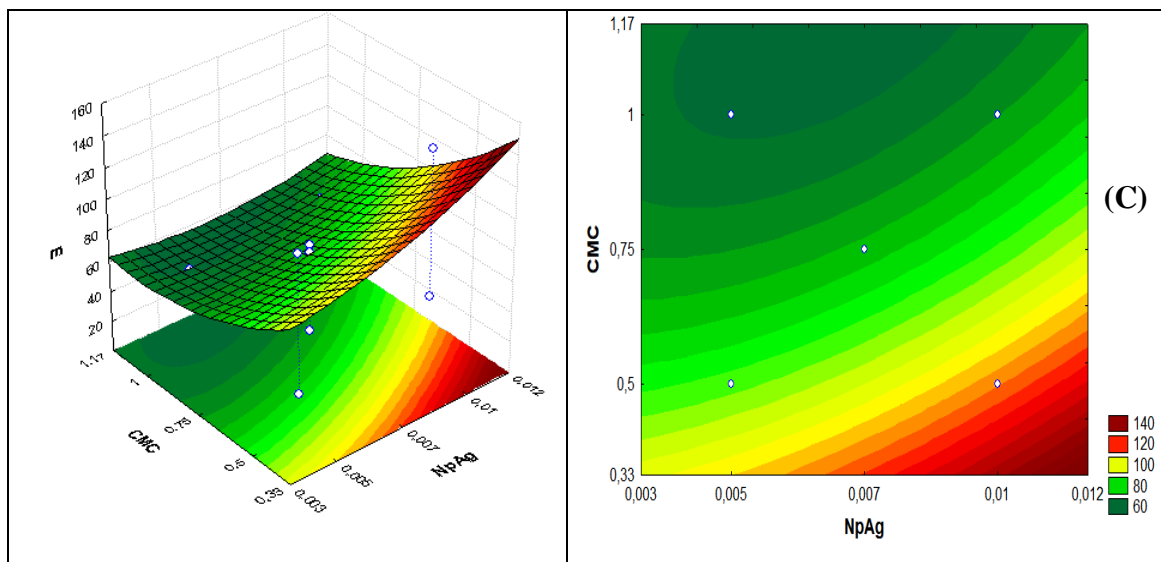
Na Figura 1(B), é possível interpretar que para se obter um filme nanocompósito com menor permeabilidade ao vapor de água é necessário utilizar menores concentrações de CMC, pois nesta região encontra-se melhor PVA. Este comportamento também pode ser visualizado na Tabela 2, onde é possível verificar que o CMC linear e quadrático (CMC e  $CMC^2$ ) apresentou efeito significativo positivo, ou seja, ao passar da menor concentração (-1) para a maior (+1) aumenta a permeabilidade ao vapor de água. Entretanto, interações significativas negativas foram notadas, CMC-NpAg, demonstrando que é possível elaborar o produto com concentrações intermediárias de carboximetilcelulose (Figura 2C).

Na Figura 2, são apresentadas as superfícies de resposta e as curvas de níveis geradas pelos modelos propostos, considerando-se as concentrações de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata em relação a resposta alongamento.

Para a resposta alongamento (E) apresentadas nas Figuras 2A, 2B e 2C, verifica-se que as concentrações de gelatina de peixe (FG) e nanopartículas de prata (NpAg) elevadas formam um filme mais flexível, a melhor região de percentual de alongamento encontra-se nas maiores concentrações desses fatores. Enquanto, para CMC o comportamento é o contrário, pois a melhor condição de alongamento está nos menores níveis de CMC. Estudos anteriores com diferentes matrizes poliméricas, como PLA (SHAMELI et al., 2010), ágar (RHIM et al., 2013) e amido (CANO et al., 2016), demonstraram que os filmes se tornaram mais elásticos à medida que a concentração de NpAg aumentou. Esse comportamento foi atribuído à adsorção de prata à rede polimérica, em linha com as interações intermoleculares entre os grupos hidroxila do biopolímero e a carga parcial positiva na superfície das NpAg. Por outro lado, também foi reportado na literatura que altas concentrações de polissacarídeos adicionados à filmes baseados

em proteínas, tendem a reduzir a flexibilidade dos filmes, provavelmente devido a alta coesão estrutural causada pela interação entre os polímeros (HAN et al., 2015; MOHAJER, REZAEI, E HOSSEINI, 2017). Assim, níveis mais baixos de CMC seriam mais apropriados para produzir filmes mais extensíveis.

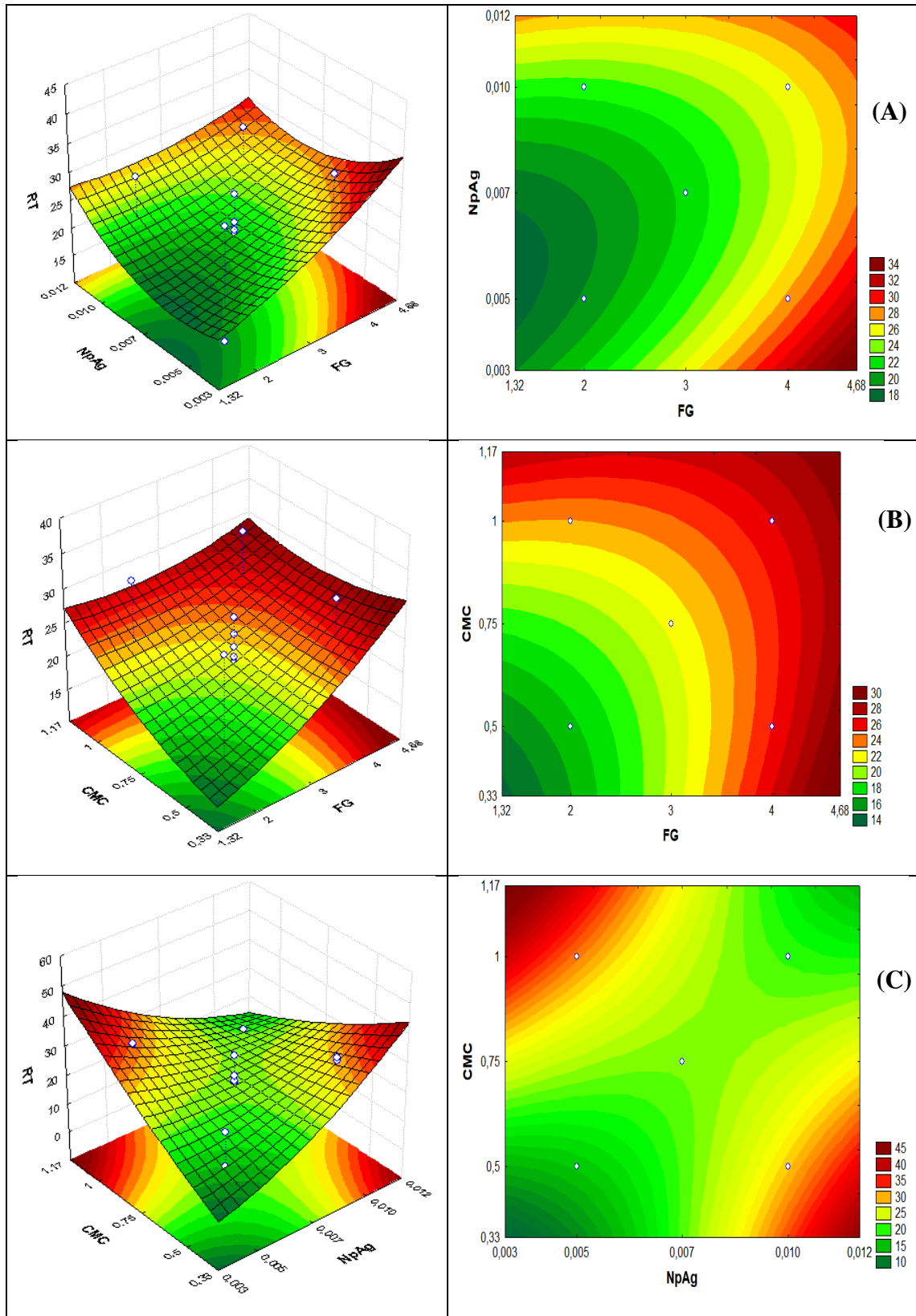




**Figura 2.** Superfície de resposta e curvas de nível para alongamento (E), relacionando as concentrações de gelatina de peixe (FG), carboximetilcelulose (CMC) e nanopartículas de prata (NpAg) no processo de obtenção do filme nanocompósito.

Na Figura 3, são apresentadas as superfícies de resposta e as curvas de níveis geradas pelos modelos propostos, considerando-se as concentrações de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata em relação à resposta de resistência à tração.

Analisando as Figuras 3A, 3B e 3C, verificou-se que os três parâmetros analisados exercem influência positiva sobre a resposta de resistência à tração, o aumento das concentrações de FG, CMC e NpAg concomitantemente provocam a elevação de RT, este comportamento também pode ser visualizado ao analisar os efeitos apresentados no modelo da Tabela 2. Ainda que, a interação CMCxNpAg tenha apresentado efeito negativo. O desempenho mecânico de filmes nanocompósitos com NpAg, constataram que essas nanopartículas atuam como agente inorgânico reforçador da matriz polimérica, melhorando a propriedade de resistência do filme resultante. Esse comportamento foi geralmente associado à atração física entre os componentes e ao aumento das interações intermoleculares (RHIM et al., 2013; ORTEGA et al., 2017; ROY, SHANKAR E RHIM, 2019; SANI et al., 2022). Da mesma forma, filmes feitos de derivados de celulose, comumente exibem boa resistência. Assim, a utilização desses polissacarídeos proporciona maior força mecânica ao filme quando combinados a outros polímeros (HAN et al., 2015; TABARI, 2017; LUPINA et al., 2019). Em estudo anterior com filmes de mistura de gelatina/CMC, a adição e o aumento da concentração do polissacarídeo na matriz elevaram a resistência mecânica do filme, relacionada à alta coesão estrutural, através da formação de ligações fortes e numerosas entre as cadeias poliméricas (FERNANDES et al., 2022).

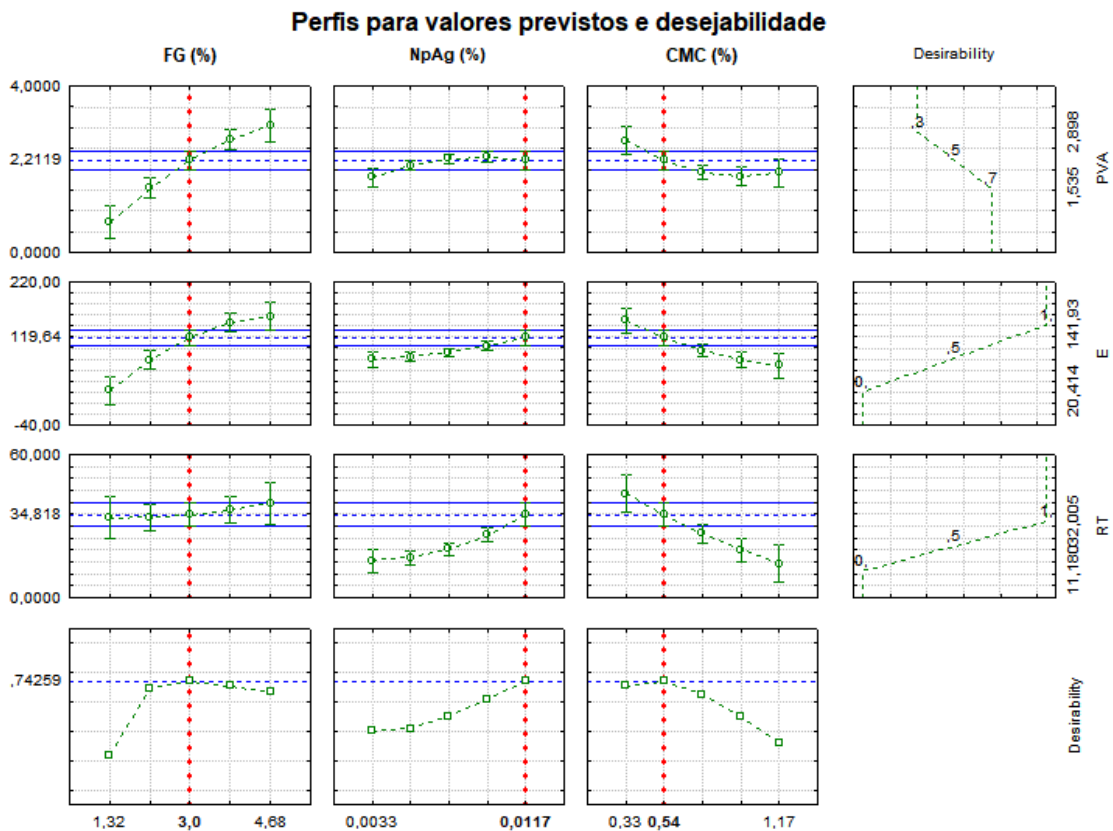


**Figura 3.** Superfície de resposta e curvas de nível para resistência à tração (RT), relacionando as concentrações de gelatina de peixe (FG), carboximetilcelulose (CMC) e nanopartículas de prata (NpAg) no processo de obtenção do nanocompósito.

### 3.1.1 Otimização simultânea do processo de obtenção do filme compósito

A estimativa das condições ótimas para o processo de obtenção do filme nanocompósito foi realizada com base nos dados experimentais propostos pela metodologia de superfície de resposta e pela técnica de otimização simultânea denominada *Função Desejabilidade*. A partir destes resultados, foram estabelecidos valores ótimos para as variáveis de entrada: concentrações de gelatina de peixe, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata, tomando como base a obtenção de valores desejáveis para as respostas: permeabilidade ao vapor de água, alongamento e resistência a tração.

Na Figura 4 é apresentado o gráfico da Função Desejabilidade aplicado aos dados encontrados no delineamento composto central rotacional  $2^3$  para obtenção do filme nanocompósito.



**Figura 4.** Perfis de Desejabilidade para as melhores concentrações de gelatina de peixe, nanopartículas de prata e carboximetilcelulose para o processo de obtenção do filme.

A figura 4 mostra a função Desejabilidade, onde as linhas tracejadas verticais em vermelho sinalizam as condições de máxima desejabilidade global. Assim, as condições ótimas dos três fatores em estudo são as seguintes: concentração de gelatina de peixe 3%, concentração

de carboximetilcelulose 0,54% e concentração de nanopartículas de prata 0,011%. Nestas condições, espera-se obter um produto com os valores mais desejáveis de permeabilidade ao vapor de água ( $2,21 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ), alongamento (119,6 %) e resistência a tração (34,8 MPa).

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME NANOCOMPÓSITO OTIMIZADO

### 3.2.1 Espessura

A espessura dos filmes poliméricos influencia muitas propriedades importantes, incluindo resistência, transmissão de luz e PVA (SANI et al., 2022). Os resultados mostraram diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre os filmes. O filme nanocompósito otimizado (FG/CMC/Np) apresentou maior espessura (Tabela 3), em relação ao controle (FG), o que já era esperado, pois a incorporação de outros componentes à formulação, influencia na espessura do filme, devido o aumento de sólidos na matriz polimérica. Neste sentido, como a espessura depende da composição do filme (NUR HAZIRAH, ISA E SARBON, 2016), o aumento da espessura após a adição de CMC-NpAg pode ser atribuído ao seu maior conteúdo de sólidos. Sani et al. (2022) descobriram que a espessura do filme nanocompósito de proteína isolada de soja contendo goma persa e nanopartículas de prata aumentou significativamente em comparação com o filme de proteína isolada de soja puro. Liu et al. (2022) também relataram que a espessura do filme de polissacarídeo de soja solúvel foi afetada pela presença de nanopartículas de prata.

### 3.2.2 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA é uma propriedade de barreira importante que afeta a qualidade dos alimentos (KAN et al., 2019). Os filmes usados como embalagem de alimentos devem possuir baixa permeabilidade ao vapor de água para impedir a transferência de umidade entre o alimento e o ambiente (KUMAR et al., 2019).

A Tabela 3 mostra que a permeabilidade ao vapor de água de FG/CMC-NpAg diminuiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) em comparação com a do filme controle, o que está de acordo com o comportamento observado em filmes de gelatina/CMC, onde a PVA do filme de gelatina diminuiu com a incorporação de CMC à matriz (Fernandes et al., 2022). Também estão de

acordo com as pesquisas realizadas com filmes nanocompósitos de amido/NpAg (ORTEGA et al., 2017) e quitosana/ polifenóis do chá-NpAg (ZHANG E JIANG, 2020), mostrando que a adição de nanopartículas de prata aos filmes resultou em melhor barreira ao vapor de água. Os mesmos autores sugerem que o aumento da tortuosidade poderia explicar esses resultados, pois a redução na PVA dos filmes nanocompósitos pode ser devido à formação de um caminho tortuoso para passagem de moléculas de água causada pela adição de carboximetilcelulose e nanopartículas de prata impermeáveis na matriz polimérica, elevando a cristalinidade do biopolímero ou diminuindo os grupos hidrofílicos (ROY, SHANKAR E RHIM, 2019).

### **3.2.3 Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas, como a resistência à tração (RT) e o alongamento na ruptura (E), dos filmes poliméricos são os parâmetros mais comuns para determinar sua capacidade de manter a integridade e resistir ao estresse ambiental durante a aplicação da embalagem (KUMAR et al., 2018). A resistência à tração e o alongamento do filme controle foram 2,04 MPa e 159,62 %, respectivamente (Tabela 3). A incorporação de CMC/NpAg aumentou significativamente ( $p \leq 0,05$ ) a RT dos filmes (18,18 MPa), enquanto reduziu o valor de E (32,8 %).

De acordo com Roy, Shankar e Rhim (2019), o aumento da resistência mecânica dos filmes nanocompósitos ocorre principalmente devido à atração física entre a nanocarga e o biopolímero. Assim, a maior resistência observada para os filmes FG/CMC-NpAg pode ser atribuída à compatibilidade entre as NpAg e a matriz de gelatina. A interação entre esses compostos foi presumivelmente aumentada para formar filmes mais fortes. Ediyilyam et al. (2021) também observaram em filmes de quitosana/gelatina/ nanopartículas de prata um comportamento mecânico semelhante, e sugeriram que o aumento da resistência à tração foi devido ao aumento da cristalinidade ou da interação intermolecular entre os componentes na matriz polimérica. Da mesma forma, Sani et al. (2022) observaram que filmes de proteína isolada de soja/ goma persa se tornaram mais resistentes com a adição de NpAg, justificando que as nanopartículas atuam como cargas efetivas na matriz polimérica por conta da sua grande área superficial, estabelecendo fortes interações interfaciais com a matriz. Por sua vez, a adição de CMC também colabora para obtenção de filmes mecanicamente mais fortes, devido à interação superficial entre os biopolímeros. Muitos estudos demonstraram que os polissacarídeos podem se ligar a uma rede de moléculas de gelatina e levar ao reforço da

estrutura polimérica (QI et al., 2016; MOHAJER, REZAEI, HOSSEINI, 2017; TABARI, 2017; FERNANDES et al., 2022).

**Tabela 3.** Caracterização mecânica, física, barreira e cor dos filmes de controle (FG) e otimizado (FG/CMC-NpAg).

Determinações	Resultados	
	FG	FG/CMC-NpAg
<b>Espessura (mm)</b>	0,114 ± 0,02 <sup>b</sup>	0,141 ± 0,02 <sup>a</sup>
<b>PVA (x10<sup>-10</sup> g.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>)</b>	3,10 ± 2,79E <sup>-11</sup> <sup>a</sup>	2,11 ± 2,22E <sup>-11</sup> <sup>b</sup>
<b>Resistência à tração (MPa)</b>	2,04 ± 0,75 <sup>b</sup>	32,50 ± 0,70 <sup>a</sup>
<b>Alongamento (%)</b>	139,62 ± 1,15 <sup>a</sup>	113,93 ± 1,41 <sup>b</sup>
<b>Solubilidade (%)</b>	18,94 ± 0,32 <sup>a</sup>	4,89 ± 0,99 <sup>b</sup>
<b>Parâmetros de cor</b>		
<b>L*</b>	96,26 ± 0,31 <sup>a</sup>	81,92 ± 0,73 <sup>b</sup>
<b>a*</b>	-6,53 ± 0,21 <sup>b</sup>	-5,4 ± 0,24 <sup>a</sup>
<b>b*</b>	15,98 ± 0,77 <sup>a</sup>	12,65 ± 0,70 <sup>b</sup>
<b>h*</b>	112,6 ± 0,71 <sup>a</sup>	110,92 ± 1,02 <sup>a</sup>
<b>C*</b>	17,31 ± 0,74 <sup>a</sup>	13,77 ± 0,63 <sup>b</sup>
<b>ΔE*</b>	7,89 ± 0,84 <sup>b</sup>	13,99 ± 0,33 <sup>a</sup>

FG: Filme controle; FG/CMC-NpAg: filme nanocompósito otimizado. As mesmas letras em diferentes colunas não diferem pelo teste de Tukey a 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ).

O efeito observado em relação ao alongamento que indicou menor flexibilidade do filme otimizado em comparação ao filme controle, demonstra uma relação oposta com os resultados apresentados na literatura para filmes de ágar/NpAg e amido/ NpAg (RHIM et al., 2013; CANO et al., 2016). Para esses filmes o percentual de alongamento aumentou com a presença de nanopartículas de prata. Por outro lado, também foi encontrado para filmes de diferentes biopolímeros, redução nos valores de E com a incorporação de NpAg (KADAM et al., 2019; ZHANG E JIANG, 2020; SANI et al., 2022). No caso deste estudo, a adição de CMC à formulação do filme pode ter sido determinante para a redução da elasticidade do filme



nanocompósito, pois filmes contendo derivados de celulose tendem a ser menos flexíveis, devido à interação gelatina e CMC aumentar a coesão estrutural, o que provoca uma redução na mobilidade das cadeias, e conseqüentemente, na capacidade de alongamento dos filmes (KIBAR E US, 2013; HAN et al., 2015; FERNANDES et al, 2022).

### **3.2.4 Solubilidade**

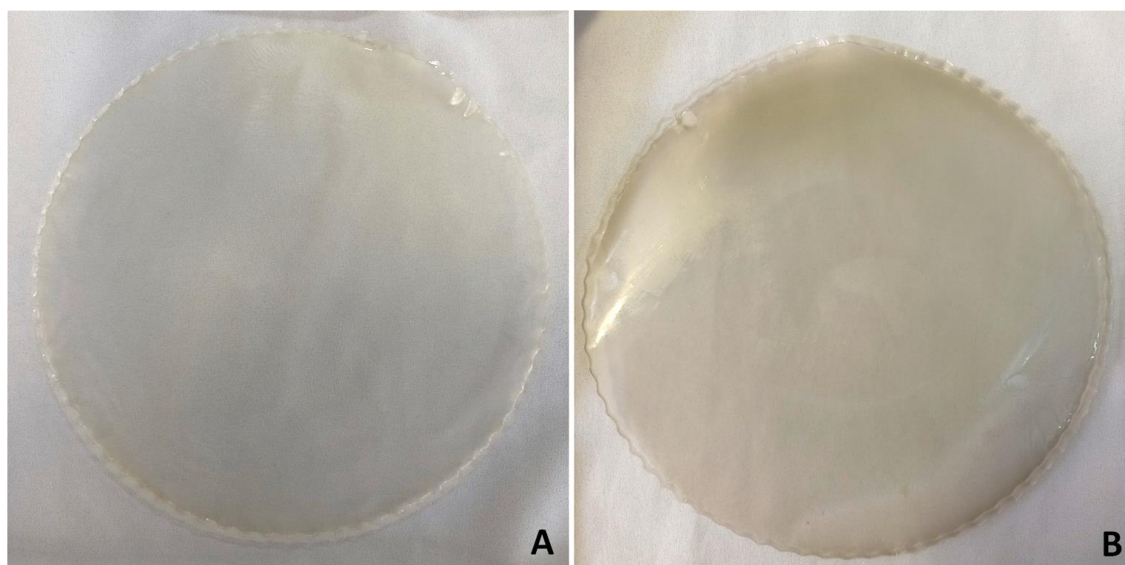
A solubilidade é um parâmetro importante dos filmes biodegradáveis, pois são utilizados como revestimentos protetores nos alimentos, sendo considerada um indicador da resistência dos filmes à água (GHADERI et al., 2019).

Conforme observado na Tabela 3, a solubilidade do filme de gelatina (controle) diminuiu significativamente ( $p \leq 0,05$ ) após a formação do nanocompósito FG/CMC-NpAg. A redução na solubilidade do filme nanocompósito ocorreu provavelmente devido ao emaranhamento das cadeias polipeptídicas da gelatina com a carboximetilcelulose adicionada, levando a um bloqueio significativo da capacidade da gelatina de interagir com as moléculas de água (FERNANDES et al., 2022). Comportamento semelhante foi relatado por Mohajer, Rezaei e Hosseini (2017) para filmes compostos de gelatina e ágar. Além disso, a maior resistência à água observada para o filme nanocompósito também pode ser associada à adição de NpAg, que produzem uma estrutura mais ordenada na matriz polimérica, permitindo preservar sua integridade (ORTEGA et al., 2017). Uma tendência semelhante foi observada por SANI et al. (2022) em filmes compostos de proteína isolada de soja/ goma persa incorporados com nanopartículas de prata. Esses resultados são indicativos do efeito reforçador das nanopartículas e foram consistentes com os de permeabilidade ao vapor de água descritos anteriormente.

### **3.2.5 Parâmetros de cor**

A cor é uma característica determinante para a aparência do filme que afeta diretamente a demanda do produto e a aceitação do consumidor (KUMAR et al., 2018). Observou-se que, com exceção de  $h^*$ , todos os parâmetros de cor foram influenciados pela presença de CMC-NpAg no filme. Visualmente, o filme controle apresentou uma aparência levemente amarelada, com maior transparência em comparação com o filme nanocompósito otimizado (Figura 5). A adição de CMC-NpAg escureceu a cor do filme. Os valores de  $L^*$ ,  $b^*$  e  $C^*$  diminuíram ( $p \leq$

0,05), enquanto os valores de  $a^*$  e  $\Delta E^*$  aumentaram (Tabela 4). Zhang e Jiang (2020), trabalhando com filmes de quitosana/ polifenóis do chá-NpAg, associaram os menores valores do parâmetro de luminosidade ( $L^*$ ) do nanocompósito ao espalhamento de luz causado pelas NpAg, resultando em uma redução no brilho do filme. A ocorrência da diminuição de  $b^*$  simultaneamente ao aumento da coordenada  $a^*$ , revela a tendência à cor cinza do filme otimizado. Ao mesmo tempo que a diminuição dos valores de  $C^*$  indica o decréscimo da saturação ou intensidade da cor, o aumento da diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) do filme FG/CMC-NpAg em comparação com o filme controle, indica uma notável mudança de cor. Resultados semelhantes foram encontrados para filmes de polissacarídeo de soja solúvel contendo nanopartículas de prata, sugerindo que a após a formação do nanocompósito, a cor do filme tende a escurecer (LIU et al., 2022).



**Figura 5.** A: Filme de gelatina de controle; B: Filme nanocompósito otimizado.

### 3.2.6 Transmissão de luz e transparência

A propriedade de barreira à luz do filme é um parâmetro crítico para aplicações de embalagens de alimentos, pois pode retardar a oxidação lipídica e conservar os atributos sensoriais do produto embalado (KAN et al., 2019).

Os valores de transmissão de luz de FG, com exceção em 200 nm, foram estatisticamente maiores ( $p \leq 0,05$ ) do que os de FG/CMC-NpAg (Tabela 4), tanto na região de luz ultravioleta (200-400 nm) quanto na região de luz visível (400-800nm), indicando que esses filmes são eficientes barreiras à luz UV. A boa propriedade de barreira UV tem sido relatada

para filmes à base de proteína, devido a presença de aminoácidos aromáticos que absorvem luz em comprimentos de onda abaixo de 300 nm (MOHAJER, REZAEI E HOSSEINI, 2017, NAZMI, ISA E SARBON, 2017, NAYWA, YUSOFF E HANAI, 2020). No caso do filme nanocompósito, a razão para a diminuição da transmitância pode ser atribuída à prevenção da transmissão de luz pelas nanopartículas dispersas na matriz polimérica (ROY, SHANKAR E RHIM, 2019; SANI et al., 2022). Além disso, a interação entre a gelatina e o CMC por meio de ligação intermolecular ajuda a impedir que a luz ultravioleta penetre no filme (NAZMI, ISA E SARBON, 2017). Os filmes com capacidade de absorção da luz ultravioleta, permitem aumentar o prazo de validade dos alimentos que podem ser alterados por esta radiação (ORTEGA et al., 2017).

**Tabela 4.** Transmissão de luz e transparência dos filmes de controle (FG) e otimizado (FG/CMC-NpAg).

Transmissão de luz (%)								Transparência
Nm	200	280	350	400	500	600	800	
FG	11,82 <sup>a</sup>	18,02 <sup>a</sup>	24,05 <sup>a</sup>	32,75 <sup>a</sup>	44,50 <sup>a</sup>	50,83 <sup>a</sup>	59,02 <sup>a</sup>	9,07 ± 0,88 <sup>b</sup>
FG/CMC-NpAg	14,90 <sup>a</sup>	13,40 <sup>b</sup>	17,85 <sup>b</sup>	27,72 <sup>b</sup>	36,13 <sup>b</sup>	40,62 <sup>b</sup>	49,20 <sup>b</sup>	14,13 ± 0,39 <sup>a</sup>

As mesmas letras na mesma coluna não diferem pelo teste de Tukey a 5% de significância ( $p < 0,05$ ).

Com relação à transparência, o valor do filme otimizado foi significativamente maior ( $p \leq 0,05$ ) em comparação ao controle (tabela 4), indicando que a incorporação de CMC-NpAg reduziu a transparência do nanocompósito, tornando-o mais opaco. Da mesma forma, Ortega, Arce e Garcia (2021) relataram que a transparência de filmes de amido foi afetada pela adição de NpAg, provavelmente pelo fato da passagem de luz ser bloqueada pelas nanopartículas. Resultados semelhantes foram observados para filmes de biopolímeros, como de gelatina/quitosana (KUMAR et al., 2018), filmes à base de carragenina (Roy, Shankar e Rhim, 2019) e de quitosana/polifenóis do chá (ZHANG E JIANG, 2020) incorporados com NpAg. Essa tendência à opacidade correlaciona-se com a diminuição dos valores de transmitância do filme na faixa de comprimento de onda da luz visível (400 a 800nm), e com as medições dos parâmetros de luminosidade descritos anteriormente.

Portanto, a adição de CMC-NpAg aos filmes de gelatina melhorou a resistência à luz ultravioleta, assim como aumentou a opacidade, o que é desejável por retardar a oxidação,

descoloração e perda de nutrientes do alimento embalado, melhorando sua qualidade (ROY, SHANKAR E RHIM, 2019).

#### **4 CONCLUSÃO**

De acordo com os resultados experimentais observados no DCCR, a formulação otimizada para produzir filmes nanocompósitos a partir de gelatina, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata foi de 3% de FG, 0,54% de CMC e 0,011% de NpAg. Nestas condições, os filmes nanocompósitos exibiram menor elasticidade e menor transparência, assim como, tendência ao escurecimento. No entanto, apresentaram maior resistência mecânica, melhor barreira ao vapor de água e baixa solubilidade em comparação com o filme controle. Os resultados também demonstraram excelente capacidade de barreira à luz UV do filme otimizado, podendo ser utilizado em alimentos sensíveis a luz. Pode-se concluir que CMC e NpAg atuaram de maneira sinérgica, aprimorando as características funcionais do filme nanocompósito, tonando-o um material promissor para utilização como embalagem de alimentos. Análises adicionais devem ser consideradas para avaliar as propriedades antimicrobianas do filme e sua aplicação como embalagem ativa.

#### **REFERÊNCIAS**

AHMAD, A.A., SARBON, N.M. A Comparative study: Physical, mechanical and antibacterial properties of bio-composite gelatin films as influenced by chitosan and zinc oxide nanoparticles incorporation. *Food Bioscience*, 43, 101250, 2021.

AMAN, J., SHAHI, C.N., LOHANI, C.U., BALODHI, D., SINGH, R., KUMAR, N., BHAT, I.M., KUMAR, P.A. Process Optimization for Development of Guar Gum-Based Biodegradable Hydrogel Film Using Response Surface Methodology. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2022, 9180000, 13, 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. D882-91 (1996): Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Philadelphia (Annual Book of ASTM Standards).

ARAÚJO, C.S., A.M.C. A.M.C., PEIXOTO JOELE, M.R.S., ARAÚJO, E.A.F., LOURENÇO, L.F.H. Optimizing process parameters to obtain a bioplastic using proteins from fish byproducts through the response surface methodology. *Food Packaging and Shelf Life*, 16, 23-30, 2018.

ARAÚJO, C.S., PINO-HERNÁNDEZ, E., BATISTA, J.T.S., PEIXOTO JOELE, M.R.S., REGO, J.A.R., LOURENÇO, L.F..H. Optimization of fish gelatin drying processes and characterization of its properties. *Scientific Reports*, 11, 20655, 2021.

ARFAT, Y. A., BENJAKUL, S., PRODPRAN, T. & OSAKO, K. Development and characterization of blend films on fish protein isolate and fish gelatin. *Food Hydrocoll.* 39, 58-67, 2014.

ARFAT, Y.A., AHMED, J. HIEMATH, N., AURAS, R., JOSEPH, A. Thermo-mechanical, rheological, structural and antimicrobial properties of bionanocomposite films based on fish skin gelatin and silver-copper nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 2, 191-202, 2017.

BANG, Y. J., SHANKAR, S., RHIM, J.W. In situ synthesis of multi-functional gelatin/resorcinol/silver nanoparticles composite films. *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 2019.

BATISTA, J.T.S., ARAÚJO, C.S., PEIXOTO JOELE, M.R.S., SILVA, J.O.C., LOURENÇO, L.H.L. Study of the effect of the chitosan use on the properties of biodegradable films of myofibrillar proteins of fish residues using response surface methodology. *Food Packaging and Shelf Life*, 20, 100306, 2214-2894, 2019.

BOX, G.E.P., WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. University of Wisconsin. *Technical Report*, 9, 1973.

CANO, A., CHÁFER, M., CHIRALT, A., GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Development and characterization of active films based on starch-PVA, containing silver nanoparticles. *Food Packaging and Shelf Life*, 10,16-24, 2214-2894, 2016.

CIANNAMEA, E.M.; CASTILLO, L.A., BARBOSA, S.E., ANGELIS, M.G.D. Barrier properties and mechanical strength of bio-renewable, heat-sealable films based on gelatin, glycerol and soybean oil for sustainable food packaging. *React. Funct. Polym.*, 125, 29-36, 2018.

EDIYILYAM, S.; GEORGE, B.; SHANKAR, S.S.; DENNIS, T.T.; WACŁAWEK, S.; ČERNÍK, M.; PADIL, V.V.T. Chitosan/Gelatin/Silver Nanoparticles Composites Films for Biodegradable Food Packaging Applications. *Polymers*, 13, 1680, 2021.

FERNANDES, G.D.C., CAMPELO, P.H., DE ABREU FIGUEIREDO, J. *et al.* Effect of polyvinyl alcohol and carboxymethylcellulose on the technological properties of fish gelatin films. *Scientific Reports* 12, 10497, 2022.

GHADERI, J., HOSSEINI, S.F., KEYVANI, N., GÓMEZ-GUILLÉN, C.M. Polymer blending effects on the physicochemical and structural features of the chitosan/poly(vinyl alcohol)/fish gelatin ternary biodegradable films. *Food Hydrocolloids*, 95, 122-132, 10268-005X, 2019.

GONTARD, N., DUCHEZ, C. CUQ, J-J., GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science & Technology*, 29, 39-50, 2007.

HAN, J., SHIN, SH., PARK, KM. et al. Characterization of physical, mechanical, and antioxidant properties of soy protein-based bioplastic films containing carboxymethylcellulose and catechin. *Food Sci Biotechnol*, 24, 939–945, 2015.

KADAM, D., MOMIN, B., PALAMTHODI, S., LELE, S.S. Physicochemical and functional properties of chitosan-based nano-composite films incorporated with biogenic silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers.*, 211,124-132, 2019.

KAN, J., LIU, J., YONG, H., LIU, Y., QIN, Y, LIU, J. Development of active packaging based on chitosan-gelatin blend films functionalized with Chinese hawthorn (*Crataegus pinnatifida*) fruit extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140, 384-392, 0141-8130, 2019.

KIBAR, A.A.E, US, F. Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch–carboxymethylcellulose/methylcellulose biodegradable films. *Journal of Food Engineering*, 114, 123-131, 0260-8774, 2013.

KUMAR, A. MITRA, D. Halder. Centella asiatica leaf mediated synthesis of silver nanocolloid and its application as filler in gelatin based antimicrobial nanocomposite film. *LWT – Food Science and Technology*, 75, 293-300, 2017.

KUMAR, S., SHUKLA, A., BAUL, P.P, MITRA, A., HALDER, D. Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications, *Food Packaging and Shelf Life*, 16, 178-184, 2214-2894, 2018.

KUMAR, S.; YE, F.; DOBRETSOV, S.; DUTTA, J. Chitosan nanocomposite coatings for food, paints, and water treatment applications. *Appl. Sci*, 9, 2409, 2019.

LI, H., LI, W., ZHANG, J., XIE, G., XIONG, T., XU, H. Preparation and characterization of sodium alginate/gelatin/Ag nanocomposite antibacterial film and its application in the preservation of tangerine. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100928, 2022.

LIN, D. et al. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>-Ag loaded fish gelatin-chitosan antibacterial composite film for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 123-133, 2020.

LIU, J., MA, Z., LIU, Y., ZHENG, X., PEI, Y., TANG, K. Soluble soybean polysaccharide films containing in-situ generated silver nanoparticles for antibacterial food packaging applications, *Food Packaging and Shelf Life*, 31,100800, 2214-2894, 2022.

LUPINA, K. et al. Edible films made from blends of gelatin and polysaccharide-based emulsifiers - A comparative study. *Food Hydrocoll.* 96, 555-567, 2019.

MOHAJER, S., REZAEI, M., HOSSEINI, S.F. Physico-chemical and microstructural properties of fish gelatin/agar bio-based blend films. *Carbohydrate Polymers*, 157, 784-793, 0144-8617, 2017.

NANDANE, A.S., DAVE, R.K., RAO, T.V.R. Optimization of edible coating formulations for improving postharvest quality and shelf life of pear fruit using response surface methodology. *Journal of Food Science and Technology*, 54, 1-8, 2017.

- NAZMI, N.N., ISA, M.I.N., SARBON, N.M., Preparation and characterization of chicken skin gelatin/CMC composite film as compared to bovine gelatin film. *Food Bioscience*, 19, 149-155, 2212-4292, 2017.
- NUANMANO, S., PRODPRAN, T., BENJAKUL, S. Potential use of gelatin hydrolysate as plasticizer in fish myofibrillar protein film. *Food Hydrocolloids*, 47, 61-68, 2015.
- NUR HAZIRAH, M.A.S.P., ISA, M.I.N., SARBON, N.M. Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends, *Food Packaging and Shelf Life*, 9, 55-63, 2214-2894, 2016.
- ORTEGA, F., ARCE, V.B., GARCIA, A.M., Nanocomposite starch-based films containing silver nanoparticles synthesized with lemon juice as reducing and stabilizing agent. *Carbohydrate Polymers*, 252, 117208, 0144-8617, 2021.
- ORTEGA, F., GIANNUZZI, L., ARCE, ALEJANDRA GARCÍA, A.M., Active composite starch films containing green synthesized silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 70, 152-162, 0268-005X, 2017.
- QI, X.-M.; LIU, S.-Y.; CHU, F.-B.; PANG, S.; LIANG, Y.-R.; GUAN, Y.; PENG, F.; SUN, R.-C. Preparation and characterization of blended films from quaternized hemicelluloses and carboxymethyl cellulose. *Materials*, 9, 4, 2016.
- RASHID, M. D., RAHAMAN, M.D.S; KABIR, S.E; KHAN, M.A. Effect of hydrochloric acid on the properties of biodegradable packaging materials of carboxy methylcellulose/poly (vinyl alcohol) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (2), 42870, 2016.
- RHIM, J.W., WANG, HONG, S.I. Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity *Food Hydrocolloids*, 327-335, 2013.
- ROY, S. SHANKAR. S., RHIM, J-W. Melanin-mediated synthesis of silver nanoparticle and its use for the preparation of carrageenan-based antibacterial films, *Food Hydrocolloids*, 88, 237-246, 0268-005X, 2019.
- SANI, A. M.; KHEZERLOU, A.; TAVASSOLI, M.; MOHAMMADI, K.; HASSANI, S.; EHSANI, A.; MCCLEMENTS, D.J. Bionanocomposite Active Packaging Material Based on Soy Protein Isolate/Persian Gum/Silver Nanoparticles; Fabrication and Characteristics. *Colloids Interfaces*, 6, 57, 2022.
- SANI, A.M.; TAVASSOLI, M.; SALIM, S.A.; AZIZI-LALABADI, M.; MCCLEMENTS, D.J. Development of green halochromic smart and active packaging materials: TiO<sub>2</sub> nanoparticle- and anthocyanin-loaded gelatin/κ-carrageenan films. *Food Hydrocolloids*. 124, 107324, 2022.
- SHAMELI, K. AHMAD, M. B., YUNUS, W.Z.W., N.A. IBRAHIM, R.A. RAHMAN, M. JOAKAR, et al. Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: Preparation, characterization, and antibacterial activity. *International Journal of Nano-medicine*, 5, 573-579, 2010.
- SINGH, T.P., CHATLI, M.K., SAHOO, J. Development of chitosan based edible films: Process optimization using response surface methodology. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 530-2543, 2015.

STATSOFT. STATISTICA for Windows, versão 7.0, 2004.

TABARI, M. Investigation of Carboxymethyl Cellulose (CMC) on Mechanical Properties of Cold Water Fish Gelatin Biodegradable Edible Films. *Foods*, 6, 41, 2017.

WU, Z. DENG, W., LUO, J., DENG, D. Multifunctional nano-cellulose composite films with grape seed extracts and immobilized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 205, 447-45, 2019.

YORGANCIOGLU, A., BAŞARAN, B., SANCAKLI, A. Value Addition to Leather Industry Wastes and By-Products: Hydrolyzed Collagen and Collagen Peptides. In *Textile Industry and Waste*. IntechOpen. 2020.

ZHANG, W., JIANG, W. Antioxidant and antibacterial chitosan film with tea polyphenols-mediated green synthesis silver nanoparticle via a novel one-pot method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, 1252-1261, 0141-8130, 2020.



## CONSIDERAÇÕES FINAIS

- 1.** A adição de carboximetilcelulose e álcool polivinílico à rede polimérica de gelatina de peixe afetou as propriedades dos filmes produzidos, melhorando a resistência mecânica, a barreira ao vapor de água e solubilidade, em relação ao filme somente de gelatina em todas as concentrações estudadas. Esses resultados sugerem que as misturas poliméricas se mostraram eficientes para aperfeiçoar o desempenho dos filmes de gelatina de peixe.
- 2.** A condição ótima para produzir filmes nanocompósitos de gelatina, carboximetilcelulose e nanopartículas de prata foi de 3% de FG, 0,54% de CMC e 0,011% de NpAg. Esses materiais apresentaram menor flexibilidade e transparência, em relação ao filme controle, enquanto demonstraram propriedades superiores em termos de resistência à tração, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade e capacidade de bloqueio à luz ultravioleta.
- 3.** No geral, os filmes FG/CMC, FG/CMC, FG/CMC-NpAg desenvolvidos nesse estudo se mostraram adequados para promover melhorias nas propriedades funcionais de filmes de gelatina de peixe, aumentando seu potencial de utilização como materiais de embalagem ambientalmente corretos na indústria de alimentos, contribuindo para minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado dos resíduos plásticos e dos gerados pela indústria de pesca.
- 4.** São necessárias análises adicionais a fim de investigar se a adição de nanopartículas de prata atribui propriedade antimicrobiana ao filme nanocompósito produzido, avaliando assim o seu potencial uso como material de embalagem ativo para prolongar a vida útil dos alimentos.