

ALINE OLIVEIRA E SILVA IAHNKE

FILMES
BIODEGRADÁVEIS
E NANOFIBRAS
DE RESÍDUOS DE CÁPSULA
DE GELATINA

 **Atena**
Editora
Ano 2023

ALINE OLIVEIRA E SILVA IAHNKE

FILMES
BIODEGRADÁVEIS
E NANOFIBRAS
DE RESÍDUOS DE CÁPSULA
DE GELATINA

 **Atena**
Editora
Ano 2023

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2023 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2023 Os autores

Copyright da edição © 2023 Atena

Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena

Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo do texto e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva da autora, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos a autora, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano

Profª Drª Amanda Vasconcelos Guimarães – Universidade Federal de Lavras

Profª Drª Andrezza Miguel da Silva – Universidade do Estado de Mato Grosso

Prof. Dr. Arinaldo Pereira da Silva – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás

Profª Drª Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^a Dr^a Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Edevaldo de Castro Monteiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Prof^a Dr^a Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Jayme Augusto Peres – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof^a Dr^a Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Prof^a Dr^a Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Renato Jaqueto Goes – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof^a Dr^a Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Filmes biodegradáveis e nanofibras de resíduos de cápsula de gelatina

Diagramação: Fernanda Jasinski
Correção: Yaiddy Paola Martinez
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: A autora
Autora: Aline Oliveira e Silva Iahnke

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)	
l11	<p>Iahnke, Aline Oliveira e Silva Filmes biodegradáveis e nanofibras de resíduos de cápsula de gelatina / Aline Oliveira e Silva Iahnke. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2023.</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-258-1253-3 DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.533232303</p> <p>1. Filmes. I. Iahnke, Aline Oliveira e Silva. II. Título. CDD 771</p>
Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166	

Atena Editora
 Ponta Grossa – Paraná – Brasil
 Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DA AUTORA

A autora desta obra: 1. Atesta não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao conteúdo publicado; 2. Declara que participou ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certifica que o texto publicado está completamente isento de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirma a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhece ter informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autoriza a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

Dedico

A todos que vibram com minhas conquistas.

Aos que celebram comigo os melhores momentos.

E principalmente àqueles que ficam quando o mundo parece desmoronar.

O meu maior agradecimento aos meus pais Elúcio e Adriana e a toda minha família, a base que me sustenta e me impulsiona.

A Deus, por guiar meus caminhos, por me dar as forças necessárias e manter minha fé e esperança.

Aos meus orientadores de mestrado e doutorado, Prof. Simone Hickmann Flôres e Prof. Alessandro de Oliveira Rios, por todo o incentivo e auxílio durante minha fase acadêmica e por seguirem sendo minha fonte de inspiração.

Ao Laboratório de Compostos Bioativos e de Química de Alimentos do ICTA/UFRGS, onde pude desenvolver minha pesquisa e adquirir conhecimentos teóricos e práticos que levarei pra vida. À UFRGS, ao ICTA e à CAPES, pelo suporte providencial e necessário.

À fonte criadora e abundante, que me possibilita estar aqui e agora e desfrutar de cada oportunidade.

A obra “Filmes biodegradáveis e nanofibras de resíduos de cápsula de gelatina”, publicada no formato e-book, está organizada na forma de capítulos. O foco principal desta obra é evidenciar a possibilidade de reutilização de resíduos de cápsulas nutracêuticas para a produção de filmes biodegradáveis e nanofibras de gelatina.

Atualmente, os impactos ambientais provocados pelo emprego de plásticos convencionais no setor de embalagens têm despertado o interesse por alternativas mais sustentáveis. Assim, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, como filmes e nanofibras, representa uma opção interessante e com potencial de exploração e aplicação em diversas áreas. Dentre os polímeros naturais, a gelatina é biocompatível, atóxica e possui capacidade de formar filmes, tendo sido investigada em um extenso número de estudos quanto a sua aplicação na obtenção de biopolímeros.

Desse modo, a presente obra é interessante para profissionais, estudantes, pesquisadores e todos aqueles que reconhecem a relevância dos avanços na área de polímeros biodegradáveis de gelatina e reutilização de resíduos.

Cada capítulo foi elaborado buscando transmitir o conteúdo de forma clara e didática. Os Capítulos 1 a 4 compreendem uma revisão bibliográfica e fundamentação teórica a respeito de polímeros biodegradáveis, gelatina, fontes de gelatina, filmes biodegradáveis e nanofibras de gelatina, processos de obtenção desses materiais e tratamentos como estratégia para o aprimoramento de suas propriedades. Os Capítulos 5 a 8 apresentam trabalhos científicos e resultados obtidos a partir de pesquisas que empregaram resíduo de cápsula de gelatina (RCG) na produção de filmes biodegradáveis e nanofibras.

O Capítulo 5 aborda a reticulação de filmes de RCG com a genipina e os efeitos desse tratamento nas propriedades mecânicas do filme. O Capítulo 6 trata da incorporação de nanoargila como agente reforçador de filmes à base de RCG e a repercussão nas propriedades dinâmico-mecânicas. O Capítulo 7 investiga o uso e o efeito do aquecimento ôhmico como tecnologia emergente na produção de filmes de RCG. O Capítulo 8 traz um estudo inicial sobre a viabilidade de produção de nanofibras a partir de RCG. Por último, o Capítulo 9 abrange uma conclusão geral referente à obra.

Uma ótima leitura a todos!

CAPÍTULO 1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	1
CAPÍTULO 2. GELATINA	3
Filmes biodegradáveis de gelatina	4
Nanofibras de gelatina.....	9
CAPÍTULO 3. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE FILMES DE GELATINA E NANOFIBRAS.....	12
Filmes por <i>casting</i> e outros métodos	12
Nanofibras por <i>electrospinning</i>	13
CAPÍTULO 4. ESTRATÉGIAS PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DOS FILMES DE GELATINA.....	15
Reticulação química.....	17
Nanoargila como agente reforçador	19
Aquecimento ôhmico.....	21
CAPÍTULO 5. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE RESÍDUO DE GELATINA RETICULADOS COM GENIPINA.....	21
CAPÍTULO 6. MONTMORILONITA MODIFICADA COMO AGENTE REFORÇADOR DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE RESÍDUO DE CÁPSULA DE GELATINA	29
CAPÍTULO 7. FILMES DE RESÍDUO DE GELATINA PRODUZIDOS POR AQUECIMENTO ÔHMICO: EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	38
CAPÍTULO 8. NANOFIBRAS DE RESÍDUOS DE CÁPSULA DE GELATINA POR ELECTROSPINNING: ESTUDO DE SUA VIABILIDADE.....	47
CAPÍTULO 9. CONCLUSÃO GERAL	55
REFERÊNCIAS	56
SOBRE A AUTORA	68

CAPÍTULO 1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O plástico é amplamente utilizado em uma gama de setores, que incluem embalagens alimentícias, eletrônicos, agricultura, roupas, construção, automobilística, saúde, lazer, dentre outros, o que o torna um importante pilar econômico dentro da sociedade. Em 2021, mais de 390 milhões de toneladas de plástico foram produzidas no mundo, em que o setor de embalagens representou 44% da demanda e foi o maior mercado consumidor (PLASTICSEUROPE, 2022). Apesar dos benefícios e vantagens oferecidos pelos produtos à base de plástico, seu consumo excessivo e o descarte inadequado se tornaram uma preocupação global, pois têm como consequência o acúmulo constante de resíduos plásticos e contaminação por microplásticos, especialmente no ambiente marinho (CAI; TREMBLAY; AN, 2022).

Em vista desses problemas ambientais ocasionados pelo uso de plásticos, a aplicação de polímeros biodegradáveis de fontes renováveis tem despertado o interesse de pesquisadores e da indústria, pois podem representar uma alternativa de substituição aos plásticos derivados do petróleo, que em geral são não biodegradáveis e de fonte não renovável (CLARK, 2018). As principais vantagens da substituição dos plásticos comuns pelos biodegradáveis estão relacionadas com a redução de impactos ambientais, e o seu desenvolvimento é impulsionado pela crescente tendência de conceitos relativos à sustentabilidade, responsabilidade ambiental e tecnologias “eco-friendly”. Dependendo da fonte sustentável de carbono orgânico, biodegradabilidade e biocompatibilidade, estes polímeros têm demonstrado aplicações promissoras na indústria, agricultura, biomedicina e vida diária do consumidor (WANG; WENG, 2016).

A biodegradação é um processo biológico em que substâncias orgânicas são fragmentadas por organismos vivos e convertidas em substâncias naturais como dióxido de carbono, metano, água e biomassa (WANG, 2022). Os polímeros biodegradáveis exibem essa característica e, conseqüentemente, podem servir de matéria orgânica para o processo de compostagem. Além disso, o adequado manejo e gerenciamento desses materiais também são capazes de contribuir com a redução do exagerado acúmulo de resíduos sólidos, constituído em grande parte pelo descarte de embalagens. Outra vantagem pode ser atribuída ao seu tempo de permanência no meio ambiente, que é imensamente menor quando comparado a outros materiais como vidro, metal e plástico não biodegradável (GROSS; KALRA, 2002; SHAH et al., 2008).

De acordo com o processo de síntese (FIGURA 1), os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em quatro categorias: (I) polímeros a partir de biomassa, de origem agrícola; (II) polímeros obtidos por produção microbiana; (III) polímeros convencionalmente e quimicamente sintetizados a partir de monômeros obtidos a partir de recursos de origem agrícola; e (IV) os polímeros obtidos a partir de fontes fósseis (AVEROUS; BOQUILLON, 2004). Ainda, pode-se entender a classificação de acordo com sua origem, em que os

polímeros biodegradáveis naturais são originado de fontes naturais (categorias I, II e III) e polímeros sintéticos são de fontes de petróleo (categoria IV) (PATWARY; SURID; GAFUR, 2020).

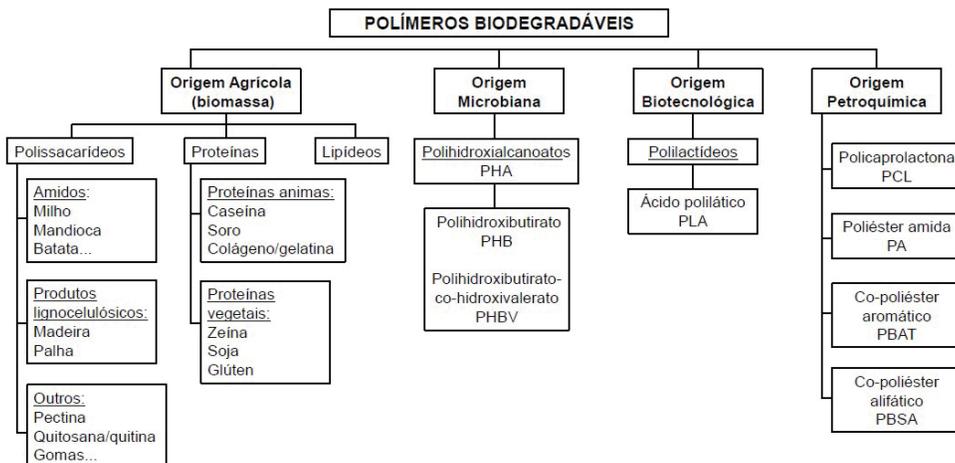


Figura 1 - Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua síntese.

Fonte: Adaptado de Averous e Boquillon, 2004.

Os setores onde a aplicação de polímeros biodegradáveis é promissora incluem: embalagens, médico, agricultura e indústria automotiva (KUMAR; KARTHICK; ARUMUGAM, 2011). Dentre os polímeros naturais de origem agrícola proteicos, a gelatina tem sido amplamente utilizada no desenvolvimento de filmes biodegradáveis devido ao seu alto potencial para aplicação comercial como filmes para embalagens alimentícias (NUR HANANI, ROOS; KERRY, 2014). Além disso, devido a sua alta biocompatibilidade, hidrofiliidade e bioatividade, associadas a sequências peptídicas específicas, nanofibras de gelatina também têm sido investigadas quanto à sua aplicação como material de suporte no setor biomédico de engenharia de tecidos, na encapsulação de compostos bioativos e em embalagens ativas (DENG et al., 2018).

CAPÍTULO 2. GELATINA

A gelatina é obtida a partir da desnaturação do colágeno presente em ossos, pele e tendões animais. A sua extração é principalmente efetuada através de pré-tratamento em banho ácido, que dá origem à gelatina tipo A, ou alcalino, que gera a gelatina tipo B, seguida de processamento térmico. Dependendo do processo de fabricação, a proteína extraída é em seguida deionizada, esterilizada e seca, mas o processo pode ser adicionado de outras etapas. O material obtido após a secagem é então chamado de gelatina (DUCONSEILLE et al., 2015).

As fontes mais abundantes de produção de gelatina são pele de porco, couro bovino, e ossos suínos e bovinos, embora outras fontes de gelatina, como a de peixe, venham ganhando destaque e sendo empregadas (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2009). Diferentes fatores podem influenciar as propriedades funcionais e térmicas, e a capacidade da gelatina de formar filme, dentre eles: origem da espécie (mamífero, peixe de água fria, peixe de água quente); parte do animal que forneceu o colágeno (ossos, pele, tendões); idade do animal (afetam as ligações cruzadas do colágeno); e severidade do processo de extração (pH, temperatura) (GÓMEZ-ESTACA et al., 2009a). A força de gel, também conhecida como valor Bloom, é outra propriedade que diferencia os diferentes tipos de gelatina. Ela é uma medida da resistência e dureza da gelatina que reflete o peso molecular médio de seus constituintes e tem, em geral, entre 30 e 300 Bloom, sendo que altos valores de Bloom indicam maior força (NUR HANANI; ROOS; KERRY, 2014).

A estrutura de colágeno consiste de três distintas cadeias alfa (α) de polipeptídeos estabilizadas na forma de uma tripla hélice principalmente por ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares e também por interações de van der Waals e ligações cruzadas covalentes. As ligações de hidrogênio podem ser tanto entre os grupos de CO e NH ou entre dois grupos de dois CO da cadeia polipeptídica. Cada uma das cadeias polipeptídicas consiste da repetição sequencial de três aminoácidos, Gly-Xaa-Yaa, onde Gly é glicina, e Xaa e Yaa podem ser qualquer resíduo de aminoácido, mas em geral são prolina e hidroxiprolina. Nessa estrutura, os resíduos de glicina estão orientados para o centro, enquanto os resíduos Xaa e Yaa ficam expostos ao solvente (GHOSHAL et al., 2010; TONGDEESOONTORN; RAWDKUEN, 2019).

A desnaturação do colágeno para obtenção da gelatina envolve a perda de sua estrutura nativa, em que a gelatina mantém a estrutura primária da proteína, e o rompimento total ou parcial da estrutura de tripla hélice e da estrutura secundária, provocados pelo rompimento das ligações de hidrogênio. As fibras de colágeno que formam hélices perdem a sua conformação durante o aquecimento, podendo recuperar parcialmente a sua estrutura durante o resfriamento. Consequentemente, a composição do colágeno e da gelatina é muito similar, porém apresentam diferentes estruturas. Durante a gelificação, a estrutura de gelatina muda, e de acordo com o estado de gel, cadeias têm diferentes arranjos espaciais

e diferentes interações. Estas duas características dependem da concentração de gelatina, da temperatura e da energia necessária para a formação da estrutura secundária (GHOSHAL et al., 2010; DUCONSEILLE et al., 2015).

1.1 Filmes biodegradáveis de gelatina

Devido ao elevado número de dados da literatura relacionados a filmes à base de gelatina, o Quadro 1 ilustra uma extensa lista de uma seleção de estudos realizados até então sobre o tema, bem como identifica a fonte da gelatina, o método de produção e plastificantes empregados. A utilização de gelatina para a produção de filmes apresenta características vantajosas como biodegradabilidade, biocompatibilidade, propriedades gelificantes e plasticidade. Além disso, os filmes de gelatina podem oferecer proteção aos alimentos da ação da luz, oxigênio e umidade, bem como funcionar como barreira a gases e aromas (GÓMEZ-ESTACA et al., 2009b; GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2009; TONGDEESOONTORN; RAWDKUEN, 2019).

Entretanto, devido ao caráter hidrofílico da gelatina, a propriedade de barreira ao vapor de água dos filmes compostos por essa proteína é desfavorável, uma vez que se deve considerar que, para a maioria dos alimentos, é necessário que essa propriedade apresente valores baixos a fim de manter as características do produto embalado. Além disso, em geral as propriedades mecânicas oferecidas por filmes gelatinosos são inferiores à de filmes sintéticos, tornando-se interessante a investigação de alternativas que possam superar essas limitações (KUMAR et al., 2018; LUO et al., 2022). Com o objetivo de reverter essa situação e também para aprimorar suas diversas propriedades, diferentes estratégias têm sido desenvolvidas, dentre elas: *crosslinking* (reticulação), filmes laminados, blendas e compósitos com nanomateriais e fibras naturais (MARTUCCI; RUSECKAITE, 2010).

Quanto aos agentes plastificantes empregados para filmes à base de gelatina, os mais comumente empregados são o glicerol e sorbitol, como pode ser observado no Quadro 1. Em geral, a adição de plastificantes afeta as propriedades da matriz polimérica, levando ao aumento da flexibilidade, extensibilidade e redução da fragilidade do filme (SUDERMAN; ISA; SARBON, 2018). Entretanto, outros plastificantes têm sido investigados e aplicados com sucesso em filmes de gelatina, como ácido oleico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, etileno glicol, dietilenoglicol, trietileno glicol, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina (CAO; YANG; FU, 2009) e acetiltributilcitrato (PULLA-HUILLCA et al., 2022).

Fonte	Método	Plastificante	Referência
Couro suíno	<i>Casting</i>	Lecitina e extrato de <i>Yucca</i>	Andreuccetti et al., 2011
Pele suína	<i>Casting</i>	Glicerol	Bergo e Sobral, 2007 Wang et al., 2009 Alves et al., 2011 Molinaro et al., 2015 Flaker et al., 2015 Valencia et al., 2016 Shi et al., 2017 Łupina et al., 2019 Luciano et al., 2022
Pele suína	<i>Casting</i>	Glicerol, sorbitol	Thomazine, Carvalho e Sobral, 2005
Pele suína	<i>Casting</i>	Glicerol, sorbitol, sacarose	Arvanitoyannis et al., 1997
Pele suína	<i>Casting</i>	Glicerol, propileno glicol, di-etileno glicol e etilenoglicol	Vanin et al., 2005
Pele suína	<i>Casting</i>	-	Bigi et al., 2001 Bigi et al., 2002 Bigi, Panzavolta e Rubini, 2004 Prasertsung et al., 2010 Peña et al., 2010 Soradech et al., 2012 Coimbra, Gil e Figueiredo, 2014
Pele suína e osso bovino	<i>Casting</i>	-	Pavlov et al., 2001
Suína (sem especificação)	<i>Casting</i>	Sorbitol	Kowalczyk et al., 2015
Bovina (sem especificação)	<i>Casting</i>	Glicerol	Rivero, García e Pinotti, 2010 Díaz, Candia e Cobos, 2011 Kavoosi et al., 2014 Kadam et al., 2015 Musso, Salgado e Mauri, 2016; 2019 Rasid et al., 2018 Chentir et al., 2019 Wang et al., 2019 Leite et al., 2020 Rawdkuen et al., 2020 Santos et al., 2022
Bovina (sem especificação)	<i>Casting</i>	Glicerol, sorbitol	Nafchi et al., 2014 Moreno et al., 2017
Couro bovino	<i>Casting</i>	Glicerol	Carvalho; Grosso, 2004 Martucci e Roseckaite, 2010 Mu et al., 2012 Ma et al., 2013 Guo et al., 2014 Li et al., 2015
Couro bovino	<i>Casting</i>	Sorbitol	Sobral et al., 2001
Couro bovino	<i>Casting</i>	Propileno glicol	Martucci et al., 2015
Couro bovino	<i>Casting</i>	Triacetina	Bertan et al., 2005
Couro bovino	<i>Casting</i>	-	Martucci, Ruseckaite e Vázquez, 2006
Ossos bovinos	<i>Casting</i>	Glicerol	Cao, Fu e He, 2007b

Osso bovino	<i>Casting</i>	-	Matsuda et al., 1999
Pele bovina	<i>Casting</i>	Glicerol	Zheng et al., 2002 Acosta et al., 2015 Liu et al., 2016 Wu et al., 2017 Sabaghi et al., 2022 Al-Maqtari et al., 2022
Pele bovina	<i>Casting</i>	-	Wang et al., 2012
Couro bovino e pele de atum	<i>Casting</i>	Glicerol, sorbitol	Gómez-Estaca et al., 2009c
Bacalhau	<i>Casting</i>	Glicerol	Etxabide et al., 2015
Peixe de água morna	<i>Casting</i>	Glicerol, sorbitol	Núñez-Flores et al., 2013
Pele de alabote do Atlântico	<i>Casting</i>	Sorbitol	Carvalho et al., 2008
Pele de atum	<i>Casting</i>	Glicerol	Gómez-Guillén et al., 2007 Getashew et al., 2021
Pele de atum e couro bovino	<i>Casting</i>	Glicerol, sorbitol	Gómez-Estaca et al., 2009b
Pele de bacalhau	<i>Casting</i>	-	Staroszczyk et al., 2012
Pele de lula (<i>Loligo formosana</i>)	<i>Casting</i>	Glicerol	Hoque, Benjakul e Prodpran, 2010 Nagarajan et al., 2013
Pele de merluza do Alasca e salmão rosa do Alasca	<i>Casting</i>	-	Chiou et al., 2008
Pele de peixe de água fria	<i>Casting</i>	Glicerol	Hosseini et al., 2016 Wang et al., 2017
Pele de salmão	<i>Casting</i>	Glicerol	Staroszczyk et al., 2017; 2020 Quero et al., 2018
Pele de tilápia	<i>Casting</i>	Glicerol	Tongnuanchan, Benjakul e Prodpran, 2013 Nagarajan et al., 2014 Ahmad et al., 2015 Dou et al., 2018 Menezes et al., 2019 Niitsuwan et al., 2019; 2021 Syahida et al., 2020 Theerawitayaart et al., 2021
Pele de tilápia	<i>Casting</i>	-	Pranoto, Lee e Park, 2007 Liu et al., 2012
Pele de tubarão	<i>Casting</i>	Glicerol	He et al., 2016
Pele de frango	<i>Casting</i>	Glicerol	Loo e Sarbon, 2020 Jusoh, Isa e Sarbon, 2022
Pele bovina	Extrusão	Glicerol	Nur Hanani et al., 2013, 2014
Pele bovina, suína e de peixe	Extrusão	Glicerol	Nur Hanani et al., 2012
Pele de bacalhau, arinca e merluza do Alasca	Extrusão/ moldagem por compressão	Glicerol	Krishna, Nindo e Min, 2012
Pele de tilápia	Extrusão	Glicerol	Zheng et al., 2022
Pele suína	Extrusão	Glicerol	Andreuccetti et al., 2017

Pele suína	Extrusão/ moldagem por compressão	Glicerol, sorbitol	Park, Whiteside e Cho, 2008
------------	---	--------------------	-----------------------------

Quadro 1- Listagem compreensiva de artigos sobre filmes à base de gelatina.

A exploração de diferentes espécies de animais como fonte de gelatina e a otimização da extração de colágeno e gelatina têm sido alvo de inúmeras publicações nos últimos anos, e uma das principais razões é o crescente interesse pela valorização de subprodutos industriais (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2011). O desenvolvimento de filmes biodegradáveis de gelatina a partir de resíduos industriais representa uma possibilidade de transformar subprodutos e resíduos em novos produtos viáveis com diferentes aplicações e são uma oportunidade futura a partir de uma perspectiva global, conforme relatado por Etxabide et al. (2017). De acordo com Flôres et al. (2017), que relataram a aplicação de diferentes resíduos industriais como matriz para a produção de filmes biodegradáveis, filmes de gelatina podem ser obtidos principalmente a partir de resíduos e subprodutos originados do abate de animais, do processamento de peixes e de fontes farmacêuticas.

Em relação ao campo farmacêutico, a gelatina tem sido amplamente utilizada para a fabricação de cápsulas macias e duras, expansores de plasma e em materiais para cuidados com feridas (KARIM; BHAT, 2009). O processamento de cápsulas gelatinosas macias acarreta a formação de partes remanescentes de material, também referida como uma rede, que é então coletada para recuperação e reciclagem de gelatina ou descarte (GULLAPALLI, 2010). A eliminação e gestão deste resíduo implicam problemas ambientais e econômicos e, portanto, é importante buscar alternativas para reduzir a quantidade de resíduos e/ou reutilizar este material para o desenvolvimento de novos produtos.

Nesse sentido, tal material remanescente foi empregado como matriz na produção de filmes por Kenawy et al. (1999), que desenvolveram misturas e compósitos baseados em resíduos de gelatina e outros materiais de resíduos naturais ou sintéticos. Seus resultados demonstraram possibilidade de produzir filmes biodegradáveis flexíveis baseados nesse resíduo. Com o mesmo propósito da utilização de resíduos e matérias-primas de subprodutos agrícolas e industriais, Chiellini et al. (2001) desenvolveram filmes baseados nesse mesmo tipo de resíduo oriundo da fabricação de cápsulas farmacêuticas e avaliaram os efeitos da adição de poli (álcool vinílico) (PVA), uma matéria-prima lignocelulósica natural (LIG) e glutaraldeído (GLU) como agente de reticulação na taxa de biodegradação, sensibilidade à água, propriedades térmicas e termomecânicas dos filmes. Os filmes à base de resíduos de gelatina apresentaram alta biodegradabilidade, e os tratamentos efetuados melhoraram as propriedades dos filmes desenvolvidos.

Recentemente, alguns estudos também relataram a obtenção de filmes biodegradáveis de gelatina a partir de resíduos oriundos da fabricação de cápsulas nutracêuticas. Em geral, esse material é composto por gelatina, glicerol e água, o que

oportunizou seu uso como matriz polimérica. Iahnke et al. (2015) combinaram resíduos derivados da fabricação de cápsulas nutracêuticas de óleo de linhaça e do processamento mínimo de cenoura para produzir filmes à base de gelatina. De acordo com análises de DPPH e teste de conservação de óleo de girassol, os filmes desenvolvidos apresentaram propriedades antioxidantes pela ação de compostos bioativos que estavam presentes no pó de cenoura adicionado à matriz de gelatina. O filme controle formulado apenas com o resíduo gelatinoso exibiu estrutura homogênea e compacta, semelhante à de outros filmes à base de gelatina de diferentes fontes relatados na literatura.

O uso de diferentes resíduos industriais para desenvolver misturas ou compósitos com propriedades melhoradas ou embalagens ativas parece ter atraído cada vez mais atenção nos últimos anos. Crizel et al. (2016) empregaram resíduos da produção de cápsulas nutracêuticas de óleo de chia como biopolímero para produzir filmes biodegradáveis, transparentes e flexíveis. Também foi avaliada a incorporação de extratos de fibra e etanólicos de resíduos de processamento de mirtilo, e a adição desses ingredientes resultou em filmes ativos. Iahnke et al. (2016) prepararam um pó a partir de cascas, talos e aparas obtidos a partir do processamento mínimo de beterraba e estudaram o efeito de sua incorporação em filmes à base do resíduo derivado do processamento das cápsulas de gelatina. O filme controle sem a adição do pó apresentou propriedades comparáveis a outros filmes de gelatina relatados na literatura, enquanto o filme composto apresentou atividade antioxidante provavelmente devido ao conteúdo de betalaína no pó adicionado. O potencial antioxidante dos filmes foi demonstrado pelo efeito de proteção contra o processo de oxidação primária do óleo de girassol.

Em outro estudo, Campo et al., (2016) investigaram as propriedades mecânicas de filmes produzidos a partir de resíduos de cápsulas de óleo de cártamo e amido de milho em diferentes proporções. Observou-se que o maior teor de resíduos de gelatina na mistura de biopolímeros resultou em filmes mais flexíveis, com menor resistência à tração. Estes resultados foram atribuídos ao aumento do teor de glicerol na formulação, que foi intrínseco ao resíduo bruto e, como consequência, aumentou a mobilidade das cadeias de polímero devido ao efeito plastificante. De acordo com os estudos publicados na área de reaproveitamento de resíduos farmacêuticos para obtenção de filmes biodegradáveis à base de gelatina, o emprego desse tipo de material é uma alternativa viável para recuperação de resíduos e representa uma estratégia promissora para a produção de embalagens sustentáveis e ativas.

Em relação aos estados estruturais para filmes de gelatina, um estudo realizado por Coppola, Djabourov e Ferrand (2012) constatou três diferentes estados para filmes de gelatina de couro bovino tipo B: o estado amorfo, correspondente a uma estrutura em espiral com estrutura primária; o estado semicristalino, composto de triplas hélices e uma estrutura em espiral; e o cristalino, correspondente ao empacotamento das triplas hélices e uma estrutura em espiral. De acordo com os autores, a velocidade de secagem de filmes de

gelatina tem grande influência na estrutura obtida, onde o estado amorfo é obtido quando os filmes são secos rapidamente, enquanto que o estado cristalino corresponde a uma taxa de secagem lenta.

1.2 Nanofibras de gelatina

Em geral, o termo nanofibra refere-se a uma fibra com um diâmetro inferior a 1 μm . Nanofibras produzidas através da técnica de *electrospinning* apresentam características singulares que permitem seu emprego em diversas áreas, como aplicações médicas, biotecnologia, sensores, compósitos, têxteis, meios filtrantes, dentre outros (AGARWAL; GREINER; WENDORFF, 2013; AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015b). No campo biomédico, é um fato estabelecido que quase todos os tecidos e órgãos como a pele, colágeno, dentes, cartilagem e osso, de uma forma ou de outra, têm algum tipo de semelhança com estruturas fibrosas altamente organizadas, hierárquicas e nanoestruturadas. Por conseguinte, a investigação sobre aplicações biomédicas centrou-se em: desenvolvimento de suportes fibrosos para engenharia de tecidos, curativo de feridas, mecanismos de administração de fármacos, e imobilização enzimática para obter taxas de reação mais rápidas em reações biológicas (AGARVAL et al., 2013).

O campo da medicina regenerativa tem demonstrado com sucesso seu uso como suporte para células para regenerar nova matriz extracelular que foi destruída por doenças, lesões ou defeitos congênitos sem estimular qualquer resposta imune. Nesses casos, os requisitos para um material a ser usado para fins de engenharia de tecidos são biocompatibilidade e biodegradabilidade, pois o suporte deve se degradar com o tempo e ser substituído por tecidos recém-regenerados (AGARWAL; WENDORFF; GREINE, 2008).

Além das aplicações biomédicas, as nanofibras vêm sendo amplamente estudadas como um material de filtro potencial no campo de proteção ambiental. Com base na concepção e construção da membrana e no tamanho dos contaminantes, os filtros são de dois tipos principais: nanofiltros e microfiltros. Para conseguir a remoção fácil de um contaminante específico, a membrana do filtro deve ter poros ou canais de passagem. Esses canais permitem que líquidos e partículas com a dimensão apropriada passem, enquanto prende as partículas ou contaminantes com um tamanho de partícula maior (HAIDER, A; HAIDER, S; KANG, 2015).

A aplicação de nanofibras no setor alimentício também vem sendo investigada, principalmente nas áreas de encapsulamento de compostos, embalagens e coberturas comestíveis. Nestes casos, as nanofibras podem ser usadas como sistema de entrega de nutrientes em alimentos, a fim de protegê-los durante o processamento e armazenamento, ou em sistemas para transferir os componentes para o alvo de interesse do corpo (BHUSHANI; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2014; GHORANI; TUCKER, 2014).

De modo geral, os polímeros sintéticos oferecem maior facilidade de processamento por *electrospinning* e a morfologia das nanofibras obtidas é mais facilmente controlada do

que quando comparada aos polímeros naturais (YOO; KIM; PARK, 2009). Entretanto, a aplicação no campo biomédico requer biocompatibilidade, onde os biopolímeros naturais apresentam melhor essa característica em relação aos homólogos sintéticos, e, portanto, são mais adequados para o corpo humano (ELSABEE; NAGUIB; MORSI, 2012). Com isso, diversos polímeros biodegradáveis vêm sendo estudados para obtenção de nanofibras por *electrospinning*, incluindo: polímeros naturais como colágeno, gelatina, seda, quitosana e alginato; polímeros sintéticos tais como poliglicólido (PGA), poli (ϵ -caprolactona) (PCL), poli (ácido láctico) (PLA) e seus copolímeros P (LLA-CL) e PLGA (KAI; LIOU; LOH, 2014).

A gelatina é um biopolímero que apresenta composição e propriedades biológicas bastante semelhantes às do colágeno, do qual é derivado. Esta proteína é biocompatível, biodegradável e facilmente disponível, sendo um dos biopolímeros mais utilizados pela FDA. Nanofibras de gelatina obtidas por *electrospinning* têm sido empregadas em aplicações que incluem engenharia de tecidos, encapsulamento de bioativos e embalagem ativas (DENG et al., 2018).

Apesar de a gelatina ser facilmente dissolvida em água, o processamento por *electrospinning* de soluções aquosas é complicado devido à viscosidade e propriedades de gel que apresenta a solução polimérica (SCHIFFMAN; SCHAUER, 2008). Com isso, solventes que dissolvem a gelatina à temperatura ambiente e apresentam alta volatilidade relativa são geralmente escolhidos, e incluem principalmente solventes tóxicos e agressivos, tais como 2,2,2-trifluoroetanol, dimetilsulfóxido, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol e ácido fórmico (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; LEIDY; XIMENA, 2019).

O estudo de Huang e colaboradores (2003) foi possivelmente o primeiro a empregar gelatina como biopolímero para a produção de nanofibras por *electrospinning*. Para isso, foi investigado o uso de solvente orgânico 2,2,2-trifluoroetanol na produção da solução polimérica de diferentes concentrações de gelatina de pele bovina, visto que a água como solvente impossibilita o processamento. As soluções contendo 5 e 12% de gelatina (p/v) foram processadas com sucesso, e resultaram em nanofibras de diâmetro entre 100 e 340 nm.

Nanofibras foram produzidas a partir de soluções de gelatina (7-12%) em ácido fórmico por Ki e colaboradores (2005). A viscosidade da solução obtida foi avaliada e constatou-se degradação da gelatina após 5 h de preparo, porém isso não afetou o processamento ou a morfologia das fibras obtidas. Parâmetros como campo elétrico, distância entre ponta da agulha e coletor e concentração de solução foram examinados para estudar os efeitos sobre o processamento por *electrospinning* e morfologia da estrutura nanofibrosa. Nanofibras de gelatina com morfologia uniforme e muito finas, com diâmetro entre 70 a 170 nm, foram produzidas pelo controle da concentração da solução e aplicação de um campo elétrico de 1,0 kV/cm a uma distância de 10 cm. Além disso, as nanofibras apresentaram uma mistura de conformação helicoidal e aleatória, que resultou em estrutura amorfa com baixa cristalinidade.

Okutan, Terzi e Altay (2014) investigaram a influência de diferentes parâmetros nas propriedades de nanofibras de gelatina de pele bovina por *electrospinning*. Eles empregaram concentrações de polímero de 7 e 20% (p/v) em ácido acético e tensão aplicada de 28 ou 35 kV. A taxa de alimentação foi de 1 ou 0,1 mL/h. A partir da solução de gelatina a 7% (p/v) não foi possível produzir nanofibras, enquanto a concentração 20% (p/v) de gelatina resultou em nanofibras, conforme constatado por análise morfológica. A crescente tensão levou a diâmetros de fibra maiores com menor potencial zeta e menor coeficiente de difusão. A taxa crescente de alimentação levou a fibras com maior diâmetro e formação de grânulos. Nanofibras uniformes sem a formação de grânulos foram obtidas com tensão aplicada de 35 kV, taxa de alimentação de 0,1 mL/h, distância da placa de 10 cm, e concentração de gelatina na solução de 20% (p/v).

Soluções de gelatina comercial de pele de porco e mistura de ácido acético e ácido fórmico foram empregadas num estudo que avaliou o potencial de utilizar *electrospinning* para produzir nanofibras de gelatina (STEYAERT et al., 2016). Baseado em testes preliminares, os parâmetros do processo utilizaram solução de gelatina 13% (p/v) na mistura de solventes ácidos. As estruturas nanofibrosas foram produzidas em uma instalação multiagulha, distância do coletor de 15 cm, taxa de alimentação de 1 mL/h, e tensão de 15 e 20 kV. Os ensaios foram realizados em ambiente com umidade relativa controlada de $35 \pm 5\%$ e uma temperatura de 21 ± 3 °C. De acordo com as medições de viscosidade, análise térmica e reologia, os resultados indicaram que não houve degradação das cadeias polipeptídicas das soluções. Quanto à morfologia, foi caracterizada por uma área superficial específica de cerca 1250 vezes maior do que a gelatina original em pó. Além disso, a análise térmica mostrou que a solução a frio das nanofibras de gelatina não é completamente amorfa.

CAPÍTULO 3. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE FILMES DE GELATINA E NANOFIBRAS

1.1 Filmes por *casting* e outros métodos

Os filmes biodegradáveis são estruturas membranosas finas pré-formadas que são utilizados após serem formados separadamente, enquanto que para o caso de revestimentos e coberturas, este filme fino é formado diretamente sobre o alimento. Em geral, os filmes são produzidos pela técnica de *casting*, que consiste em despejar a solução filmogênica em um recipiente adequado, seguido por um processo de secagem em condições ambientes ou sob uma umidade relativa controlada. Diversos tipos de materiais são empregados como placa-base, tais como acrílico, silício e teflon, e a sua escolha é importante para a obtenção de filmes que devem ser facilmente removidos sem serem danificados. Em geral, os filmes são secos por ar quente, energia infravermelha, energia de micro-ondas ou sob condições ambientais (DANGARAN; TOMASULA; QI, 2009; THARANATHAN, 2003).

Como pode ser observado no Quadro 1, a técnica de *casting* é amplamente empregada para obtenção de filmes gelatina. Esse processamento não requer equipamento específico e tende a consumir menor quantidade de matérias-primas durante a fabricação. No entanto, apresenta algumas limitações, pois requer espaço físico maior e também demanda considerável consumo de energia e tempo. Portanto, é justo dizer que esse método se torna menos prático para a produção normal em escala comercial (NUR HANANI et al., 2012).

Outros possíveis tipos de processamento para obtenção de filmes envolvem a prensagem a quente, moldagem por compressão e extrusão. Em geral, esse métodos são isentos de solventes, podem produzir pequenos volumes, são mais rápidos em comparação ao *casting*, e podem ser facilmente submetidos a um aumento de escala (TYUFTIN.; KERRY, 2021). O método de extrusão é amplamente empregado para produzir comercialmente filmes de embalagens plásticas convencionais (NUR HANANI et al., 2012). Nesse processo, o polímero em forma sólida alimenta o barril da extrusora através de um funil. Após, o material percorre o barril sob ação de rosca enquanto absorve o calor gerado externa e internamente. Ao final, tem-se um polímero homogêneo e fundido que irá então ser empurrado/forçado através de uma matriz/molde para obter a forma desejada ou que será usado para a aplicação intencionada (ABEYKOON, 2022).

Embora o processamento por extrusão apresente vantagens como maior eficiência e agilidade no tempo de processamento, estudos sobre extrusão e outros métodos além de *casting* para obtenção de filmes de gelatina são relativamente limitados. Conforme pode ser observado no Quadro 1, poucos estudos foram encontrados na literatura que relatem o potencial de empregar extrusão e/ou moldagem por compressão para obtenção de filmes de gelatina. Tal dificuldade pode estar associada ao fato de que biopolímeros naturais não têm pontos de fusão definidos e podem sofrer decomposição por aquecimento

(THARANATHAN, 2003).

1.2 Nanofibras por *electrospinning*

As nanofibras podem ser produzidas por diferentes técnicas, como desenho, síntese de modelo, separação de fases, montagem automática e *electrospinning*. Essa última técnica tem sido crescentemente estudada e empregada, pois é um método simples e confiável para a preparação de nanofibras suaves com morfologia controlável e a partir de uma variedade de polímeros. As nanofibras obtidas por *electrospinning* apresentam diâmetros de tamanho muito pequeno, que lhes confere características específicas e únicas, como uma grande superfície específica, poros de tamanho pequeno, alta porosidade, flexibilidade nas funcionalidades de superfície e desempenho mecânico superior (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015a; HUANG et al., 2003).

Em geral, o sistema de *electrospinning* consiste de configuração de quatro componentes principais: uma fonte de alta tensão (1-30 kV) geralmente operada em modo de corrente contínua, embora o modo atual alternativo também seja possível; uma agulha ou capilar de aço inoxidável sem corte; uma bomba de seringa; e um coletor aterrado ou placa plana ou tambor rotativo (GHORANI; THUCKER, 2015). Os sistemas de *electrospinning* de agulha simples que utilizam coletor plano em geral são utilizados em escala laboratorial, a fim de inicialmente avaliar as condições que reproduzam um processo estável. Os sistemas multiagulhas já são empregados com sucesso para a produção de grandes volumes de nanofibras, e essa técnica tornou-se a mais promissora em termos de produção de membranas nanofibrosas em larga escala (DARKO et al., 2016).

O processo envolve o uso de forças eletrostáticas que geram uma gota pendente de solução de polímero e a transformam em uma fibra fina seguida por deposição em um coletor aterrado. O polímero em fase líquida é extrusado através da agulha a uma taxa constante por uma bomba de seringa ou a uma pressão constante de um tanque de cabeçalho, formando uma gotícula na ponta. Quando um pequeno volume de líquido polimérico é exposto a um campo elétrico, a gotícula se alonga em direção ao ponto de menor potencial mais próximo, formando uma estrutura conhecida como cone de Taylor. Quando o campo elétrico atinge um valor crítico no qual as forças elétricas superam a tensão superficial da ponta da gota do cone de Taylor, uma corrente de fluido carregada ou jato do polímero líquido é ejetado (HUANG et al., 2003; GHORANI; THUCKER, 2015).

Diversos fatores afetam o tamanho do material obtido por *electrospinning*, os quais em geral podem ser controlados. Dentre eles: o peso molar e a estrutura do polímero utilizado; o tipo e concentração do polímero e solvente empregado, que determinarão as propriedades da solução polimérica obtida, como pH, condutividade, a viscosidade e tensão superficial; as condições do processamento, como o potencial elétrico aplicado, a taxa de fluxo da solução, a distância entre a ponta da agulha e o coletor e ocasionalmente a natureza do material coletor; as condições ambientais como temperatura, umidade

e velocidade do ar na câmara de processo (DOSHI; RENEKER, 1995; BHUSHANI; ANANDHARAMAKRISHNAN, 2014).

CAPÍTULO 4. ESTRATÉGIAS PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DOS FILMES DE GELATINA

De maneira geral, filmes biopoliméricos apresentam propriedades mecânicas e de barreira inferiores quando comparados a filmes de materiais sintéticos convencionais. Tais atributos são importantes para sua aplicação como embalagens, pois garantem a integridade do material e minimizam interação com o ambiente, favorecendo, assim, a proteção e conservação do alimento embalado. Desse modo, algumas estratégias podem ser consideradas com o intuito de contribuir com aperfeiçoamento de tais características e possibilidade de aplicações, tais como: *crosslinking* (reticulação química), reforço com nanoargila e aquecimento ôhmico.

1.1 Reticulação química

A reticulação é o processo de formar redes tridimensionais ligando cadeias de polímero por ligações covalentes ou não covalentes e pode envolver ligações intra- e intermoleculares; é considerada uma das principais estratégias para modificação e melhoria de propriedades de filmes e revestimento, e é realizada através de processos químicos, físicos ou enzimáticos (AZEREDO; WALDRON, 2016). A reticulação restringe o deslizamento das cadeias umas sobre as outras e gera elasticidade em polímeros amorfos. Em geral, torna o polímero mais resistente ao calor, luz e outros fatores físicos, conferindo-lhe um elevado grau de estabilidade dimensional, resistência mecânica, e resistência química a solventes. Os efeitos da reticulação nas propriedades físicas dos polímeros são principalmente influenciados pelo grau de reticulação, a regularidade da rede formada, e a presença e a ausência de cristalinidade no polímero (BHATTACHARYA; RAY, 2009).

Os agentes de reticulação são adequados para materiais biopoliméricos, particularmente aqueles originados de carboidratos ou proteínas, proporcionando uma redução na permeabilidade ao vapor de água e gases em materiais destinados para embalagem de alimentos. O emprego dessa técnica pode auxiliar a superar as deficiências inerentes nas propriedades mecânicas e de barreira dos biopolímeros, tornando-os mais aplicáveis em comparação aos materiais originados do petróleo (GARAVAND et al., 2017).

O glutaraldeído (GLU) é um dos agentes químicos mais utilizados para reticulação de filmes gelatinosos devido a sua eficiência em estabilizar materiais colagenosos. Sua ação envolve principalmente a formação de base de Schiff pela condensação de grupos formila do aldeído e grupos ϵ -amina presentes nos resíduos de aminoácidos lisina e hidroxilisina da gelatina. A reticulação da gelatina ocorre através da formação de ligações covalentes e envolve os grupos $-NH_2$ (principalmente) e $-COOH$ da cadeia principal da gelatina, e os grupos $-OH$ do agente reticulante químico (CHAIBI et al., 2015).

Em 2001, Bigi e colaboradores publicaram um dos primeiros estudos que relatou o efeito da concentração de GLU (0,125 a 2,5%) nas propriedades mecânicas, térmicas

e de inchamento de filmes de gelatina. Os pesquisadores reportaram que a utilização de baixas concentrações de GLU é desejável a fim de prevenir efeitos tóxicos e que também é capaz de obter materiais estáveis e com diferentes possibilidades de aplicação. Com isso, constataram que com o emprego de até 1% de GLU foi possível aumentar a resistência à tração, Módulo de Young e estabilidade térmica e reduzir os valores de alongação e inchamento dos filmes gelatinosos (BIGI et al., 2001). Chiou et al. (2015) prepararam filmes de gelatina de peixe e GLU (0,25% a 0,75%) e constataram que o agente reticulante nas concentrações estudadas não afetou as propriedades mecânicas e temperaturas de fusão.

As propriedades térmicas e mecânicas, bem como a resistência à umidade e de permeabilidade ao vapor de água de filmes de gelatina bovina plastificados com sorbitol e reticulado com baixas quantidades de GLU (0-2 g/100 g gelatina) foram investigadas por Martucci, Accareddu e Ruseckaite (2012). Os resultados revelaram que grupos de cadeias laterais de aminoácidos livres de gelatina diminuíram com o GLU, confirmando a ocorrência de reticulação entre a gelatina e GLU. O efeito de GLU como agente reticulante em filmes de gelatina de pele de salmão e zeína foi investigado por Fan et al (2019), que obtiveram filmes com propriedades mecânicas e físico-químicas otimizadas com a adição de 0,02% GLU e 3% de zeína.

Os relatos de toxicidade relacionados a alguns agentes químicos reticulantes comumente empregados levaram a busca por compostos alternativos. Cao, Fu e He (2007a) utilizaram dois tipos compostos naturais, ácido ferúlico e ácido tânico, como agentes reticulantes em filmes de gelatina bovina. Os agentes reticulantes adicionados diminuíram a capacidade de absorção de água dos filmes, enquanto a permeabilidade ao vapor de água não foi afetada. A resistência à tração foi afetada pelo pH das soluções filmogênicas e resultou em valores máximos para o valor de pH 7 da solução com ácido ferúlico, e de pH 9 para a solução com ácido tânico. Em outro trabalho, a utilização de ácido tânico e ácido cafeico foi investigada. Sua ação como agente reticulante em filmes de gelatina foi evidenciada pela técnica de ressonância nuclear magnética, que confirmou a ocorrência de reações químicas entre os sítios reativos dos compostos fenólicos e grupos amina da gelatina, formando ligações covalentes (ZHANG et al., 2010). Ácido tânico também foi empregado como agente reticulante em filmes compósitos de gelatina/nanopartículas de prata, em que foi relatado melhoramento nas propriedades mecânicas e de barreira à água com a adição de 5% do agente (MENEZES et al., 2019).

Outro agente biocompatível e de caráter atóxico que vem despertando o interesse por sua ação reticulante é a genipina. *Genipa americana* L. é uma árvore, também conhecida como jenipapo, cujas frutas contêm genipina, um composto de reticulação iridoide capaz de reagir espontaneamente com grupos de aminoácidos primários, peptídeos ou proteínas (CHIONO et al., 2008). Na reação de reticulação, uma substituição bimolecular ocorre e inclui uma substituição de um grupo éster na molécula genipina por uma amida secundária. A segunda reação é uma substituição nucleofílica do agrupamento éster. As reações de

reticulação levam à formação de pigmentos azuis que incluem outras reações com um nível mais elevado de complexidade (RENHE et al., 2009).

Bigi et al. (2002) avaliaram o efeito de diferentes concentrações de solução de genipina nas propriedades de filmes de gelatina de pele de porco. Com o aumento da concentração, ocorreu diminuição da elongação e da capacidade de absorção de água, aumento do Módulo de Young e melhoria da estabilidade térmica. Com isso, esse agente natural foi considerado como uma alternativa de reticulador para aplicação em materiais à base de gelatina. Yao e colaboradores (2004) também avaliaram o efeito da concentração de solução de genipina nas propriedades de filmes de gelatina, e verificaram que a mínima concentração de genipina deve ser 0,5 g/100 g gelatina se o objetivo for alcançar uma completa reação de reticulação entre as moléculas de gelatina e genipina. Filmes de gelatina submetidos à reticulação por genipina resultaram em aumento dos valores de Módulo de Young e diminuição da elongação dos filmes, enquanto a resistência à tração permaneceu inalterada (GIOFFRÈ et al., 2012).

Um estudo desenvolvido por Ma e colaboradores (2013) teve como o objetivo produzir filmes de gelatina reticulados com genipina para atuarem como carregadores de lisozima com liberação controlada do agente antimicrobiano. A reticulação ocasionada pela genipina retardou a liberação de lisozima e foi benéfica para modular as propriedades de liberação de lisozima a partir dos filmes de gelatina. Outro trabalho produziu compósitos de gelatina/montmorilonita e investigou o efeito de genipina na estabilização dos filmes. Foi constatada uma ação sinérgica entre montmorilonita e genipina, que impediu a dissolução dos nanocompósitos em solução aquosa e melhorou as suas propriedades mecânicas (PANZAVOLTA et al., 2013).

1.2 Nanoargila como agente reforçador

Os nanocompósitos são formados por uma matriz (polímeros, cerâmicas, metais) reforçada por um ou mais materiais que apresentem uma dimensão característica menor que 100 nm (HU; ONYEBUEKE; ABATAN, 2010). A montmorilonita é um argilomaterial hidrofílico do grupo filossilicato comumente empregado na produção de bionanocompósitos, cuja estrutura em camadas de sua partícula é fundamentalmente constituída de uma folha de metal óxido/hidróxido octaédrica (Al-O) situada entre duas folhas de silicato tetraédrico (Si-O). A montmorilonita apresenta propriedades interessantes, tais como: grande área de superfície devido a sua estrutura em camadas; capacidade de intumescimento e potencial para a delaminação; partículas naturalmente nanométricas, que possibilitam seu uso em diferentes processos com foco em nanotecnologia; e partículas naturalmente carregadas, que levam a interações eletrostáticas relativamente fortes (ZHOU; KEELING, 2013).

Até o início da década de 2000, a produção de nanocompósitos do tipo polímero/montmorilonita foi amplamente investigada, e diversos estudos relataram a capacidade do uso de cargas inorgânicas para melhorar propriedades mecânicas e físico-químicas de

polímeros sintéticos como náilon, poliestireno, resinas epóxi, poliamidas e policarbonato (ZHENG; LI; YAO, 2002). Entretanto, os impactos ambientais causados pelo consumo de plásticos sintéticos de origem não renovável geraram o interesse pelo desenvolvimento de compósitos silicatos biodegradáveis, e com isso, polímeros como PLA, PBS, PCL e PHAs passaram a ser estudados como matriz para incorporação de montmorilonita (RAY; OKAMOTO, 2003). A gelatina foi o primeiro polímero biodegradável de origem agrícola a ser estudado como matriz para incorporação de montmorilonita, a fim de obter nanocompósitos gelatinosos com melhores propriedades mecânicas e ampliar seu campo de aplicação. Pesquisadores estudaram as propriedades de filmes de gelatina de pele bovina e MMT obtidos por *casting* e constataram que a adição de 5% de carga resultou em compósitos reforçados com maior resistência à tração e Módulo de Young, assim como propriedades térmicas aprimoradas (ZHENG et al., 2002).

Desde então, diversos estudos relataram a obtenção de nanocompósitos de gelatina/montmorilonita e investigaram o efeito de diferentes fatores nas propriedades dos filmes, como tipo e concentração da carga, método de dispersão, pH e velocidade de homogeneização da solução. Em geral, pequenas quantidades de MMT (menos de 10%) são suficientes para fortalecer as propriedades funcionais dos filmes. Em relação à aparência, a adição de MMT afeta a cor e propriedades ópticas dos filmes de transparente para levemente opaco (SOTHORNVIT, 2019).

Nagarajan e colaboradores (2014) concluíram que os diferentes tipos de montmorilonita (Cloisite® Na+, Cloisite® 15A, Cloisite® 20A e Cloisite® 30B) e concentração (0; 0,5; 1; 2,5; 5; e 10% p/p, em base seca de proteína) incorporados a filmes de gelatina de pele de tilápia afetam diretamente as propriedades do nanocompósito, e que em geral a adição de nanocarga hidrofílica resulta em melhores propriedades mecânicas que a hidrofóbica. Outro estudo avaliou o efeito da adição de diferentes concentrações de montmorilonita em filmes de gelatina de pele de porco, e constatou que a concentração crítica para a nanocarga atuar como agente de reforço está limitada a 5 g de MMT / 100 g de gelatina (FLAKER et al., 2015).

Bae et al. (2009) verificaram o efeito das nanocargas em propriedades de barreira e observaram que a maior concentração de carga estudada (9 g de MMT/100 g de gelatina de peixe) resultou em significativo decréscimo em valores de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio. Quanto às propriedades térmicas, formulações contendo 3-10 g de MMT/100 g de gelatina resultaram em maior estabilidade térmica dos compósitos, atribuída a interações estabilizadoras entre os componentes, como ligações de hidrogênio (MARTUCCI; VÁZQUEZ; RUSECKAITE, 2007). Martucci e Ruseckaite (2009) desenvolveram filmes laminados de três camadas pelo processo de moldagem por compressão, em que as camadas externas eram compostas por filmes de gelatina reticulados com amido dialdeído e a camada interna por filme de gelatina reforçado com MMT.

Outro estudo utilizou MMT em diferentes concentrações (0-6,5%) para investigar o

efeito na estabilização dos pigmentos antociânicos em filmes de gelatina contendo suco de acerola (RIBEIRO et al., 2018). A adição de 3,9% MMT resultou na estabilização da cor durante o armazenamento e promoveu melhorias na resistência à tração e Módulo de Young dos filmes, enquanto a elongação foi reduzida.

1.3 Aquecimento ôhmico

O aquecimento ôhmico oferece diversas vantagens, que incluem processamento contínuo sem superfície de transferência de calor, aquecimento uniforme do produto, melhor qualidade produto, menor tempo de cozimento, menor custo de capital, melhor eficiência energética, entre outros. Com isso, a aplicação dessa tecnologia no setor de alimentos vem sendo cada vez mais estudada e inclui: pasteurização, branqueamento, descongelamento, detecção online de gelatinização de amido, fermentação, descamação, evaporação, desidratação, fermentação e extração (VARGHESE et al., 2014).

O sistema para aquecimento ôhmico é representado por inúmeras possibilidades, porém alguns elementos e características são indispensáveis, tais como a presença de uma fonte de alimentação (gerador) para produzir a eletricidade e de eletrodos conectados à fonte de alimentação que devem estar em contato físico com a substância para passar a corrente elétrica. A distância entre os eletrodos no sistema pode variar de acordo com o tamanho do sistema, mas ao alterar esta distância, a intensidade do campo elétrico, expressa em volts por centímetro [V/cm], pode ser variada (VARGHESE et al., 2014).

O aquecimento ôhmico é o fenômeno de dissipação de energia elétrica em calor que ocasiona o aumento de temperatura de materiais com resistência elétrica pela passagem de campos elétricos sem a necessidade de transferência de calor através de interfaces sólido-líquido (SASTRY, 2008). A principal diferença em relação a outros métodos de aquecimento elétrico é a presença de eletrodos que entram em contato com o material, pela frequência e pela forma onda do campo elétrico empregadas (SASTRY; BARACH, 2000).

Até o momento, poucas publicações puderam ser encontradas relatando o uso de campos elétricos na produção de filmes biodegradáveis. Um estudo de Lei et al. (2007) investigou os diferentes efeitos de aquecimento ôhmico e aquecimento por banho-maria na produção de filme proteico-lipídico à base de extrato de soja. Foi constatado que o rendimento, taxas de formação de filmes, eficiência de incorporação de proteínas, e capacidade de reidratação dos filmes foram aprimorados nos filmes tratados por aquecimento ôhmico em comparação ao convencional. Tais resultados foram atribuídos ao aquecimento uniforme do leite de soja promovido pelo aquecimento ôhmico, o que evitou o superaquecimento parcial e assegurou a boa qualidade do filme proteico-lipídico. O extrato de soja foi passado por corrente elétrica alternada, de modo que a penetração de calor foi mais rápida, o que resultou em menos danos térmicos e maior capacidade de reidratação.

O efeito de campo elétrico (50, 100, 150, 200 V/cm) nas propriedades de transporte e estrutura de filme de quitosana foi avaliado por Souza et al. (2009). Os resultados mostraram

que o aquecimento ôhmico teve efeitos significativos nas propriedades físicas e estruturais do filme. Em geral, o efeito mais pronunciado foi observado para os tratamentos feitos com força de campo igual ou superior a 100 V/cm, encontrando-se uma correlação positiva entre a solubilidade em água, e permeabilidade ao vapor de água, oxigênio e dióxido de carbono. Os resultados de microscopia de força atômica mostraram que a superfície dos filmes de quitosana foi mais uniforme quando um campo elétrico foi aplicado, o que pode estar relacionado com a estrutura de gel mais uniforme que levou às diferenças observadas em termos de propriedades de transporte.

Pereira et al. (2010) investigaram o efeito da aplicação de campos elétricos em soluções filmogênicas de proteína de soro de leite e compararam as propriedades físicas e estruturais dos filmes obtidos pelo método de aquecimento ôhmico e convencional. Um campo elétrico nominal de 10 V/cm foi aplicado por 30 min a 85 °C. Os resultados demonstraram que o aquecimento ôhmico pode ter determinado menor taxa de desnaturação da proteína do soro de leite, levando à agregação menos pronunciada e menor ativação de grupos sulfidril livres quando em comparação com o aquecimento convencional sob perfil térmico semelhante nas soluções filmogênica. O aquecimento ôhmico induziu alterações conformacionais de proteína ao aumentar o conteúdo de estruturas de folha- β na rede de filme, o que resultou em filmes proteicos com propriedades distintas, onde os filmes por aquecimento ôhmico apresentaram menor espessura e permeabilidade ao vapor de água.

Mais recentemente, a aplicação de campo elétrico moderado em filmes de quitosana e amidos incorporados de microcelulose cristalina foi avaliada por Coelho e colaboradores (2017). Foi observado que incorporação da microcelulose em combinação com a aplicação do campo elétrico (7,6 V/cm) na solução filmogênica mantida a 70 °C provocou mudanças nas propriedades físicas e estruturais dos filmes, sendo esse efeito dependente do polissacarídeo usado. Baseado nos resultados do trabalho, os autores constataram que o aquecimento ôhmico altera a forma como a estrutura dos polissacarídeos é distribuída nos filmes, podendo impor a reorientação de moléculas. Para os filmes de quitosana, o tratamento parece ter promovido a reorientação de moléculas e redução da exposição de grupos hidrofílicos na superfície, enquanto para os filmes de amido parece ter ocorrido um aumento da exposição de grupos hidrofílicos em direção à superfície.

CAPÍTULO 5. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE RESÍDUO DE GELATINA RETICULADOS COM GENIPINA

Aline Oliveira e Silva Iahnke

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS
Porto Alegre, Brasil

RESUMO: A utilização de materiais biodegradáveis no setor de embalagens de alimentos é atualmente de grande importância devido ao seu potencial para substituir os plásticos derivados do petróleo e reduzir os impactos ambientais. Dentre os biopolímeros, a gelatina apresenta características interessantes como capacidade de formar filmes e atoxicidade. Entretanto, filmes de gelatina apresentam limitações em suas propriedades funcionais e mecânicas, e estratégias como reticulação podem auxiliar a superar esses obstáculos. Este trabalho teve como objetivo desenvolver filmes de resíduo de cápsula de gelatina (RCG) reticulados com genipina (GEN), investigar o efeito da reticulação na propriedades mecânicas e comparar com a ação do agente glutaraldeído (GLU). Os filmes foram produzidos pela técnica de casting. A solução formadora de filme (SF) foi preparada pela dissolução do RCG em água (70 g RCG/100 g de água) e reticulação com solução de genipina 0,5% (0,3 mL g/g SF). Os resultados indicaram que os filmes RCG-GLU e RCG-GEN alcançaram um grau de reticulação de 50% e 41%, respectivamente. Os filmes RCG-GEN apresentaram aparência com coloração azul escuro. Quanto à espessura, não houve diferença estatística entre as amostras, que apresentaram em média 0,168 mm. A resistência à tração dos filmes RCG-GEN e RCG-GLU alcançaram valores superiores de resistência à tração em comparação ao controle, enquanto a porcentagem de alongação na ruptura (ER) foi maior para RCG-GEN. Portanto, o presente trabalho desenvolveu com sucesso filmes biodegradáveis reticulados de gelatina-genipina que apresentaram bom grau de reticulação e resistência à tração semelhante aos filmes reticulados com glutaraldeído.

PALAVRAS-CHAVE: Biodegradável; resíduo; crosslinking; genipina; gelatina.

INTRODUÇÃO

O interesse na pesquisa e desenvolvimento de filmes biodegradáveis tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, pois seu emprego surge como uma alternativa mais sustentável às embalagens convencionais derivadas do petróleo (ARIAS et al., 2021). Dentre os biopolímeros com potencial de produção de filmes biodegradáveis, a gelatina se destaca por apresentar características como biodegradabilidade, biocompatibilidade, flexibilidade e atoxicidade (KHOSHKALAMPOUR; GHORBANI; GHASEMPOUR, 2023).

A produção de biopolímeros a partir de resíduos tem se tornado uma nova alternativa para a valorização desses descartes. Em geral, a gelatina tem sido convencionalmente extraída de fontes de mamíferos, como pele bovina e suína, e ultimamente, a extração

a partir da pele de espécies marinhas também tem se expandido (ABDELHEDI et al., 2022). Outra fonte que tem demonstrado potencial de atuar como matriz para filmes à base de gelatina é o resíduo proveniente da produção de cápsulas nutraceuticas softgel, constituídas basicamente por gelatina, água e glicerol (CAMPO et al., 2016; CRIZEL et al., 2016; FLÔRES et al., 2017).

Apesar de suas propriedades interessantes, os filmes de gelatina apresentam desvantagens em comparação às embalagens convencionais, que incluem baixa resistência ao calor, alta permeabilidade ao vapor de água, solubilidade em água e propriedades mecânicas inferiores (KUMAR et al., 2018). Para superar esse obstáculo, diversas estratégias têm sido aplicadas a filmes de gelatina, dentre elas a reticulação química, física ou enzimática, através do uso de agentes reticulantes como genipina, diisocianatos, glutaraldeído, carbodiimida ou reticuladores à base de polímeros naturais (MU et al., 2012).

A genipina é um composto orgânico que pode ser obtido da *Genipa americana* e da *Gardenia jasminoides*. Ela tem sido estudada quanto ao seu potencial de substituir o glutaraldeído como agente reticulante para diversas aplicações, sendo de 5.000 a 10.000 vezes menos citotóxica (SUNG et al., 1999). Na presença de oxigênio, a genipina reage com aminas primárias e proteínas produzindo pigmentos violeta-azulados solúveis em água, através de um mecanismo ainda complexo de compreender e que depende fortemente do pH (RAMOS-DE-LA-PEÑA ET AL., 2016).

Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver filmes à base de resíduos de cápsula de gelatina reticulados com genipina, investigar o efeito da reticulação nas propriedades mecânicas dos mesmos e comparar o efeito desse agente natural com o glutaraldeído.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O resíduo empregado como fonte de gelatina foi oriundo do processamento de cápsulas nutraceuticas de óleo de linhaça (RCG), concedidos pelo Laboratório Químico Farmacêutico Tiaraju (Rio Grande do Sul, Brasil). Esse material apresenta 35% de umidade, e os principais componentes em base seca são gelatina (61%) e glicerol (38%). Uma fração mínima de lipídeos e cinzas foi encontrada através da análise centesimal.

O composto glutaraldeído (GLU) 25% p/v em água foi adquirido da Nuclear Company (Brasil), enquanto a genipina (GEN) foi gentilmente extraída e cedida pelo Laboratório de Enzimologia do ICTA/UFRGS. Todos os outros reagentes utilizados foram de grau analítico.

Métodos

Obtenção da genipina

A genipina (GEN) foi extraída do fruto jenipapo (*Genipa americana* L.), utilizando enzimas celulolíticas em um sistema bifásico aquoso, consistindo em tampão e acetato de etila (1:1), como descrito por Winotapun et al. (2013). Depois da extração, a secagem de GEN ocorreu com a utilização de gás nitrogênio para evaporar o solvente orgânico (ZHOU et al., 2010). A pureza alcançada de 97% foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (BELLÉ et al., 2018).

Obtenção dos filmes reticulados

Soluções filmogênicas (SF) baseadas em RCG foram obtidas pela mistura em um béquer do resíduo com água destilada, na proporção de 70 g RCG/100 g água. O RCG foi primeiramente dissolvido em um sistema de banho-maria em temperatura de 70-75°C, para então a mistura ser mantida sob agitação magnética (Fisatom, 752A, Brasil), por cerca de 30 min a 55 °C. O processo de reticulação química foi realizado em duas etapas. Primeiramente, a SF foi distribuída em Placas de Petri de poliestireno (0,086 g/cm²) e permaneceu em condições ambientais (25 ± 2 °C) por 30 min para ocorrer gelificação do sistema. Em paralelo, foram preparadas duas soluções aquosas de cada agente reticulante (GLU e GEN) na concentração de 0,5% (p/v), baseadas no método de Bigi et al. (2002).

Os filmes reticulados foram produzidos através da distribuição das soluções de GLU ou GEN (e assim nomeados) sobre a superfície dos filmes gelificados, na proporção de 0,3 mL solução reticulante/g SF, baseado no método descrito por Klein et al. (2016). Depois de 15 h reagindo em temperatura ambiente (25 ± 2 °C), o sistema obtido foi lavado com água destilada (KLEIN et al., 2016), e submetido à secagem a 45 °C durante 4 h em forno com circulação de ar (DeLeo, B5AFD, Brasil). Os filmes controles (CON) seguiram o mesmo processo de preparação, sem a etapa de reticulação. Previamente às análises, os filmes foram mantidos a 58% UR/25 °C por dois dias dentro de dessecadores com solução saturada de NaBr.

Grau de reticulação dos filmes

O grau de reticulação dos filmes reticulados com GLU e GEN foi determinado pelo ensaio da ninidrina, seguindo o método descrito por Sun e colaboradores (2016). A ninidrina pode reagir com grupos NH₂ (primários e secundários) de proteínas, produzindo uma cor púrpura, que é detectável por espectrofotômetro a 570 nm. Calculando a quantidade de grupos NH₂ nas amostras antes e depois da reticulação, pode-se calcular a quantidade de grupos NH₂ que participam no processo de reticulação.

Para isso, as amostras de filme controle e reticulados foram congeladas a -80 °C e,

após, foram liofilizadas por 3 dias. Posteriormente, as amostras liofilizadas foram aquecidas a 90 °C por 30 minutos sob agitação em uma solução de ninidrina em etanol. Solução de ninidrina foi utilizada como branco. Após resfriamento, a absorbância óptica foi medida por um espectrofotômetro (Shimadzu, UV-1800, Japão) a 570 nm. Uma curva padrão de glicina foi usada para determinar a concentração de grupos amino livres (NH₂).

Espessura

Um micrômetro digital (modelo IP40, Digimess, Brasil) com precisão de 0,001 mm e escala de 0-25 mm foi utilizado pra determinação da espessura dos filmes, em que a média foi tomada pela medida em cinco pontos aleatórios de cada amostra.

Propriedades mecânicas

A preparação das amostras envolveu recortar, com o auxílio de estilete, dez amostras de cada formulação de filme em tiras de 10 cm × 1 cm. As propriedades mecânicas referentes à resistência à tração (RT) e porcentagem de elongação na ruptura (ER) foram determinadas por um equipamento de texturômetro TA-XT2 (Stable Micro Systems, Reino Unido), de acordo com o método padrão estabelecido pela ASTM D882-09 (2009), a 25 °C. Separação inicial das garras de 50 mm e velocidade do probe de 0.8 mm/s foram utilizados.

Análise dos resultados

O software Statistica 12,0 (Statsoft Inc) foi empregado para avaliar os resultados através de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aparência dos filmes desenvolvidos pode ser observada na Figura 1, em que é possível verificar que os filmes RCG-GEN desenvolveram coloração azul escura, conforme esperado. Em comparação aos outros filmes, essa aparência escura e menos transparente pode ser vantajosa em sua atuação como embalagem para alimentos, visto que possibilita oferecer maior proteção contra a luz.



Figura 1 - Aparência visual dos filmes desenvolvidos no trabalho: filme controle (a), filme reticulado com glutaraldeído (b) e filme reticulado com genipina (c).

O grau de reticulação alcançado pelos filmes RCG-GLU e RCG-GEN foi de 50% e 41%, respectivamente, conforme observado através do ensaio da ninidrina. Em geral, é observado um maior grau de reticulação para o GLU que GEN quando utilizada a mesma concentração do agente reticulante. Esse fato pode estar associado aos distintos mecanismos de reticulação promovidos por cada agente, que resulta em uma redução da quantidade de grupos ϵ -amino mais eficaz pela ação de GLU (BIGI et al., 2001; 2002).

No presente trabalho, o grau de reticulação encontrado apresenta dados que figuram entre valores reportados por outros estudos, que utilizaram as mesmas concentrações de GLU e GEN. Amadori e colaboradores (2015) encontraram valores de 42% e 34% para o grau de reticulação de filmes de gelatina reticulados com GLU e GEN, respectivamente, enquanto outro trabalho relatou um grau de reticulação de 61% pra filme de gelatina reticulado com GEN.

Quanto aos resultados de espessura, resistência à tração e porcentagem de alongação na ruptura, a Tabela 1 ilustra os dados obtidos para os filmes investigados. Os resultados indicaram que não houve diferença estatística entre os valores de espessura dos diferentes filmes, que apresentaram em média 0,168 mm. Logo, a reticulação demonstrou não ter efeito sobre essa propriedade. O filme controle apresentou o menor valor de resistência à tração, de 2,72 MPa, enquanto os filmes RCG-GLU e RCG-GEN obtiveram valores estatisticamente superiores. Entre os filmes reticulados, não houve diferença estatística entre os dados de RT, que ficou em aproximadamente 4,37 MPa para ambos. Isso demonstra que tanto a reticulação com GLU quanto com GEN foi capaz de produzir filmes reticulados com resistência à tração aprimorada, que obtiveram resultados na mesma magnitude. Para a porcentagem de alongação na ruptura, RCG-GEN obteve o maior valor, de 244,1%, enquanto o filme controle e RCG-GLU ficaram na faixa de 168,2%.

Filme	Espessura (mm)	RT (MPa)	EB (%)
Controle	0,171 ± 0,014 ^a	2,72 ± 0,14 ^b	170,4 ± 16,6 ^b
RCG-GLU	0,160 ± 0,015 ^a	4,23 ± 0,48 ^a	166,0 ± 12,3 ^b
RCG-GEN	0,172 ± 0,017 ^a	4,50 ± 0,57 ^a	244,1 ± 23,4 ^a

Valores médios ± desvio padrão (n = 3).

Letras sobrescritas diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas (p < 0,05).

Tabela 1 - Espessura do filme, resistência à tração (RT) e porcentagem de alongação na ruptura (ER) de filmes à base de resíduo de gelatina reticulados com glutaraldeído (RCG-GLU) e genipina (RCG-GEN).

As reações de reticulação são comumente aplicadas a proteínas como a gelatina, visto que ela possui um grande número de grupos laterais funcionais. O método de reticulação permite gerar uma rede tridimensional mais forte através da formação de

ligações químicas entre diferentes cadeias moleculares (AZEREDO; WALDRON, 2016). No presente trabalho, foi observado para os filmes RCG-GEN que um aumento na RT foi acompanhado por aumento na ER, o que em princípio pode aparentar um resultado conflitante. Entretanto, alguns agentes podem atuar concomitantemente como reticulador e plastificante, em que a quantidade de agente reticulante e a natureza dos constituintes formadores de filme são fatores importantes que influenciam fortemente a ER (GARAVAND et al., 2017).

Em uma revisão elaborada por Garavand et al. (2017), foram comparados diversos filmes de proteínas (gelatina, proteína isolada de soja) e polissacarídeos (pectina, amido chitosana, celulose) e o efeito que a reticulação (química, enzimática, física) provocou nas propriedades mecânicas dos filmes. Em geral, foi observado um aumento do valor de RT dos filmes de proteínas devido à reticulação, acompanhado de uma redução no ER (filmes menos extensíveis), visto que a reticulação possibilita obter uma estrutura mais resistente. Além disso, foi verificada uma tendência de aumento significativo e progressivo de RT uma vez que a quantidade/dosagem de reticuladores foi amplificada.

Em um estudo de González, Strumia e Igarzabal (2011), filmes de proteína de soja reticulados com genipina apresentaram comportamento similar quando a quantidade de genipina foi inferior a 1%, em que a adição de genipina nessa proporção pode ter provocado redes mais extensíveis devido a algumas interrupções intrínsecas nas interações de proteínas. Filmes de gelatina/carbonato de cálcio reticulados com transglutaminase desenvolvidos por Wang et al (2015) também apresentaram o mesmo efeito, em que a presença do agente reticulante provocou aumento da resistência do gel, resistência à tração e porcentagem de alongação na ruptura. Uma das razões para esse resultado foi associada aos diferentes tipos e formas de interação entre os plastificantes e as cadeias proteicas, pois os plastificantes são apenas incorporados em algumas regiões específicas da matriz polimérica, resultando em prolongamento de sua distância e, portanto, afetando sua mobilidade.

CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou o potencial de obtenção de filmes biodegradáveis a partir de resíduos de cápsulas nutraceuticas de gelatina reticulados com o agente natural genipina. Os resultados obtidos permitiram verificar que a reticulação com genipina foi capaz de melhorar a resistência à tração do filmes, obtendo valores similares aos filmes reticulados com glutaraldeído. Quanto à espessura, todos os filmes obtiveram em média 0,168 mm, enquanto a porcentagem de alongação na ruptura foi maior para o filme reticulado com genipina. Com isso, foi possível constatar que esses materiais são uma alternativa para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis e que a reticulação com genipina é uma possibilidade de substituir o glutaraldeído e obter filmes com propriedades

interessantes.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao Laboratório Químico Farmacêutico Tiaraju, do Rio Grande do Sul, Brasil, por providenciar o resíduo de cápsula de gelatina, ao Laboratório de Enzimologia do ICTA/UFRGS por ceder a genipina e ao Laboratório de Compostos Bioativos - ICTA/UFRGS pelas instalações que possibilitaram a execução dos experimentos.

REFERÊNCIAS

ABDELHEDI, O. et al. Food applications of bioactive marine gelatin films. **Current Opinion in Food Science**, v. 43,p. 206-215, 2022.

AMADORI, S. et al. Effect of sterilization and crosslinking on gelatin films. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 26(2), p. 1-9, 2015.

ARIAS, C.I.L.F et al. Bio-based multilayer films: A review of the principal methods of production and challenges. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, pp. 1-17, 2021.

AZEREDO, H.M.C.; WALDRON, K.W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact - A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 52, p. 109-122, 2016.

BELLÉ, A. S. et al. Efficient enzyme-assisted extraction of genipin from genipap (*Genipa americana* L.) and its application as a crosslinker for chitosan gels. **Food Chemistry**, v. 246, p. 266-274, 2018.

BIGI, A. et al. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. **Biomaterials**, v. 22(8), p. 763-768, 2001.

BIGI, A. et al. Stabilization of gelatin films by crosslinking with genipin. **Biomaterials**, v. 23(24), p.4827-4832, 2002.

CAMPO, C. D. et al. Effect of incorporation of nutraceutical capsule waste of safflower oil in the mechanical characteristics of corn starch films. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 36, p. 33-36, 2016.

CRIZEL, T. D. M. et al. Valorization of food-grade industrial waste in the obtaining active biodegradable films for packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 218-228, 2016. ISSN 0926-6690. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669016302679> >.

FLÔRES, S. H. et al. Films for Food From Ingredient Waste. In: ELSEVIER (Ed.). **Reference Module in Food Sciences**, 2017. p.1-40.

GARAVANED, F. et al. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 687-707, 2017.

GONZÁLEZ, A.; STRUMIA, M.C.; IGARZABAL, C.I.A. Cross-linked soy protein as material for biodegradable films: synthesis, characterization and biodegradation. **Journal of Food Engineering**, v. 106 (4), p. 331-338, 2011.

KLEIN, M. P. et al. Chitosan crosslinked with genipin as support matrix for application in food process: Support characterization and β -D-galactosidase immobilization. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 184-190, 2016.

KHOSHKALAMPOUR, A.; GHORBANI, M.; GHASEMPOUR, Z. Cross-linked gelatin film enriched with green carbon quantum dots for bioactive food packaging. **Food Chemistry**, v. 404, p. 134742, 2023.

KUMAR, S. et al. Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 178-184, 2018.

MU, C. et al. Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 27 (1), p. 22-29, 2012.

RAMOS-DE-LA-PEÑA, A.M. et al. A review through recovery, purification and identification of genipin. **Phytochemistry Reviews**, v.15 (1), p. 37-49, 2016.

SUN, W. et al. Genipin-crosslinked gelatin-silk fibroin hydrogels for modulating the behaviour of pluripotent cells. **J Tissue Eng Regen Med**, v. 10, n. 10, p. 876-887, 2016.

SUNG, H-W., et al. In vitro evaluation of cytotoxicity of a naturally occurring cross-linking reagent for biological tissue fixation. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v.10(1), p. 63-78, 1999.

WANG, Y. et al Transglutaminase-induced crosslinking of gelatin–calcium carbonate composite films. **Food Chemistry**, v. 166, p. 414-422, 2015.

WINOTAPUN, W. et al. One-enzyme catalyzed simultaneous plant cell disruption and conversion of released glycoside to aglycone combined with in situ product separation as green one-pot production of genipin from gardenia fruit. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 53, n. 2, p. 92-96, 2013. 0229.

ZHOU, T. et al. Fragmentation study of iridoid glycosides including epimers by liquid chromatography-diode array detection/electrospray ionization mass spectrometry and its application in metabolic fingerprint analysis of *Gardenia jasminoides* Ellis. **Rapid Commun Mass Spectrom**, v. 24, n. 17, p. 2520-8, 2010.

CAPÍTULO 6. MONTMORILONITA MODIFICADA COMO AGENTE REFORÇADOR DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE RESÍDUO DE CÁPSULA DE GELATINA

Aline Oliveira e Silva Iahnke

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
UFRGS – Porto Alegre, Brasil.

RESUMO: Bionanocompósitos foram produzidos com sucesso através da combinação de resíduo de cápsula de gelatina (RCG) e montmorilonita modificada (MMT - Cloisite® 30B). Foi investigado o efeito de diferentes concentrações de nanoargila (0, 0,1, 2 e 6 g/100 g de gelatina) nas propriedades de espessura e dinâmico-mecânicas dos filmes desenvolvidos. Para isso, foram produzidas duas soluções aquosas separadamente, uma baseada no RCG e outra baseada em MMT, que foram misturadas para obtenção das concentrações desejadas de nanoargila. Os filmes foram produzidos pela técnica de casting e analisados por um micrômetro digital e por um analisador DMA-Q800. Como resultado, verificou-se que as concentrações de 2% e 6% provocaram aumento significativo na espessura, enquanto o filme controle e com 0,1% de nanoargila apresentaram em torno de 0,190 mm. O módulo de armazenamento (E') foi superior para todos os nanocompósitos em relação ao filme controle na faixa de temperatura estudada, em que a incorporação de 2% causou o efeito mais pronunciado no aumento de E' . Todos os filmes apresentaram curvas com dois picos de temperatura de transição vítrea (T_g 's) devido à uma possível separação entre as fases ricas em glicerol e gelatina, em que não foi observada variação de T_g entre as diferentes formulações. Assim, o presente trabalho indica que a adição de 2% de nanoargila apresenta potencial de melhorar as propriedades dos filmes à base de resíduos de cápsulas de gelatina e que mais estudos são interessantes para investigar suas demais propriedades e aplicabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Análise dinâmico-mecânica; módulo de armazenamento; biodegradável; nanoargila.

INTRODUÇÃO

Os plásticos derivados do petróleo se estabeleceram como principal material para produção de embalagens de alimentos, visto que apresentam valor atrativo, boas propriedades mecânicas, barreira eficaz contra oxigênio, dióxido de carbono e vapor de água (NCUBE et al, 2020). Entretanto, os impactos ambientais causados por esses materiais, geralmente baseados em polímeros sintéticos e não biodegradáveis, têm trazido a necessidade de buscar alternativas mais sustentáveis (FILHO et al., 2022).

Com isso, o interesse em materiais biodegradáveis que possam substituir os plásticos convencionais na produção de embalagens tem aumentado, o que tem sido

pesquisado através do emprego de uma variedade de polissacarídeos, proteínas e lipídios (SANI et al., 2023). Dentre as proteínas, a gelatina tem sido amplamente estudada devido a sua capacidade de formar filme, boas propriedades funcionais e utilidade como uma barreira externa para proteger os alimentos da perda de umidade, exposição ao oxigênio e à luz (BAKRY; ISA; SARBON, 2017). Ela é obtida da hidrólise parcial ou total do colágeno e tem como características ser insípida, incolor e solúvel em água (LUO et al., 2022). Suas principais fontes são de origem bovina, suína e de peixe (DUCONSEILLE et al., 2015) e recentemente, o uso de matrizes gelatinosas derivadas do processamento de cápsulas nutracêuticas tem demonstrado potencial de produção de filmes (FLÔRES et al., 2017).

Apesar das vantagens citadas, filmes baseados em gelatina não fornecem resistência mecânica adequada. Para superar a fragilidade dessa propriedade, polímeros nanocompósitos podem ser desenvolvidos pela dispersão de nanopartículas na matriz, a fim de reforçá-la e aumentar a resistência e rigidez dos filmes (MORIMUNE-MORIYA; KOTERA; NISHINO, 2022). Dentre as nanoargilas, a montmorilonita (MMT) é uma das mais investigadas na obtenção de nanocompósitos, cujo desempenho depende de uma dispersão e esfoliação efetiva das camadas de MMT em folhas individuais de nanoargila aleatoriamente dispersas nas matrizes poliméricas (WU et al., 2017). Para melhorar a afinidade da nanoargila com a matriz polimérica, a superfície da argila, que é inorgânica, é frequentemente modificada por tratamentos orgânicos (ALEXANDRE et al., 2009).

Alguns estudos relataram a combinação de matriz polimérica de gelatina com montmorilonita a fim de investigar o efeito reforçador da nanoargila. Flaker et al. (2015) desenvolveram filmes de gelatina de pele suína adicionados de montmorilonita em concentrações de 1, 3, 5 e 7 g de MMT/100 g de gelatina e verificaram que as nanopartículas promoveram melhora nas propriedades dos filmes. Filmes nanocompósitos à base de gelatina foram preparados com concentração que variou entre 0–10g de MMT/100g de gelatina e os resultados revelaram que o emprego da nanoargila provocou redução do teor de umidade e aumento na espessura, resistência à tração e Módulo de Young, originando filmes mais resistentes e rígidos.

Com base no exposto acima, o presente trabalho teve como objetivo investigar o efeito de diferentes concentrações de montmorilonita organicamente modificada nas propriedades de espessura e dinâmico-mecânicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de resíduos de cápsula de gelatina, visto que poucos relatos foram encontrados acerca dessa propriedade para filmes com essa composição.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Resíduos gerados a partir do processamento de cápsulas gelatinosas de óleo

de linhaça foram empregados na produção dos filmes. Esse material foi fornecido pelo Laboratório Químico Farmacêutico Tiaraju (Rio Grande do Sul, Brasil) e era composto basicamente por gelatina bovina (40,6%), água (35,0%) e glicerol (24,4%). A nanoargila montmorilonita, organicamente modificada (MMT Cloisite® 30B) com um sal de amônio quaternário baseado em metil-2-hidroxiethyl, foi fornecida pela Southern Clay Products, Inc (Texas, USA). Todos os outros reagentes utilizados foram de grau analítico.

Métodos

Preparação das soluções formadoras de filme

A preparação da solução filmogênica de nanocompósito (SGN) foi baseada em método adaptado de Rhim (2011) e Alexandre et al. (2016), que envolveu três etapas: preparação de uma solução de nanoargila (SN), preparação de uma solução baseada em RCG (SG) e combinação dessas duas soluções em proporções conforme ilustrado na Tabela 1.

Para a SN, a nanoargila foi precisamente pesada, dispersa em água destilada (0,15 g/g SN) e hidratada utilizando um agitador magnético (IKA-Works Inc, Ret Basic C, EUA) durante 30 minutos a temperatura ambiente. A SN foi homogeneizada usando um misturador de alto cisalhamento (Heidolph Instruments, RZR 2021, Alemanha) a 1000 rpm por 4 h. A solução foi tratada num banho de ultrassom (Bandelin Eletronic, 400, Alemanha) a 55 °C durante 15 min para eliminar as bolhas de ar.

FILME	SG		SN	SGN	
	RCG (g)	Água (g)	SN (g)	Gelatina (g/100 g SFN)	Nanoargila (g/100g gelatina)
RCG-N0	37	63.0	0	15	0
RCG-N0,1	37	62.9	0.1	15	0,1
RCG-N2	37	61.0	2.0	15	2
RCG-N6	37	57.0	6.0	15	6

Tabela 1 - Proporção das soluções baseadas no resíduo de cápsula de gelatina (SG) e nanoargila (SN) empregadas para preparação de 100 g de solução de filmes bionanocompósitos (SGN) com diferentes concentrações de montmorilonita.

RCG: resíduo de cápsula de gelatina.

A solução SG, que já contém glicerol como plastificante, foi obtida pela mistura do RCG com água destilada, (Tabela 1) em um becker mantido em placa aquecedora (70 °C/5 minutos) sob agitação magnética (IKA-Works Inc, Ret Basic C, EUA) até atingir o completo derretimento da rede de RCG. Após, a mistura foi mantida sob homogeneização (45 °C/30 minutos).

A última etapa consistiu na mistura e homogeneização das soluções SN e SG

(Tabela 1) por um misturador de alto cisalhamento a 1000 rpm durante 2 h. O filme controle foi preparado da mesma maneira, sem incorporação de nanoargila. A solução final SGN foi empregada para produção dos filmes bionanocompósitos, com concentrações finais de nanoargila de: 0, 0,1 g, 2,0 g e 6,0 g/100 g de gelatina.

Formação e acondicionamento dos filmes

Os filmes foram obtidos pela técnica de *casting*. Para isso, foram colocados em placas de Petri (0,1 g/cm²) e secos em estufa (ThermoFisher Scientif, Heraeus, USA) a 35°C por 20 h. Previamente à caracterização, os filmes foram armazenados por pelo menos 48h em atmosfera controlada (58% UR/ 25 °C) contendo solução saturada de NaBr.

Espessura

Um micrômetro digital (Digimes, IP40, Brasil) com precisão de 0,001 mm foi utilizado para medir a espessura do filme. Cinco medições aleatórias foram feitas por filme a fim de obter a média da espessura (RHIM et al., 1998).

Análise dinâmico-mecânica

Um analisador DMA-Q800 (TA Instruments, Japão) foi empregado para realizar os ensaios dinâmico-mecânicos. As amostras de filmes foram cortadas em retângulos de 10,7 mm x 6,4 mm. O experimento foi conduzido na faixa de temperatura ente – 120 °C e 100°C (isoterma -30 °C/5 min) a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e freqüência de 1 Hz. O gás de purga utilizado foi ar atmosférico. O módulo de armazenamento elástico (E' ; MPa), Tan Delta (Tan δ) e temperatura de transição vítrea (T_g ; °C) foram determinados a partir desse ensaio em função da variação de temperatura.

Análise estatística

Quando não mencionado, as análises foram realizadas em triplicata. Os dados gerados foram analisados pelo Software Statistica 12.0 (Statsoft Inc., Tulsa, EUA) com nível de significância de 5%. As médias dos filmes e determinação das diferenças significativas foram determinadas por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espessura

Os dados obtidos para a espessura dos filmes demonstraram que o filme controle RCG-N0 e o filme com menor concentração de nanoargila apresentaram os menores valores referentes a essa propriedade, que ficou na média de 0,190 mm. Já os filmes

com 2% (0,215 mm) e 6% (0,220 mm) de nanoargila apresentaram valores superiores de espessura, que não tiveram diferença estatística entre si. Esses resultados indicam que a incorporação de nanoargila na formulação das soluções formadoras de filme promoveu aumento de espessura para adições de maior concentração. O mesmo efeito foi reportado por Nagarajan e colaboradores (2014), que investigaram filmes de gelatina de pele de tilápia adicionados de nanoargila e constataram que a espessura dos filmes aumentou quando as nanoargilas foram incorporadas, especialmente em níveis de adição mais altos, provavelmente devido à distribuição das partículas de argila como uma camada mais espessa entre as partículas de gelatina.

Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As curvas originadas através da análise dinâmico-mecânica (DMA) são mostradas na Figura 1. Na análise de DMA, uma força oscilatória é aplicada a uma amostra em uma dada temperatura e/ou frequência, e a resposta do material a esta força é medida. O módulo de armazenamento E' representa a capacidade da amostra de armazenar ou devolver energia, enquanto o módulo de perda E'' se refere a capacidade de perder ou dissipar energia, e a razão E''/E' indica o fator de amortecimento $\text{Tan } \delta$. A T_g da amostra pode ser estimada a partir dos valores de pico do módulo de perda ou $\text{Tan } \delta$ (BASHIR, 2021).

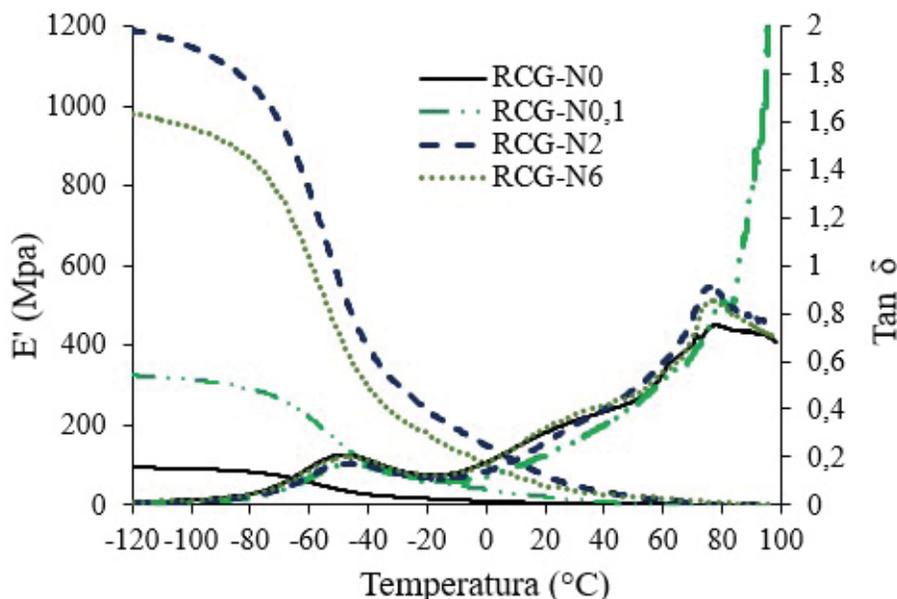


Figura 1 - Curvas do módulo de armazenamento (E') e Tan delta ($\text{Tan } \delta$) dos bionanocompósitos de RCG-N com diferentes teores de montmorilonita.

A observação da Figura 1 permite verificar que todos os filmes adicionados de

MMT apresentaram maiores valores que o filme RCG-N0 em toda a faixa de temperatura investigada. Dentre os filmes com MMT, RCG-N2 foi o que apresentou o maior E' , seguido de RCG-N6 e por último RCG-N0,1. Também é possível observar que conforme a temperatura aumenta, há redução de E' e que a partir de aproximadamente 60 °C houve redução significativa de E' par todas as formulações, associada ao aumento da mobilidade da cadeia molecular.

Considerando que a faixa de temperatura ambiente representa a maior possibilidade de aplicação dos filmes desenvolvidos para fins de embalagens alimentícias, é interessante observar que ente 20 e 25 °C o filme controle RCG-N0 apresentou E' que variou entre 4,99 e 4,27 MPa. Para os filmes contendo nanoargila, os resultados indicaram que para RCG-N0,1 esse valor ficou entre 20,78-16,81 MPa, para RCG-N2 entre 73,62-59,90 MPa e para RCG-N6 entre 49,04-42,07 MPa. Logo, verificou-se que todos os filmes adicionados de nanoargila tiveram aumento em seu E' e que o maior efeito foi provocado pela adição de 2% de MMT.

Um estudo de Bulut et al. (2020) investigou as propriedades de polímeros de fibra de basalto reforçados com nanoargila em concentrações de 0, 0,5, 1, 1,5, 2, e 3%. Os autores obtiveram resultados similares, em que a concentração de 2% de nanoargila apresentou o maior E' em comparação a todas as outras formulações, indicando que a capacidade do material de armazenar a energia vibracional foi aumentada. A incorporação de partículas de nanoargila em níveis superiores a 2% provocaram diminuição de E' , o que foi atribuído à existência de esfoliação e aglomeração de partículas, levando à diminuição das propriedades mecânicas, bem como do módulo dinâmico das amostras.

O efeito da adição de diferentes concentrações de montmorilonita modificada (2, 5, 10 e 20%) em blendas de borracha nitrílica/cloreto de polivinila foi avaliado por Dharmaraj et al. (2022). Conforme esperado, a blenda controle sem adição de nanoargila apresentou o menor valor de E' , enquanto a blenda com 2% mostrou o E' mais alto em quase toda a escala de frequência, seguido pelo efeito causado pela adição de 5%. O efeito mais pronunciado causado por ambas composições foi associado à melhor intercalação de MMT. Além disso, níveis superiores a 5% demonstraram maior aglomeração de partículas conforme observado por técnica de microscopia eletrônica de varredura, o que pode ter ocasionado menores valores de E' .

Quanto aos resultados da T_g , é possível observar na Figura 1 que todos os filmes apresentaram dois picos para cada curva $\tan \delta$. Esse fato indica a presença de duas T_g 's devido a possível separação de fases entre os componentes da formulação das soluções formadores de filme, visto que há uma fração rica em proteína e outra rica em glicerol. Esse fenômeno foi também foi relatado para filmes puros de gelatina e sorbitol conforme a quantidade de plastificante aumentou (SOBRAL et al., 2001) e para filmes bionanocompósitos de gelatina e montmorilonita (JORGE et al., 2015).

Em torno de -48 °C foram verificadas as transições negativas de temperatura para

todos os filmes, em decorrência da fase rica em glicerol, enquanto a aproximadamente 77 °C foi observada a T_g da fase rica em gelatina, que também não foi afetada pela adição ou concentração de montmorilonita modificada. Com isso, foi constatado que as temperaturas de transição vítrea não foram afetadas pelas adição de nanoargila na composição dos filmes. Alexandre et al. (2016) encontraram resultado similar quando investigaram o efeito da incorporação de 5% de MMT em filmes de gelatina suína, em que a T_g dos nanocompósitos também era muito semelhante à dos filmes de gelatina suína pura.

Em geral, com a adição de nanopartículas, a distância entre as partículas da matriz polimérica reduz, o que também pode causar uma sobreposição das nanocamadas interfaciais, aumentando assim o volume das cadeias imobilizadas. Consequentemente, a T_g do nanocompósito aumenta em comparação com o polímero sem adição de nanopartículas. No entanto, a T_g pode não sofrer alteração mesmo com o reforço de agentes como a montmorilonita, o que é indicativo de interações neutras ou fracas (BASHIR, 2021).

CONCLUSÕES

A presente pesquisa demonstrou ser possível desenvolver filmes de bionanocompósitos produzidos a partir da combinação de resíduos de cápsulas de gelatina e montmorilonita organicamente modificada. Os resultados de espessura indicaram que o filme controle e com menor concentração de nanoargila apresentaram os valores mais baixos, enquanto a adição de 2% e 6% de nanoargila provocou aumento significativo nessa propriedade. A análise dinâmico-mecânica indicou que a adição de todas as concentrações de nanoargila empregadas causaram aumento no módulo de armazenamento na faixa de temperatura estudada.

A incorporação de 2% de nanoargila causou o efeito mais pronunciado, e na faixa de temperatura entre 20 e 25 °C, o resultado para o módulo de armazenamento foi aproximadamente 15 vezes superior ao filme controle, o que indica a possível melhoria do desempenho dos filmes nessa faixa de temperatura. Em relação à temperatura de transição vítrea, todos os filmes apresentaram dois picos de T_g em temperaturas similares, independente da composição do filme. Assim sendo, estudos complementares se tornam interessantes a fim de melhorar os conhecimentos sobre os efeitos da combinação proposta para formação de bionanocompósito e compreender as possíveis aplicações do material desenvolvido no setor de embalagens alimentícias e outros.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao Laboratório Químico Farmacêutico Tiaraju, do Rio Grande do Sul, Brasil, por fornecer a matéria-prima e ao Laboratório de Compostos Bioativos -ICTA/ UFRGS por fornecer as instalações para a condução da presente pesquisa.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, B. et al. Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects. **Journal of Membrane Science**, v. 328, p. 186-204, 2009.

ALEXANDRE, E. M. C. et al. Gelatin-based films reinforced with montmorillonite and activated with nanoemulsion of ginger essential oil for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, n. Supplement C, p. 87-96, 2016.

BAKRY, N.F.; ISA, M.I.N.; SARBON, N.M. Effect of sorbitol at different concentrations on the functional properties of gelatin/carboxymethyl cellulose (CMC)/chitosan composite films. **International Food Research Journal**, v. 24 (4), p. 1753-1762, 2017.

BASHIR, M.A. Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers. **Solids**, v. 2, p. 108–120, 2021,

BULUT, M. et al. Mechanical and Dynamic Properties of Basalt Fiber-Reinforced Composites with Nanoclay Particles. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 45, p. 1017–1033, 2020.

DHARMARAJ, M.M. et al. Effect of nanoclay reinforcing filler in nitrile rubber/polyvinyl chloride blend: frequency response of dynamic viscoelasticity and vibration damping. **Iranian Polymer Journal**, v. 31, p. 1247–1261, 2022.

DUCONSEILLE, A. et al. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 360-376, 2015.

FLÔRES, S. H. et al. Films for Food From Ingredient Waste. In: ELSEVIER (Ed.). **Reference Module in Food Sciences**, 2017. p.1-40.

FILHO, J.G.O. et al. Recent advances in the development of smart, active, and bioactive biodegradable biopolymer-based films containing betalains. **Food Chemistry**, v. 390, p. 133149, 2022.

JORGE, M. F. C. et al. Biodegradable Films Based on Gelatin and Montmorillonite Produced by Spreading. **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, p. 9, 2015.

LUO, Q. et al. Gelatin-based composite films and their application in food packaging: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 313, p. 110762, 2022.

MORIMUNE-MORIYA, S.; KOTERA, M.; NISHINO, T. Alignment control of clay and its effect on properties of polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 256, p. 125202, 2022.

NAGARAJAN, M. et al. Characteristics of bio-nanocomposite films from tilapia skin gelatin incorporated with hydrophilic and hydrophobic nanoclays. **Journal of Food Engineering**, v. 143, p. 195-204, 2014.

NCUBE, A. et al. Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials. **Materials**, v. 13, p. 4994, 2020.

RHIM, J.-W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 691-699, 2011.

RHIM, J.-W. et al. Soy protein isolate–dialdehyde starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 8, n. 3, p. 195-203, 1998.

SANI, I.K. et al. Value-added utilization of fruit and vegetable processing by-products for the manufacture of biodegradable food packaging films. **Food Chemistry**, v. 405, Part B, p. 134964, 2023.

SOBRAL, P. J. A. et al. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 15, n. 4–6, p. 423-432, 2001

WU, G.Z. et al. Preparation of polymer/clay nanocomposites via melt intercalation under continuous elongation flow. **Composites Science and Technology**, v. 145, p. 157-164, 2017.

CAPÍTULO 7. FILMES DE RESÍDUO DE GELATINA PRODUZIDOS POR AQUECIMENTO ÔHMICO: EFEITO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Aline Oliveira e Silva Iahnke

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
UFGRS – Porto Alegre, Brasil.

RESUMO: Estratégias como o uso de tecnologias emergentes representam uma possibilidade de produzir filmes biodegradáveis com propriedades aprimoradas. Nesse sentido, foram empregados resíduos de cápsulas nutracêuticas de gelatina (RCG) para a produção de filmes biodegradáveis por aquecimento ôhmico com o objetivo de avaliar o efeito do campo elétrico aplicado nas propriedades mecânicas dos filmes. Para isso, foi preparada uma solução filmogênica (SF) que consistiu na mistura de 80 g de RCG/100 g de água. Os filmes foram produzidos por método convencional sem aplicação de campo elétrico (CON) e pelo processo de aquecimento ôhmico com aplicação de 60 V (AO60) e 120 V (AO120). O aparato experimental de aquecimento ôhmico consistiu de um computador, sistema de aquisição de dados, fonte de alimentação, estabilizador, transformador variável e célula ôhmica com eletrodos de titânio. A SF foi mantida a 75 °C por 30 min sob agitação magnética, colocada em placas de Petri (0,086 g SF/cm²) e depois seca em estufa (45 °C/4 h). Os resultados indicaram que a aplicação do campo elétrico afetou significativamente as propriedades mecânicas dos filmes, de forma a promover melhorias de interesse para uma potencial aplicação como embalagem alimentícia. O filme AO60 teve o efeito mais pronunciado ao apresentar aumento da resistência à tração (RT) e módulo de Young (MY), e redução da porcentagem de alongação na ruptura (E) em comparação a CON. Tal fenômeno pode estar relacionado com as mudanças conformacionais da proteína desencadeadas pelo aquecimento ôhmico. Com isso, foi possível produzir filmes à base de gelatina com propriedades personalizadas e aprimoradas através da aplicação de um campo elétrico.

PALAVRAS-CHAVE: Campo elétrico; biodegradável; resíduos.

INTRODUÇÃO

O uso de biopolímeros na área de embalagens tem chamado a atenção nos últimos anos por serem ecologicamente corretos e apresentarem características sustentáveis (RIGUETO et al., 2022). Esses materiais biodegradáveis, como os derivados de proteínas, polissacarídeos e lipídios, são uma possível alternativa aos plásticos sintéticos de fontes não renováveis, que por sua vez são conhecidos por seus impactos ambientais (ALIAS; WAN; SARBON, 2022).

Resíduos industriais, como os resíduos do processamento de cápsulas softgel,

podem ser uma fonte de gelatina para produzir filmes para embalagens alimentícias, conforme relatado por estudos que obtiveram sucesso no desenvolvimento de filmes de gelatina a partir dessa matriz (CAMPO et al., 2016; IAHNKE et al., 2016). A gelatina possui características interessantes, como biocompatibilidade, atoxicidade, abundância e boa capacidade de formar filme (HANANI;ROOS; KERRY, 2014). No entanto, os filmes de proteínas geralmente apresentam propriedades mecânicas muito inferiores aos plásticos derivados do petróleo, o que limita sua aplicação como embalagens alimentícias (MARTUCCI; RUSECKAITE, 2010).

Como as propriedades dos filmes à base de gelatina e sintéticos ainda não são equivalentes, diversas estratégias têm sido investigadas com o intuito de promover o aprimoramento das propriedades mecânicas, térmicas, estruturais e de barreira (LUO et al., 2022). Assim, o uso de tecnologias não convencionais como o aquecimento ôhmico pode representar uma alternativa na busca de superar essa desvantagem. O aquecimento ôhmico é uma tecnologia térmica, na qual a energia elétrica conduzida através de um material condutor é convertida em energia térmica por causa da resistência elétrica, gerando um aumento rápido e uniforme da temperatura (SILVA et al., 2022).

Alguns estudos relataram o emprego do aquecimento ôhmico em substituição ao aquecimento convencional da solução filmogênica (PEREIRA et al., 2010; SOUZA et al., 2010; COELHO et al., 2017; WANG et al., 2022). Em geral, a aplicação do campo elétrico influenciou e melhorou as propriedades dos filmes, o que dependeu de parâmetros como a intensidade do campo elétrico aplicado. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do aquecimento ôhmico nas propriedades mecânicas de filmes à base de resíduos de cápsulas de gelatina (RCG). Para isso, houve comparação entre filmes obtidos por aquecimento convencional e ôhmico, ambos conduzidos sob o mesmo perfil de temperatura.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Aparas descartáveis geradas pelo processamento de cápsulas nutracêuticas de óleo de linhaça (RCG), compostas por gelatina, glicerol e água, foram cedidas pelo Laboratório Químico Farmacêutico Tiaraju (Rio Grande do Sul, Brasil). Todos os outros reagentes utilizados foram de grau analítico.

Métodos

Produção dos filmes

As soluções filmogênicas à base de RCG foram preparadas através da mistura da

fonte de gelatina e água destilada, na proporção de 80 g de RCG/100 g de água. Os processos de aquecimento ôhmico e convencional foram empregados para aquecimento das soluções (75 °C por 30 min) e produção dos filmes. Os filmes foram obtidos por *casting*, de acordo com os parâmetros: 0,086 g solução/cm² de Placa de Petri e secagem a 45 °C por 4 h em estufa (DeLeo, B5AFD, Brasil). Os filmes produzidos foram armazenados em dessecadores (25 ± 2 °C; 50 ± 5% UR) por pelo menos 48 h antes da caracterização mecânica.

Aquecimento ôhmico

Para o aquecimento da solução filmogênica por aquecimento ôhmico, foi empregado campo elétrico através de um aparato experimental detalhado por Mercali et al. (2012) (Figura 1). O aparato é constituído de uma célula ôhmica, um estabilizador (Forceline, EV 1000 T/2-2, Brasil), um transformador variável (Sociedade Técnica Paulista LTDA, Varivolt, Brasil), fonte de alimentação com uma frequência alternada de 60 kHz, um computador, sistema de aquisição de dados (Novus, modelo Field logger, Brasil) e agitador magnético com aquecimento, conforme ilustrado na Figura 2.

A célula ôhmica (Figura 3) foi produzida a partir de uma vasilha de vidro Pyrex de 400 ml (8,0 cm de diâmetro e 13,5 cm de altura) e foi equipada com uma camisa de água. A tampa do recipiente continha quatro aberturas para sensores de temperatura e duas para os eletrodos. Os eletrodos de titânio possuíam 5 cm de altura. A distância mínima e máxima entre os eletrodos foi de 5,7 cm e 7,0 cm, respectivamente.

As soluções filmogênicas obtidas foram avaliadas quanto à condutividade elétrica, a fim de verificar se a solução possuía condutividade necessária para a realização da técnica. O conjunto foi colocado dentro da célula ôhmica e mantido sobre um agitador magnético (IKA-Works Inc, C-MAG HS 10, Brasil) a fim de promover a homogeneização da solução durante o processo.



Figura 1 - Aparato experimental para a produção de filmes através de aquecimento ôhmico.

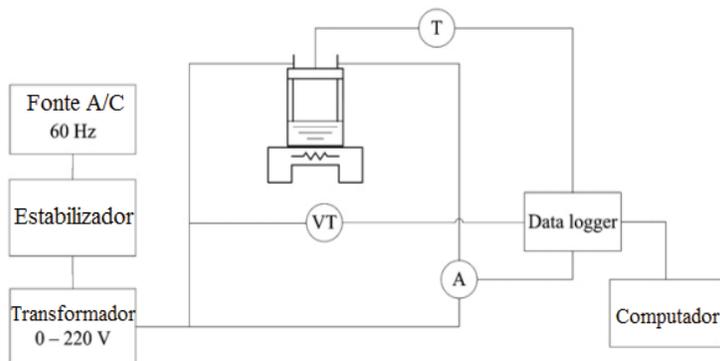


Figura 2 - Esquema ilustrativo do sistema de aquecimento ôhmico (T= sensor de temperatura; VT= medidor de tensão; A=medidor de corrente elétrica).

Fonte: Adaptado de Mercali et al., 2012.



Figura 3 - Célula ôhmica contendo o resíduo de gelatina e água para formação da solução filmogênica.

Um sistema de bypass foi usado para permitir o uso de dois banhos termostáticos para alimentar a camisa da célula: um (*Lauda*, modelo T, Alemanha) para promover o aquecimento inicial da mistura através da passagem de água quente ($90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) pela célula. Quando a solução atingiu $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, o banho quente foi desligado e a temperatura de $75\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi mantida por 30 min pela aplicação de aquecimento ôhmico e pela circulação de água fria ($3\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $15\text{ }^{\circ}\text{C}$) advinda do outro banho de água com temperatura controlada (*Lauda*, RM 12, Brasil). Os filmes foram produzidos com a aplicação de duas tensões diferentes: 60 V (intensidade média do campo elétrico de $9,5\text{ V/cm}$) e 120 V (intensidade média do campo elétrico de $19,0\text{ V/cm}$).

O filme controle foi produzido por método convencional, sem aplicação de campo elétrico. Para isso, foi empregado o mesmo sistema, sem a conexão dos eletrodos, e a temperatura de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi mantida pela circulação de água quente através da camisa da

célula ôhmica.

Espessura e propriedades mecânicas

Um micrômetro com precisão de 0,001 mm (Digimes, IP40, Brasil) foi utilizado para medir a espessura, determinada como a média de cinco medições aleatórias feitas em cada amostra de filme (Rhim et al., 1998). As propriedades mecânicas consistiram em avaliar a resistência à tração (RT; MPa), a porcentagem de alongação na ruptura (E; %) e Módulo de Young (MY; MPa), de acordo com o ASTM D882-09 (ASTM, 2009). Para isso, 10 tiras de cada filme (100 mm × 10 mm) foram analisadas por um texturômetro (modelo TA-XT2, Stable Micro Systems, Reino Unido), com separação inicial das garras de 50 mm e velocidade de probe de 0,8 mm s⁻¹.

Análise dos resultados

Os experimentos foram realizados em triplicata. Os resultados foram estatisticamente analisados por ANOVA e teste de comparação de médias de Tukey ao nível de 5% de significância, através do programa Statistica 12.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para espessura, resistência à tração (RT), porcentagem de alongação na ruptura (E) e Módulo de Young (MY) dos filmes produzidos através do emprego de aquecimento convencional, sem aplicação de campo elétrico (CON), e aquecimento ôhmico, com aplicação de 60 V (AO60) e 120 V (AO120). Com relação aos dados da determinação de espessura, o filme controle apresentou 0,194 mm, enquanto a aplicação de 60 V e 120 V resultou em filmes com 0,194 mm e 0,198 mm, respectivamente. Através da análise estatística, não foi observada diferença entre os valores de CON, AO60 e AO120, que tiveram média de espessura de 0,195 mm. Logo, a aplicação do aquecimento ôhmico não afetou essa propriedade dos filmes.

	Filme		
	CON	A060	A0120
Espessura (mm)	0.194 ± 0.004 ^a	0.194 ± 0.003 ^a	0.198 ± 0.008 ^a
RT (MPa)	2.66 ± 0.36 ^c	6.62 ± 0.26 ^a	3.26 ± 0.08 ^b
E (%)	235 ± 12 ^a	197 ± 9 ^b	220 ± 7 ^a
MY (MPa)	4.07 ± 0.21 ^c	10.29 ± 1.10 ^a	7.89 ± 0.90 ^b

Letras sobrescritas diferentes na mesma linha indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Valores médios ± desvio padrão (n = 3).

Tabela 1 - Espessura do filme, resistência à tração (RT), porcentagem de alongação na ruptura (E) e Módulo de Young (MY) de filmes à base de resíduo de gelatina produzidos por aquecimento convencional (CON) e ôhmico usando 60 V (AO60) e 120 V (AO120).

Quanto aos resultados de RT e E para o filme CON, dados semelhantes (RT: 2,57 MPa; E: 283%) foram encontrados por um estudo desenvolvido por Iahnke et al. (2015), que investigaram filmes biodegradáveis produzidos por *casting* e elaborados a partir do mesmo resíduo do presente estudo. Pequenas diferenças dos dados entre os dois estudos podem estar relacionadas a parâmetros distintos empregados, como a temperatura de secagem em estufa e a proporção de RCG e água da solução filmogênica.

Quanto aos filmes produzidos por aquecimento ôhmico, os resultados indicaram que a aplicação de campo elétrico teve influência sobre as propriedades mecânicas. Os valores de RT e MY de AO60 e AO120 foram significativamente superiores quando comparados a CON, o que sugere uma influência benéfica desencadeada pela aplicação do campo elétrico. A RT de 6,62 MPa foi o maior valor encontrado, referente ao filme AO60, seguido por AO120, que apresentou RT de 3,26 MPa. A aplicação de 60 V também resultou num efeito mais pronunciado para o MY, em que o filme AO60 apresentou o maior valor dessa propriedade (10,29 MPa).

Em relação à E, o filme CON apresentou o maior valor, seguido por AO120 e AO60. Valores mais altos de RT foram acompanhados por valores mais altos de MY e mais baixos de E, o que é um fenômeno esperado conforme relatado por Mu et al. (2012). Dentre os poucos estudos que relataram o emprego de aquecimento ôhmico na produção de filmes biodegradáveis de gelatina, Vargas e colaboradores (2022) encontraram influência similar à presente pesquisa. Eles investigaram o efeito de aquecimento ôhmico nas propriedades funcionais de filmes de gelatina e reportaram um efeito positivo na resistência à tração e Módulo de Young em comparação ao emprego de aquecimento convencional, enquanto espessura, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em água não foram afetadas.

De acordo com Rodrigues et al. (2015), a aplicação do campo elétrico pode ocasionar distúrbios nas estruturas terciárias de proteínas (provavelmente causadas pelo movimento alternado de cargas elétricas), as quais interferem nas interações entre moléculas de

proteínas e podem influenciar positivamente nas propriedades mecânicas dos filmes. Além disso, a aplicação de campo elétrico pode promover uma estrutura mais ordenada, com maior grau de cristalinidade (VARGAS et al., 2022), a qual é geralmente relacionada ao aprimoramento de propriedades mecânicas (BIGI; PANZAVOLTA; RUBINI, 2004).

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que a aplicação de um campo elétrico nas soluções filmogênicas foi capaz de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes à base de RCG. Em ambas tensões aplicadas foi observado aumento significativo da resistência à tração quando comparadas ao filme controle, que é um parâmetro importante quando se considera a aplicação de materiais em embalagens de alimentos. O alongamento na ruptura também foi favorecido, sendo reduzido para 177% (AO60) e 210 % (AO120) em relação ao valor de controle (265%). Em relação ao Módulo de Young, os valores para os filmes baseados em RCG aumentaram significativamente em comparação a CON (4,07 MPa) devido ao efeito de aquecimento ôhmico e alcançaram 10,29 MPa (AO60) e 7,89 MPa (AO120).

Os efeitos benéficos em relação às propriedades mecânicas dos filmes podem ser atribuídos às mudanças conformacionais induzidas pela proteína desencadeadas pela presença do campo elétrico. Portanto, o presente trabalho sugere que o uso de aquecimento ôhmico pode ser uma tecnologia alternativa para produzir filmes biodegradáveis e aumentar seu desempenho para aplicações em embalagens.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao Laboratório Químico Farmacêutico Tiaraju (Rio Grande do Sul, Brasil) por fornecer as aparas descartáveis geradas pelo processamento de cápsulas nutracêuticas de óleo de linhaça e aos Laboratórios de Compostos Bioativos -ICTA/UFRGS e de Química de Alimentos -ICTA/UFRGS por fornecerem as instalações para a execução dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

ALIAS, A.R.; WAN, M.K.; SARBON, N.M. **Emerging materials and technologies of multi-layer film for food packaging application: A review.** *Food Control*, v. 136, p. 108875, 2022.

ASTM. **Designation D882-09: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting.** *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials. 2009.

BIGI, A.; PANZAVOLTA, S.; RUBINI, K. Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films. *Biomaterials*, v. 25(25), p. 5675-5680, 2004.

- CAMPO, C. D. et al. Effect of incorporation of nutraceutical capsule waste of safflower oil in the mechanical characteristics of corn starch films. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 36, p. 33-36, 2016.
- COELHO, C. C. S. et al. Effect of moderate electric fields in the properties of starch and chitosan films reinforced with microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 174 (Supplement C), p. 1181-1191, 2017.
- HANANI, Z.A.; ROOS, Y.H.; KERRY, J.P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 71, p. 94-102, 2014.
- IAHNKE, A.O.S. et al. Antioxidant films based on gelatin capsules and minimally processed beet root (*Beta vulgaris* L. var. Conditiva) residues. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 10, p. 43094, 2016.
- IAHNKE, A.O.S. et al. Residues of minimally processed carrot and gelatin capsules: Potential materials for packaging films. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 1071-1078, 2015.
- LUO, Q. et al. Gelatin-based composite films and their application in food packaging: A review. *Journal of Food Engineering*, v. 313, p. 110762, 2022.
- MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradable three-layer film derived from bovine gelatin. **Journal of Food Engineering**, v. 99, n. 3, p. 377-383, 2010.
- MERCALI, G. D. et al. Study of vitamin C degradation in acerola pulp during ohmic and conventional heat treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 91-95, 2012.
- MU, C. ET al. Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films. *Food Hydrocolloids*, v. 27(1), p. 22-29, 2012.
- PEREIRA, R. N. et al. Effects of electric fields on protein unfolding and aggregation: influence on edible films formation. **Biomacromolecules**, v. 11(11), p. 2912-2918, 2010.
- RHIM, J.-W. et al. Soy protein isolate–dialdehyde starch films. **Industrial Crops and Products**, v. 8, n. 3, p. 195-203, 1998.
- RIGUETO, C.V.T. et al. Gelatin films from wastes: A review of production, characterization, and application trends in food preservation and agriculture. **Food Research International**, v. 162, p. 112114, 2022.
- RODRIGUES, R. M. et al. Influence of moderate electric fields on gelation of whey protein isolate. **Food Hydrocolloids**, 43, 329-339, 2015.
- SILVA, R. et al. What are the challenges for ohmic heating in the food industry? Insights of a bibliometric analysis. **Food Research International**, v. 157, p. 111272, 2022.
- SOUZA, B. W. S. et al. Influence of electric fields on the structure of chitosan edible coatings. *Food Hydrocolloids*, v. 24(4), p. 330-335, 2010.

VARGAS et al. Effect of ohmic heating and ultrasound on functional properties of biodegradable gelatin-based film. *Polymer Engineering and Science*, v. 62, p. 1890-1906, 2022.

WANG, X. et al. Structural and physical properties of soybean protein isolate films with ohmic heating treatment: Impacts of electric field. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 82, p.

CAPÍTULO 8. NANOFIBRAS DE RESÍDUOS DE CÁPSULA DE GELATINA POR ELECTROSPINNING: ESTUDO DE SUA VIABILIDADE

Aline Oliveira e Silva Iahnke

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS
Porto Alegre, Brasil.

RESUMO: Estruturas nanofibrosas de gelatina têm sido investigadas para aplicações biomédicas e alimentícias. O presente trabalho avaliou o potencial de utilização de resíduos de cápsulas de gelatina (RCG) em diferentes concentrações (13%, 20%, 25% e 30%) como matriz polimérica para produção de um material nanofibroso à base de gelatina por *electrospinning*. Além disso, foram testadas combinações de solventes que incluem ácido cítrico (AC), ácido acético (AA), ácido fórmico (AF) e água (AG). Os resultados indicaram que a menor e maior concentração de gelatina não foram capazes de produzir nanofibras, independente do solvente. Em geral, os melhores resultados foram obtidos para a solução de nanofibra de 25% de gelatina em AA/CA, com aplicação de 17,5 kV, distância do coletor ao bocal de 17,5 cm e vazão da solução de 1 mL h⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: *Electrospinning*; nanofibra; resíduo; gelatina.

INTRODUÇÃO

A técnica de *electrospinning* (eletrofiação) é realizada pela aplicação de um campo elétrico de alta voltagem entre uma placa coletora e uma solução polimérica, que é bombeada através de um pequeno orifício capilar, como da agulha de uma seringa (Han et al., 2022). À medida que o jato da solução percorre o trajeto entre a agulha e a placa coletora, o solvente evapora. O emaranhamento entre as cadeias do polímero possibilita a formação das fibras, que são depositadas no coletor. Os parâmetros da solução, parâmetros de processamento e parâmetros ambientais desempenham um papel importante nas propriedades finais das nanofibras (DE VRIEZE et al., 2007; KRIEGEL et al., 2008).

As nanofibras de polímeros por *electrospinning* apresentam propriedades singulares, como diâmetros muito pequenos, alta porosidade, tamanho de poro pequeno e alta superfície específica. Devido a essas características, elas podem ser usadas em uma ampla gama de aplicações em áreas que incluem: *scaffolds* (suporte para crescimento celular) para engenharia de tecidos, aplicações médicas, meios filtrantes, energia, biotecnologia, sensores, defesa e segurança, e saúde (AGARWAL; GREINER; WENDORFF, 2013; AHMED; LALIA,; HASHAIKEH; 2015).

Ultimamente, tem havido um interesse crescente no desenvolvimento de *scaffolds*

biodegradáveis usando biopolímeros que incluem proteínas e carboidratos de origem animal e vegetal (SRIDHAR et al., 2015). Além disso, o potencial de aplicação de nanofibras no campo da ciência de alimentos é uma área pouco explorada, em que o processo de *electropinning* de polímeros de grau alimentício se faz necessário (TAVASSOLI-KAFRANI; GOLI; FATHI, 2017).

Dentre os biopolímeros, a gelatina apresenta uma interessante composição de aminoácidos que incluem grupos glicina, prolina e hidroxiprolina, que promovem adesão e crescimento celular, tornando-a adequada para o corpo humano (YAO et al., 2017). Esta proteína é biocompatível, biodegradável e facilmente disponível, sendo um dos biopolímeros aprovados pela FDA mais utilizados e tendo sido empregada através de *electrospinning* para aplicações que incluem engenharia de tecidos, encapsulamento bioativo e embalagem ativa (DENG et al., 2018). Conforme relatado por Flôres et al. (2017) e Iahnke et al. (2019), uma possível fonte de gelatina bovina para desenvolver materiais biodegradáveis é o resíduo gerado pelo processamento de cápsulas nutracêuticas. Esse resíduo apresenta composição interessante, formada por proteína, água e glicerol, mas não é reaproveitado pelas indústrias, o que implica em tratamento e descarte do mesmo.

Como a gelatina não pode ser eletrofiada a partir de soluções aquosas, geralmente são escolhidos solventes que dissolvem a gelatina à temperatura ambiente e apresentam alta volatilidade, e incluem principalmente solventes tóxicos e agressivos como 2,2,2-trifluoroetanol, dimetilsulfóxido, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol e ácido fórmico (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; LEIDY; XIMENA, 2019). Com isso, o emprego de solventes considerados menos tóxicos e de menor risco para a saúde humana, tais como ácido fórmico, ácido acético e etanol, representa uma estratégia interessante para a produção de nanofibras por *electrospinning* (FDA 2003; LEIDY; XIMENA, 2019; AVOSSA et al., 2022).

Levando em consideração o exposto, esta comunicação trata de avaliar o potencial de produção de nanofibras a partir de resíduos de cápsulas de gelatina produzidas por *electrospinning* usando uma combinação de solventes menos tóxicos e explorados, incluindo ácido acético, ácido fórmico, ácido cítrico e água.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

A fonte de gelatina empregada foi um resíduo originado do processamento de cápsulas moles, o chamado resíduo de cápsula de gelatina (RCG) (Figura 1). Este material é composto por gelatina de origem bovina (40,6%), água (35,0%) e glicerol (24,4%). O plastificante estava naturalmente presente na matéria-prima. Ácido acético (99,8 v%), ácido fórmico e ácido cítrico foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Todos os outros reagentes usados foram de grau analítico.

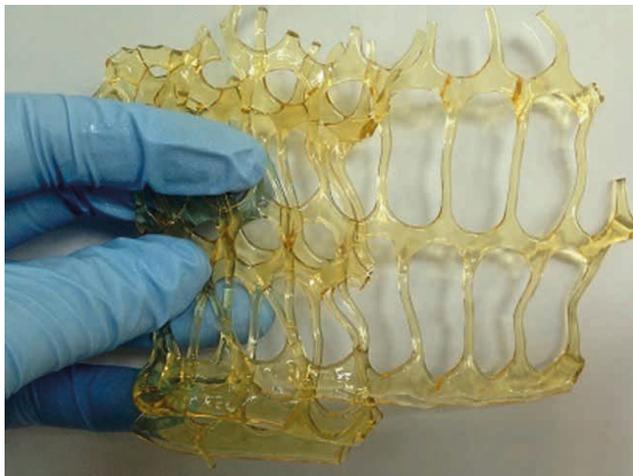


Figura 1 - Resíduo de cápsula de gelatina.

MÉTODOS

Preparação das soluções

Os sistemas solventes denominados ácido acético/ácido cítrico (AA/AC), ácido acético/ácido fórmico (AA/AF) e ácido acético/água (AA/AG) foram escolhidos para serem testados para eletrofiação. A solução de ácido cítrico foi preparada a partir de pó até a concentração de 1% em peso. As soluções foram preparadas pela fusão do RCG em 50/50 AA/AC, AA/AF ou AA/GA por 5 min, usando uma placa de aquecimento com agitador magnético (IKA-Works Inc, Ret Basic C, EUA). O sistema foi homogeneizado à temperatura ambiente ($21\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 30 min. Foram testadas concentrações de gelatina de 13%, 20%, 25% e 30%.

Testes anteriores mostraram que o RCG é passível de eletrofiação a 25% em peso para soluções AA/AC com proporção de 50/50. Esses parâmetros permitiram a dissolução do RCG à temperatura ambiente e garantiram um processo estável. As soluções foram caracterizadas antes do uso por sua condutividade e viscosidade. A condutividade foi medida pelo medidor de condutividade (WTW, inoLAB Cond 730, Alemanha) e a viscosidade foi determinada após 0, 4 h, 24 h e 48 h usando um reômetro (Bohlin, CS50).

Electrospinning (eletrofiação)

Uma configuração de eletrofiação foi construída conforme demonstrado na Figura 2. Ela foi composta de uma bomba de infusão conectada a uma seringa (Sigma-Aldrich) equipada com um capilar de aço inoxidável na extremidade; uma fonte de alimentação de alta tensão, que é conectada à agulha capilar metálica de onde é bombeada a solução

polimérica; uma placa alvo coletora aterrada que permite que um campo elétrico seja estabelecido entre a ponta do capilar e o coletor. Os testes preliminares foram realizados aplicando tensão de 10-20 kV, distância do bocal ao coletor variando de 10-20 cm e vazão de solução variando de 1 a 2 ml h⁻¹. Os experimentos foram realizados em condições ambientais (21 °C ± 3 °C; 65± 3 UR).

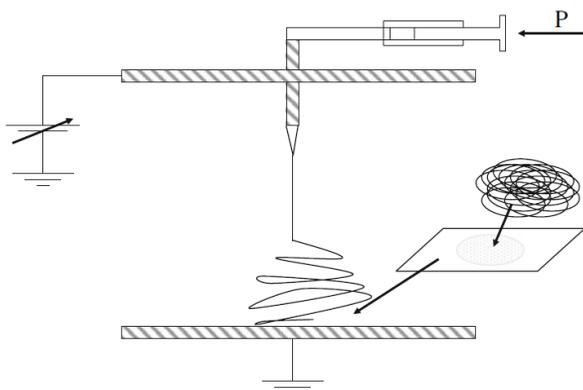


Figura 2 - Ilustração esquemática do sistema de *electrospinning*.

Fonte: Adaptado de Vrieze et al., 2007.

Caracterização das nanofibras

Um microscópio eletrônico de varredura (SEM) (Phenom-World, Phenom Pro X, Holanda) foi usado para observar a microestrutura das microfibras, que foram montadas em pinos de alumínio tipo *stubs* com adesivo dupla face. Uma tensão de aceleração de 15,0 kV e ampliação de 2500x foram empregadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nanofibras de gelatina por *electrospinning* têm sido obtidas com sucesso usando ácido acético e/ou ácido fórmico como solventes (DENG et al., 2018; OKUTAN; TERZI; ALTAY, 2014; STEYAERT et al., 2016). Assim, foi preparada uma variedade de soluções conforme a Tabela 1 para serem utilizadas no equipamento de *electrospinning*. O ácido acético foi escolhido para estar presente em todas as soluções seguindo os dados de sucesso encontrados na literatura, juntamente com o ácido fórmico. O ácido cítrico foi selecionado como uma opção de grau alimentício para ser avaliado pela primeira vez como solvente para *electrospinning* de gelatina. Conforme relatado por Leidy e Ximena (2019), a concentração usual de biopolímero usado para produzir nanofibra varia de 10% a 40% p/p, e a faixa de 13-30% foi escolhida para o presente estudo.

Número da solução	Solvente (50/50)	Concentração de gelatina (%)	Capacidade de Eletrofiação
1	AA/AG	13	Negativa
2	AA/AG	20	Negativa
3	AA/AG	25	Negativa
4	AA/AG	30	Negativa
5	AA/AF	13	Negativa
6	AA/AF	20	Negativa
7	AA/AF	25	Negativa
8	AA/AF	30	Negativa
9	AA/AC	13	Negativa
10	AA/AC	20	Positiva
11	AA/AC	25	Positiva
12	AA/AC	30	Negativa

Tabela 1 - Composição e capacidade de eletrofiação das soluções baseadas em RCG.

A observação visual durante os experimentos e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material resultante depositado na superfície do coletor foram usadas para analisar os resultados. O sucesso da eletrofiação foi considerado quando os seguintes requisitos foram atendidos, de acordo com De Vrieze et al. 2007:

- Observação visual: formação de cone de Taylor na ponta do bocal, formação de jato estável e distribuição uniforme das fibras depositadas em macroescala.
- SEM: formação de fibras com diâmetros inferiores a 500 nm.

O processo de formação das nanofibras é influenciado por diversos parâmetros, tais como: concentração, viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial da solução; distância até a placa coletora, tensão de operação, vazão da solução; umidade e temperatura do ambiente e assim por diante (KRIEGEL et al., 2008; DE VRIEZE et al., 2009).

Conforme observado na Tabela 1, poucas soluções tiveram sucesso na produção da nanofibra de RCG. Para as soluções 2, 3, 6 e 7, um cone de Taylor e um jato estável foram inicialmente detectados, mas com o passar do tempo esses critérios foram perdidos. Esses fenômenos resultaram na deposição de uma espécie de estrutura semelhante a uma fibra cercada por gotículas ou fibras frisadas não definidas, que podem ter sido causadas por distribuições de carga não homogêneas sobre o jato (DE VRIEZE et al., 2007), conforme ilustrado na Figura 3.

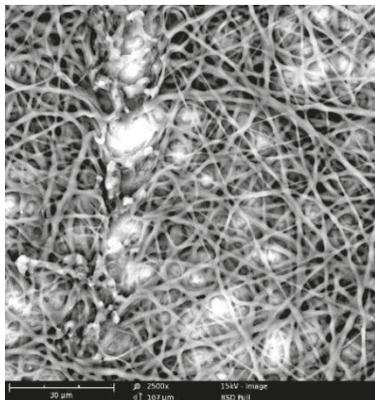


Figura 3 - Imagem SEM de 25% de gelatina em solução 50/50 AA/AG a 12,5 cm de distância do bocal ao coletor, vazão da solução de 1 mL h⁻¹ e tensão aplicada de 12,5 Kv.

As soluções 1, 5 e 9 contendo 13% de gelatina e 4, 8 e 12 contendo 30% de gelatina não foram eletrofiadas, devido à formação de gotículas de líquido no coletor ou obstrução da agulha. Segundo Bhardwaj e Kundu (2010), a viscosidade, que depende da concentração do polímero e do tipo de solvente, tem grande influência na formação da fibra. Em valores mais baixos, o emaranhamento da cadeia polimérica é geralmente menor, favorecendo o rompimento dos jatos poliméricos e a formação de gotículas ao invés de fibras. Em valores maiores, a viscosidade pode impedir o fluxo da solução e a ejeção da agulha capilar (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Resultados bem sucedidos foram obtidos para as soluções 10 e 11, que foram produzidas usando a combinação AA/AC com 20% ou 25% de gelatina. Essas amostras produziram um cone de Taylor bem definido, um jato estável e um material branco uniforme depositado no topo do coletor. A partir desses resultados, observações importantes foram levadas em consideração para se obter os parâmetros ótimos para produzir nanofibras a partir de RCG, que incluem: ausência de formação de grânulos, uniformidade do material depositado, diâmetro das fibras obtidas e distribuição da espessura das fibras.

A análise das imagens SEM demonstrou que as nanofibras ótimas foram obtidas para soluções de gelatina 25% AA/AC produzidas pela aplicação dos seguintes parâmetros: 17,5 kV, 17 cm e 1 ml h⁻¹, conforme mostrado na Figura 4B. Como pode ser visto na Figura 4, esses parâmetros resultaram em nanofibras sem a presença de grânulos, com menor diâmetro da fibra e melhor distribuição da espessura da fibra. No entanto, todas as amostras apresentaram uma combinação de fibras que se fundiam nos pontos de contato, o que pode estar associado à evaporação incompleta dos solventes (CHOKTAWEESEP et al., 2007). Como a gelatina é hidrofílica, experimentos futuros podem ser conduzidos sob temperatura e umidade controladas para evitar influências do meio ambiente.

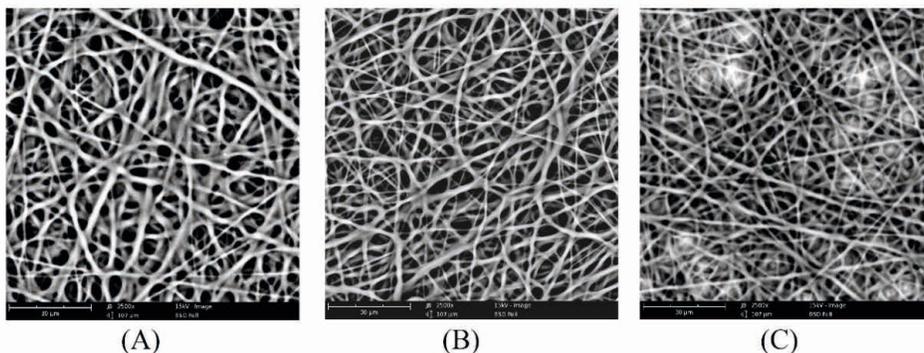


Figura 4- Imagem SEM de 25% de gelatina em solução 50/50 AA/AC a 17,5 cm de distância do bocal ao coletor e vazão da solução de 1 mL h⁻¹. A tensão aplicada é: (A) 15 kV, (B) 17,5 kV e (C) 20 kV.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi avaliado o potencial de produção de nanofibras por *electrospinning* a partir de resíduos de cápsulas de gelatina dissolvidas em diferentes combinações de solventes. As concentrações de 13% e 30% de gelatina não produziram nanofibras, independente do solvente. O mesmo fenômeno foi observado para a combinação ácido acético/água e ácido acético/ácido fórmico como solvente, onde não foram obtidas fibras uniformes e lisas. As condições ótimas foram encontradas para o emprego de 25% gelatina em mistura de solventes de ácido acético/ácido cítrico, aplicando 17,5 kV, utilizando uma distância de 17,5 cm e uma vazão de 1 mL h⁻¹. Mais estudos são necessários para entender como as propriedades são afetadas pelos parâmetros do processo de *electrospinning* de nanofibras baseadas em RCG e adequar as propriedades para aplicações específicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório Químico Farmacêutico Tiaraju, do Rio Grande do Sul, Brasil, pelo fornecimento da matéria-prima, e ao Laboratório de Compostos Bioativos -ICTA/UFRGS, por fornecer as instalações para a execução do estudo.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, S.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 963-991, 2013.

AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination*, v. 356, p. 15-30, 2015.

AVOSSA, J. et al. Electrospinning based on benign solvents: current definitions, implications and strategies. *Green Chemistry*, v. 24, p. 2347-2375, 2022.

- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28(3), p. 325-347, 2010.
- CHOKTAWEESSAP, N. et al. Electrospun gelatin fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameters. **Polymer Journal**, v. 39, p. 622-631, 2007.
- DE VRIEZE, S. et al. The effect of temperature and humidity on electrospinning. **Journal of Materials Science**, v. 44(5), p. 1357 – 1362, 2009.
- DE VRIEZE, S. et al. Electrospinning of chitosan nanofibrous structures: feasibility study. **Journal of Materials Science**, v. 42(19), p. 8029-8034, 2007.
- DENG, L. et al. Characterization of gelatin/zein nanofibers by hybrid electrospinning. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 72-80, 2018.
- FLÔRES, S. H. et al **Films for Food From Ingredient Waste**. In Elsevier (Ed.), *Reference Module in Food Sciences* (pp. 1-40), 2017.
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Guidance for industry Q3C-Tables and List**. Disponível em: <https://www.fda.gov/downloads/Drugs/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/UCM073395.pdf>. Acesso em: 20 set. 2022.
- IAHNKE, A. O. S et al. Effect of moderate electric field on the properties of gelatin capsule residue-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 29-35, 2019.
- KRIEGEL, C. et al. Fabrication, functionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48(8), p. 775-797, 2008.
- LEIDY, R.; XIMENA, M. Q.-C. Use of electrospinning technique to produce nanofibres for food industries: A perspective from regulations to characterisations. **Trends in Food Science & Technology**, v. 85, p. 92-106, 2019.
- OKUTAN, N.; TERZI, P.; ALTAY, F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. **Food Hydrocolloids**, v. 39 (Supplement C), p. 19-26, 2014.
- SRIDHAR, R. ET al. Electrospayed nanoparticles and electrospun nanofibers based on natural materials: applications in tissue regeneration, drug delivery and pharmaceuticals. **Chemical Society Reviews**, v. 44(3), p. 790-814, 2015.
- STEYAERT, I. Et al. Gelatin nanofibers: Analysis of triple helix dissociation temperature and cold-water-solubility. **Food Hydrocolloids**, v. 57 (Supplement C), p. 200-208, 2016.
- TAVASSOLI-KAFRANI, E.; GOLI, S. A. H.; FATHI, M. Fabrication and characterization of electrospun gelatin nanofibers crosslinked with oxidized phenolic compounds. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 1062-1068, 2007.
- YAO, C.-H. et al. Novel bilayer wound dressing based on electrospun gelatin/keratin nanofibrous mats for skin wound repair. **Materials Science and Engineering: C**, v. 79, p. 533-540, 2017.

CAPÍTULO 9. CONCLUSÃO GERAL

A presente obra traz uma fundamentação teórica pertinente referente ao uso de gelatina para a obtenção de materiais biopoliméricos, bem como elucida as técnicas de processamento e algumas possíveis estratégias para o aprimoramento das propriedades de filmes gelatinosos. O foco do trabalho foi evidenciar a possibilidade de empregar resíduos originados da produção de cápsulas nutracêuticas de gelatina para a obtenção de filmes biodegradáveis e nanofibras através das técnicas de *casting* e *electrospinning*.

Os trabalhos científicos apresentados evidenciaram a eficácia da utilização de estratégias para a melhoria das propriedades dos filmes biodegradáveis à base de resíduos de cápsula de gelatina através da utilização de tratamentos de reticulação com genipina, incorporação de montmorilonita e aquecimento ôhmico. Tais técnicas demonstraram capacidade em melhorar significativamente as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos filmes. Quanto às nanofibras, foi possível realizar a produção em escala laboratorial e empregar solventes de grau alimentício como ácido acético e ácido cítrico.

Deste modo, os filmes à base de resíduo de cápsula de gelatina demonstraram potencial de aplicação em áreas como embalagens alimentícias, enquanto as nanofibras apresentam potencial de utilização em setores que envolvem a área médica e setor alimentício.

REFERÊNCIAS

- ABEYKOON, C. Sensing technologies for process monitoring in polymer extrusion: A comprehensive review on past, present and future aspects. *Measurement: Sensors*, v. 22, p. 100381, 2022.
- ACOSTA, S. et al. Physical properties and stability of starch-gelatin based films as affected by the addition of esters of fatty acids. *Food Hydrocolloids*, v. 49, p. 135-143, 2015.
- AGARWAL, S.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer*, v. 49, n. 26, p. 5603-5621, 2008.
- AGARWAL, S.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 963-991, 2013.
- AHMAD, M. et al. Optical and thermo-mechanical properties of composite films based on fish gelatin/rice flour fabricated by casting technique. *Progress in Organic Coatings*, v. 84, p. 115-127, 2015.
- AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination*, v. 356, n. Supplement C, p. 15-30, 2015a.
- AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. Functional materials by electrospinning of polymers. *Desalination*, v. 356, p. 15-30, 2015b.
- AL-MAQTARI, Q.A et al. Fabrication and characterization of chitosan/gelatin films loaded with microcapsules of *Pulicaria jaubertii* extract. *Food Hydrocolloids*, v. 129, p. 107624, 2022.
- ALVES, P. M. A. et al. Development of films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol) cross linked with glutaraldehyde. *Food Hydrocolloids*, v. 25, n. 7, p. 1751-1757, 2011.
- ANDREUCETTI, C. et al. Effect of surfactants on the functional properties of gelatin-based edible films. *Journal of Food Engineering*, v. 103, n. 2, p. 129-136, 2011.
- ANDREUCETTI, C. et al. Native and Modified Gelatin Films Produced by Casting, Extrusion, and Blowing Extrusion Processes. p. v. 8, n. 1, p. 11-26, 2017.
- ARVANITOYANNIS, I. et al. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. *Food Chemistry*, v. 60, n. 4, p. 593-604, 1997.
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004.
- AZEREDO, H. M. C.; WALDRON, K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact – A review. *Trends in Food Science & Technology*, v. 52, p. 109-122, 2016.
- BAE, H. J. et al. Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposite films. *LWT - Food Science and Technology*, v. 42, n. 6, p. 1179-1186, 2009.

- BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 8, p. 1285-1289, 2007.
- BERTAN, L. C. et al. Effect of fatty acids and 'Brazilian elemi' on composite films based on gelatin. *Food Hydrocolloids*, v. 19, n. 1, p. 73-82, 2005.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.
- BHATTACHARYA, A.; RAY, P. Introduction. In: (Ed.). *Polymer Grafting and Crosslinking*: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- BHUSHANI, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Electrospinning and electro spraying techniques: Potential food based applications. *Trends in Food Science & Technology*, v. 38, n. 1, p. 21-33, 2014.
- BIGI, A. et al. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. *Biomaterials*, v. 22, n. 8, p. 763-768, 2001.
- BIGI, A. et al. Stabilization of gelatin films by crosslinking with genipin. *Biomaterials*, v. 23, n. 24, p. 4827-4832, 2002.
- BIGI, A.; PANZAVOLTA, S.; RUBINI, K. Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films. *Biomaterials*, v. 25, n. 25, p. 5675-5680, 2004.
- CAI, W.; TREMBLAY, L.A.; AN, L. Enhancing consumption responsibility to address global plastic pollution. *Marine Pollution Bulletin*, v. 183, p. 114089, 2022.
- CAMPO, C. D. et al. Effect of incorporation of nutraceutical capsule waste of safflower oil in the mechanical characteristics of corn starch films. *Food Science and Technology (Campinas)*, v. 36, p. 33-36, 2016.
- CAO, N.; FU, Y.; HE, J. Mechanical properties of gelatin films cross-linked, respectively, by ferulic acid and tannin acid. *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 4, p. 575-584, 2007a.
- CAO, N.; FU, Y.; HE, J. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 7, p. 1153-1162, 2007b.
- CAO, N.; YANG, X.; FU, Y. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids*, v. 23, n. 3, p. 729-735, 2009.
- CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. *Food Hydrocolloids*, v. 18, n. 5, p. 717-726, 2004.
- CARVALHO, R. A. et al. Development of edible films based on differently processed Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*) skin gelatin. *Food Hydrocolloids*, v. 22, n. 6, p. 1117-1123, 2008.
- CHENTIR, I. et al. Biofunctional gelatin-based films incorporated with food grade phycocyanin extracted from the Saharian cyanobacterium *Arthrospira* sp. *Food Hydrocolloids*, v. 89, p. 715-725, 2019.

CHAIBI, S. et al. The role of crosslinking on the physical properties of gelatin based films. *Colloid and Polymer Science*, v. 293, n. 10, p. 2741-2752, 2015.

CHIELLINI, E. et al. Composite films based on waste gelatin: thermal–mechanical properties and biodegradation testing. *Polymer Degradation and Stability*, v. 73, n. 3, p. 549-555, 2001.

CHIONO, V. et al. Genipin-crosslinked chitosan/gelatin blends for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 19, n. 2, p. 889-898, 2008.

CHIOU, B.-S. et al. Cold water fish gelatin films: Effects of cross-linking on thermal, mechanical, barrier, and biodegradation properties. *European Polymer Journal*, v. 44, n. 11, p. 3748-3753, 2008.

CLARK, D. *Food Packaging and Sustainability: A Manufacturer's View*. In: ELSEVIER (Ed.). Reference Module in Food Science, 2018. p.1-10.

COELHO, C. C. S. et al. Effect of moderate electric fields in the properties of starch and chitosan films reinforced with microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 174, n. Supplement C, p. 1181-1191, 2017/10/15/ 2017.

COIMBRA, P.; GIL, M.H.; FIGUEIREDO, M. Tailoring the properties of gelatin films for drug delivery applications: Influence of the chemical cross-linking method. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 70, p. 10-19, 2014.

COPPOLA, M.; DJABOUROV, M.; FERRAND, M. Unified phase diagram of gelatin films plasticized by hydrogen bonded liquids. *Polymer*, v. 53, n. 7, p. 1483-1493, 2012.

CRIZEL, T. D. M. et al. Valorization of food-grade industrial waste in the obtaining active biodegradable films for packaging. *Industrial Crops and Products*, v. 87, p. 218-228, 2016.

DANGARAN, K.; TOMASULA, P. M.; QI, P. Structure and Function of Protein-Based Edible Films and Coatings. In: HUBER, C. K. e EMBUSCADO, E. M. (Ed.). *Edible Films and Coatings for Food Applications*. New York, NY: Springer New York, 2009. p.25-56.

DARKO, G. et al. Steady state electrospinning of uniform polyethersulfone nanofibers using a non-heated solvent mixture. *Applied Nanoscience*, v. 6, n. 6, p. 837-845, 2016.

DÍAZ, O.; CANDIA, D.; COBOS, Á. Effects of ultraviolet radiation on properties of films from whey protein concentrate treated before or after film formation. *Food Hydrocolloids*, v. 55, p. 189-199, 2016.

DENG, L. et al. Characterization of gelatin/zein nanofibers by hybrid electrospinning. *Food Hydrocolloids*, v. 75, p. 72-80, 2018.

DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, v. 35, n. 2, p. 151-160, 1995.

DOU, L. et al. Physical properties and antioxidant activity of gelatin-sodium alginate edible films with tea polyphenols. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 118, p. 1377-1383, 2018.

- DUCONSEILLE, A. et al. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. *Food Hydrocolloids*, v. 43, p. 360-376, 2015.
- ELSABEE, M. Z.; NAGUIB, H. F.; MORSI, R. E. Chitosan based nanofibers, review. *Materials Science and Engineering: C*, v. 32, n. 7, p. 1711-1726, 2012
- ETXABIDE, A. et al. Improvement of barrier properties of fish gelatin films promoted by gelatin glycation with lactose at high temperatures. *LWT - Food Science and Technology*, v. 63, n. 1, p. 315-321, 9// 2015.
- ETXABIDE, A. et al. Development of active gelatin films by means of valorisation of food processing waste: A review. *Food Hydrocolloids*, v. 68, p. 192-198, 2017.
- FLAKER, C. H. C. et al. Gelatin-based nanocomposite films: A study on montmorillonite dispersion methods and concentration. *Journal of Food Engineering*, v. 167, Part A, p. 65-70, 2015.
- FLÔRES, S. H. et al. Films for Food From Ingredient Waste. In: ELSEVIER (Ed.). *Reference Module in Food Sciences*, 2017. p.1-40.
- GARAVAND, F. et al. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 104, p. 687-707, 2017.
- GETASHEW, A.T. et al. Fish skin gelatin based packaging films functionalized by subcritical water extract from spent coffee ground. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 29, p. 100735, 2021.
- GHORANI, B.; TUCKER, N. Fundamentals of electrospinning as a novel delivery vehicle for bioactive compounds in food nanotechnology. *Food Hydrocolloids*, v. 51, n. Supplement C, p. 227-240, 2015.
- GHOSHAL, S. et al. Heterogeneities in gelatin film formation using single-sided NMR. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 49, p. 16356-63, 2010.
- GIOFFRÈ, M. et al. Role of pH on stability and mechanical properties of gelatin films. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, v. 27, n. 1, p. 67-77, 2012.
- GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Incorporation of antioxidant borage extract into edible films based on sole skin gelatin or a commercial fish gelatin. *Journal of Food Engineering*, v. 92, n. 1, p. 78-85, 2009a.
- GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Physical and chemical properties of tuna-skin and bovine-hide gelatin films with added aqueous oregano and rosemary extracts. *Food Hydrocolloids*, v. 23, n. 5, p. 1334-1341, 2009b.
- GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Physico-chemical and film-forming properties of bovine-hide and tuna-skin gelatin: A comparative study. *Journal of Food Engineering*, v. 90, n. 4, p. 480-486, 2009c.
- GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Physical and chemical properties of tuna-skin and bovine-hide gelatin films with added aqueous oregano and rosemary extracts. *Food Hydrocolloids*, v. 23, n. 5, p. 1334-1341, 2009b.

- GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. et al. Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae* Turcz). *Food Hydrocolloids*, v. 21, n. 7, p. 1133-1143, 2007.
- GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. et al. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science & Technology*, v. 20, n. 1, p. 3-16, 2009.
- GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. et al. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. *Food Hydrocolloids*, v. 25, n. 8, p. 1813-1827, 2011.
- GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. *Science*, v. 297, n. 5582, p. 803-807, 2002.
- GULLAPALLI, R. P. Soft gelatin capsules (softgels). *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 99, n. 10, p. 4107-4148, 2010.
- GUO, J. et al. Periodate oxidation of xanthan gum and its crosslinking effects on gelatin-based edible films. *Food Hydrocolloids*, v. 39, p. 243-250, 2014.
- HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I.-K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.
- HE, Q. et al. Fabrication of gelatin-TiO₂ nanocomposite film and its structural, antibacterial and physical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 84, p. 153-160, 2016.
- HOQUE, M. S.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Effect of heat treatment of film-forming solution on the properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin. *Journal of Food Engineering*, v. 96, n. 1, p. 66-73, 2010.
- HOSSEINI, S. F. et al. Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties. *Food Chemistry*, v. 194, p. 1266-1274, 2016.
- HU, H.; ONYEBUEKE, L.; ABATAN, A. Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites-review and evaluation. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, v. 9, No.04, p. 45, 2010.
- HUANG, Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.
- IAHNKE, A. O. E. S. et al. Residues of minimally processed carrot and gelatin capsules: Potential materials for packaging films. *Industrial Crops and Products*, v. 76, p. 1071-1078, 2015.
- IAHNKE, A. O. E. S. et al. Antioxidant films based on gelatin capsules and minimally processed beet root (*Beta vulgaris* L. var. *Conditiva*) residues. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 10, p. 43094, 2016.
- JUSOH, N.A.M.; ISA, M.I.N.; E SARBON, N.M. Physical, mechanical and antioxidant properties of chicken skin gelatin films incorporated with virgin coconut oil. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 45, p. 102525, 2022.

- KADAM, S. U. et al. Development of biopolymer-based gelatin and casein films incorporating brown seaweed *Ascophyllum nodosum* extract. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 6, p. 68-74, 2015.
- KAI, D.; LIOW, S. S.; LOH, X. J. Biodegradable polymers for electrospinning: Towards biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, v. 45, n. Supplement C, p. 659-670, 2014.
- KARIM, A. A.; BHAT, R. Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. *Food Hydrocolloids*, v. 23, n. 3, p. 563-576, 2009.
- KAVOOSI, G. et al. Effects of essential oil on the water binding capacity, physico-mechanical properties, antioxidant and antibacterial activity of gelatin films. *LWT - Food Science and Technology*, v. 57, n. 2, p. 556-561, 2014.
- KENAWY, E.-R. et al. Biodegradable composite films based on waste gelatin. *Macromolecular Symposia*, v. 144, n. 1, p. 351-364, 1999.
- KI, C.S. et al. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution. *Polymer*, v. 46, p. 5094-5102, 2005.
- KOWALCZYK, D. et al. Characterization of films based on chitosan lactate and its blends with oxidized starch and gelatin. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 77, p. 350-359, 2015.
- KRISHNA, M.; NINDO, C. I.; MIN, S. C. Development of fish gelatin edible films using extrusion and compression molding. *Journal of Food Engineering*, v. 108, n. 2, p. 337-344, 2012.
- KUMAR, A. A.; KARTHICK, K.; ARUMUGAM, K. P. Biodegradable polymers and its applications. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, v. 1, n. 3, p. 173-176, 2011.
- KUMAR, S. et al. Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 16, p. 178-184, 2018.
- LEI, L. et al. Effects of different heating methods on the production of protein–lipid film. *Journal of Food Engineering*, v. 82, n. 3, p. 292-297, 2007.
- LEIDY, R.; XIMENA, Q.-C.M. Use of electrospinning technique to produce nanofibres for food industries: A perspective from regulations to characterisations. *Trends in Food Science & Technology*, v. 85, p. 92-106, 2019.
- LEITE, L.S.F. et al. Eco-friendly gelatin films with rosin-grafted cellulose nanocrystals for antimicrobial packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 165, 2974-2983, 2020.
- LI, X. et al. Fabrication of gelatin–laponite composite films: Effect of the concentration of laponite on physical properties and the freshness of meat during storage. *Food Hydrocolloids*, v. 44, p. 390-398, 2015.
- LIU, Z. et al. Effects of chitosan molecular weight and degree of deacetylation on the properties of gelatine-based films. *Food Hydrocolloids*, v. 26, n. 1, p. 311-317, 2012.

LIU, F. et al. Tailoring physical properties of transglutaminase-modified gelatin films by varying drying temperature. *Food Hydrocolloids*, v. 58, p. 20-28, 2016.

LOO, C.P.Y.; SARBON, N.M. Chicken skin gelatin films with tapioca starch. *Food Bioscience*, v. 35, p. 100589, 2020.

LUCIANO, C.G. et al. Application of bi-layers active gelatin films for sliced dried-cured Coppa conservation. *Meat Science*, v. 189, p. 108821, 2022.

LUO, Q. et al. Gelatin-based composite films and their application in food packaging: A review. *Journal of Food Engineering*, v. 313, p. 110762, 2022.

MA, W. et al. Characterization of gelatin-based edible films incorporated with olive oil. *Food Research International*, v. 49, n. 1, p. 572-579, 2012.

MA, W. et al. Genipin-crosslinked gelatin films as controlled releasing carriers of lysozyme. *Food Research International*, v. 51, n. 1, p. 321-324, 2013.

MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A.; VÁZQUEZ, A. Creep of glutaraldehyde-crosslinked gelatin films. *Materials Science and Engineering: A*, v. 435-436, p. 681-686, 2006.

MARTUCCI, J. F.; VÁZQUEZ, A.; RUSECKAITE, R. A. Nanocomposites based on gelatin and montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 89, n. 1, p. 117-122, 2007.

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

MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradable three-layer film derived from bovine gelatin. *Journal of Food Engineering*, v. 99, n. 3, p. 377-383, 2010.

MARTUCCI, J. F.; ACCAREDDU, A. E. M.; RUSECKAITE, R. A. Preparation and characterization of plasticized gelatin films cross-linked with low concentrations of Glutaraldehyde. *Journal of Materials Science*, v. 47, n. 7, p. 3282-3292, 2012.

MARTUCCI, J. F. et al. Oregano and lavender essential oils as antioxidant and antimicrobial additives of biogenic gelatin films. *Industrial Crops and Products*, v. 71, p. 205-213, 2015.

MATSUDA, S. et al. Bioadhesion of gelatin films crosslinked with glutaraldehyde. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 45, n. 1, p. 20-27, 1999.

MENEZES, M. D. L. R. et al. Effect of tannic acid as crosslinking agent on fish skin gelatin-silver nanocomposite film. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 19, p. 7-15, 2019.

MOLINARO, S. et al. Combination of high-pressure treatment, mild heating and holding time effects as a means of improving the barrier properties of gelatin-based packaging films using response surface modeling. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 30, p. 15-23, 2015.

MORENO, O. et al. Active starch-gelatin films for shelf-life extension of marinated salmon. *LWT - Food Science and Technology*, v. 84, n. Supplement C, p. 189-195, 2017.

MU, C. et al. Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films. *Food Hydrocolloids*, v. 27, n. 1, p. 22-29, 2012.

MUSSO, Y. S.; SALGADO, P. R.; MAURI, A. N. Gelatin based films capable of modifying its color against environmental pH changes. *Food Hydrocolloids*, v. 61, p. 523-530, 2016.

MUSSO, Y. S.; SALGADO, P. R.; MAURI, A. N. Smart gelatin films prepared using red cabbage (*Brassica oleracea* L.) extracts as solvent. *Food Hydrocolloids*, v. 89, p. 674-681, 2019.

NAFCHI, A. M. et al. Effects of nanorod-rich ZnO on rheological, sorption isotherm, and physicochemical properties of bovine gelatin films. *LWT - Food Science and Technology*, v. 58, n. 1, p. 142-149, 2014.

NAGARAJAN, M. et al. Film forming ability of gelatins from splendid squid (*Loligo formosana*) skin bleached with hydrogen peroxide. *Food Chemistry*, v. 138, n. 2-3, p. 1101-1108, 2013.

NAGARAJAN, M. et al. Characteristics of bio-nanocomposite films from tilapia skin gelatin incorporated with hydrophilic and hydrophobic nanoclays. *Journal of Food Engineering*, v. 143, n. 0, p. 195-204, 2014.

NILSUWAN, K. et al. Fish gelatin monolayer and bilayer films incorporated with epigallocatechin gallate: Properties and their use as pouches for storage of chicken skin oil. *Food Hydrocolloids*, v. 89, p. 783-791, 2019.

NILSUWAN, K. et al. Fish gelatin films laminated with emulsified gelatin film or poly(lactic) acid film: Properties and their use as bags for storage of fried salmon skin. *Food Hydrocolloids*, v. 111, p. 106199, 2021.

NÚÑEZ-FLORES, R. et al. Physical and functional characterization of active fish gelatin films incorporated with lignin. *Food Hydrocolloids*, v. 30, n. 1, p. 163-172, 2013.

NUR HANANI, Z. A. et al. Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. *Journal of Food Engineering*, v. 113, n. 4, p. 606-614, 12// 2012.

NUR HANANI, Z. A. et al. Effect of plasticizer content on the functional properties of extruded gelatin-based composite films. *Food Hydrocolloids*, v. 31, n. 2, p. 264-269, 6// 2013.

NUR HANANI, Z. A. et al. Extrusion of gelatin-based composite films: Effects of processing temperature and pH of film forming solution on mechanical and barrier properties of manufactured films. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 2, n. 2, p. 91-101, 12// 2014.

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

OKUTAN, N.; TERZI, P.; ALTAY, F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. *Food Hydrocolloids*, v. 39, n. Supplement C, p. 19-26, 2014.

- PANZAVOLTA, S. et al. Montmorillonite reinforced type A gelatin nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 11, p. n/a-n/a, 2014.
- PARK, J. W.; WHITESIDE, W. S.; CHO, S. Y. Mechanical and water vapor barrier properties of extruded and heat-pressed gelatin films. *LWT - Food Science and Technology*, v. 41, n. 4, p. 692-700, 2008.
- PATWARY, M.A.S.; SURID, S.M.; GAFUR, M.A. Properties and Applications of Biodegradable Polymers. *Journal of Research Updates in Polymer Science*, v. 9, p. 32-41, 2020.
- PAVLOV, G. et al. Orientational order in surface layers of gelatin films. *European Polymer Journal*, v. 37, n. 1, p. 179-182, 2001.
- PLASTICSEUROPE. *Plastics – The Facts 2022*. Disponível em: < <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> >. Acesso em: 27 jan. 2023.
- PEÑA, C. et al. Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 17, p. 6836-6842, 2010.
- PEREIRA, R. N. et al. Effects of Electric Fields on Protein Unfolding and Aggregation: Influence on Edible Films Formation. *Biomacromolecules*, v. 11, n. 11, p. 2912-2918, 2010.
- PRASERTSUNG, I. et al. Surface modification of dehydrothermal crosslinked gelatin film using a 50 Hz oxygen glow discharge. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, Supplement 1, p. S133-S138, 2010.
- PRANOTO, Y.; LEE, C. M.; PARK, H. J. Characterizations of fish gelatin films added with gellan and κ-carrageenan. *LWT - Food Science and Technology*, v. 40, n. 5, p. 766-774, 2007.
- PULLA-HUILLCA, P.V. et al. Wettability of gelatin-based films: The effects of hydrophilic or hydrophobic plasticizers and nanoparticle loads. *Journal of Food Engineering*, v. 297, p. 110480, 2022.
- QUERO, F. et al. Stress transfer and matrix-cohesive fracture mechanism in microfibrillated cellulose-gelatin nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 195, p. 89-98, 2018.
- RASID, N. A. M. et al. Rheological, functional and antioxidant properties of films forming solution and active gelatin films incorporated with *Centella asiatica* (L.) urban extract. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 18, p. 115-124, 2018.
- RAWDKUEN, S. et al. Application of anthocyanin as a color indicator in gelatin films. *Food Bioscience*, v. 36, p. 100603, 2020.
- RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.
- RENHE, I. R. T. et al. Obtention of blue colorant from jenipapo fruit. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 44, n. 6, p. 649-652, 2009.
- RIBEIRO, H. L. et al. Montmorillonite as a reinforcement and color stabilizer of gelatin films containing acerola juice. *Applied Clay Science*, v. 165, p. 1-7, 2018.

- RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 11, n. 2, p. 369-375, 2010.
- SABAGHI, M. et al. Effect of crosslinking by microbial transglutaminase of gelatin films on lysozyme kinetics of release in food simulants. *Food Bioscience*, v. 48, p. 101816, 2022.
- SANTOS, E.N. et al. Edible active film based on gelatin and *Malpighia emarginata* waste extract to inhibit lipid and protein oxidation in beef patties. *LWT*, v.154, p. 112837, 2022.
- SASTRY, S. K.; BARACH, J. T. Ohmic and Inductive Heating. *Journal of Food Science*, v. 65, n. S8, p. 42-46, 2000.
- SASTRY, S. Ohmic heating and moderate electric field processing. *Food Science and Technology International*, v. 14, n. 5, p. 419-422, 2008.
- SCHIFFMAN, J. D.; SCHAUER, C. L. A Review: electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications. *Polymer Reviews*, v. 48, n. 2, p. 317-352, 2008.
- SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, v. 26, n. 3, p. 246-265, 2008.
- SHI, C. et al. Preparation and characterization of gelatin film modified by cellulose active ester. *Polymer Bulletin*, v. 74, n. 9, p. 3505-3525, 2017.
- SOBRAL, P. J. A. et al. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, v. 15, n. 4-6, p. 423-432, 2001.
- SORADECH, S. et al. An approach for the enhancement of the mechanical properties and film coating efficiency of shellac by the formation of composite films based on shellac and gelatin. *Journal of Food Engineering*, v. 108, n. 1, p. 94-102, 2012.
- SOTHORNVIT, R. Nanostructured materials for food packaging systems: new functional properties. *Current Opinion in Food Science*, v. 25, p. 82-87, 2019.
- STAROSZCZYK, H. et al. Molecular and structural characteristics of cod gelatin films modified with EDC and TGase. *Food Chemistry*, v. 130, n. 2, p. 335-343, 2012.
- STAROSZCZYK, H. et al. Fish gelatin-nanoclay films. Part I: Effect of a kind of nanoclays and glycerol concentration on mechanical and water barrier properties of nanocomposites. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 41, n. 5, p. e13211-n/a, 2017.
- STAROSZCZYK, H. et al. Fish gelatin films containing aqueous extracts from phenolic-rich fruit pomace. *LWT*, v. 117, p. 108613, 2020.
- STEAERT, I. et al. Gelatin nanofibers: Analysis of triple helix dissociation temperature and cold-water-solubility. *Food Hydrocolloids*, v. 57, n. Supplement C, p. 200-208, 2016.

- 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*, v. 24, p. 111-119, 2018.
- SYAHIDA, S.N. et al. Effects of palm wax on the physical, mechanical and water barrier properties of fish gelatin films for food packaging application. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 23, p. 100437, 2020.
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, v. 14, n. 3, p. 71-78, 2003.
- THEERAWITAYAART, W. et al. Storage stability of fish gelatin films by molecular modification or direct incorporation of oxidized linoleic acid: Comparative studies. *Food Hydrocolloids*, v. 113, p. 106481, 2021.
- THOMAZINE, M.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. *Journal of Food Science*, v. 70, n. 3, p. E172-E176, 2005.
- TONGDEESOONTORN, W.; RAWDKUEN, S. gelatin-based films and coatings for food packaging applications. In: ELSEVIER (Ed.). *Reference Module in Food Sciences*, 2019. p.1-15.
- TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Physico-chemical properties, morphology and antioxidant activity of film from fish skin gelatin incorporated with root essential oils. *Journal of Food Engineering*, v. 117, n. 3, p. 350-360, 2013.
- 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*, v. 29, p. 100688, 2021.
- VALENCIA, G. A. et al. Physical and morphological properties of nanocomposite films based on gelatin and Laponite. *Applied Clay Science*, v. 124-125, p. 260-266, 2016.
- VANIN, F. M. et al. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloids*, v. 19, n. 5, p. 899-907, 2005.
- VARGHESE, K. S. et al. Technology, applications and modelling of ohmic heating: a review. *Journal of Food Science and Technology*, v. 51, n. 10, p. 2304-2317, 2014.
- WANG, X..H. Biodegradable Polymers, History Tells Polymer Science's Fortune. *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 40, p. 431-432, 2022.
- WANG, L. Z. et al. Assessment of film-forming potential and properties of protein and polysaccharide-based biopolymer films. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 42, n. 9, p. 1128-1138, 2007.
- WANG, W. et al. Preparation of reduced graphene oxide/gelatin composite films with reinforced mechanical strength. *Materials Research Bulletin*, v. 47, n. 9, p. 2245-2251, 2012.
- WANG, K. et al. Effect of photochemical UV/riboflavin-mediated cross-links on different properties of fish gelatin films. *Journal of Food Process Engineering*, v. 40, n. 5, p. e12536-n/a, 2017.

- WANG, S. et al. Packaging films formulated with gelatin and anthocyanins nanocomplexes: Physical properties, antioxidant activity and its application for olive oil protection. *Food Hydrocolloids*, v. 96, p. 617-624, 2019.
- WANG, Y.-Z.; WENG, Y.-X. Special topic on bio-based and biodegradable polymers. *Science China Chemistry*, v. 59, n. 11, p. 1353-1354, 2016.
- WU, X. et al. Improved mechanical and thermal properties of gelatin films using a nano inorganic filler. *Journal of Food Process Engineering*, v. 40, n. 3, p. e12469-n/a, 2017.
- YAO, C.-H. et al. Preparation of networks of gelatin and genipin as degradable biomaterials. *Materials Chemistry and Physics*, v. 83, n. 2–3, p. 204-208, 2004.
- YOO, H. S.; KIM, T. G.; PARK, T. G. Surface-functionalized electrospun nanofibers for tissue engineering and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 61, n. 12, p. 1033-1042, 2009.
- ZHANG, X. et al. Chemical cross-linking gelatin with natural phenolic compounds as studied by high-resolution NMR spectroscopy. *Biomacromolecules*, v. 11, n. 4, p. 1125-1132, 2010.
- ZHENG, J. P. et al. Gelatin/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, n. 5, p. 1189-1194, 2002.
- ZHENG, J. P.; LI, P.; YAO, K. D. Preparation and characterization of gelatin/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Materials Science Letters*, v. 21, n. 10, p. 779-781, 2002.
- ZHENG, H. et al. Extruded transglutaminase-modified gelatin–beeswax composite packaging film. *Food Hydrocolloids*, v. 132, p. 107849, 2022.
- ZHOU, C. H.; KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science*, v. 74, p. 3-9, 2013.
- ŁUPINA, K. et al. Edible films made from blends of gelatin and polysaccharide-based emulsifiers - A comparative study. *Food Hydrocolloids*, v. 96, p. 555-567, 2019.

ALINE OLIVEIRA E SILVA IAHNKE - Formada em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em 2014. Mestre e Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos - UFRGS (2019). Realizou parte do seu doutorado na Vrije Universiteit Brussel (Bélgica), junto ao grupo de pesquisa de Química, Física e Ciência dos Polímeros. Realizou período de pesquisa (2018-2019) no Laboratório de Bioativos da Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO). Atualmente, é professora substituta na Universidade Federal do Rio Grande - FURG, onde ministra as disciplinas de Análise de Alimentos I, Análise de Alimentos II e Toxicologia de Alimentos para o curso de Engenharia de Alimentos. Trabalha em projetos e linhas de pesquisa relacionados ao estudo e desenvolvimento de filmes biodegradáveis, comestíveis, ativos e funcionais; reutilização de resíduos industriais para produção de materiais; caracterização térmica (TGA, DSC, DTA), microestrutural (MEV), mecânica (texturômetro) e físico-química de materiais poliméricos; biodegradabilidade e efeito no solo de materiais biodegradáveis e plásticos convencionais; efeito de embalagens biodegradáveis e ativas na conservação de alimentos; comunicação de risco de surtos alimentares; emprego de nanotecnologia nas áreas de ciência, microbiologia e gastronomia; caracterização e avaliação de propriedades físico-químicas e instrumentais de alimentos.

FILMES BIODEGRADÁVEIS E NANOFIBRAS DE RESÍDUOS DE CÁPSULA DE GELATINA

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br

FILMES BIODEGRADÁVEIS E NANOFIBRAS DE RESÍDUOS DE CÁPSULA DE GELATINA

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br