



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Luíza Schmitz

Desenvolvimento e caracterização de filmes de ulvana incorporados com cera de carnaúba: avaliação das propriedades mecânicas e de solubilidade em água

Florianópolis

2023

Luíza Schmitz

Desenvolvimento e caracterização de filmes de ulvana incorporados com cera de carnaúba: avaliação das propriedades mecânicas e de solubilidade em água

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon.

Coorientador: Dr. Eduardo de Oliveira Bastos.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pela autora, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Schmitz, Luíza

Desenvolvimento e caracterização de filmes de ulvana incorporados com cera de carnaúba: avaliação das propriedades mecânicas e de solubilidade em água / Luíza Schmitz ; orientador, Orestes Estevam Alarcon, coorientador, Eduardo de Oliveira Bastos, 2023.

76 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Solubilidade em água. 3. Filmes de ulvana. 4. Cera de carnaúba. I. Alarcon, Orestes Estevam. II. Bastos, Eduardo de Oliveira. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ULVANA
INCORPORADOS COM CERA DE CARNAÚBA: AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA”**

por

Luíza Schmitz

Dissertação de Mestrado julgada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração em Polímeros, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon

Orientador

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto

Coordenador do PPGMAT

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Valéria Laneuville Teixeira

Prof. Dr. Márcio Celso Fredel

Florianópolis, 2023.

AGRADECIMENTOS

Uma jornada não se constrói sozinha e cada pessoa que passou por mim, com ou sem intenção, teve influência em quem eu sou hoje, portanto, não tenho como citar todas as pessoas, mas sou grata por cada uma delas.

Família, pra mim, é o abrigo durante as maiores tempestades da vida. É sobre conviver e se sentir tão à vontade que, em certos momentos, até pensamos que são para sempre. Portanto, quero registrar que cada ocasião junto a vocês é uma grande benção. Vejo o quanto vocês se esforçam/esforçaram para que eu fosse/seja sempre feliz em todas as minhas escolhas e queria dizer que ver vocês felizes é a minha maior felicidade. Minha jornada tem muito de vocês: pai, mãe e mano. Amo vocês.

Ao meu orientador, muito obrigada do fundo do meu coração por acreditar em mim e no meu potencial. Também gostaria de agradecer por tantos ensinamentos e por me incluir em tantos projetos.

Ao meu coorientador, por ter me apresentado esse mundo fascinante das algas. Por ter me ajudado tanto na parte experimental do trabalho. Muito obrigada!

Já falei anteriormente sobre família, mas preciso destacar meu irmão novamente. Sem a sua insistência eu nem teria me inscrito no processo seletivo de mestrado na UFSC, sempre achei que não fosse capaz de ser aprovada. Não parando por aí, você fez de tudo para que a minha estadia em Florianópolis fosse a melhor possível. E foi. Você foi um orientador para mim. Me inspiro muito em você. Obrigada pela paciência e por ler tantas vezes o meu trabalho. Prometo não colocar brócolis na airfryer.

Não posso deixar de falar do Joaquim, meu gato, que nunca vai ler esse agradecimento por motivos óbvios. O gatinho que vive grudado em mim e tenho quase certeza que me tem como “humana número um” torna a minha vida muito mais feliz e leve. Obrigada Jojo, te adotar foi uma das melhores escolhas que eu fiz na vida.

“Muda tuas ideias e mudarás teu mundo.”

(PEALE, Norman Vincent)

RESUMO

O uso de biopolímeros em embalagens aumentou com o passar dos anos por serem mais sustentáveis do que os polímeros sintéticos. Entretanto, há vários problemas relacionados aos principais biopolímeros do mercado, tal como a utilização de terras agrícolas. Os biopolímeros oriundos de algas são alternativas promissoras para os biopolímeros utilizados atualmente pois além de captar CO₂, seu custo de cultivo de algas é comparativamente mais baixo, não necessitam de terra arável, podem ser cultivadas usando águas residuais e não competem com alimentos. Os filmes obtidos a partir de polissacarídeos de algas, entretanto, possuem baixa propriedade de barreira à água, que limita suas aplicações, principalmente na indústria de alimentos. O presente trabalho tem como hipótese que um filme produzido com polímeros derivados da *Ulva* com cera de carnaúba pode ser uma alternativa sustentável à indústria de embalagens alimentícias. Resultados da revisão sistemática da literatura indicam o potencial promissor do uso da cera de carnaúba para o aumento das propriedades de barreira à água e redução da solubilidade em água de filmes biopoliméricos, entretanto, sua influência sobre as propriedades mecânicas permanece inconclusiva. A incorporação da cera de carnaúba em filmes de ulvana se mostrou promissora na redução significativa da solubilidade em água. Por meio da Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier, foi identificada menor intensidade nas áreas de banda entre 3500 cm⁻¹ e 3200 cm⁻¹, atribuída ao aumento da hidrofobicidade dos filmes pelo acréscimo da cera de carnaúba. No entanto, no aspecto visual dos filmes, as composições contendo cera de carnaúba apresentaram aglomerados, os quais promoveram variação das medidas de espessura e descontinuidades dimensionais nos filmes. As propriedades mecânicas dos filmes, por sua vez, não apresentaram diferenças significativas em relação à composição sem cera de carnaúba. Apesar de serem inconclusivas, a distribuição dos dados de resistência à tração se mostrou não adequada para materiais de embalagem de alimentos. Em suma, o presente estudo sugere que a adição da cera de carnaúba possui efeito de hidrofobização dos filmes de ulvana, e, por isso, é promissora para aplicação no campo de embalagens. Entretanto, pesquisas são necessárias para adaptar os filmes de ulvana com cera a aplicações alimentares, principalmente acerca das propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Cera de Carnaúba, Filmes de Ulvana, Solubilidade em água

ABSTRACT

The use of biopolymers in packaging has increased over the years because they are more sustainable than synthetic polymers. However, there are several problems related to the main biopolymers on the market, such as the use of agricultural land. Biopolymers derived from algae are promising alternatives to the biopolymers currently used because in addition to capturing CO₂, their cost of growing algae is comparatively lower, they do not require arable land, they can be grown using wastewater and they do not compete with food. The films obtained from algal polysaccharides, however, have low water barrier properties, which limits their applications, mainly in the food industry. The present work hypothesizes that a film produced with polymers derived from *Ulva* with carnauba wax can be a sustainable alternative for the food packaging industry. Results of the systematic literature review indicates the promising potential of using carnaúba wax to increase the water barrier properties and reduce the water solubility of biopolymer films, however, its influence on the mechanical properties remains inconclusive. The incorporation of carnaúba wax into ulvan films showed promise in significantly reducing water solubility. By Fourier Transform Infrared Spectroscopy, a lower intensity was identified in the band areas between 3500 cm⁻¹ and 3200 cm⁻¹, attributed to the increase in the hydrophobicity of the films by the addition of carnaúba wax. However, in the visual appearance of the films, the compositions containing carnaúba wax showed agglomerates, which promoted variation in thickness measurements and dimensional discontinuities in the films. The mechanical properties of the films, in turn, did not show significant differences in relation to the composition without carnaúba wax. Despite being inconclusive, the distribution of tensile strength data proved to be unsuitable for food packaging materials. In short, the present study suggests that the addition of carnaúba wax has a hydrophobizing effect on the ulvan films, and, therefore, is promising for application in the field of packaging. However, research is needed to adapt waxed ulvan films to food applications, mainly regarding mechanical properties.

Keywords: Carnaúba wax, Ulvan films, Water solubility

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos principais dissacarídeos da <i>Ulva</i> : Ulvanobiurônicos e Ulvanobioses	21
Figura 2 - Estrutura química do emulsificante Tween-80	22
Figura 3 - Algas do gênero <i>Ulva</i> após a limpeza em água corrente (a), após a secagem (b) e após a moagem manual (c)	45
Figura 4 - Polissacarídeos de <i>ulva</i> precipitados com etanol (a), polissacarídeos recuperados após a filtração (b) e após a moagem manual (c)	46
Figura 5 - Fluxograma da seleção dos testes estatísticos em função de P-valor	51
Figura 6 - Associações propostas entre os diferentes polissacarídeos da parede celular da <i>Ulva</i> sp.	53
Figura 7 - Aspecto visual das diferentes composições do estudo	54
Figura 8 - <i>Boxplot</i> da distribuição de dados acerca da espessura dos filmes	55
Figura 9 - Gráfico QQ da distribuição de dados acerca da espessura dos filmes	56
Figura 10 - Gráfico QQ da distribuição de dados acerca da solubilidade dos filmes	59
Figura 11 - <i>Boxplot</i> da distribuição de dados acerca da solubilidade dos filmes	61
Figura 12 - Diferença entre as médias do ensaio de solubilidade de CC5, CC10 e CC15 com a composição controle (CC0)	62
Figura 13 - Espectro no infravermelho por transformada de Fourier dos filmes CC0, CC5, CC10 e CC15	63
Figura 14 - <i>Boxplot</i> da distribuição de dados acerca da resistência à tração dos filmes	65
Figura 15 - <i>Boxplot</i> da distribuição de dados acerca da deformação na ruptura dos filmes	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Galus <i>et al.</i> (2020)	26
Tabela 2 - Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Santos <i>et al.</i> (2014)	27
Tabela 3 - Solubilidade em água, resistência ao vapor de água (WVR), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Chiumarelli; Hubinger (2014)	28
Tabela 4 - Solubilidade em água, permeabilidade em água, resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Weller; Gennadios; Saraiva (1998)	29
Tabela 5 - Formulações do estudo de Xavier <i>et al.</i> (2020)	30
Tabela 6 - Solubilidade em água, resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Xavier <i>et al.</i> (2020)	31
Tabela 7 - Formulações do estudo de Rodrigues <i>et al.</i> (2014)	32
Tabela 8 - Solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Rodrigues <i>et al.</i> (2014)	32-33
Tabela 9 - Permeabilidade ao vapor de água (WVP) e resistência à tração das formulações de Talens; Krochta (2005)	34
Tabela 10 - Solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Oliveira Filho <i>et al.</i> (2020)	35
Tabela 11 - Solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Oliveira Filho <i>et al.</i> (2021)	36-37
Tabela 12 - Solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Romani <i>et al.</i> (2020)	38
Tabela 13 - Resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Zhang; Simpson e Dumont (2018)	40
Tabela 14 - Permeabilidade ao vapor de água (WVP) das formulações de Santos <i>et al.</i> (2017)	41
Tabela 15 - Melhores resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de solubilidade dos filmes deste capítulo	42
Tabela 16 - Melhores resultados da incorporação da cera de carnaúba na	43-44

propriedade de permeabilidade ao vapor de água dos filmes deste capítulo

Tabela 17 - Melhores resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de resistência à tração dos filmes deste capítulo 44-45

Tabela 18 - Melhores resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de deformação na ruptura dos filmes deste capítulo 45-46

Tabela 19 - Codificação dos filmes 47

Tabela 20 – Identificação das frequências vibracionais dos filmes 63-64

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - <i>Strings</i> para a seleção de estudos primários	25
Quadro 2 - Critérios para a exclusão de estudos primários	25
Quadro 3 - Entradas e saídas do Teste de Shapiro-Wilk para os dados de espessura no Software RStudio	57-58
Quadro 4 - Entradas e saídas para plotar o gráfico QQ no Software RStudio	59
Quadro 5 - Entradas e saídas do Teste de Kruskal-Wallis no Software RStudio	59
Quadro 6 - Entradas e saídas do Teste de Conover e correção de Hommel para as espessuras das composições do estudo	60
Quadro 7 - Entradas e saídas da ANOVA no Software RStudio	62
Quadro 8 - Entradas e saídas do Teste de Dunnett no Software RStudio	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Amido de araruta
AE	Ácido esteárico
AM	Amido de mandioca
ANOVA	Análise de variância
CA	Cera de abelha
CC	Cera de carnaúba
CEO	Óleo essencial de <i>Cymbopogon martini</i>
CNC	Nanocristais de celulose
CNW	Nanoemulsão de cera de carnaúba
DR	Deformação na ruptura
ECC	Emulsão de cera de carnaúba
EHL	Equilíbrio hidrófilo-lipófilo
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
G	Glicerol
GE	Gelatina
GRAS	Substância geralmente reconhecida como segura
H ₀	Hipótese de nulidade
HLB	Hydrophile-lipophile balance
KG	<i>Konjak Glucomanano</i>
ME	Microemulsões
MEO	Óleo essencial de <i>Mentha spica</i>
NE	Nanoemulsões
O/A	Óleo disperso em água
PBAT	Poli(tereftalato co-butileno adipato)
PBS	Poli(succinato de butileno)

PLA	Poli(ácido láctico)
QQ	Gráfico quantil-quantil
TCM	Óleo de triglicerídeo de cadeia média
TS	Resistência à tração
WP	Whey protein
WVP	Permeabilidade ao vapor de água
WVR	Resistência ao vapor de água

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS DE USO ÚNICO	19
2.2 MACROALGAS E SEUS POLISSACARÍDEOS	20
2.3 ULVANA E SUA APLICAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS	21
2.4 CERA DE CARNAÚBA	23
2.5 FORMULAÇÃO DE EMULSÕES ESTÁVEIS	23
2.6 REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA CIENTÍFICA	24
2.6.1 Galus <i>et al.</i> (2020)	25
2.6.2 Santos <i>et al.</i> (2014)	27
2.6.3 Chiumarelli; Hubinger (2014)	28
2.6.4 Weller; Gennadios; Saraiva (1998)	29
2.6.5 Xavier <i>et al.</i> (2020)	30
2.6.6 Rodrigues <i>et al.</i> (2014)	32
2.6.7 Talens; Krochta (2005)	34
2.6.8 Oliveira Filho <i>et al.</i> (2020)	35
2.6.9 Oliveira Filho <i>et al.</i> (2021)	36
2.6.10 Romani <i>et al.</i> (2020)	37
2.6.11 Haruna; Wang; Pang (2019)	38
2.6.12 Zhang; Simpson; Dumont (2018)	39
2.6.13 Santos <i>et al.</i> (2017)	40
2.7 RESUMO DA REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 MATERIAIS	47
3.2 MÉTODOS	47
3.2.1 Coleta	47
3.2.2 Extração dos polissacarídeos da <i>Ulva</i>	48
3.2.3 Preparação dos filmes de ulvana	48
3.2.4 Caracterização dos filmes	49
3.2.4.1 Espessura	50
3.2.4.2 Solubilidade em água	50
3.2.4.3 FTIR	50
3.2.4.4 Propriedades mecânicas de tração	50
3.2.4.5 Propriedades visuais	51
3.2.5 Análise estatística dos resultados	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS DA ULVANA	54
4.2 ASPECTO VISUAL DOS FILMES	56
4.3 ESPESSURA DOS FILMES	57
4.4 SOLUBILIDADE EM ÁGUA DOS FILMES	61
4.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FILMES	65
4.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS FILMES	66

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de embalagens para alimentos está respondendo à demanda resultante do aumento populacional e crescimento do ramo de entrega de comida pela internet (NCUBE *et al.*, 2021; TYAGI *et al.*, 2021). De acordo com a European Bioplastics (2021), o uso de biopolímeros em embalagens ocupou 48% do mercado global de biopolímeros, maior área de aplicação em 2021.

Filmes de biopolímeros têm recebido atenção no setor de embalagens de alimentos não só por serem mais sustentáveis do que polímeros sintéticos, mas também devido às suas propriedades de barreira nas trocas gasosas e da manutenção da integridade dos produtos alimentícios (SHAHIDI *et al.*, 2022). O poli(ácido lático) (PLA), o poli(tereftalato co-butileno adipato) (PBAT) e o poli(succinato de butileno) (PBS) têm ganhado destaque no mercado de embalagens flexíveis, evidenciado pelo aumento do número de patentes e artigos (RAMESHKUMAR *et al.*, 2020; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

Entretanto, vários problemas estão atrelados a esses polímeros. O PLA compete pela produção de alimentos ricos em amido, como o milho, também compete com a produção de biocombustíveis e ocupa terras aráveis (BOS *et al.*, 2012). Embora o PBAT seja biodegradável, sua origem é petroquímica, ou seja, não é renovável (RAMESHKUMAR *et al.*, 2020). Já o PBS pode ser obtido por fontes fósseis e também renováveis, porém o ácido succínico, precursor desse polímero, também é utilizado em uma gama enorme de aplicações, como tensoativo em detergentes; quelante de íons para prevenir a corrosão na indústria de galvanoplastia; acidulante, regulador de pH e aromatizante na indústria alimentícia e produtos farmacêuticos (XU; GUO, 2010).

Outros biopolímeros de destaque são os oriundos de algas. Devadas *et al.* (2021) citam que os benefícios dos biopolímeros de alga a outros biopolímeros são sua alta produtividade, capacidade de absorção de CO₂ e liberação de O₂ no meio ambiente e a sua flexibilidade de cultivo. Além disso, o custo de cultivo de algas é baixo pois não necessitam de terra arável em comparação com o cultivo de safras terrestres, podem ser cultivadas usando águas residuais e não competem com a produção de alimentos.

Os filmes obtidos a partir de polissacarídeos de algas, entretanto, possuem baixa propriedade de barreira à água, que limita suas aplicações, principalmente na indústria de alimentos (KADAR *et al.*, 2021). Revestimentos poliméricos podem ser utilizados para o aumento da hidrofobicidade de filmes, como o polietileno de baixa densidade, entretanto, além de serem resistentes a biodegradação, sua permeabilidade ao vapor de água é, em alguns

casos, maior do que para revestimentos utilizados na indústria alimentícia (KYAW *et al.*, 2012; HAMILTON, 1967; WELLER, GENNADIOS, SARAIVA, 1998). Alguns revestimentos utilizados para o aumento da hidrofobicidade no campo de alimentos são óleos vegetais, cera de abelha, de candelila e de carnaúba.

A cera de carnaúba é obtida por meio do pó extraído das folhas da palmeira brasileira, a *Copernicia cerifera*, e é composta majoritariamente por uma mistura de ácidos graxos e álcoois de cadeia longa (XAVIER *et al.*, 2020). Não obstante, segundo a Food and Drug Administration (FDA), ela é considerada uma substância geralmente reconhecida como segura (GRAS), ou seja, seu uso em alimentos é seguro para o consumo (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2021). Cerca de 55% das ceras de origem vegetal comercializadas a nível mundial são oriundas da carnaubeira, produzida apenas em território brasileiro. Possui representatividade econômica regional, pois é produzida apenas no Nordeste e representatividade nacional, pois participa entre os principais produtos da pauta de exportações brasileiras, se destacando frente a outras ceras pelo volume de recursos gerados (CERQUEIRA; GOMES, 2015).

Dada a demanda crescente de embalagens de alimentos apresentada por Ncube *et al.* (2021) e Tyagi *et al.* (2021), fica evidente a busca por soluções para esse mercado ser mais sustentável. Ao considerar que os principais polímeros biodegradáveis, ora não são renováveis, ora concorrem com a indústria de alimentos por terras aráveis, a busca por uma solução pode passar pelos mares, mais especificamente por polímeros derivados de algas. A principal dificuldade em utilizar polímeros de algas é sua solubilidade em água. O presente trabalho tem como hipótese que um filme produzido com polímeros derivados de algas com cera de carnaúba pode ser uma alternativa sustentável à indústria de embalagens alimentícias.

Para testar essa hipótese, este estudo tem como objetivo analisar os efeitos da adição de cera de carnaúba em filmes biopoliméricos por meio de uma revisão sistemática. Serão avaliadas as características mecânicas desses filmes, incluindo a resistência à tração e a deformação na ruptura, bem como suas características físicas de solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água. Além disso, este estudo busca desenvolver e caracterizar filmes de ulvana com diferentes concentrações de cera de carnaúba, com a intenção de aumentar a hidrofobicidade dos filmes, tornando-os mais adequados para uso em embalagens flexíveis.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação é produzir e caracterizar filmes à base de polissacarídeos de ulvana, com diferentes concentrações de cera de carnaúba, vislumbrando a redução da solubilidade em água para aplicação no campo de embalagens flexíveis.

Para atingir esse objetivo, devem ser atingidos os seguintes objetivos específicos:

1. Investigar a literatura científica que utiliza cera de carnaúba para o aumento da propriedade de barreira à água em filmes de biopolímeros, por meio de uma revisão sistemática;
2. Realizar a extração do polissacarídeo da alga verde do gênero *Ulva*;
3. Desenvolver e caracterizar filmes à base de ulvana, com diferentes concentrações de cera de carnaúba, por meio de análises mecânicas, químicas e físicas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos adjacentes a embalagens poliméricas para alimento, com foco no uso da ulvana como matéria-prima. Primeiramente, é apresentada uma contextualização dos problemas relacionados a embalagens alimentícias. A seguir, as propriedades e benefícios das algas verdes. Em seguida, a utilização da ulvana em filmes biodegradáveis. Posteriormente, a estrutura e hidrofobicidade da cera de carnaúba, a formulação de emulsões estáveis e, por fim, a revisão sistemática de filmes de biopolímeros contendo cera de carnaúba.

2.1 EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS DE USO ÚNICO

As embalagens alimentícias de uso único conquistaram o coração dos consumidores devido às suas características de praticidade, alta durabilidade e capacidade de proteção do alimento, porém, resultaram na geração de bilhões de toneladas de lixo que, além de poluir o meio ambiente, demoram décadas para se degradarem (DEY *et al.*, 2021). Atualmente, a epidemia do COVID-19 fez com que o consumidor aumentasse sua demanda relacionada à compra de alimentos. As compras *online* foram acrescidas para entrega em domicílio e *take away*, e com isso, houve um aumento no uso de embalagens alimentícias não biodegradáveis e/ou de fontes fósseis (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021).

O destaque para essas embalagens teve a atenção científica e pública quando sua presença se fez recorrente tanto em terra quanto em água. A poluição marinha por embalagens plásticas é preocupante e pode ser encontrada até no gelo do oceano Ártico, tanto na superfície como no fundo do mar (GERASSIMIDOU *et al.*, 2021). Segundo Dybka-Stępień *et al.* (2021), a presença desses polímeros em ambientes extremos resulta da sua fragmentação em micro e nanoplásticos, comumente encontrados no estômago de pássaros, peixes, tartarugas e também no gado, que acabam no sistema digestivo humano pelo consumo das carnes.

A mitigação dos problemas relacionados aos resíduos de embalagens plásticas se faz necessária e, por isso, embalagens de biopolímeros têm ganhado destaque. Os biopolímeros são alternativas mais sustentáveis do que os polímeros sintéticos utilizados atualmente, porém, embora seja uma possível solução para a redução da poluição plástica, outras partes do sistema de produção, consumo e gestão podem ser prejudicadas (SHAHIDI *et al.*, 2022). Entre os biopolímeros mais utilizados para a produção de embalagens está o PLA, que

compete pela produção de alimentos, com a produção de biocombustíveis e ocupa terras aráveis, e o PBAT, que embora seja biodegradável, sua origem é petroquímica (BOS *et al.*, 2012; RAMESHKUMAR *et al.*, 2020).

A solução promissora para a redução da poluição plástica pode surgir do próprio oceano. O uso de algas marinhas para a produção de biopolímeros é uma alternativa aos plásticos sintéticos, que pode beneficiar a economia e o meio ambiente.

2.2 MACROALGAS E SEUS POLISSACARÍDEOS

Três filos representam as macroalgas bentônicas no ambiente marinho, são eles a *Chlorophyta* (algas verdes), *Phaeophyta* (algas pardas) e *Rhodophyta* (algas vermelhas) (LÜNING, 1990). A distribuição geográfica das algas varia de acordo com as adaptações ecológicas a diferentes condições ambientais. As algas vermelhas são mais comuns em regiões de águas quentes, como os trópicos e os subtropicais, enquanto as pardas são mais prevalentes em águas frias, tais como as regiões temperadas e polares (BREEMAN; PAKKER, 1994). As algas verdes, por sua vez, são encontradas em água doce, salobra e salgada e estão distribuídas em todo o planeta, desde áreas tropicais até árticas (LELIAERT, 2019). Os polissacarídeos sulfatados extraídos dessas macroalgas são versáteis e possuem entre as suas aplicações o uso em alimentos, fármacos e cosméticos, devido às suas propriedades gelificantes, emulsificantes e antioxidantes. Alguns dos biopolímeros encontrados nas algas vermelhas, pardas e verdes são a carragenana, alginato e a ulvana, respectivamente (VASCONCELOS, DE ARAÚJO, SANTANA; 2015).

Um estudo realizado por Huerlimann, Nys e Heimann (2010) mostrou que as algas verdes apresentaram melhor desempenho em termos de crescimento e produtividade em comparação com as algas vermelhas e pardas. Tal desempenho das algas verdes foi atribuído à taxa metabólica mais alta em relação às algas vermelhas e pardas, o que significa que elas podem converter a energia da luz em biomassa de forma mais eficiente. Além disso, as algas verdes são mais resistentes a condições ambientais adversas, como altas temperaturas e altas concentrações de sais, o que as torna mais adequadas para o cultivo em larga escala. Não obstante, são capazes de absorver nutrientes, minerais e metais e, por isso, podem ser utilizadas para a biorremediação de águas poluídas e para a minimização do impacto ambiental em formas de vida aquática (LAKSHMI *et al.*, 2020).

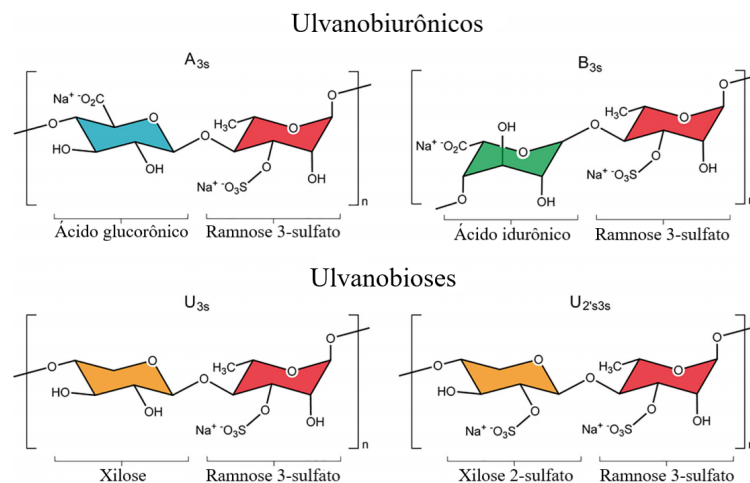
Segundo Lakshmi *et al.* (2020), o crescimento de algas verdes é mais rápido do que as fontes terrestres, permitindo colheita em mais de uma vez por ano, e não requerem terras

agrícolas/insumos, o que pode ajudar a reduzir o conflito de alimentos e biocombustíveis de matérias-primas como milho e cana-de-açúcar. Portanto, essas características das algas verdes as tornam matérias-primas potenciais para a produção de biomateriais e produtos químicos de alto valor (LIM *et al.*, 2021).

2.3 ULVANA E SUA APLICAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS

As algas verdes pertencentes ao gênero *Ulva* são encontradas em todo o mundo e são comuns em áreas costeiras. Embora sua biomassa seja promissora, ainda possui valor agregado baixo e poucas aplicações no que diz respeito às propriedades específicas de seus polissacarídeos de parede celular, que representam cerca de 8 a 29 % da massa seca das algas (SCHRAMM, 1996; ROBIC; SASS; LAHAYE, 2008). É composta por diferentes sequências químicas repetidas, principalmente baseadas em polissacarídeos sulfatados, como por exemplo a ulvana e derivados de monossacarídeos como a ramnose, o ácido glucurônico e idurônico e xilose (GANESAN; SHANMUGAM; BHAT, 2018). Esses monossacarídeos são moléculas de açúcar oriundas de polímeros naturais, utilizadas na formulação de filmes biodegradáveis ou revestimentos comestíveis. A Figura 1 ilustra a nomenclatura e estrutura das principais unidades de dissacarídeos que compõem a ulvana. Os dissacarídeos ulvanobiurônicos A_{3s} contém ácido glucurônico (azul) ligado a ramnose 3-sulfato (vermelho), e B_{3s} , que também contém ramnose 3-sulfato, entretanto, ligado ao ácido idurônico (verde). Os dissacarídeos de ulvanobiose são compostos por ramnose 3-sulfato ligado a xilose (laranja) (KIDGELL *et al.*, 2019).

Figura 1 - Estrutura química dos principais dissacarídeos da Ulvana: Ulvanobiurônicos e Ulvanobioses



Fonte: Adaptado de KIDGELL *et al.* (2019)

A estrutura e as propriedades desses filmes variam de acordo com a proporção de unidades de ácido, por exemplo, o maior teor de ácido glucurônico na estrutura aumenta a rigidez dos filmes, por meio da maior concentração de íons Ca^{2+} . Entretanto, o oposto é verdadeiro e o filme resultante é mais macio e flexível (DYBKA-STEPIEŃ *et al.*, 2021). As propriedades antimicrobianas e antioxidantes da *Ulva*, por sua vez, são provenientes do alto teor de ramnose e ácido urônico, respectivamente (AMIN, 2020).

As propriedades antimicrobianas e antioxidantes da *Ulva* são promissoras para aplicação em embalagens flexíveis para alimentos, pois podem auxiliar na manutenção da integridade do alimento, e, conseqüentemente, aumentar seu tempo de prateleira. Guidara *et al.* (2020) produziram filmes de ulvana, polímero obtido por meio da extração do polissacarídeo sulfatado, da alga verde do gênero *Ulva lactuca* Linnaeus ou L., utilizando glicerol como plastificante. Os filmes produzidos apresentaram resultados promissores para aplicação no ramo de embalagens com propriedades físicas, ópticas, de barreira e mecânicas adequadas. Entretanto, Cazón *et al.* (2017) destacam que os principais fatores limitantes para a aplicação desses filmes de algas estão relacionados às propriedades de alongamento e barreira ao vapor de água.

Na produção de filmes de ulvana geralmente são empregados os seguintes componentes: o polissacarídeo da *Ulva*, o glicerol, o ácido bórico e a água (GUIDARA *et al.*, 2019; SULASTRI *et al.*, 2021). O mecanismo da formação de filmes de ulvana ocorre por meio da ligação do grupo hidroxila da ulvana com o borato, que pode envolver a ramnose e o ácido urônico. Essas interações são predominantemente ligações de hidrogênio e também podem ser iônicas, como no caso do grupo carboxílico do ácido urônico e/ou sulfato com borato, por meio de cátion bivalente (LAHAYE; AXELOS, 1993; SULASTRI *et al.*, 2021).

O glicerol, por sua vez, apresenta uma função plastificante à formulação dos filmes. O plastificante é o aditivo mais importante e proporciona melhoria em propriedades como a flexibilidade e a processabilidade dos polímeros (SUDERMAN; ISA; SARBON, 2018). O glicerol é um poliol com três grupos hidroxila que, intercalados na rede de polissacarídeos, aumentam a distância entre as cadeias poliméricas, reduzindo a força das interações e conseqüentemente aumentando a flexibilidade, teor de umidade e solubilidade (JIA *et al.*, 2018).

Almejando a produção de filmes de ulvana mais hidrofóbicos e priorizando o uso de componentes de origem natural na composição dos mesmos, a solução pode estar na cera de carnaúba.

2.4 CERA DE CARNAÚBA

Uma promissora solução para reduzir a solubilidade em água de filmes de ulvana pode estar nas folhas da palmeira *Copernicia cerifera* (Arruda) Mart. A cera de carnaúba presente nessas folhas é composta majoritariamente por uma mistura de ácidos graxos e álcoois de cadeia longa, que conferem a ela propriedades como o alto poder de hidrofobização (XAVIER *et al.*, 2020; BORBA *et al.*, 2013). Seus principais componentes, segundo Vandenburg e Wilder (1970), são os hidrocarbonetos (~1 %), ésteres alifáticos (~40 %), álcoois monoídricos (~11 %), ésteres ω -hidroxi-alifáticos (~13 %), diésteres alifáticos p-metoxicinâmicos (~6 %), diésteres alifáticos p-hidroxicinâmicos (~21 %) e ácidos não combinados. O teor de ésteres, principais constituintes dessa cera, pode chegar a 85 %. Ela é considerada a cera de maior dureza e possui o ponto de fusão mínimo de 82,5 - 85,0 °C, o maior ponto de fusão em comparação com outras ceras naturais comercializadas (DE FREITAS *et al.*, 2019).

Essa cera natural é obtida pelo corte, moagem e secagem das folhas da *Copernicia cerifera* (Arruda) Mart, que são aquecidas até o ponto de fusão para serem coadas, purificadas e moldadas na forma desejada (MAGNO, 2021). Além disso, a cera de carnaúba é utilizada como revestimento em frutos desde 1930, para a diminuição da perda de umidade e proteção da superfície do fruto durante o seu manuseio (GONÇALVES, 2018). Não obstante, segundo a FDA (2021), ela é considerada uma substância geralmente reconhecida como segura (GRAS), ou seja, seu uso em alimentos é seguro para o consumo.

A cera de carnaúba refinada é classificada pela Instrução Normativa SARC N° 35, de 30 de novembro de 2004 em cinco tipos, partindo do maior grau de pureza: prima 1 ou filtrada amarela; média 2 ou filtrada extra gorda; clara 3 ou filtrada gorda; bruna 4 ou filtrada cinza e negra 5 ou centrifugada cinza. A cera de carnaúba prima 1, de interesse nesse trabalho, é aplicada na indústria de cosméticos, fármacos e alimentos (FREITAS, 2011).

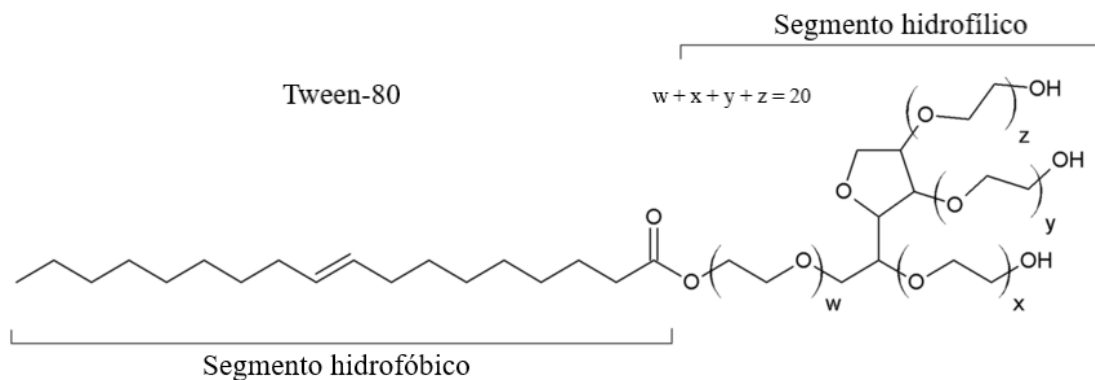
2.5 FORMULAÇÃO DE EMULSÕES ESTÁVEIS

Um fator importante a ser considerado é que cera de carnaúba é imiscível em água, portanto, a homogeneidade dos filmes pode ser comprometida. Podem ser utilizadas substâncias com segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos, denominados emulsificantes, para reduzir a tensão interfacial entre as fases e assim, possibilitar a dispersão do sistema (DALVIN, 2011). Um importante conceito para a seleção de emulsificantes foi introduzido por Griffin em 1949, chamado de equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) ou *hydrophile-lipophile*

balance (HLB). Ele consiste no balanço entre os segmentos hidrofílicos e lipofílicos dos emulsificantes e permite a predição do comportamento do emulsificante, de forma que quanto mais próximo do EHL da fase oleosa da emulsão pretendida, mais eficiente é o emulsificante.

O Tween-80 é um emulsificante hidrossolúvel do tipo não-iônico e possui EHL de 15, mesmo EHL da cera de carnaúba, e, portanto, é considerado um emulsificante eficiente para essa fase oleosa. Além disso, forma emulsões classificadas como óleo disperso em água (O/A). A Figura 2 (vide a próxima página) ilustra a estrutura química do Tween-80 e destaca o segmento hidrofóbico de hidrocarbonetos e porção hidrofílica de polietilenoglicóis e um anel heterocíclico.

Figura 2 - Estrutura química do emulsificante Tween-80



Fonte: Alterado de Szymczyk, Zdziennicka e Jańczuk (2018)

Segundo SZYMCZYK, ZDZIENNICKA e JAŃCZUK (2018), a tensão superficial da cauda do hidrocarboneto do Tween-80 resulta das interações intermoleculares Lifshitz-van der Waals, teoria que leva em consideração a influência de moléculas vizinhas na interação entre cada par de moléculas, e a da cabeça hidrofílica resulta das interações de Lifshitz-van der Waals e ácido-base de Lewis.

2.6 REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA CIENTÍFICA

A primeira etapa para atingir a meta principal desta dissertação é a análise de evidências dos efeitos da cera de carnaúba nas propriedades de solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas de filmes de biopolímeros. Para tal, uma revisão sistemática da literatura foi realizada usando as bases de dados Scopus e Google Acadêmico. Foram incluídos na análise artigos originais escritos em inglês e

português e publicados entre 1998 e 2022. As *strings* de busca utilizadas são descritas no Quadro 1.

Quadro 1 - *Strings* para a seleção de estudos primários

Base de Dados	<i>String</i> Adaptada
Google Acadêmico	Intitle:"Carnauba wax" intitle:"films" film barrier carnauba wax -composite
Scopus	TITLE(Carnauba wax) AND TITLE(films) AND film AND barrier AND "Carnauba wax" -composite

Fonte: Autora (2023)

Os critérios de exclusão de estudos primários são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 - Critérios para a exclusão de estudos primários

Critério	Descrição do Critério de Exclusão de Estudos Primários
CE1	Artigos de revisão
CE2	Data de publicação anterior a 1998
CE3	Artigos fora do escopo do trabalho

Fonte: Autora (2023)

As *strings* utilizadas nas bases de dados Google Acadêmico e Scopus retornaram 3 e 13 artigos, respectivamente. Todos os artigos encontrados estão de acordo com os critérios de inclusão. Três artigos estão presentes em ambas as bases de dados, então 13 artigos foram analisados no total.

Por meio da revisão sistemática dos artigos, foram buscadas evidências dos efeitos da cera de carnaúba nas propriedades de solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas de filmes de biopolímeros. Essas propriedades são importantes para filmes aplicados na indústria de embalagem para alimentos, pois estão relacionadas à durabilidade da embalagem, bem como à capacidade de manter a integridade dos alimentos.

2.6.1 Galus *et al.* (2020)

Galus *et al.* (2020) estudaram os efeitos da incorporação da cera de carnaúba, e candelila e de um emulsificante (Tween-80) nas propriedades morfológicas, mecânicas, de

solubilidade e de barreira de filmes de caseinato de sódio. Os principais resultados são apresentados na Tabela 1.

Os autores observaram que os filmes contendo as ceras apresentaram microestruturas mais descontínuas em comparação com os filmes controle, devido à imiscibilidade entre os componentes, formando agregados de gotículas de cera na superfície dos filmes. Essas gotículas promoveram a maior rugosidade superficial dos filmes, mas influenciaram em estruturas mais coesas e com menos poros.

Tabela 1 - Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Galus *et al.* (2020)

Formulação^a	Solubilidade em água (%)	WVP ($\times 10^{-10}$ g.m⁻¹.Pa⁻¹.s⁻¹)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
1	45,53 ± 0,29	4.75 ± 0.10	1.65 ± 0.42	142. 0 ± 31.3
2	44,46 ± 0,53	3.45 ± 0.25	2.28 ± 0.72	63.7 ± 19.5

^a Formulação 1: 8% de caseinato de sódio e 4% de glicerol; Formulação 2: 8% de caseinato de sódio, 4% de glicerol, 1% de cera de carnaúba e 0.18% de Tween-80
Fonte: Adaptada de Galus *et al.* (2020)

A cera de candelila apresentou maior desempenho nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. Os autores atribuíram essas diferenças à composição química e pelo maior ponto de fusão da cera de carnaúba, que dificulta a produção de emulsões estáveis e uniformes e, conseqüentemente, a sua incorporação nos filmes. A cera de carnaúba provocou uma redução significativa da solubilidade em água dos filmes devido ao caráter hidrofóbico do lipídio. Esse caráter hidrofóbico do lipídio também reduziu a permeabilidade ao vapor de água dos filmes pela diminuição do volume livre entre as cadeias poliméricas, dificultando a difusão de moléculas de água através dos filmes. Por fim, a redução na deformação na ruptura dos filmes foi atribuída aos aglomerados de cera, que promoveram pontos de fragilidade na matriz polimérica, mas que ao serem incorporados formaram uma estrutura mais compacta, e, por conseqüência, mais resistente à tração.

Em suma, a cera de carnaúba levou a redução da solubilidade em água e a permeabilidade ao vapor de água dos filmes, em função da hidrofobicidade da cera. Além disso, provocou o acréscimo na resistência à tração mas reduziu a deformação na ruptura dos filmes, indicando que a sua incorporação resulta em filmes mais resistentes.

2.6.2 Santos *et al.* (2014)

Santos *et al.* (2014) elaboraram filmes de amido de mandioca (AM) com agente plastificante (glicerol) e emulsão de cera de carnaúba (ECC). As proporções em massa de ECC/AM estudadas foram 0/100, 6/94, 13/87, 19/81 e 25/75 com 25 % de glicerol com base no peso seco de AM. Os principais resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Santos *et al.* (2014)

Formulação em peso % de ECC/AM	Solubilidade em água (%)	WVP (g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻²)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
0/100	45,42	4.29	23.21	5.53
6/94	43,32	3.22	12.99	4.30
13/87	36,81	2.35	8.97	4.13
19/81	35,75	2.64	7.06	10.32
25/75	30,91	3.62	2.89	41.29

Fonte: Adaptada de Santos *et al.* (2014)

A cera de carnaúba proporcionou o decréscimo da solubilidade em água e da permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Entretanto, a composição com maior conteúdo de cera de carnaúba apresentou maior permeabilidade ao vapor de água do que formulações com menor conteúdo de ECC, devido ao aumento do volume livre da matriz de amido e consequentemente maior difusão de moléculas de água. A incorporação da ECC nos filmes proporcionou o aumento da deformação na ruptura, característica benéfica para aplicação em embalagens flexíveis, acompanhado pelo decréscimo da resistência à tração devido a má dispersão da cera na matriz de AM.

Em suma, os efeitos da ECC nos filmes de amido foram o aprimoramento das propriedades de barreira à água, também observados por Galus *et al.* (2020). Porém, a possível plastificação dos filmes, ou seja, o aumento da deformação na ruptura acompanhado da redução na resistência à tração não foi observado por Galus *et al.* (2020). Essa divergência de efeito pode ser atribuída à diferente interação da cera de carnaúba com os filmes de

distintas composições (caseinato de sódio e amido de mandioca) e/ou ao agente emulsificante Tween-80, adicionado apenas nas composições contendo a cera.

2.6.3 Chiumarelli; Hubinger (2014)

Chiumarelli e Hubinger (2014) elaboraram filmes contendo amido de mandioca (AM), glicerol (G), ácido esteárico (AE) e cera de carnaúba (CC) em quatro diferentes proporções. Os filmes foram caracterizados por meio da taxa de respiração utilizando maçãs. A permeabilidade ao vapor de água, a densidade da superfície sólida, a solubilidade em água, a espessura, as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas também foram analisadas. Os principais resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Solubilidade em água, resistência ao vapor de água (WVR), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Chiumarelli; Hubinger (2014)

Formulação ^a	Solubilidade em água (%)	WVR (s.cm ⁻¹)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
1	43,14 ± 0,70	36.91 ± 2.26	0.220 ± 0.015	17.673 ± 0.342
2	42,96 ± 2,07	50.75 ± 5.29	0.211 ± 0.011	18.618 ± 1.012
3	27,50 ± 2,67	25.95 ± 2.04	1.067 ± 0.099	24.217 ± 1.704
4	37,87 ± 1,74	44.51 ± 2.15	0.729 ± 0.015	31.074 ± 2.278

^a Formulação 1: 2.50/2.82/0.10/0.90 % peso de AM/G/CC/AE; Formulação 2: 2.50/2.61/0.38/0.62 % peso de AM/G/CC/AE; Formulação 3: 3.50/1.00/0.40/0.60 % peso de AM/G/CC/AE; Formulação 4: 3.00/1.50/0.20/0.80 % peso de AM/G/CC/AE
Fonte: Adaptada de Chiumarelli; Hubinger (2014)

As autoras observaram maior resistência ao vapor de água para concentrações de CC inferiores a 0.38% em peso. A formulação contendo maior quantidade de CC apresentou a menor resistência ao vapor de água devido aos aglomerados de cera, que promoveram a descontinuidade da matriz de amido, porém, foi a composição menos solúvel em água. Esses efeitos também foram observados por Santos *et al.* (2014). As autoras atribuíram a maior resistência a tração às maiores concentrações de amido de mandioca (3.50%) e cera de carnaúba (0.40%), que resultaram em uma matriz polimérica rígida, comprovada pela menor deformação na ruptura, efeitos também observados por Galus *et al.* (2020).

Em síntese, a cera de carnaúba reduziu a solubilidade e aumentou a resistência ao vapor de água, em concentrações menores a 0.38% em peso, devido a hidrofobicidade do lipídio. Também promoveu a rigidez da matriz polimérica, resultando em filmes mais resistentes.

2.6.4 Weller; Gennadios; Saraiva (1998)

Os autores prepararam filmes de zeína pela mistura de zeína (135 g/kg), plastificantes glicerol (37 g/kg) e polietilenoglicol (33 g/kg) e etanol diluído em água 19:1 (795 g/kg). Os filmes foram revestidos por óleo de triglicerídeo de cadeia média (TCM), cera de sorgo/óleo TCM ou cera de carnaúba/óleo TCM. Os filmes foram caracterizados por meio de ensaios de tração, permeabilidade ao vapor de água e medidas de cor. Os principais resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Solubilidade em água, permeabilidade em água, resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Weller; Gennadios; Saraiva (1998)

Tratamento ^a	Permeabilidade em água (g/mm/m ² /h/kPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
1	9.07 ± 0.50	1.05 ± 0.09	130.2 ± 6.9
2	8.28 ± 0.68	1.54 ± 0.05	161.8 ± 14.0
3	0.450 ± 0.058	0.90 ± 0.04	165.9 ± 8.4 b
4	0.137 ± 0.007	0.96 ± 0.06	162.6 ± 11.2
5	0.115 ± 0.007	1.20 ± 0.05	153.1 ± 6.4
6	1.195 ± 0.191	0.82 ± 0.02	167.9 ± 9.1
7	0.126 ± 0.007	0.88 ± 0.03	160.8 ± 14.4
8	0.115 ± 0.007	1.34 ± 0.04	157.2 ± 13.8

^a Tratamento 1: sem revestimento; Tratamento 2: óleo TCM; Formulação 3: cera de sorgo/óleo TCM (1:25.3); Formulação 4: cera de sorgo/óleo TCM (1:11.5); Formulação 5: cera de sorgo/óleo TCM (1:7.4); Formulação 6: cera de carnaúba/óleo TCM (1:25.3); Formulação 7: cera de carnaúba/óleo TCM (1:11.5); Formulação 8: cera de carnaúba/óleo TCM (1:7.4)

Fonte: Adaptada de Weller; Gennadios; Saraiva (1998)

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes reduziu com a adição de cera de sorgo ou cera de carnaúba, resultante do melhor revestimento superficial dos filmes com a maior quantidade das ceras. Assim como observado por Chiumarelli e Hubinger (2014), a partir de um certo valor a permeabilidade não é mais reduzida. Esse comportamento é observado na composição de razão cera/óleo de 1:7.4. Ao compararem os efeitos das ceras de carnaúba e sorgo, os autores justificaram que a menor permeabilidade ao vapor de água da cera de sorgo está relacionado ao maior comprimento de cadeia de hidrocarbonetos dos componentes dessa cera.

Filmes com CC/óleo TCM na proporção de 1:7.4 apresentaram maior resistência à tração em comparação com os filmes controle. Entretanto, as diferenças na resistência à tração entre os filmes de controle e as demais composições não foram significativas. A influência da cera de carnaúba no decréscimo da deformação na ruptura era esperada pelos autores, que destacaram que a estrutura dos lipídios é frágil e não apresenta tanta integridade quanto a de filmes de polissacarídeos/proteínas, o que pode resultar em filmes quebradiços. Porém, o óleo TCM causou um efeito plastificante nos filmes, aumentando essa propriedade.

Em síntese, a cera de carnaúba e o óleo TCM aplicados em filmes de zeína apresentaram evidências de aprimoramento nas propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes, aumentando assim sua aplicabilidade. Além disso, foi acompanhada pelo aumento da flexibilidade dos filmes.

2.6.5 Xavier *et al.* (2020)

Xavier *et al.* (2020) elaboraram filmes compostos por fécula de mandioca, quitosana, cera de carnaúba, tensoativo e glicerol nas composições da Tabela 5.

Tabela 5 - Formulações do estudo de Xavier *et al.* (2020)

Formulação	Componentes da formulação (%)				
	Fécula	Quitosana	Cera de Carnaúba	Tensoativo	Glicerol
1	3,00	-	-	-	0,6
2	2,00	1,00	-	-	0,6
3	1,50	1,50	-	-	0,6
4	1,00	2,00	-	-	0,6

5	-	3,00	-	-	0,6
1c	3,00	-	0,20	0,01	0,6
2c	2,00	1,00	0,20	0,01	0,6
3c	1,50	1,50	0,20	0,01	0,6
4c	1,00	2,00	0,20	0,01	0,6
5c	-	3,00	0,20	0,01	0,6

Fonte: Adaptada de Xavier *et al.* (2020).

A incorporação da cera reduziu em média 20.56 % a permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Essa redução também foi observada por Weller; Gennadios; Saraiva (1998), Chiumarelli; Hubinger (2014), Santos *et al.* (2014) e Galus *et al.* (2020). Não obstante, o tensoativo beneficiou a homogeneização da cera na matriz de quitosana, diminuindo a difusão de moléculas de água. As composições 1c e 2c possuíram os menores valores de permeabilidade ao vapor de água e, por isso, as demais análises foram executadas apenas utilizando essas composições. Os principais resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Solubilidade em água, resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Xavier *et al.* (2020)

Formulação	Solubilidade em água (%)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
1c	33,25 ± 0,72	0.004 ± 0.001	10.31 ± 5.44
2c	28,53 ± 0,37	0.010 ± 0.001	14.67 ± 4.22

Fonte: Adaptada de Xavier *et al.* (2020)

A menor solubilidade observada pelos autores foi relativa a amostra 2c, entretanto, por não terem realizado o ensaio com amostras de controle, os efeitos da cera de carnaúba são inconclusivos. O melhor desempenho na deformação na ruptura também foi atribuído à amostra 2c, mas pelo mesmo motivo anterior, os efeitos da cera de carnaúba são inconclusivos.

2.6.6 Rodrigues *et al.* (2014)

Os autores elaboraram filmes compósitos contendo goma de cajueiro, amido de mandioca e cera de carnaúba, utilizando 30 % em peso do plastificante glicerol (baseado no peso do amido de mandioca e goma de cajueiro) e os emulsificantes Tween-80 e Span-80 nas proporções 5 e 15 % em peso, respectivamente. As formulações do estudo são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Formulações do estudo de Rodrigues *et al.* (2014)

Formulação	Componentes da formulação (%)		
	Amido de mandioca	Goma de cajueiro	Cera de carnaúba
1	30	70	0
2	15	85	0
3	15	70	15
4	22.5	77.5	0
5	22.5	70	7.5
6	15	77.5	7.5
7	20	75	5
8	25	72.5	2.5
9	17.5	80	2.5
10	17.5	72.5	10

Fonte: Adaptada de Rodrigues *et al.* (2014)

A permeabilidade ao vapor de água, a opacidade, as propriedades morfológicas, térmicas e de tração dos filmes foram avaliadas. Os principais resultados são apresentados na Tabela 8 (vide a próxima página).

Tabela 8 - Solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Rodrigues *et al.* (2014)

Formulação	Solubilidade em água (%)	WVP (g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻²)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
1	98,66 ± 4,45	5.99 ± 0.37	1.48 ± 0.09	76.89 ± 5.26
2	100,00 ± 5,33	5.75 ± 0.41	1.51 ± 0.11	76.52 ± 3.44
3	80,19 ± 4,09	3.26 ± 0.22	0.76 ± 0.04	136.25 ± 8.28
4	99,58 ± 5,17	5.42 ± 0.34	1.45 ± 0.12	79.52 ± 6.17
5	86,52 ± 5,06	4.66 ± 0.29	0.91 ± 0.08	106.49 ± 7.11
6	83,71 ± 4,49	4.68 ± 0.32	1.18 ± 0.09	93.40 ± 6.82
7	94,21 ± 5,11	4.79 ± 0.35	1.29 ± 0.10	84.16 ± 5.79
8	95,99 ± 4,92	5.46 ± 0.42	1.37 ± 0.11	81.47 ± 5.22
9	96,05 ± 6,18	5.34 ± 0.27	1.41 ± 0.09	80.49 ± 7.18
10	82,58 ± 4,84	3.74 ± 0.21	0.79 ± 0.05	92.24 ± 6.99

Fonte: Adaptada de Rodrigues *et al.* (2014)

Em síntese, tanto a permeabilidade ao vapor de água quanto a solubilidade em água foram significativamente reduzidas com a incorporação da cera de carnaúba. Não obstante, as composições contendo cera apresentaram um efeito plastificante nos filmes, implicando na redução da resistência à tração e aumentando a deformação na ruptura dos filmes. Os autores atribuíram o efeito plastificante à descontinuidade dos lipídios ao longo do filme, mas como visto anteriormente, o motivo mais provável desse efeito é a adição dos emulsificantes que aumenta a distância entre intermolecular e conseqüentemente enfraquece as ligações químicas.

Rodrigues *et al.* (2014) destacaram que a cera de carnaúba favoreceu as propriedades de barreira, mas influenciou negativamente outras propriedades como a opacidade e a temperatura de transição vítrea, portanto, as proporções desse componente em filmes devem ser variadas de acordo com as propriedades desejadas.

2.6.7 Talens; Krochta (2005)

Talens e Krochta (2005) estudaram os efeitos da cera de abelha (CA) e de carnaúba (CC) na permeabilidade e plasticidade dos filmes de whey protein (WP). Foram elaborados três tratamentos: sem cera, com cera de carnaúba (WP/CC 1:1) e com cera de abelha (WP/CC 1:1) em filmes de composições de razão WP/glicerol de 1:1, 1.5:1, 2:1, 2.5:1 e 3:1.

Os filmes foram caracterizados quanto ao tamanho da partícula do lipídio, permeabilidade ao vapor de água, espessura e propriedades de tração. Os principais resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Permeabilidade ao vapor de água (WVP) e resistência à tração das formulações de Talens; Krochta (2005)

Formulação (WP:CC:G)	WVP (g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻²)	Resistência à tração (MPa)
1:0:1	2.87 ± 0.22	2.9 ± 0.4
1.5:0:1	1.56 ± 0.21	6.0 ± 0.4
2:0:1	1.48 ± 0.24	8.4 ± 1.1
2.5:0:1	1.20 ± 0.17	11.2 ± 0.6
3:0:1	-	-
1:1:1	2.27 ± 0.24	3.1 ± 0.1
1.5:1.5:1	1.29 ± 0.22	4.8 ± 1.0
2:2:1	-	-
2.5:2.5:1	-	-
3:3:1	-	-

Fonte: Adaptada de Talens; Krochta (2005)

As propriedades de barreira a água foram aprimoradas com a incorporação da cera de carnaúba nos filmes, evidenciada pela redução na permeabilidade ao vapor de água e atribuída aos domínios hidrofóbicos do lipídio. Não foram observadas diferenças significativas entre as ceras de carnaúba e de abelha.

As composições 3:0:1, 2:2:1, 2.5:2.5:1 e 3:3:1 não puderam ser analisadas devido a fratura ocorrida nas amostras na etapa de secagem, mas as composições contendo cera de carnaúba, que puderam ser analisadas, apresentaram redução na deformação na ruptura. Esse comportamento foi atribuído pelos autores à dureza da cera de carnaúba, pela presença de ésteres de ácidos graxos insaturados hidroxilados com cerca de doze átomos de carbono na cadeia. O efeito de plastificação observado por Rodrigues *et al.* (2014); Weller; Gennadios; Saraiva (1998) e Santos *et al.* (2014) não foi observado para Talens e Krochta (2005), porém as propriedades de barreira foram aprimoradas para todos os autores com a incorporação da cera de carnaúba.

2.6.8 Oliveira Filho *et al.* (2020)

A proposta do trabalho de Oliveira Filho *et al.* (2020) foi de desenvolver e caracterizar filmes compostos por amido de araruta e glicerol, incorporados por micro (ME) e nanoemulsões (NE) de cera de carnaúba e ácido oleico de palma. As concentrações de cera de carnaúba baseadas no peso do amido foram 0 % (controle), 5 %, 10 % e 15%. Os principais resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Oliveira Filho *et al.* (2020)

Formulação	Solubilidade em água (%)	WVP (g.mm.kPa ⁻¹ .h ⁻¹ .m ⁻²)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Controle	60,7 ± 5,2	6.7 ± 0.4	6.9 ± 2.6	119.0 ± 4.3
ME5%	47,6 ± 6,0	5.1 ± 0.3	1.8 ± 0.3	211.7 ± 37.4
ME10%	34,,1 ± 2,4	5.0 ± 0.2	2.0 ± 0.4	218.9 ± 0.7
ME15%	22,5 ± 3,7	4.2 ± 0.6	1.9 ± 0.3	221.7 ± 8.7
NE5%	44,9 ± 7,4	5.1 ± 0.5	3.6 ± 0.2	209.9 ± 31.3
NE10%	37,5 ± 7,4	4.7 ± 0.1	3.2 ± 0.5	223.1 ± 5.8
NE15%	23,2 ± 2,1	3.6 ± 0.3	3.4 ± 0.5	246.4 ± 30.5

ME: microemulsão de cera de carnaúba; NE: nanoemulsão de cera de carnaúba

Fonte: Adaptada de Oliveira Filho *et al.* (2020)

As micro e nanoemulsões de cera de carnaúba proporcionaram o decréscimo da natureza higroscópica dos filmes, evidenciado pelo decréscimo da solubilidade em água e WVP. Esses efeitos são atribuídos à insolubilidade da cera e a possível ligação da cera à rede de amido. A interação amido-cera cria áreas hidrofóbicas capazes de reduzir espaços vazios, dificultando a difusão de moléculas de água pela rede, e reduzir a disponibilidade de hidroxilas livres para a interação com o amido. Além disso, os ângulos de contato aumentaram com o aumento dos teores de cera de carnaúba nos filmes, o que reforça o efeito de hidrofobicidade da cera.

Quanto às propriedades mecânicas, a presença da cera reduziu a resistência à tração, devido aos aglomerados de lipídio na matriz polimérica, e aumentou a deformação na ruptura dos filmes pelo efeito plastificante do ácido oleico de palma. A melhor composição geral para aplicação em embalagens de alimentos destacada pelos autores foi a NE15%.

2.6.9 Oliveira Filho *et al.* (2021)

Neste artigo, do mesmo grupo de autores citado acima, os autores elaboraram filmes compostos de amido de araruta, nanoemulsão de cera de carnaúba, nanocristais de celulose, óleo essencial de *Mentha spica* (MEO) e de *Cymbopogon martini* (CEO). As proporções das formulações foram nanocristais de celulose e o amido de araruta (5:95, p/p), nanoemulsão de cera de carnaúba (15 % em base de amido seco), glicerol (0,17 mL/g de amido de araruta) e os óleos MEO ou CEO nas proporções de 0,1 %, 0,2 % e 0,3 % (v/v).

Os principais resultados são destacados na Tabela 11.

Tabela 11 - Solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Oliveira Filho *et al.* (2021)

Formulação	Solubilidade em água (%)	WVP (g.mm.kPa ⁻¹ .h ⁻¹ .m ⁻²)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
AA/CWN	26.41 ± 2.93	3.98 ± 0.25	3.00 ± 0.60	247.5 ± 32.8
AA/CWN/CN C	18.74 ± 2.33	3.21 ± 0.12	5.30 ± 0.68	125.7 ± 42.1
AA/CWN/CN C/MEO1	16.62 ± 2.61	3.28 ± 0.15	4.25 ± 0.40	123.6 ± 39.9

AA/CWN/CN C/MEO2	14.23 ± 3.41	3.15 ± 0.18	4.17 ± 0.53	122.5 ± 23.1
AA/CWN/CN C/MEO3	12.10 ± 3.44	2.92 ± 0.60	4.06 ± 0.35	117.3 ± 47.7
AA/CWN/CN C/CEO1	17.45 ± 2.43	3.11 ± 0.26	4.28 ± 0.49	133.2 ± 61.9
AA/CWN/CN C/CEO2	14.92 ± 1.14	3.06 ± 0.38	4.07 ± 0.29	118.1 ± 39.3
AA/CWN/CN C/CEO3	12.60 ± 1.23	2.97 ± 0.20	4.23 ± 0.69	106.7 ± 7.73

AA: amido de araruta; CWN: nanoemulsão de cera de carnaúba; CNC: nanocristais de celulose; MEO: óleo de *Mentha spica*; CEO: óleo de *Cymbopogon martini*
 Fonte: Adaptada de Oliveira Filho *et al.* (2021)

Os autores destacam o decréscimo da solubilidade e da permeabilidade ao vapor de água com a adição de CNC e óleos essenciais. Os CNC podem ter formado uma rede tridimensional pela ligação de hidrogênio entre os CNCs e o AA, dificultando a difusão de moléculas de água para dentro da matriz. Já os efeitos observados pela adição de óleos essenciais foi atribuído à baixa afinidade desses óleos com moléculas de água.

Houve um acréscimo na resistência à tração e redução da deformação na ruptura com a incorporação de CNC devido a ligação de hidrogênio mencionada anteriormente e também pela boa interface entre a matriz e a fase dispersa. Entretanto, os óleos essenciais reduziram a resistência à tração por promoverem descontinuidades na matriz polimérica. Os autores esperavam um efeito plastificante pela adição de óleos essenciais, porém sua adição não apresentou diferenças significativas na deformação na ruptura.

Em suma, os efeitos da cera de carnaúba não puderam ser estimados, porém a incorporação de CNC se mostrou uma alternativa adicional para o aumento da resistência à tração e diminuição de permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

2.6.10 Romani *et al.* (2020)

Romani *et al.* (2020) produziram filmes de proteína de peixe por meio de proteína miofibrilar a 3% (p/v) e 30% (p/p) de glicerol. Os filmes foram tratados por plasma com

corrente alternada e recobertos por uma dispersão de cera de carnaúba, com o objetivo de analisar os efeitos desses tratamentos para melhorar as propriedades de filmes para embalagens de alimentos.

Os principais efeitos da cera de carnaúba nos filmes são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (WVP), resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Romani *et al.* (2020)

Formulação	Solubilidade em água (%)	WVP (g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻²)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Controle	27.6 ± 0.2	9.6 ± 0.30	8.68 ± 0.19	28.2 ± 3.4
Com cera de carnaúba	28.6 ± 0.2	8.68 ± 0.24	5.49 ± 0.12	26.3 ± 1.1

Fonte: Adaptada de Romani *et al.* (2020)

A solubilidade das amostras tratadas por cera de carnaúba foi maior do que a das amostras de controle, efeito não esperado, mas que foi atribuído à diferente espessura das amostras, que influenciaram diretamente nesta propriedade. Entretanto, a cera de carnaúba promoveu a redução significativa da permeabilidade ao vapor de água dos filmes em relação ao controle, devido ao efeito hidrofóbico da cera como barreira à difusão de moléculas de água.

A redução da resistência à tração foi atribuída pelos autores ao efeito plastificante, entretanto não houve aumento da deformação na ruptura, indicando que o filme está, na verdade, mais frágil. A explicação mais plausível para a redução da resistência à tração e da deformação na ruptura é a de que os aglomerados de cera causam pontos de fragilidade na matriz polimérica (Weller; Gennadios; Saraiva, 1998).

Em suma, a cera de carnaúba melhorou as propriedades de barreira ao vapor de água, mas reduziu a solubilidade e propriedades mecânicas dos filmes. Os autores sugerem uma camada maior de cera de carnaúba para a melhoria das propriedades de barreira e de resistência à solubilidade.

2.6.11 Haruna; Wang; Pang (2019)

O desenvolvimento e a caracterização de filmes de *Konjac glucomanano* (KG), um polissacarídeo proveniente de tubérculos, com diferentes concentrações de emulsão de cera de

carnaúba foram estudados pelos autores. Os filmes foram elaborados utilizando o KG, emulsificante Tween 20, azeite, ácido esteárico e cinco concentrações de cera de carnaúba (4 %, 8 %, 12 %, 16 % e 20 % p/p). Foram analisadas a espessura, opacidade, solubilidade, teor de umidade, ângulo de contato, taxa de transmissão de vapor de água, propriedades mecânicas e morfológicas.

A menor solubilidade, menor taxa de transmissão de vapor de água e maior ângulo de contato dentre as amostras foi atribuída a composição de maior concentração de cera de carnaúba, efeitos atrelados à hidrofobicidade do lipídio. Os autores destacam que a boa uniformidade da cera e a estrutura fechada do polímero no estudo promoveram o aumento das propriedades de barreira a água mesmo em concentrações mais altas, comparando com os estudos de Chiumarelli; Hubinger (2014) e Santos *et al.* (2014).

Quanto às propriedades mecânicas, a resistência à tração (TS) e a deformação na ruptura (DR) foram acrescidas pela incorporação da cera de carnaúba, principalmente a composição contendo 20 % de cera de carnaúba para a TS e a composição contendo 16 % de cera de carnaúba para a DR. O aumento da resistência à tração se deve às ligações formadas na matriz polimérica e o aumento da deformação na ruptura foi atribuído ao efeito plastificante da cera, do glicerol e do emulsificante. Os autores destacam a interação da parte hidrofílica do emulsificante com glicerol e o meio aquoso, preenchendo espaços na matriz e gerando esse efeito plastificante.

Em suma, as maiores concentrações de cera nos filmes desempenharam melhor nas propriedades de solubilidade, barreira ao vapor de água e resistência à tração, características relevantes para embalagens de alimentos.

2.6.12 Zhang; Simpson; Dumont (2018)

Zhang; Simpson e Dumont (2018) estudaram a incorporação de cera de carnaúba (CC) e cera de abelha (CA) em diferentes proporções (5, 10 e 15 % em peso de gelatina) em filmes de gelatina (GE) com glicerol. Como principais resultados, a adição de cera de carnaúba levou ao aumento significativo da barreira ao vapor de água e à redução da solubilidade em água dos filmes. A CC (10 %) reduziu a permeabilidade ao vapor de água de $13,2 \times 10^{-8}$ (filme controle) para $\sim 11 \times 10^{-8}$ g.mm.Pa⁻¹.h⁻¹.cm⁻² e a cera de abelha reduziu para $\sim 5 \times 10^{-8}$ g.mm.Pa⁻¹.h⁻¹.cm⁻². Esses efeitos foram atrelados à manutenção da integridade estrutural pela presença do lipídio hidrofóbico na estrutura gelatinosa quando imersa em água, dificultando a permeabilidade de moléculas de água.

As propriedades mecânicas dos filmes de gelatina são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Resistência à tração e deformação na ruptura das formulações de Zhang; Simpson e Dumont (2018)

Formulação	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
GE	2.6 ± 0.2	360 ± 10
GECA5%	2.3 ± 0.7	350 ± 30
GECA10%	0.92 ± 0.34	350 ± 10
GECA15%	0.84 ± 0.08	340 ± 20
GECC5%	0.96 ± 0.14	350 ± 10
GECC10%	0.84 ± 0.23	310 ± 20
GECC15%	0.66 ± 0.34	220 ± 30

GE: gelatina; CA: cera de abelha; CC: cera de carnaúba
 Fonte: Adaptada de Zhang; Simpson e Dumont (2018)

Os filmes com CC tornaram-se mais frágeis, duros e com menor deformação na ruptura com o acréscimo da cera, devido às descontinuidades geradas na estrutura gelatinosa e a redução das ligações de hidrogênio com a sua incorporação. Os valores de deformação na ruptura dos filmes de gelatina com cera de abelha foram semelhantes ao filme controle (GE), o que sugeriu que a maciez e viscosidade da CA contribuíram para a elasticidade dos filmes.

Em suma, as propriedades de barreira aprimoradas pela incorporação da cera nos filmes de gelatina sugerem sua utilização para proteção dos alimentos acerca da deterioração. Embora a cera de abelha tenha apresentado maior desempenho nas propriedades de barreira e mecânicas, possui algumas desvantagens em comparação com a cera de carnaúba, como ser de origem animal.

2.6.13 Santos *et al.* (2017)

Os autores produziram filmes baseados em quitosana com diferentes proporções de cera de carnaúba (0, 15, 30, 40 e 50 % p/p) e caracterizaram suas propriedades ópticas e de barreira.

Os valores da permeabilidade ao vapor de água são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Permeabilidade ao vapor de água (WVP) das formulações de Santos *et al.* (2017)

Cera de carnaúba (%)	WVP (g.mm.kPa ⁻¹ .h ⁻¹ .m ⁻²)
0	2.18 ± 0.16
15	2.05 ± 0.02
30	0.85 ± 0.20
40	0.77 ± 0.07
50	1.12 ± 0.20

Fonte: Adaptada de Santos *et al.* (2017)

Essa propriedade reduziu de 2,18 (0 % de cera) para 0,77 g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻² (40 % de cera), juntamente com a solubilidade, com redução de ~ 60 % em relação aos filmes sem a cera. Em outras palavras, o aumento da concentração de cera de carnaúba dos filmes diminuiu a hidrofiliabilidade dos filmes pelo caráter hidrofóbico do lipídio, dificultando a permeabilidade de moléculas de água na estrutura. Esse efeito não foi observado para a concentração de 50 % de cera de carnaúba, que aumentou a permeabilidade ao vapor de água e foi atribuído a geração de vazios na matriz polimérica, provavelmente pela formação de aglomerados de cera. O ângulo de contato aumentou de 53° para 83°, em filmes com 0 e 50 % de cera, respectivamente, o que comprova o aumento da hidrofobicidade dos filmes com a incorporação da cera.

2.7 RESUMO DA REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA

Foi apresentada uma revisão sistemática das propriedades de barreira e propriedades mecânicas da cera de carnaúba em filmes de biopolímeros. Na Tabela 15 (vide a próxima página) são apresentados os principais resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de solubilidade dos filmes.

Tabela 15 - Melhores resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de solubilidade dos filmes deste capítulo

Autores	Solubilidade do filme controle (%)	Melhor resultado da solubilidade com cera de carnaúba (%)
Galus <i>et al.</i> (2020)	45,53 ± 0,29	44,46 ± 0,53
Santos <i>et al.</i> (2014)	45,42	30,91
Chiumarelli; Hubinger (2014)	43,14 ± 0,70	27,50 ± 2,67
Weller; Gennadios; Saraiva (1998)	-	-
Xavier <i>et al.</i> (2020)	33,25 ± 0,72	28,53 ± 0,37
Rodrigues <i>et al.</i> (2014)	100.00 ± 5.33	80.19 ± 4.09
Talens; Krochta (2005)	-	-
Oliveira Filho <i>et al.</i> (2020)	60.7 ± 5.2	22.5 ± 3.7
Oliveira Filho <i>et al.</i> (2021)	26.41 ± 2.93	12.60 ± 1.23
Romani <i>et al.</i> (2020)	27.6 ± 0.2	28.6 ± 0.2
Haruna; Wang; Pang (2019)	-	-
Zhang; Simpson; Dumont (2018)	-	-
Santos <i>et al.</i> (2017)	-	-

A incorporação da cera de carnaúba reduziu a solubilidade em água de sete de oito dos filmes dos artigos estudados, comprovando o efeito hidrofóbico da cera sobre os filmes. Esse efeito é atribuído à estrutura química hidrofóbica da cera, constituída majoritariamente de ácidos graxos e a possível ligação dela com as matrizes poliméricas, reduzindo o volume livre

entre as cadeias, e, conseqüentemente, gerando uma estrutura mais coesa e com menos poros. A cera de carnaúba não apresentou efeito tão significativo no filme de Galus *et al.* (2020) e aumentou a solubilidade no filme de Romani *et al.* (2020), e foi atribuído às descontinuidades na matriz polimérica pela incorporação da cera e a diferente espessura das amostras, que influenciaram diretamente nesta propriedade.

Na Tabela 16 são apresentados os principais resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Tabela 16 - Melhores resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de permeabilidade ao vapor de água dos filmes deste capítulo

Autores	Permeabilidade ao vapor de água do filme controle (g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻²)	Melhor resultado da permeabilidade ao vapor de água com cera de carnaúba (g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻²)
Galus <i>et al.</i> (2020)	4.75 ± 0.10	3.45 ± 0.25
Santos <i>et al.</i> (2014)	4.29	2.35
Chiumarelli; Hubinger (2014)	-	-
Weller; Gennadios; Saraiva (1998)	9.07 ± 0.50	0.115 ± 0.007
Xavier <i>et al.</i> (2020)	-	-
Rodrigues <i>et al.</i> (2014)	5.99 ± 0.37	3.26 ± 0.22
Talens; Krochta (2005)	2.87 ± 0.22	1.29 ± 0.22
Oliveira Filho <i>et al.</i> (2020)	6.7 ± 0.4	3.6 ± 0.3
Oliveira Filho <i>et al.</i> (2021)	3.98 ± 0.25	2.92 ± 0.60
Romani <i>et al.</i> (2020)	9.6 ± 0.30	8.68 ± 0.24
Haruna; Wang; Pang (2019)	-	-

Zhang; Simpson; Dumont (2018)	1.32	~1.1
Santos <i>et al.</i> (2017)	2.18 ± 0.16	0.77 ± 0.07

Além da solubilidade, a redução da permeabilidade ao vapor de água também foi observada nos artigos, comprovando o benefício da cera sobre as propriedades de barreira dos filmes estudados. Todos os artigos observaram esse efeito com a adição da cera de carnaúba e atribuíram à redução do volume livre entre as cadeias poliméricas, dificultando a permeabilidade de moléculas de água e mantendo a integridade da estrutura polimérica.

Na Tabela 17 são apresentados os principais resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de resistência à tração dos filmes.

Tabela 17 - Melhores resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de resistência à tração dos filmes deste capítulo

Autores	Resistência à tração do filme controle (MPa)	Melhor resultado da resistência à tração com cera de carnaúba (MPa)
Galus <i>et al.</i> (2020)	1.65 ± 0.42	2.28 ± 0.72
Santos <i>et al.</i> (2014)	23.21	12.99
Chiumarelli; Hubinger (2014)	0.220 ± 0.015	1.067 ± 0.099
Weller; Gennadios; Saraiva (1998)	1.05 ± 0.09	1.54 ± 0.05
Xavier <i>et al.</i> (2020)	0,004 ± 0,001	0,010 ± 0,001
Rodrigues <i>et al.</i> (2014)	1.48 ± 0.09	1.51 ± 0.11
Talens; Krochta (2005)	2.9 ± 0.4	4.8 ± 1.0
Oliveira Filho <i>et al.</i> (2020)	6.9 ± 2.6	3.6 ± 0.2
Oliveira Filho <i>et al.</i> (2021)	3.00 ± 0.60	5.30 ± 0.68

Romani <i>et al.</i> (2020)	8.68 ± 0.19	5.49 ± 0.12
Haruna; Wang; Pang (2019)	-	-
Zhang; Simpson; Dumont (2018)	2.6 ± 0.2	0.96 ± 0.14
Santos <i>et al.</i> (2017)	-	-

A incorporação da cera de carnaúba teve um efeito inconclusivo na resistência à tração dos filmes. Cinco autores observaram o aumento da resistência à tração e quatro autores observaram a redução dessa propriedade. Além disso, Galus *et al.* (2020) e Rodrigues *et al.* (2014) não tiveram resultados significativos. Vários fatores além da concentração de cera de carnaúba podem justificar essas discrepâncias nos resultados, tais como a interação da cera com as diferentes matrizes poliméricas e a adição (e proporção) de plastificantes e emulsificantes nas composições.

Na Tabela 18 são apresentados os principais resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de deformação na ruptura dos filmes.

Tabela 18 - Melhores resultados da incorporação da cera de carnaúba na propriedade de deformação na ruptura dos filmes deste capítulo

Autores	Deformação na ruptura do filme controle (%)	Melhor resultado da deformação na ruptura com cera de carnaúba (%)
Galus <i>et al.</i> (2020)	142.0 ± 31.3	63.7 ± 19.5
Santos <i>et al.</i> (2014)	5.53	41.29
Chiumarelli; Hubinger (2014)	17.673 ± 0.342	24.217 ± 1.704
Weller; Gennadios; Saraiva (1998)	130.2 ± 6.9	167.9 ± 9.1
Xavier <i>et al.</i> (2020)	10,31 ± 5,44	14,67 ± 4,22
Rodrigues <i>et al.</i> (2014)	76.89 ± 5.26	136.25 ± 8.28

Talens; Krochta (2005)	-	-
Oliveira Filho <i>et al.</i> (2020)	119.0 ± 4.3	246.4 ± 30.5
Oliveira Filho <i>et al.</i> (2021)	247.5 ± 32.8	133.2 ± 61.9
Romani <i>et al.</i> (2020)	28.2 ± 3.4	26.3 ± 1.1
Haruna; Wang; Pang (2019)	-	-
Zhang; Simpson; Dumont (2018)	360 ± 10	350 ± 10
Santos <i>et al.</i> (2017)	-	-

Em um primeiro momento se pode inferir que a deformação na ruptura é acrescida por influência da cera de carnaúba nos filmes, pois em cinco dos artigos ela é aumentada. Entretanto, três artigos não apresentaram diferenças significativas e nos outros dois ela é diminuída sob justificativa da fragilidade da cera, da redução das ligações de hidrogênio e das descontinuidades que ela forma na matriz polimérica. Ao buscar o porquê do aumento na deformação na ruptura, as justificativas mais plausíveis para esse efeito plastificante se mostraram ser a adição de óleos, emulsificantes e plastificantes adicionados junto à cera, e não a cera propriamente dita.

Em suma, destaca-se o aprimoramento da barreira à permeabilidade ao vapor de água e a menor solubilidade dos filmes com a incorporação da cera de carnaúba. Essa análise indica o grande potencial de aumento da hidrofobicidade com a incorporação da cera de carnaúba em filmes, objetivo deste trabalho. Não obstante, os efeitos mecânicos sobre os filmes são majoritariamente inconclusivos, uma vez que há divergências significativas entre os artigos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a extração dos polissacarídeos de ulvana foram utilizadas água destilada e etanol da Quimidrol (Brasil), com grau de pureza de 92,8°.

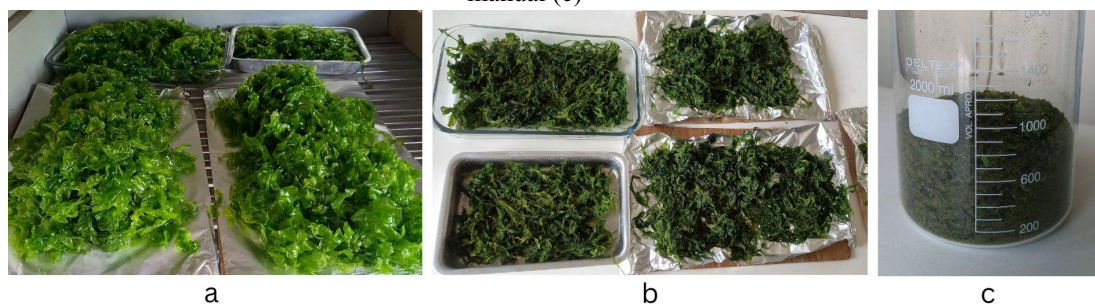
Para a preparação dos filmes foram utilizados: glicerol como agente plastificante, adquirido pela Êxodo Científica (Brasil); ácido bórico, da Merck (Alemanha); ulvana; água destilada como solvente; cera de carnaúba prima 1 e o emulsificante polissorbato Tween-80, da Êxodo Científica (Brasil).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Coleta

Com as evidências do efeito da cera de carnaúba nas propriedades dos filmes já estabelecidas, as algas do gênero *Ulva* foram coletadas no dia 24 de Julho de 2022, na Ponta das Campanhas - Armação do Pântano do Sul, sob coordenadas 27°44'58.8"S 48°30'00.5"W e lavadas em água corrente, para remoção de resíduos. Após, foram secas em uma estufa, modelo 315 SE, da FANEM (Brasil) por 48 h a 60 °C, moídas em moedor manual e por fim, mantidas em embalagens à temperatura ambiente e protegidas da incidência solar até o uso. A Figura 3 ilustra as algas verdes do gênero *Ulva* após a limpeza em água corrente (a), após a secagem (b) e após a moagem manual (c).

Figura 3 - Algas do gênero *Ulva* após a limpeza em água corrente (a), após a secagem (b) e após a moagem manual (c)



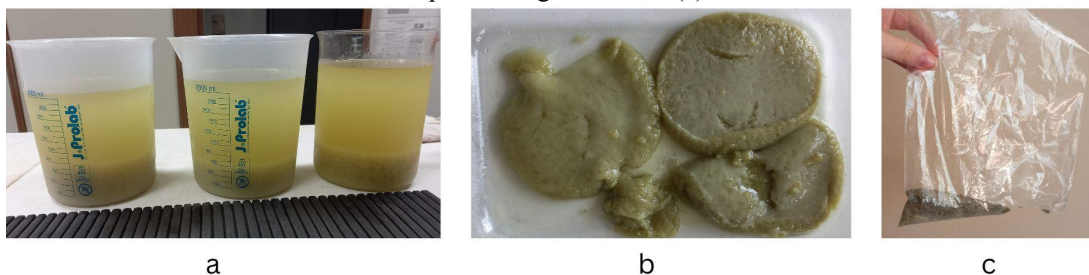
Fonte: Autora (2023)

3.2.2 Extração dos polissacarídeos da *Ulva*

Com as algas já secas e moídas, a extração dos polissacarídeos de algas do gênero *Ulva* seguiu a metodologia de Paulert *et al.* (2009) com alterações. As algas secas moídas (180 g) foram esterilizadas através de uma autoclave vertical da marca Phoenix (Brasil) em 1,8 L de água destilada, por 2 h a 110 °C, no Laboratório de Ficologia (LAFIC) - UFSC. A solução foi então separada dos resíduos da alga por meio de papel filtro e então submetida à precipitação com etanol (1:3 com base na solução) por 48 h a -20 °C. Os compostos precipitados foram recuperados por filtração e submetidos a secagem a 40 - 45 °C em estufa, modelo 315 SE, da FANEM (Brasil), por 24 h. A ulvana foi então obtida e armazenada em embalagem hermeticamente fechada, sem incidência solar e em temperatura ambiente.

A Figura 4 ilustra os polissacarídeos de ulvana precipitados com etanol (a), os polissacarídeos recuperados após a filtração (b) e após a moagem manual (c).

Figura 4 - polissacarídeos de ulvana precipitados com etanol (a), polissacarídeos recuperados após a filtração (b) e após a moagem manual (c)



Fonte: Autora (2023)

O rendimento da extração de ulvana foi calculado de acordo com YAICH *et al.* (2014):

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa seca precipitada em etanol}}{\text{Massa seca de algas}} \times 100 \quad (1)$$

3.2.3 Preparação dos filmes de ulvana

A preparação dos filmes seguiu a metodologia de Guidara *et al.* (2019) com algumas modificações. Para as amostras sem as emulsões de cera de carnaúba, a ulvana (1,8 g), o ácido bórico (0,015 g) e o glicerol (0,6 g) foram adicionados a 28 mL de água destilada em um béquer e aquecidas a 60 - 70°C por 15 minutos em um agitador magnético com aquecimento, modelo DI-03 da marca Dist (Brasil). Após a homogeneização das soluções, 18 g das

soluções foram vertidas em placas de Petri (9 cm de diâmetro) e dispostas para secagem em estufa, modelo 315 SE, da FANEM (Brasil), por 24 h a 50 °C, protegida da incidência solar.

As amostras com as emulsões de cera de carnaúba foram preparadas por meio da adaptação da metodologia proposta por Matos *et al.* (2018). Fundiu-se 5, 10 e 15 % de cera de carnaúba, com base na ulvana, juntamente com a mesma proporção de emulsificante Tween-80, com base na cera de carnaúba, em uma placa de aquecimento com agitação, modelo DI-03 da marca Dist (Brasil), a 85 °C por 2 min. Após, a cera de carnaúba com o emulsificante foi adicionada lentamente a mistura de ulvana, glicerol, ácido bórico e água, e homogeneizada por 5 min a temperatura 85 °C. A seguir, 18 g das emulsões foram vertidas em placas de Petri (9 cm de diâmetro) e dispostas para secagem em estufa, modelo 315 SE, da FANEM (Brasil), por 24 h a 50 °C, protegida da incidência solar.

As codificações das amostras estão presentes na Tabela 20.

Tabela 19 - Codificação dos filmes

Codificação	Composição					
	Cera de carnaúba (%)	Tween-80 (%)	Glicerol (g)	Ulvana (g)	Água destilada (mL)	Ácido bórico (g)
CC0	0	0	0,6	1,8	28	0,015
CC5	5	5	0,6	1,8	28	0,015
CC10	10	10	0,6	1,8	28	0,015
CC15	15	15	0,6	1,8	28	0,015

Fonte: Autora (2023)

3.2.4 Caracterização dos filmes

Após a preparação dos filmes, foi efetuada a caracterização dos mesmos. Nessa etapa foram realizadas análises visuais, medidas de espessura, ensaios de solubilidade em água, análises químicas por FTIR e ensaio de resistência à tração.

3.2.4.1 Espessura

As medidas de espessura dos filmes foram feitas com o auxílio de um micrômetro digital da marca Digimess (Brasil). Foram realizadas medidas em cinco filmes para cada composição, e, para cada filme, foram realizadas medidas em três pontos distintos.

3.2.4.2 Solubilidade em água

A metodologia de Guidara *et al.* (2019) foi aplicada para a determinação da solubilidade em água dos filmes e todos os testes foram realizados em triplicata. Os filmes de 2 x 2 cm foram secos a 105°C por 24 h para a determinação da massa seca inicial em uma balança analítica (LAFIC). Após, as amostras foram imersas em água destilada por 24 h a 25°C e então separadas da água por meio de papel de filtro. O filme restante foi seco a 105°C por 24 h para determinação da massa seca final. A solubilidade (%) dos filmes foi determinada através da subtração da massa seca inicial e final pela massa seca inicial, conforme a expressão:

$$S(\%) = [(M_i - M_f)/M_i] \times 100$$

sendo M_i a massa inicial seca e M_f a massa final seca.

3.2.4.3 FTIR

A caracterização química dos filmes foi analisada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Agilent Technologies – Cary 660 FTIR (Estados Unidos) na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos (UFSC). As amostras foram avaliadas por refletância total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} com espectros de resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.4.4 Propriedades mecânicas de tração

Os ensaios mecânicos de resistência à tração dos filmes foram realizados em um texturômetro de modelo TA.HDPlusC da marca Stable Micro Systems (Reino Unido), na

Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos (UFSC), seguindo a norma ASTM D882-18, com uma célula de carga de 50 N, em quintuplicata. foi efetuado o condicionamento prévio dos corpos de prova em dessecador com umidade relativa constante de $50 \pm 10 \%$ e temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. Os corpos de prova de 20 x 50 mm foram fixados com distância de 30 mm entre as garras e tracionados a uma velocidade de 20 mm/min.

3.2.4.5 Propriedades visuais

Para análise superficial dos filmes, foram capturadas imagens dos filmes após a secagem em estufa, ainda nas placas de Petri, com o auxílio de uma câmera fotográfica de resolução de 48 MP.

3.2.5 Análise estatística dos resultados

Para uma análise mais aprofundada e precisa dos resultados deste estudo foi utilizada a Análise de Variância (ANOVA) ou o teste Kruskal-Wallis para determinar se existe, com um nível de confiança de 95 %, evidências de diferença significativa entre os resultados em pelo menos um par das diferentes composições dos polímeros ensaiados. Se feita por meio de uma ANOVA, a análise utiliza a média como parâmetro, pois esse é o dado mais relevante quando os dados seguem um comportamento normal (abordagem paramétrica). Caso os dados não sigam um comportamento normal, utiliza-se o teste Kruskal-Wallis, que utiliza como parâmetro a mediana (TRIOLA, 2008).

Portanto, para determinar qual rumo a análise tomará, foi aplicado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk. No teste de Shapiro-Wilk a hipótese de nulidade (H_0) é que os dados são obtidos de um conjunto de dados normalmente distribuídos. Caso o P-valor, que é o valor da credibilidade da hipótese nula, for inferior a 0,05 caracteriza uma credibilidade baixa para hipótese nula levando a rejeição em detrimento da hipótese alternativa (SIEGEL; CASTELLAN, 1975).

Caso o teste de Kruskal-Wallis retorne um P-valor superior a 0,05, aceita-se a H_0 de que todo o conjunto de dados possui funções de distribuição iguais, ou seja, não há evidências que as amostras diferem entre si. No entanto, se retornar um P-valor inferior a 0,05, então rejeita-se a H_0 , ou seja, há evidências de que pelo menos um dos pares possui diferença.

Definindo que pelo menos um dos pares possui diferença, foi utilizado um teste post-hoc, para definir quais composições possuem diferença na mediana.

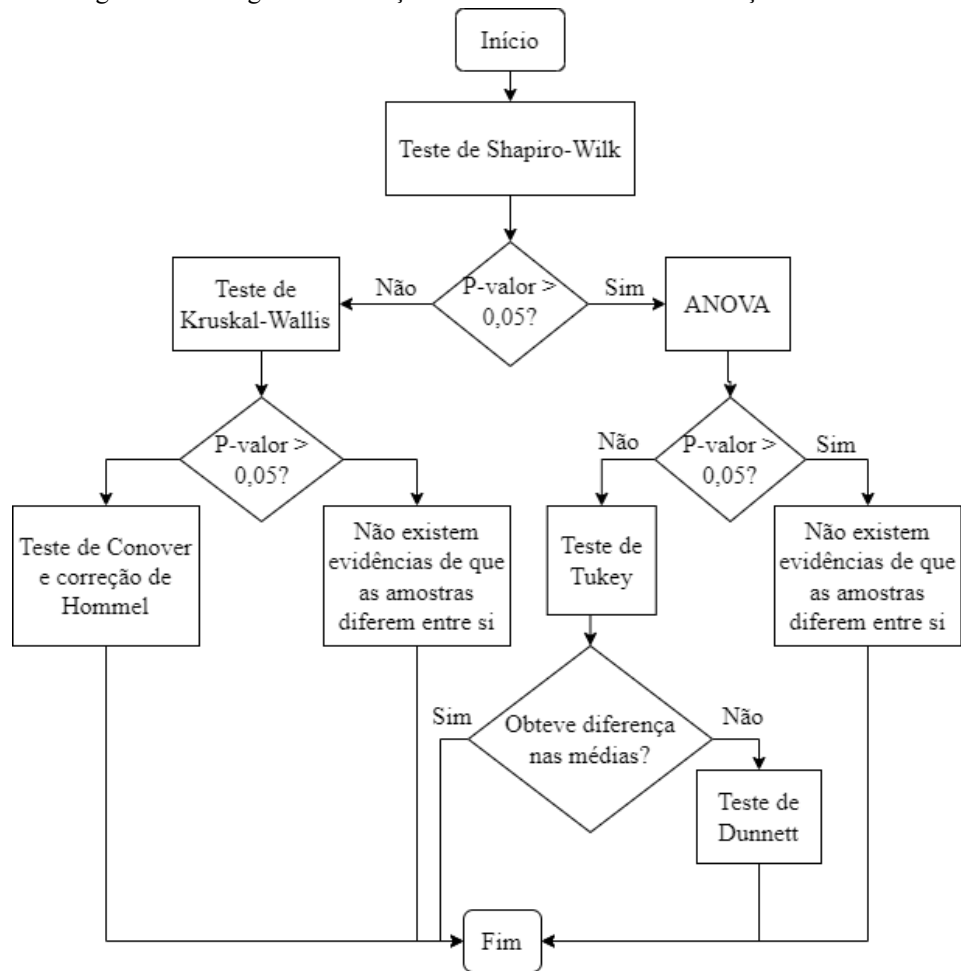
Com base na literatura (GARCÍA, et al., 2010; DOLGUN; DEMIRHAN, 2017) o Teste de Conover e a correção de Hommel são os mais adequados considerando que a conjunção de ambos fornece valores elevados para o poder do teste com pequenos conjuntos de dados não normais, ou com grande número de conjuntos de dados normais ou não normais. Mesmo que o procedimento Conover não obtenha êxito no controle das medidas de erro, este, todavia é amenizado pela escolha correta do ajuste do P-valor. Dentre as correções para testes post hoc, o poder da correção Bonferroni-Dunn é a mais baixa, e outras cinco correções - Holm, Hochberg, Hommel, Holland e Rom - apresentam um poder semelhante. Ainda que Hommel e Rom sejam os mais poderosos, também são os mais complexos de serem aplicados e compreendidos.

Partindo de um P-valor maior do que 0,05 no Teste de Shapiro-Wilk, e que ANOVA retorne um P-valor maior do que 0,05, então aceita-se a hipótese de que todo o conjunto de dados possui funções de distribuição iguais, ou seja, não há evidências que o conjunto de dados difere entre si. No entanto, se ANOVA retornar um P-valor inferior a 0,05, então rejeita-se a hipótese de nulidade, ou seja, há evidência que pelo menos um dos pares do conjunto de dados difere entre si. Para determinar quais são os pares que apresentam essa diferença, foi realizado o Teste de Tukey, que compara o conjunto de dados de forma pareada. Com base na literatura (ABDI; WILLIAMS, 2010), o Teste de Tukey não apresenta tanto poder quanto o Teste de Newman-Keuls, entretanto apresenta uma vantagem de permitir o cálculo dos intervalos de confiança para as diferenças entre as médias.

Para o caso em que H_0 seja rejeitada na ANOVA e o Teste de Tukey não identifique a diferença nos níveis de média dos dados, executa-se o Teste de Dunnett. Esse método testa a média de cada grupo experimental em relação à média do grupo de controle. Essa característica o torna mais poderoso do que o Teste de Tukey, pois ao testar apenas as comparações de interesse, o risco de erros do tipo I é reduzido. Para exemplificar, se é feita a convenção de 95 % de confiança, aceita-se um risco de 5 % de erro tipo I em cada comparação feita. Quando o número de comparações do experimento aumenta, o mesmo ocorre com a probabilidade de erros do tipo I. O Teste de Tukey pode controlar a taxa desse tipo de erro, porém o poder estatístico é prejudicado. Essa diferença na abordagem de teste torna o Teste de Dunnett muito mais propenso a encontrar uma diferença significativa, portanto, matematicamente, o teste de Dunnett é mais poderoso do que o Teste de Tukey (RUXTON; BEAUCHAMP, 2008).

A Figura 5 ilustra o fluxograma da escolha dos testes deste estudo em função de P-valor.

Figura 5 - Fluxograma da seleção dos testes estatísticos em função de P-valor



Fonte: Autora (2023)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

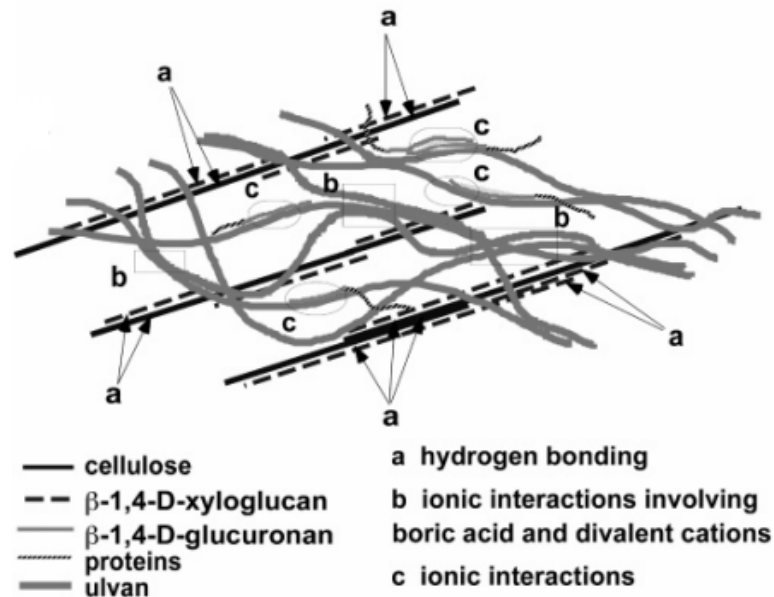
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados acerca das caracterizações dos filmes deste estudo. Primeiramente, é apresentado o resultado do rendimento da extração dos polissacarídeos da ulvana. A seguir, a análise visual dos filmes, espessura dos filmes e a influência da cera de carnaúba nesta propriedade. Em seguida, os resultados da solubilidade em água e a caracterização química dos filmes com relação ao teor de cera de carnaúba nas formulações. Por fim, os resultados da caracterização mecânica serão discutidos.

4.1 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS DA ULVANA

O rendimento da extração de ulvana foi calculado de acordo com Yaich *et al.* (2014), considerando 180 g de massa seca de *Ulva* e 34 g de massa seca precipitada em etanol. Portanto, o rendimento da extração foi de 18,9 %. Segundo Kidgell *et al.* (2019), o rendimento quantitativo e a qualidade da ulvana dependem significativamente de variáveis como o método de extração, a espécie utilizada, a localização e as condições climáticas em que a *Ulva* foi cultivada.

O rendimento da extração da ulvana pelo método da água quente, contendo ou não agente quelante de cálcio, normalmente varia entre 8 % e 30 % (LAHAYE; ROBIC, 2007). Assim sendo, obteve-se um rendimento intermediário por meio da extração por água quente e, pode ser atribuído às propriedades físico-químicas da ulvana, que incluem solubilidade relativamente baixa em meio aquoso e a significativa estabilidade na parede celular da alga, devido às fortes interações iônicas e covalentes da ulvana (ROBIC *et al.*, 2009). Para ilustrar essas interações, Lahaye e Robic (2007) propuseram associações entre os diferentes polissacarídeos da parede celular da *Ulva* sp. (Figura 6, vide a próxima página). Sendo assim, as ligações de hidrogênio entre a celulose e as β -D-xiloglucanas 1,4-ligadas, compõem a parcela rígida estrutural da parede celular. Não obstante, a parcela amorfa é constituída por proteínas e β -1,4-D-glucuronanas associadas com as ulvanas por meio de ligações iônicas. Além disso, há ainda as interações entre ulvanas por meio de ligações iônicas com ácido bórico e cátions divalentes.

Figura 6 - Associações propostas entre os diferentes polissacarídeos da parede celular da *Ulva* sp.



Fonte: Adaptado de Lahaye e Rubic (2007)

Outro fator que justifica o rendimento intermediário é a temperatura de extração dos polissacarídeos utilizada. A solubilidade da ulvana em soluções aquosas é beneficiada pela extração em temperaturas entre 80 e 90 °C, entretanto, a extração foi realizada a 110 °C, e isso pode ter impactado na degradação por despolimerização e dessulfatação, por exemplo (TSUBAKI *et al.*, 2016).

Neste trabalho foi utilizada a temperatura descrita por Paulert *et al.* (2019) devido ao rendimento da extração acima do habitual, 40 % com base na massa seca de algas, e a similaridade com a localidade da extração, uma vez que ambas foram coletadas na mesma praia (Armação, localizada em Florianópolis - SC, Brasil). O rendimento obtido em função da temperatura está de acordo com a literatura de Madany *et al.* (2021), que obteve rendimentos de até aproximadamente 23 % para a extração dos polissacarídeos da *Ulva*.

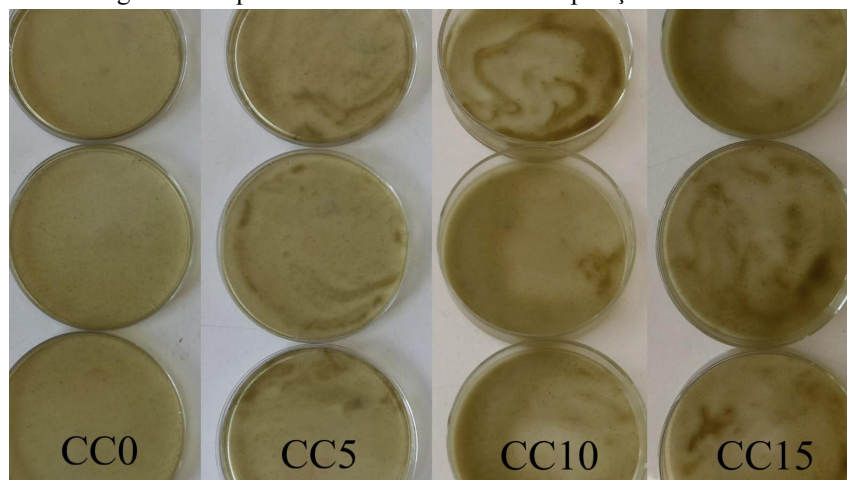
Visando uma maneira de aumentar o rendimento da extração dos polissacarídeos de ulvana, pode-se utilizar agentes de extração. Exemplos são os ácidos como HCl, ou agentes quelantes de cálcio, que atuam por meio do rompimento das ligações químicas formadas pela ulvana, na presença de íons de cálcio dentro da parede celular da alga, facilitando a difusão da solução extratora (KIDGELL *et al.*, 2019). Entretanto, tão relevante quanto melhorar a eficiência do processo é a escolha de métodos que minimizem os impactos ao meio ambiente e, por esse motivo, foi utilizada somente a água quente aliada a elevada pressão neste trabalho. Herrero e Ibáñez (2015) destacam os processos de alta pressão em detrimento aos

demais processos de extração devido a sua rapidez e eficiência energética. Além disso, ressaltam que, para que essas tecnologias sejam amplamente utilizadas, há a necessidade de um escalonamento da tecnologia, da aplicação de ferramentas de avaliação ambiental e de estudos econômicos para oferecer melhores alternativas aos processos convencionais.

4.2 ASPECTO VISUAL DOS FILMES

Embora o agente emulsificante de igual equilíbrio hidrófilo-lipófilo com a cera de carnaúba, o Tween-80, tenha sido adicionado às composições, o mesmo não promoveu a estabilidade das emulsões. Como é possível observar na Figura 7, os aglomerados de cera são visíveis em todas as composições contendo cera de carnaúba (CC5, CC10 e CC15).

Figura 7 - Aspecto visual das diferentes composições do estudo



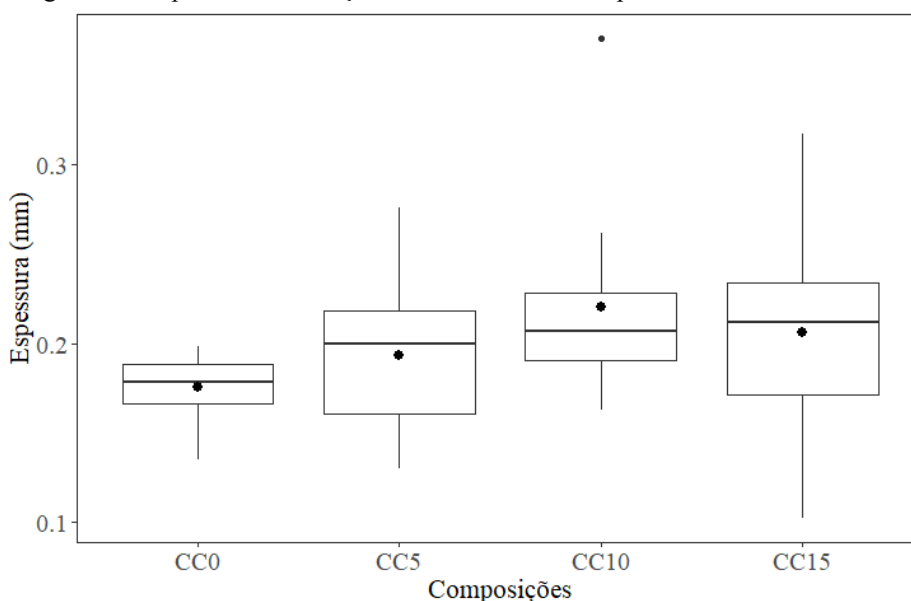
Fonte: Autora (2023)

Além disso, com o acréscimo da cera nas composições, mais visíveis são os aglomerados. Esse comportamento está de acordo com a literatura de Zhang; Simpson e Dumont (2018), Santos *et al.* (2014), Santos *et al.* (2017) e Galus *et al.* (2020), que também adicionaram cera de carnaúba em filmes de biopolímeros. Além do aspecto visual não ser agradável, essas discontinuidades formadas na estrutura dos filmes pode resultar na redução da força das ligações de hidrogênio com a incorporação da cera, afetando negativamente as propriedades mecânicas dos filmes (ZHANG; SIMPSON; DUMONT, 2018). Não obstante, a má dispersão da cera nos filmes pode acarretar no aumento da solubilidade em água e na permeabilidade ao vapor de água dos filmes, efeito oposto ao desejado. Chiumarelli e Hubinger (2014) observaram esse efeito na formulação dos filmes de amido contendo maior quantidade de cera de carnaúba, que apresentou a menor resistência ao vapor de água.

4.3 ESPESSURA DOS FILMES

As composições contendo cera de carnaúba (CC5, CC10 e CC15), em comparação com a composição controle (CC0), possuem maior dispersão das medidas de espessura dos filmes, o que pode ser um indicio de que maiores quantidades de cera de carnaúba podem formar aglomerados, como vistos anteriormente na Figura 7, provocando descontinuidades nos filmes e variações de espessura ao longo dos filmes. A Figura 8 ilustra essa dispersão, indicado pela amplitude do gráfico.

Figura 8 - *Boxplot* da distribuição de dados acerca da espessura dos filmes



Fonte: Autora (2023)

Para determinar, com maior precisão, o melhor parâmetro de análise dos dados, o teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi realizado. O Quadro 3 apresenta as entradas e saídas do Teste de Shapiro-Wilk, realizado no Software RStudio.

Quadro 3 - Entradas e saídas do Teste de Shapiro-Wilk para os dados de espessura no Software RStudio

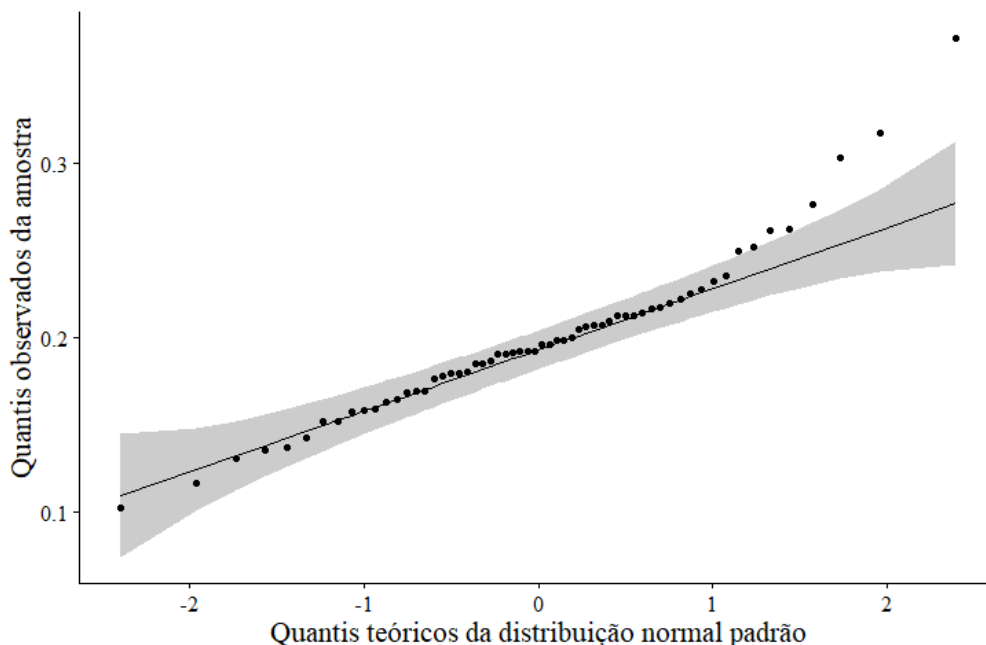
Entradas
<pre>#Comando a seguir lê o arquivo em .xlsx e envia para a variável "dados" library(readxl) dados <- read_excel("C:/Users/luiza/Desktop/dissertacao/Espessura.xlsx") #Executa o teste de normalidade Shapiro-Wilk shapiro.test(dados\$Espessura)</pre>

Saídas
Shapiro-Wilk normality test
data: dados\$Espessura
W = 0.93906, p-value = 0.004918

Fonte: Autora (2023).

O P-valor = 0,004918 < 0,05, sugere que a mediana é o melhor parâmetro para análise dos dados de espessura. Para melhor visualização de como os dados não possuem uma distribuição normal, foi plotado o gráfico quantil-quantil (QQ) (Figura 9). Ele é considerado uma técnica gráfica informal, que representa os quantis da amostra em relação aos quantis teóricos da distribuição normal padrão. Quanto mais próximos os pontos estiverem de uma linha reta, mais próximos os dados estarão de uma distribuição normal. Além disso, outra interpretação do gráfico é obtida por meio da inclinação da reta, que fornece uma estimativa da escala da distribuição (DAS; RESNICK, 2008). Como é possível observar, os dados se distanciam da reta na região do segundo quartil teórico, e, portanto, estão de acordo com o resultado do Teste de Shapiro-Wilk.

Figura 9 - Gráfico QQ da distribuição de dados acerca da espessura dos filmes



Fonte: Autora (2023)

No Quadro 4 são apresentadas as entradas utilizadas para plotar o gráfico QQ no Software.

Quadro 4 - Entradas e saídas para plotar o gráfico QQ no Software RStudio

Entradas
<pre>#Comando a seguir lê o arquivo em .xlsx e envia para a variável "dados" library(readxl) dados <- read_excel("C:/Users/luiza/Desktop/dissertacao/Espessura.xlsx") #Comandos abaixo carregam os pacotes e especificam a fonte a ser utilizada e seu tamanho library("dplyr") library(ggpubr) windowsFonts(A = windowsFont("Times New Roman")) #Comando a seguir plota o gráfico quantil-quantil (QQ) e define tamanho e fonte dos títulos dos eixos. ggqqplot(dados\$Espessura) + labs(x="Quantis teóricos da distribuição normal padrão", y="Quantis observados da amostra") + theme(text = element_text(family = "A"), axis.title = element_text(size = 16))</pre>

Fonte: Autora (2023)

Para determinar se as composições se originam da mesma distribuição, com 95% de confiança, foi realizado o Teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis. O Quadro 5 ilustra as entradas e saídas do Teste no Software RStudio.

Quadro 5 - Entradas e saídas do Teste de Kruskal-Wallis no Software RStudio

Entradas
<pre>#Comando a seguir lê o arquivo em .xlsx e envia para a variável "dados" library(readxl) dados <- read_excel("C:/Users/luiza/Desktop/dissertacao/Espessura.xlsx") #Executa o teste de Kruskal-Wallis kruskal.test(Espessura ~ Composicao, data = dados)</pre>
Saídas
<pre>Kruskal-Wallis rank sum test data: Espessura by Composicao Kruskal-Wallis chi-squared = 10.343, df = 3, p-value = 0.01587</pre>

Fonte: Autora (2023)

Pode-se inferir que existem diferenças significativas entre as espessuras de diferentes composições do estudo devido ao P-valor = 0,01587 ser menor do que o critério de significância de 0,05. O próximo passo foi aplicar o Teste post-hoc de Conover e a correção de Hommel, para definir quais composições possuem diferença na mediana. O Quadro 6 apresenta as entradas e saídas desse Teste post-hoc no RStudio.

Quadro 6 - Entradas e saídas do Teste de Conover e correção de Hommel para as espessuras das composições do estudo

Entradas		
<i>#Comando a seguir lê o arquivo em .xlsx e envia para a variável "dados"</i>		
<i>library(readxl)</i>		
<i>dados <- read_excel("C:/Users/luiza/Desktop/dissertacao/Espessura.xlsx")</i>		
<i>#Executa o teste de Conover com correção de Hommel</i>		
<i>ConoverTest(formula = Espessura ~ Composicao, data = dados,</i>		
<i>+</i>	<i>method = c("hommel"),</i>	
<i>+</i>	<i>alternative = c("two.sided"),</i>	
<i>+</i>	<i>out.list = TRUE)</i>	
Saídas		
Conover's test of multiple comparisons : hommel		
	mean.rank.diff	pval
CC5-CC0	10.933333	0.2845
CC10-CC0	19.633333	0.0100 *
CC15-CC0	14.900000	0.0755 .
CC10-CC5	8.700000	0.4464
CC15-CC5	3.966667	0.5072
CC15-CC10	-4.733333	0.5072

Fonte: Autora (2023)

Todas as combinações com P-valor menor que 0,05 rejeitaram a hipótese de nulidade, logo, entre a composição controle (CC0) e a composição contendo 10 % de cera de carnaúba (CC10) há evidências de diferença na espessura, com um nível de confiança de 95 %. Essa variação na espessura dos filmes pode ser atribuída à adição da cera de carnaúba nos filmes, e, outros autores também observaram essa divergência nas espessuras dos filmes (SANTOS *et al.*, 2017; DE OLIVEIRA FILHO *et al.*, 2021; ROMANI *et al.*, 2020).

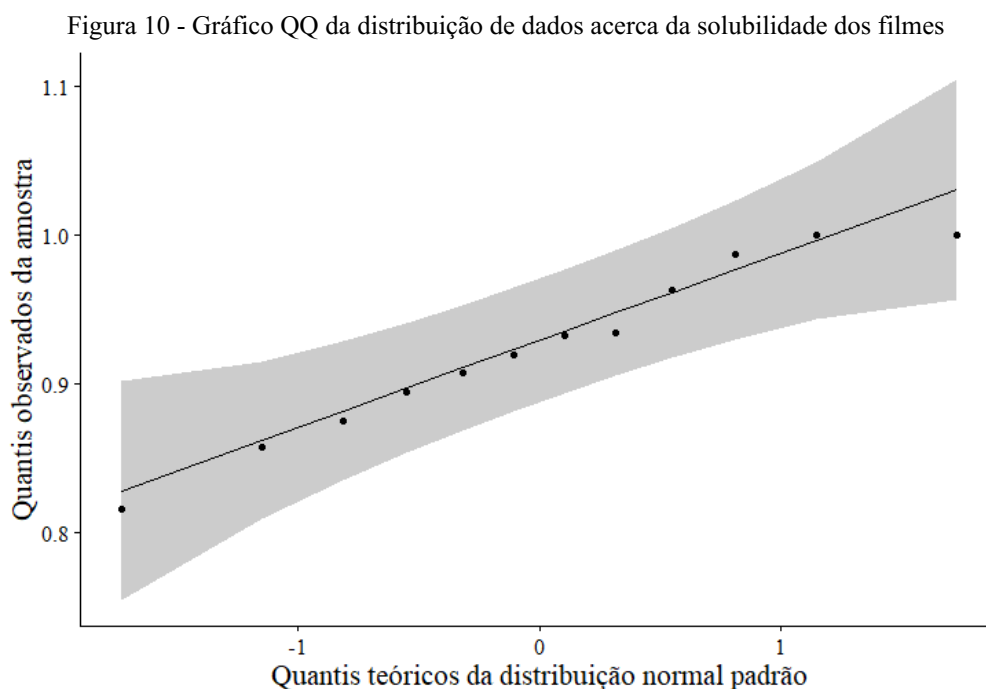
Segundo Gutiérrez *et al.* (2015), Mchugh, Avena-Bustillos e Krochta (1993) a espessura de filmes hidrofílicos influencia nas propriedades de barreira à água e gases, por meio da maior resistência a transferência de massa, e promove melhores propriedades mecânicas. Um exemplo desse efeito foi discutido anteriormente no capítulo 2.6.10 de

Romani *et al.* (2020), em que a solubilidade das amostras tratadas por cera de carnaúba foi maior do que a das amostras de controle, efeito não esperado, mas que foi atribuído à diferente espessura das amostras, que influenciou diretamente nesta propriedade.

Portanto, a espessura de filmes é de interesse para a produção de embalagens para alimento, uma vez que seu potencial para controlar umidade, oxigênio, dióxido de carbono, seja entre os alimentos ou a atmosfera ao redor do alimento, e maior resistência mecânica resulta em maior qualidade e validade dos produtos (TALENS; KROCHTA, 2005).

4.4 SOLUBILIDADE EM ÁGUA DOS FILMES

Outra propriedade relevante é a solubilidade em água dos filmes. Para determinar o uso da mediana, ou da média, para a interpretação dos resultados da solubilidade em água dos filmes, foi plotado o gráfico quantil-quantil (QQ). Como é possível observar, os pontos estão próximos da linha reta, e, portanto, sugere que os dados possuem uma distribuição normal.



Fonte: Autora (2023)

Para determinar com maior precisão o melhor parâmetro de análise dos dados, o teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi realizado, com a mesma metodologia aplicada no Quadro 3. O P-valor do Teste de Normalidade foi de 0,7889, acima de 0,05, portanto, os dados da solubilidade das composições seguem uma distribuição normal, e, assim, o melhor parâmetro

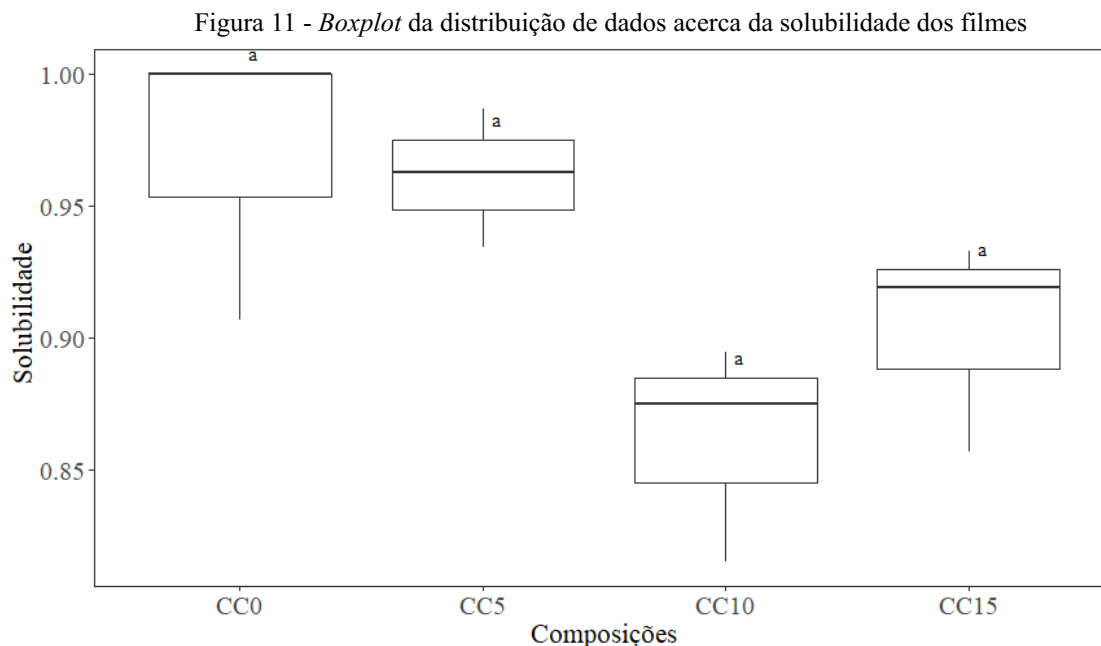
a ser analisado é a média. Para tal, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), que apresentou P-valor $< 0,05$ e, desta maneira, há pelo menos uma composição que difere dos demais resultados, com um nível de confiança de 95 %. No Quadro 7 são apresentadas as entradas e saídas da ANOVA no RStudio.

Quadro 7 - Entradas e saídas da ANOVA no Software RStudio

Entradas	
<pre>#Comando a seguir lê o arquivo em .xlsx e envia para a variável "dados" library(readxl) dados <- read_excel("C:/Users/luiza/Desktop/dissertacao/Solubilidade.xlsx") #Executa a ANOVA anova <- aov(formula = Solubilidade ~ Composicoes, data = dados) summary(anova)</pre>	
Saídas	
	<pre> Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F) Composicoes 3 0.02320 0.007735 4.481 0.0399 * Residuals 8 0.01381 0.001726 --- Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1</pre>

Fonte: Autora (2023)

Para identificação das amostras que contém diferença significativa entre os resultados no ensaio de solubilidade em água, com um nível de confiança de 95 %, foi realizado o Teste de Tukey, e, para melhor visualização, foi plotado um box-plot com adição de letras compactas do Teste de Tukey. Essas, por sua vez, não indicaram diferenças significativas em comparações pareadas entre as médias de cada composição. O resultado de ANOVA parece entrar em conflito com o Teste de Tukey, entretanto, ANOVA apresentar diferença significativa em pelo menos uma composição e o Teste de Tukey não, ocorre devido a distância entre a menor e a maior média (definindo o P-valor no Teste de Tukey) e a variância entre composições (definindo o P-valor em ANOVA), que depende da posição da média intermediária. Entretanto, é possível observar na Figura 11 (vide a próxima página), que a adição da cera de carnaúba nas composições provocou o decréscimo da solubilidade nos filmes de ulvana.

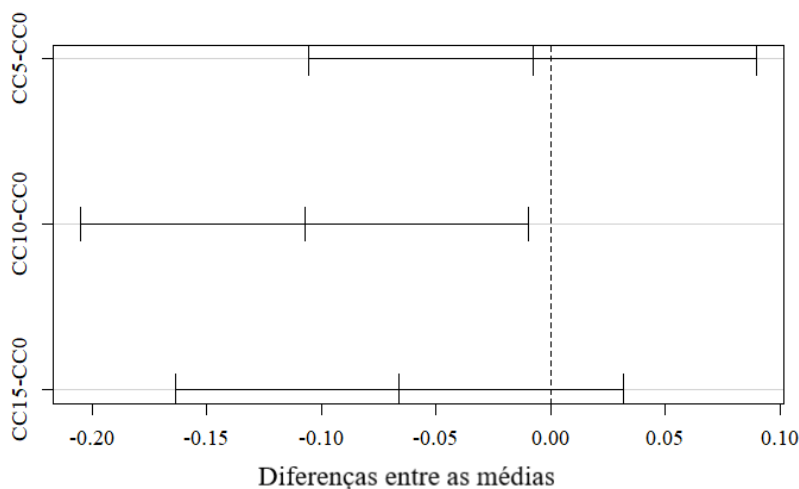


Fonte: Autora (2023)

O decréscimo da solubilidade nos filmes de ulvana se deve às cadeias lipídicas da cera de carnaúba, que impedem a difusão de moléculas de água nos filmes por meio da redução do volume livre entre as cadeias. Além disso, é possível destacar a composição com 10 % de cera de carnaúba (CC10), com base na ulvana, por ter apresentado a menor solubilidade e, portanto, o melhor resultado obtido. Não obstante, foi observado o aumento da solubilidade da composição com 15 % de cera de carnaúba (CC15) em comparação com a composição CC10, e, pode ser um indício de que maiores quantidades de cera de carnaúba podem formar aglomerados, provocando descontinuidades na matriz polimérica, e, com isso, facilitam a difusão de moléculas de água na matriz dos filmes.

Com o objetivo de encontrar um teste que identifique, com 95% de confiança, quais composições diferem da amostra controle (CC0), o método de Dunnett foi aplicado. O Teste de Dunnett (Figura 12, vide a próxima página) foi capaz de identificar que há diferença significativa entre as composições CC0 e CC10, com 95 % de confiança, não encontrada no Teste de Tukey. Em suma, a composição contendo 10% de cera de carnaúba apresentou redução significativa da solubilidade em água, em comparação com a composição sem cera de carnaúba, objetivo principal deste trabalho.

Figura 12 - Diferença entre as médias do ensaio de solubilidade de CC5, CC10 e CC15 com a composição controle (CC0)



Fonte: Autora (2023)

As demais composições contendo cera de carnaúba (CC5 e CC15) não apresentaram redução significativa e, portanto, a melhor composição pensando na propriedade de resistência à solubilidade em água é a CC10.

No Quadro 8 são apresentadas as entradas para o método de Dunnett no RStudio.

Quadro 8 - Entradas e saídas do Teste de Dunnett no Software RStudio

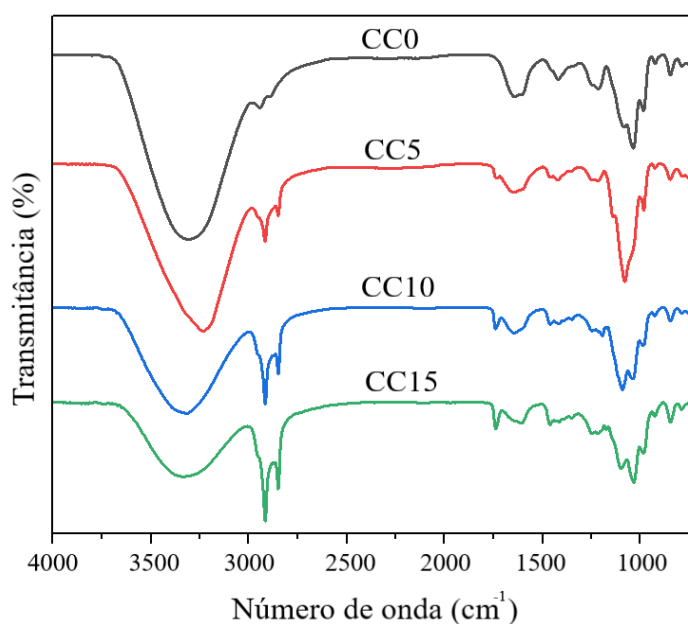
Entradas
<pre>#Comando a seguir lê o arquivo em .xlsx e envia para a variável "dados" library(readxl) dados <- read_excel("C:/Users/luiza/Desktop/dissertacao/Solubilidade.xlsx") #Lê o pacote de ferramentas contendo o Teste de Dunnett library(DescTools) #Altera as fontes do gráfico windowsFonts(A = windowsFont("Times New Roman")) #Aplica o teste e o armazena na variável "dunety" dunety <- DunnettTest(x= dados\$Solubilidade, g= dados\$Composicoes) #Plota o resultado do Teste de Dunnett plot(dunety)</pre>

Fonte: Autora (2023)

4.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FILMES

A caracterização química dos filmes foi feita por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Os espectros de transmissão são apresentados na Figura 13 para as composições CC0, CC5, CC10 e CC15, contendo 0, 5, 10 e 15 % de cera de carnaúba, com base na ulvana, respectivamente.

Figura 13 - Espectro no infravermelho por transformada de Fourier dos filmes CC0, CC5, CC10 e CC15



Fonte: Autora (2023)

Na tabela 20 são apresentadas as principais frequências vibrações dos filmes produzidos neste estudo.

Tabela 20 – Identificação das frequências vibracionais dos filmes

Identificação	Frequência vibracional (cm ⁻¹)	Atribuição	Referências
A	3500-3200	$\nu(\text{O-H})$	Guidara <i>et al.</i> (2020)
B	2990-2850	$\nu(\text{C-H})$	Muscat <i>et al.</i> (2014)
C	1650-1600	$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	Layahe; Ray (1995), Bociek; Welti (1975)
D	1425-1400	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$	Robic <i>et al.</i> (2009), Layahe; Ray (1995)
E	1260-1215	$\nu_{\text{as}}(\text{S=O})$	Layahe; Ray (1995)

F	1055-1030	$\nu(\text{C-O})$	Robic <i>et al.</i> (2009), Casu <i>et al.</i> (1978)
G	850-835 e 795-785	$\nu(\text{C-O-S})$	Layahe; Ray (1995)

ν_{as} = estiramento assimétrico; ν_s = estiramento simétrico; ν = estiramento.

Dentre as bandas de frequências vibracionais características da ulvana estão os grupos carbonilas de ácido urônico (C e D), de sulfatos de éster (E e G) e, da vibração de grupos C-O da ligação glicosídica entre a ramnose e ácido glucurônico (F).

Vale ressaltar que a presença e a concentração da cera de carnaúba afetaram a estrutura química dos filmes. Com o aumento da concentração de cera de carnaúba nos filmes de ulvana, as áreas da banda entre 3500 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} (A), responsáveis pela vibração do grupo hidroxila, apresentaram menor intensidade. Esse fenômeno pode estar relacionado com o aumento da hidrofobicidade dos filmes devido ao acréscimo da cera de carnaúba. Além disso, na região entre 3000 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} (B), observou-se picos agudos nos filmes contendo cera de carnaúba (CC5, CC10 e CC15). As intensidades nessa região aumentaram proporcionalmente à concentração de cera de carnaúba nas amostras e, se referem às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos alifáticos C-N dos ácidos graxos (Muscat *et al.*, 2014).

Em suma, com o acréscimo da cera de carnaúba nas composições deste estudo, houve a diminuição da banda referente à vibração do grupo hidroxila, indicando a hidrofobização dos filmes, objetivo deste trabalho.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS FILMES

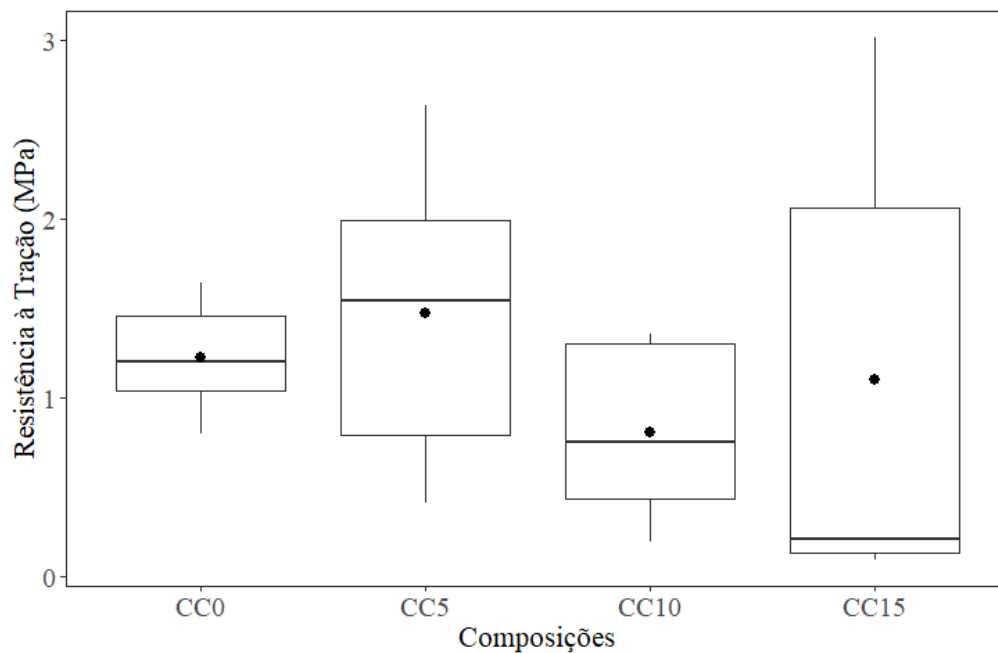
Para determinar se os dados da resistência à tração pertencem a uma distribuição normal ou não, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk por meio da mesma metodologia do Quadro 3, resultando em um P-valor de 0,2613. Como P-valor de 0,2613 > 0,05, os dados seguem uma distribuição normal e o parâmetro que melhor representa os dados da resistência à tração é a média. Portanto, foi efetuada a ANOVA, conforme a metodologia apresentada no Quadro 7, para inferir se há evidências de diferença entre as composições. O P-valor obtido na análise de variância foi de 0,681, indicando que não há evidências de diferença significativa entre as médias entre os grupos das composições.

Embora não haja diferença significativa entre as médias, foi plotado um boxplot da resistência à tração em função das composições (Figura 14, vide a próxima página). Pode-se

notar que a distribuição dos dados nas composições contendo cera de carnaúba (CC5, CC10 e CC15) é mais ampla do que a composição sem cera de carnaúba (CC0), o que pode ser um indício de que a má dispersão da cera pode impactar nas propriedades de resistência à tração dos filmes.

A cera de carnaúba apresenta a maior dureza comparando com outras ceras naturais comercializadas, o que pode impactar no aumento da resistência à tração dos filmes, mas ao mesmo tempo, os aglomerados de cera, gerados pela imiscibilidade com os filmes estudados, podem atuar como pontos de tensão, reduzindo a força das ligações de hidrogênio e, assim, reduzindo a resistência à tração (DE FREITAS *et al.*, 2019; ZHANG; SIMPSON; DUMONT, 2018). Weller, Gennadios e Saraiva (1998) destacam que a estrutura dos lipídios é frágil e não apresenta tanta integridade quanto a de filmes de polissacarídeos/proteínas, o que pode resultar em filmes quebradiços.

Figura 14 - *Boxplot* da distribuição de dados acerca da resistência à tração dos filmes



Fonte: Autora (2023)

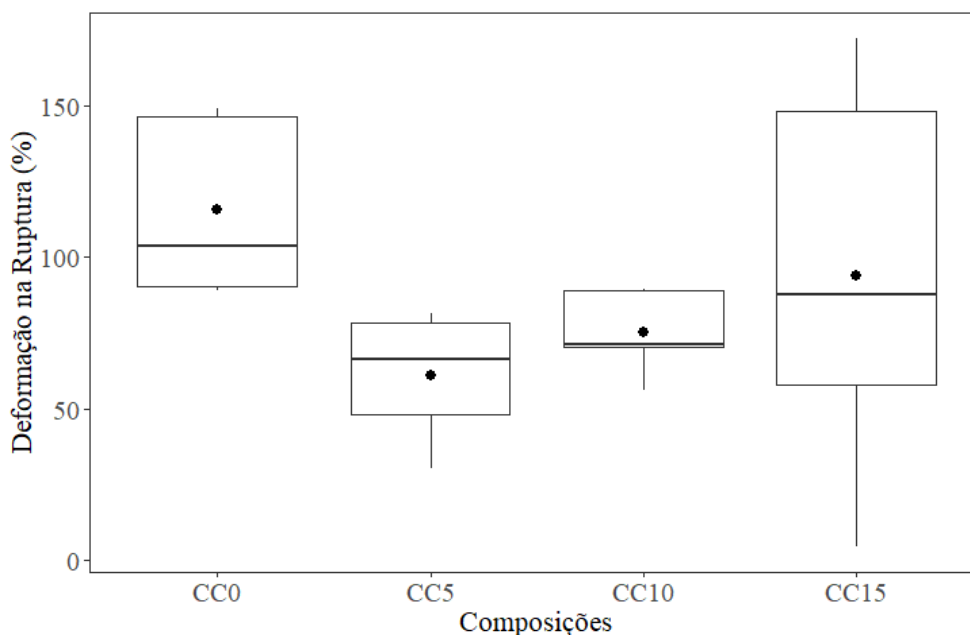
Portanto, a incorporação da cera de carnaúba teve um efeito inconclusivo na resistência à tração dos filmes. Galus *et al.* (2020) e Rodrigues *et al.* (2014) também não observaram resultados significativos na resistência à tração, com a incorporação da cera de carnaúba em filmes de caseinato de sódio e goma de cajueiro com amido de milho, respectivamente. Apesar deste resultado ser inconclusivo, esse aumento na distribuição dos dados de resistência à tração se mostrou não adequado para materiais de embalagem de alimentos, em comparação com os outros filmes. Schmid e Müller (2019) destacam que as

embalagens são submetidas a estresses mecânicos devido ao manuseio no transporte, no armazenamento e pelos próprios consumidores. Como uma das funções da embalagem é proteger seu conteúdo, variações como as observadas na Figura 14 podem promover imprevisibilidades, e, portanto, não são adequadas.

A mesma metodologia adotada anteriormente (Quadro 3) para determinar a normalidade dos dados por meio do Teste de Shapiro-Wilk foi utilizada para os dados de deformação na ruptura, e, assim, obteve-se um P-valor de 0,2821, que indica que os dados seguem uma distribuição normal e portanto o parâmetro a ser utilizado para análise é a média. A ANOVA também foi realizada pela mesma metodologia apresentada no Quadro 7, resultando em um P-valor de 0,183, indicando que não há evidências de diferença significativa entre as médias entre os grupos das composições.

A composição CC15 apresentou uma distribuição ampla, como é possível ver na Figura 15, e, por isso, nada pode ser inferido sobre ela. Apesar de que não haja diferença significativa entre as médias, as composições CC5 e CC10 podem indicar que a cera de carnaúba promove a redução na deformação na ruptura. Essa hipótese é plausível devido a fraca integridade estrutural da cera de carnaúba (CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014; DE FREITAS *et al.*, 2019; ZHANG; SIMPSON; DUMONT, 2018).

Figura 15 - *Boxplot* da distribuição de dados acerca da deformação na ruptura dos filmes



Fonte: Autora (2023)

Não obstante, a incorporação de lipídios ou ceras em filmes à base de polissacarídeos pode interferir nas interações entre as cadeias poliméricas, de forma a promover domínios flexíveis dentro do filme (TALENS; KROCHTA, 2005). O aumento da deformação na ruptura pela adição de cera de carnaúba, desde que seja atingido de forma homogênea ao longo do filme, se mostra promissor para aplicação em embalagens flexíveis para alimentos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ulvana apresenta potencial significativo para a aplicação em embalagens flexíveis para alimento, principalmente devido às propriedades antimicrobianas e antioxidantes da *Ulva*, que podem aprimorar a manutenção da integridade dos alimentos. Embora suas propriedades de alta permeabilidade ao vapor de água e de solubilidade deixem a desejar, a incorporação de cera de carnaúba em filmes de biopolímeros, discutido na revisão sistemática da literatura, se mostrou uma potencial alternativa para este problema. Os efeitos mecânicos da cera de carnaúba nos filmes de biopolímeros, entretanto, permaneceram inconclusivos após a revisão sistemática, uma vez que há divergências significativas entre os artigos.

O objetivo principal desta dissertação era produzir e caracterizar filmes à base de polissacarídeos de ulvana, com diferentes concentrações de cera de carnaúba, vislumbrando o aumento da hidrofobicidade para aplicação no campo de embalagens flexíveis. O rendimento da extração da ulvana foi de 18,9 %, portanto foi considerado um rendimento intermediário, e foi atribuída a temperatura de extração dos polissacarídeos. Maiores rendimentos poderiam ser obtidos pela extração em temperaturas entre 80 e 90 °C, com elevada pressão e/ou pela utilização de agentes de extração com baixo impacto ambiental.

A incorporação da cera de carnaúba em filmes de ulvana se mostrou promissora na redução significativa da solubilidade em água, em especial a composição com 10 % de cera de carnaúba (CC10), com base na ulvana, por ter apresentado a menor solubilidade e, portanto, o melhor resultado para aplicação no campo de embalagens flexíveis. Por meio da Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier, foram identificadas bandas de frequências vibracionais características da ulvana e da cera de carnaúba. Com o aumento da concentração de cera de carnaúba nos filmes de ulvana, as áreas da banda entre 3500 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , responsáveis pela vibração do grupo hidroxila, apresentaram menor intensidade, atribuídas ao aumento da hidrofobicidade dos filmes pelo acréscimo da cera. Este resultado, reforçou o poder de hidrofobização da cera de carnaúba em filmes de ulvana.

Quanto a espessura dos filmes, as composições contendo cera de carnaúba (CC5, CC10 e CC15) apresentaram dispersão das medidas de espessura, indicando que a cera de carnaúba pode formar aglomerados, observados no aspecto visual dos filmes, provocando descontinuidades nos filmes e comprometendo as propriedades mecânicas dos mesmos.

As propriedades mecânicas dos filmes, por sua vez, realizadas por meio do ensaio de tração segundo a ASTM D882, não apresentaram diferenças significativas em relação à composição sem cera de carnaúba. Apesar de serem inconclusivas, a vasta distribuição dos

dados de resistência à tração se mostrou não adequada para materiais de embalagem de alimentos. As composições CC5 e CC10 apresentaram indícios de redução na deformação na ruptura atribuída a fraca integridade estrutural da cera de carnaúba, resultado não desejado para aplicação em filmes flexíveis.

Em suma, a adição da cera de carnaúba possui efeito de hidrofobização dos filmes de ulvana, e, por isso, é promissora para aplicação no campo de embalagens. No entanto, mais pesquisas são necessárias para adaptar os filmes de ulvana com cera a aplicações alimentares, principalmente acerca da formulação de emulsões estáveis e propriedades mecânicas dos filmes. Além disso, visando o reforço e acréscimo da barreira à água dos filmes de ulvana, novos estudos podem ser realizados acerca da incorporação da nanocelulose nas formulações.

REFERÊNCIAS

- ABDI, Hervé; WILLIAMS, Lynne J. Newman-Keuls test and Tukey test. *Encyclopedia of Research Design*. Thousand Oaks, CA: Sage, p. 1-11, 2010.
- AMIN, Hadeer Hanie. Biosynthesized silver nanoparticles using *Ulva lactuca* as a safe synthetic pesticide (in vitro). **Open Agriculture**, v. 5, n. 1, p. 291-299, 2020.
- ASTM D882-18, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org.
- BORBA, LLS et al. Preparação de adsorventes à base de materiais naturais hidrofobizados com cera de carnaúba. 2013.
- BOS, Harriette L. et al. Accounting for the constrained availability of land: a comparison of bio-based ethanol, polyethylene, and PLA with regard to non-renewable energy use and land use. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 2, p. 146-158, 2012.
- BREEMAN, A. M.; PAKKER, H. Temperature ecotypes in seaweeds: adaptive significance and biogeographic implications. **Botanica Marina**, v. 37, p. 171-180, 1994.
- CASU, Benito et al. Infrared spectra of glycosaminoglycans in deuterium oxide and deuterium chloride solution: quantitative evaluation of uronic acid and acetamidodeoxyhexose moieties. **Carbohydrate Research**, v. 63, p. 13-27, 1978.
- CAZÓN, Patricia et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136-148, 2017.
- CERQUEIRA, Emilian Barros; GOMES, Jaira Maria Alcobaça. Sociobiodiversidade, mercado e política de preços mínimos para pó e cera de carnaúba. **Revista ESPACIOS| Vol. 36 (Nº 10) Año 2015**, 2015.
- CHIUMARELLI, Marcela; HUBINGER, Miriam D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food hydrocolloids**, v. 38, p. 20-27, 2014.
- DE FREITAS, Claisa Andréa Silva et al. Carnauba wax uses in food—A review. **Food chemistry**, v. 291, p. 38-48, 2019..
- DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Editora Blucher, 2011.
- DAS, B. R. S. I.; RESNICK, Sidney I. QQ plots, random sets and data from a heavy tailed distribution. **Stochastic Models**, v. 24, n. 1, p. 103-132, 2008.
- DEVADAS, Vishno Vardhan et al. Algae biopolymer towards sustainable circular economy. **Bioresource Technology**, p. 124702, 2021.
- DEY, Ayan et al. Challenges and possible solutions to mitigate the problems of single-use plastics used for packaging food items: A review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 58, n. 9, p. 3251-3269, 2021.
- DYBKA-STĘPIEŃ, Katarzyna et al. Disposable Food Packaging and Serving Materials—Trends and Biodegradability. **Polymers**, v. 13, n. 20, p. 3606, 2021.
- DOLGUN, Anil; DEMIRHAN, Haydar. Performance of nonparametric multiple comparison tests under heteroscedasticity, dependency, and skewed error distribution. **Communications in Statistics-Simulation and Computation**, v. 46, n. 7, p. 5166-5183, 2017.
- EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data**. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market/>>. Acesso em: 03 mar. 2022.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Food Additive Status List**. Disponível em: <<https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/food-additive-status-list#collapse2014>> Acesso em: 03 mar. 2022.

FREITAS, Milena Maria de Meneses. Obtenção de álcoois de cadeia longa a partir da cera de carnaúba. 2011. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

GALUS, Sabina et al. Effects of Candelilla and Carnauba Wax Incorporation on the Functional Properties of Edible Sodium Caseinate Films. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 24, p. 9349, 2020.

GANESAN, Abirami Ramu; SHANMUGAM, Munisamy; BHAT, Rajeev. Producing novel edible films from semi refined carrageenan (SRC) and ulvan polysaccharides for potential food applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 112, p. 1164-1170, 2018.

GARCÍA, Salvador et al. Advanced nonparametric tests for multiple comparisons in the design of experiments in computational intelligence and data mining: Experimental analysis of power. **Information Sciences**, v. 180, n. 10, p. 2044-2064, 2010.

GERASSIMIDOU, Spyridoula et al. Development of an integrated sustainability matrix to depict challenges and trade-offs of introducing bio-based plastics in the food packaging value chain. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 125378, 2021.

GONÇALVES, Francielle Cristine Pereira. Análise da influência da fibra de coco e cera de carnaúba em um biocompósito com matriz de amido de milho. 2018.

GRIFFIN, William C. Classification of surface-active agents by "HLB". **J. Soc. Cosmet. Chem.**, v. 1, p. 311-326, 1949.

GUTIÉRREZ, Tomy J. et al. Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 211-217, 2015.

GUIDARA, Mariem et al. Effects of extraction procedures and plasticizer concentration on the optical, thermal, structural and antioxidant properties of novel ulvan films. **International journal of biological macromolecules**, v. 135, p. 647-658, 2019.

GUIDARA, Mariem et al. Smart ulvan films responsive to stimuli of plasticizer and extraction condition in physico-chemical, optical, barrier and mechanical properties. **International journal of biological macromolecules**, v. 150, p. 714-726, 2020.

HAMILTON, R. L. Water vapor permeability of polyethylene and other plastic materials. **Bell System Technical Journal**, v. 46, n. 2, p. 391-415, 1967.

HARUNA, Maryam H.; WANG, Yuyan; PANG, Jie. Konjac glucomannan-based composite films fabricated in the presence of carnauba wax emulsion: Hydrophobicity, mechanical and microstructural properties evaluation. **Journal of food science and technology**, v. 56, n. 11, p. 5138-5145, 2019.

HERRERO, Miguel; IBANEZ, Elena. Green processes and sustainability: An overview on the extraction of high added-value products from seaweeds and microalgae. **The Journal of supercritical fluids**, v. 96, p. 211-216, 2015.

HUERLIMANN, R.; DE NYS, R.; HEIMANN, K.. Growth, lipid content, productivity, and fatty acid composition of tropical microalgae for scale-up production. **Biotechnology and Bioengineering**, 107 (2), 245-257, 2010.

JIA, Puyou et al. Plasticizers derived from biomass resources: a short review. **Polymers**, v. 10, n. 12, p. 1303, 2018.

KADAR, Nur Aizatul Hidayah Abdul et al. A review on potential of algae in producing biodegradable plastic. **International Journal of Engineering Advanced Research**, v. 3, n. 1, p. 13-26, 2021.

KIDGELL, Joel T. et al. Ulvan: A systematic review of extraction, composition and function. **Algal research**, v. 39, p. 101422, 2019.

KYAW, Bhone Myint et al. Biodegradation of low density polythene (LDPE) by *Pseudomonas* species. **Indian journal of microbiology**, v. 52, n. 3, p. 411-419, 2012.

LAHAYE, Marc; AXELOS, M. A. V. Gelling properties of water-soluble polysaccharides from proliferating marine green seaweeds (*Ulva* spp.). **Carbohydrate polymers**, v. 22, n. 4, p. 261-265, 1993.

LAHAYE, Marc; RAY, Bimalendu. Cell-wall polysaccharides from the marine green alga *Ulva* "rigida" (Ulvales, Chlorophyta)—NMR analysis of ulvan oligosaccharides. **Carbohydrate Research**, v. 283, p. 161-173, 1995.

LAHAYE, Marc; ROBIC, Audrey. Structure and functional properties of ulvan, a polysaccharide from green seaweeds. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1765-1774, 2007.

LAKSHMI, D. Shanthana et al. A short review on the valorization of green seaweeds and ulvan: Feedstock for chemicals and biomaterials. **Biomolecules**, v. 10, n. 7, p. 991, 2020.

LELIAERT, Frederik. Green algae: Chlorophyta and streptophyta. In: **Encyclopedia of microbiology**. Academic Press, 2019. p. 457-468.

LIM, C. et al. Bioplastic made from seaweed polysaccharides with green production methods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105895, 2021.

LÜNING, K. Seaweeds: their environment, biogeography, and ecophysiology. **John Wiley & Sons**, 1990.

MADANY, Marwa A. et al. The biopolymer ulvan from *Ulva fasciata*: Extraction towards nanofibers fabrication. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 177, p. 401-412, 2021.

MAGNO, José de Arimatéia Pinto. Análise e projeto de antenas de microfitas em substratos cerífereos para aplicações em sistemas IEEE 802.11 ax. 2021.

MATOS, Lays Camila et al. Incorporation of nanomaterials and emulsion of waxes in the development of multilayer papers. **Scientia Forestalis**, n. 122, p. 177-191, 2019.

MCHUGH, T. Habig; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of food science**, v. 58, n. 4, p. 899-903, 1993.

MUSCAT, D., Tobin, M. J., Guo, Q., & Adhikari, B. (2014). Understanding the distribution of natural wax in starch-wax films using synchrotron-based FTIR (S-FTIR). **Carbohydrate Polymers**, 102, 125-135.

NCUBE, Lindani Koketso et al. An overview of plastic waste generation and management in food packaging industries. **Recycling**, v. 6, n. 1, p. 12, 2021.

NOBRE, Pedro Paulo Coelho. Avaliação do Grau de Rugosidade e Ângulo de Contato de Compósitos PEEK/NASF Revestidos por SPEEK/DMSO. 2019.

OLIVEIRA FILHO, Josemar Gonçalves de et al. New approach in the development of edible films: The use of carnauba wax micro-or nanoemulsions in arrowroot starch-based films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100589, 2020.

OLIVEIRA FILHO, Williar Queiroz et al. Food packaging wastes amid the COVID-19 pandemic: Trends and challenges. **Trends in food science & technology**, v. 116, p. 1195-1199, 2021

PAULERT, R. et al. Effects of sulfated polysaccharide and alcoholic extracts from green seaweed *Ulva fasciata* on anthracnose severity and growth of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Plant Diseases and Protection**, v. 116, n. 6, p. 263-270, 2009.

RAMESHKUMAR, Saranya et al. Bio-based and biodegradable polymers-State-of-the-art, challenges and emerging trends. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 21, p. 75-81, 2020.

ROBIC, Audrey; SASSI, J.-F.; LAHAYE, Marc. Impact of stabilization treatments of the green seaweed *Ulva rotundata* (Chlorophyta) on the extraction yield, the physico-chemical and rheological properties of ulvan. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 344-352, 2008.

ROBIC, Audrey et al. Structure and interactions of ulvan in the cell wall of the marine green algae *Ulva rotundata* (Ulvales, Chlorophyceae). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 206-216, 2009.

ROBIC, Audrey *et al.* Determination of the chemical composition of ulvan, a cell wall polysaccharide from *Ulva* spp. (Ulvales, Chlorophyta) by FT-IR and chemometrics. **J Appl Phycol** 21, 451–456, 2009.

RODRIGUES, Delane C. et al. Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based films. **Food hydrocolloids**, v. 38, p. 147-151, 2014.

ROMANI, Viviane Patrícia et al. Cold plasma and carnauba wax as strategies to produce improved bi-layer films for sustainable food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 108, p. 106087, 2020.

RUXTON, Graeme D.; BEAUCHAMP, Guy. Time for some a priori thinking about post hoc testing. **Behavioral ecology**, v. 19, n. 3, p. 690-693, 2008.

SALVI, Kely Paula. Sistemas de tratamento de águas residuais baseados em algas. Dissertação (mestrado em oceanografia) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2020.

SANTOS, Francisco Klebson Gomes dos et al. Effect of the addition of carnauba wax on physicochemical properties of chitosan films. **Materials Research**, v. 20, p. 479-484, 2017.

SANTOS, Talita M. et al. Physical properties of cassava starch–carnauba wax emulsion films as affected by component proportions. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 49, n. 9, p. 2045-2051, 2014.

SCHRAMM, Winfried. **Marine benthic vegetation: recent changes and the effects of eutrophication**. Springer Science & Business Media, 1996.

SHAHIDI, Fereidoon; HOSSAIN, Abul. Preservation of aquatic food using edible films and coatings containing essential oils: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 62, n. 1, p. 66-105, 2022.

SCHMID, Markus; MÜLLER, Kerstin. Whey protein-based packaging films and coatings. In: **Whey proteins**. Academic Press, 2019. p. 407-437.

SIEGEL, Sidney; CASTELLAN JR, N. John. Estatística não-paramétrica para ciências do comportamento. Artmed Editora, 1975.

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.

SULASTRI, Evi et al. Development and characterization of ulvan polysaccharides-based hydrogel films for potential wound dressing applications. **Drug Design, Development and Therapy**, v. 15, p. 4213, 2021.

SZYMCZYK, Katarzyna; ZDZIENNICKA, Anna; JAŃCZUK, Bronisław. Adsorption and aggregation properties of some polysorbates at different temperatures. **Journal of solution chemistry**, v. 47, n. 11, p. 1824-1840, 2018.

- TALENS, Pau; KROCHTA, John M. Plasticizing effects of beeswax and carnauba wax on tensile and water vapor permeability properties of whey protein films. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 3, p. E239-E243, 2005.
- TRIOLA, Mario F. Introdução à estatística. In: Introdução à estatística. 2008.
- TSUBAKI, Shuntaro et al. Microwave-assisted hydrothermal extraction of sulfated polysaccharides from *Ulva* spp. and *Monostroma latissimum*. **Food chemistry**, v. 210, p. 311-316, 2016.
- TYAGI, Preeti et al. Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products—a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 115, p. 461-485, 2021.
- VANDENBURG, L. E.; WILDER, E. A. The structural constituents of carnauba wax. **Journal of the american oil chemists society**, v. 47, n. 12, p. 514-518, 1970.
- VASCONCELOS, Andreanne Gomes; DE ARAÚJO, Karla Vasconcelos; SANTANA, Lucas de Araújo Bastos. Polissacarídeos extraídos de algas marinhas e suas aplicações biotecnológicas: uma revisão. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde - ISSN: 2236-1103**, 2015.
- WELLER, Curtis L.; GENNADIOS, Aristippos; SARAIVA, Raquel A. Edible bilayer films from zein and grain sorghum wax or carnauba wax. **LWT-Food Science and Technology**, v. 31, n. 3, p. 279-285, 1998.
- XAVIER, Tálisson Davi Noberto et al. Filmes biopoliméricos baseados em fécula, quitosana e cera de carnaúba e suas propriedades. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, 2020.
- XU, Jun; GUO, Bao-Hua. Microbial succinic acid, its polymer poly (butylene succinate), and applications. In: **Plastics from bacteria**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. p. 347-388.
- YAICH, Hela et al. Impact of extraction procedures on the chemical, rheological and textural properties of ulvan from *Ulva lactuca* of Tunisia coast. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 53-63, 2014.
- ZHANG, Yi; SIMPSON, Benjamin K.; DUMONT, Marie-Josée. Effect of beeswax and carnauba wax addition on properties of gelatin films: A comparative study. **Food bioscience**, v. 26, p. 88-95, 2018