

## Filmes Comestíveis de Emulsões de Polissacarídeos de Algas com Cera de Carnaúba



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Agroindústria Tropical  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

# ***Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 134***

## **Filmes Comestíveis de Emulsões de Polissacarídeos de Algas com Cera de Carnaúba**

*Lícia Amazonas Calandrini Braga*

*Moacir Jean Rodrigues*

*Men de Sá Moreira de Souza Filho*

*Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo*

*Ebenézer de Oliveira Silva*

*Celli Rodrigues Muniz*

*Ana Vitória de Oliveira*

*Hálisson Lucas Ribeiro*

**Embrapa Agroindústria Tropical**

Fortaleza, CE

2017

**Unidade responsável pelo conteúdo e edição:**

Embrapa Agroindústria Tropical  
Rua Dra. Sara Mesquita 2270, Pici  
CEP 60511-110 Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
www.embrapa.br/agroindustria-tropical  
www.embrapa.br/fale-conosco

**Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical**

Presidente: *Gustavo Adolfo Saavedra Pinto*  
Secretária-executiva: *Celli Rodrigues Muniz*  
Secretária-administrativa: *Eveline de Castro Menezes*  
Membros: *Janice Ribeiro Lima, Marlos Alves Bezerra, Luiz Augusto Lopes Serrano, Marlon Vagner Valentim Martins, Guilherme Julião Zocolo, Rita de Cássia Costa Cid, Eliana Sousa Ximendes*

Supervisão editorial: *Ana Elisa Galvão Sidrim*  
Revisão de texto: *Marcos Antônio Nakayama*  
Normalização: *Rita de Cassia Costa Cid*  
Fotos da capa: *Men de Sá Moreira de Souza Filho*  
Editoração eletrônica: *Arilo Nobre de Oliveira*

**1ª edição**

On-line (2017)

**Todos os direitos reservados**

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Embrapa Agroindústria Tropical

---

Filmes comestíveis de emulsões de polissacarídeos de algas com cera de carnaúba / Lícia Amazonas Calandrini Braga... [et al.]. – Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2017.

21 p. : il. ; 14,8 cm x 21 cm. – (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Agroindústria Tropical, ISSN 1679-6543; 134).

Publicação disponibilizada on-line no formato PDF.

1. Embalagens para alimentos. 2. Filmes comestíveis. 3. Polissacarídeos. 4. Cera de carnaúba. I. Braga, Lícia Amazonas Calandrini. II. Rodrigues, Moacir Jean. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Azeredo, Henriette Monteiro Cordeiro de. V. Ebenézer de Oliveira Silva. VI. Muniz, Celli Rodrigues. VII. Oliveira, Ana Vitória de. VIII. Ribeiro, Hálisson Lucas. IX. Série.

---

CDD 641.4

© Embrapa 2017

# Sumário

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| <b>Resumo .....</b>                | <b>4</b>  |
| <b>Abstract.....</b>               | <b>6</b>  |
| <b>Introdução.....</b>             | <b>8</b>  |
| <b>Material e Métodos.....</b>     | <b>10</b> |
| <b>Resultados e Discussão.....</b> | <b>12</b> |
| <b>Conclusões.....</b>             | <b>17</b> |
| <b>Referências .....</b>           | <b>18</b> |

# Filmes Comestíveis de Emulsões de Polissacarídeos de Algas com Cera de Carnaúba

---

*Lícia Amazonas Calandrini Braga<sup>1</sup>*

*Moacir Jean Rodrigues<sup>2</sup>*

*Men de Sá Moreira de Souza Filho<sup>3</sup>*

*Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo<sup>4</sup>*

*Ebenézer de Oliveira Silva<sup>5</sup>*

*Celli Rodrigues Muniz<sup>6</sup>*

*Ana Vitória de Oliveira<sup>7</sup>*

*Hálisson Lucas Ribeiro<sup>8</sup>*

## Resumo

Filmes comestíveis polissacarídeos têm sido estudados como auxiliares de embalagens de alimentos na função de proteção. Por outro lado, polissacarídeos têm alta permeabilidade a vapor de água, o que compromete muitas aplicações, especialmente em ambientes de alta umidade relativa. O objetivo deste trabalho foi avaliar efeitos de diferentes teores de cera de carnaúba sobre as propriedades de filmes à base de uma mistura de polissacarídeos de algas marinhas (t-carragenana,  $\kappa$ -carragenana e alginato). Filmes foram produzidos com

---

<sup>1</sup> Engenheira de alimentos, M.Sc. em Ciência e Tecnologia de Alimentos, doutoranda em Fitotecnia pela Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, RN [liciaamazonas@yahoo.com.br](mailto:liciaamazonas@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Tecnólogo em Processos Químicos, mestrando em Energias Renováveis pelo Instituto Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [mjeanrodri@gmail.com](mailto:mjeanrodri@gmail.com)

<sup>3</sup> Engenheiro químico, D.Sc. em Engenharia de Produção, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [men.souza@embrapa.br](mailto:men.souza@embrapa.br)

<sup>4</sup> Engenheira de alimentos, D.Sc. em Tecnologia de Alimentos, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [henriette.azeredo@embrapa.br](mailto:henriette.azeredo@embrapa.br)

<sup>5</sup> Engenheiro-agrônomo, D.Sc. em Fisiologia Vegetal, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [ebenezer.silva@embrapa.br](mailto:ebenezer.silva@embrapa.br)

<sup>6</sup> Bióloga, D.Sc. em Biotecnologia, analista da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, [celli.muniz@embrapa.br](mailto:celli.muniz@embrapa.br)

<sup>7</sup> Engenheira de alimentos, mestranda em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [vitoriaoliveiraufc@gmail.com](mailto:vitoriaoliveiraufc@gmail.com)

<sup>8</sup> Engenheiro de alimentos, mestrando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, [halissonlucas@gmail.com](mailto:halissonlucas@gmail.com)

três diferentes teores de cera de carnaúba (1,5%, 3% e 5%), além de um controle (sem cera), e tiveram suas propriedades mecânicas e permeabilidade a vapor de água estudadas e comparadas por meio de testes de Tukey e Dunnett. Os espectros de infravermelho (FTIR) e microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram também estudados. Verificou-se que a presença de cera de carnaúba prejudicou as propriedades mecânicas dos filmes (exceto a elongação) mas, por outro lado, melhorou a propriedade de barreira a vapor de água. Os espectros de FTIR indicaram várias bandas relativas aos polissacarídeos, com apenas pequenas alterações acarretadas pela cera de carnaúba. As imagens de MEV revelaram incompleta miscibilidade entre os polissacarídeos, mesmo na ausência de cera de carnaúba. Como conclusão, observa-se que a incorporação de cera promove melhoria no atributo de permeabilidade dos filmes para uso como embalagens para alimentos, mas promove alterações nas propriedades mecânicas, fato que exige análise posterior para definir que tipo de aplicação como embalagem em função do tipo de alimento a ser condicionado.

Termos para indexação: polissacarídeos, biopolímeros, embalagem de alimentos, lipídios.

# Edible Films from Algae Polysaccharide Emulsions with Carnauba Wax

## Abstract

*Polysaccharide-based edible films have been studied as materials to help food packaging in its protection function. On the other hand, polysaccharides have high water vapor permeability, which compromises some applications, especially in high relative humidity places. The objective of this study was to evaluate effects of different carnauba wax contents on properties of films from a mixture of sea algae polysaccharides (*ι*-carrageenan, *κ*-carrageenan, and alginate). Films were produced with three carnaúba wax contents (1.5%, 3%, and 5%), besides a control (without wax), and had their tensile properties and water vapor permeability studied and compared by means of Tukey and Dunnett tests. Infrared (FTIR) spectra and images from scanning electron microscopy (SEM) were also studied. The presence of carnauba wax impaired the tensile properties of the films (except for elongation), whereas their barrier to water vapor was improved. The FTIR spectra showed several bands related to the structure of polysaccharides, with slight changes from the presence of carnauba wax. The SEM images revealed incomplete miscibility of polysaccharides, even in absence of carnauba wax. As a conclusion it is observed that the incorporation of wax promotes improvements in permeability of the films for use as packaging for food attribute,*

*but causes changes in the mechanical properties, a fact that requires further analysis to define which type of application as packaging depending on the type of food to be conditioned.*

*Index terms: polysaccharides, biopolymers, food packaging, lipids, biodegradable films.*



## Introdução

Organismos marinhos como algas, bactérias e microalgas têm sido considerados importantes fontes de polissacarídeos. Segundo Campo et al. (2009), três tipos de polissacarídeos têm sido comercialmente explorados a partir de organismos marinhos: ágar, alginatos e carragenanas.

As carragenanas são uma família de polissacarídeos produzidos por certas espécies de algas vermelhas (*Rhodophyta*) como principal material de parede celular (VAN DE VELDE et al., 2002; CAMPO et al., 2009). São galactanas lineares sulfatadas e consistem de unidades repetidas de um dissacarídeo formado por 3- $\beta$ -D-galactopiranosose e 4- $\alpha$ -D-galactopiranosose, com diferentes graus de sulfatação (CAMPO et al., 2009; YANG et al., 2009). Elas são tradicionalmente classificadas em subtipos, entre os quais estão a iota ( $\iota$ )- e a kappa ( $\kappa$ )-carragenana, cada subtipo sendo extraído de fontes distintas (CAMPO et al., 2009). As algas brasileiras *Solieria filiformis* e *Hypnea musciformis* sintetizam  $\iota$ - e  $\kappa$ -carragenanas, respectivamente (ARAÚJO et al., 2012; AZIZA et al., 2008). Tanto as  $\iota$ - quanto as  $\kappa$ -carragenanas podem se apresentar sob duas formas, a depender da temperatura: espirais aleatórias, em soluções a temperaturas mais altas, e duplas hélices, que resultam da formação de ligações cruzadas entre cadeias adjacentes durante o resfriamento da solução (NANAKI et al., 2010; TRANQUILLAN-ARANILLA et al., 2012), formando géis e filmes.

Os alginatos, por sua vez, extraídos de algas pardas, são sais de ácido alginico, um copolímero linear de ácidos D-manurônico e L-glucurônico arranjados em padrão de blocos ao longo da cadeia, com regiões homopoliméricas de ácido manurônico (blocos M) e de ácido glucurônico (blocos G) intercaladas com regiões de sequências alternadas (blocos MG) (DONATI et al., 2005).

Polissacarídeos diversos têm sido estudados como formadores de filmes e revestimentos comestíveis. Embora tais filmes e revestimentos não tenham geralmente sido usados com o objetivo de substituir

totalmente as embalagens externas (produzidas geralmente a partir de polímeros derivados de petróleo, não biodegradáveis), eles podem auxiliar a embalagem externa na função de proteção, reduzindo indiretamente a quantidade de embalagem requerida para cada aplicação. Filmes à base de diferentes proporções de misturas entre  $\iota$ -carragenana,  $\kappa$ -carragenana e alginato foram produzidos por Paula et al. (2015). Ribeiro et al. (2007) observaram que filmes de carragenanas apresentaram melhor barreira a oxigênio que filmes de amido. Por outro lado, a principal limitação ao uso de filmes de polissacarídeos é sua hidrofiliçidade, que resulta em alta permeabilidade a vapor de água (GIANCONE et al., 2011; JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010), o que limita a aplicabilidade desses filmes em situações que requeiram uma boa barreira à umidade. Lipídios, por sua natureza hidrofóbica, têm melhor barreira à umidade que polissacarídeos (PÉREZ-MATEOS et al., 2009; LIMPISOPHON et al., 2010), embora os lipídios não tenham (como os polissacarídeos) propriedades mecânicas adequadas à formação de filmes íntegros. Em decorrência das vantagens e limitações de cada tipo de material, os polissacarídeos têm sido frequentemente combinados a lipídios para formação de filmes de emulsão.

Vários estudos têm sido feitos para elaboração de filmes baseados em combinações de polissacarídeos com lipídios (geralmente óleos ou ceras) para reduzir a hidrofiliçidade dos filmes e melhorar sua barreira a vapor de água (BRAVIN et al., 2006; PEREDA et al., 2012; RODRIGUES et al., 2014, 2016). Além disso, a incorporação de lipídios a filmes biopoliméricos interfere com as interações entre cadeias, promovendo um efeito plastificante (ANDREUCETTI et al., 2010).

Ceras são consideradas os lipídios mais eficientes para reduzir a permeabilidade de filmes a vapor de água, por sua alta hidrofobicidade, conferida pelos altos teores de alcanos e álcoois graxos de cadeia longa (MORILLON et al., 2002). A cera de carnaúba, que é um exsudato de uma palmeira brasileira (*Copernica cerifera*), é composta quase exclusivamente de ésteres de ácidos carboxílicos C24 e C28 e álcoois saturados de cadeia longa (SHELLHAMMER; KROCHTA, 1997).

O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos da adição de diferentes níveis de cera de carnaúba sobre as propriedades de filmes à base de uma combinação de ι-carragenana, κ-carragenana e alginato.

## Material e Métodos

As algas vermelhas *Hypnea musciformis* e *Solieria filiformis* foram coletadas ao longo da costa da Praia de Flexeiras (Trairi, CE). Cada espécie de alga (separadamente) foi hidratada sob agitação mecânica a 250 rpm por 12 h em água destilada a 25 °C. Após filtração em malha de nylon (500 mesh), os resíduos foram submetidos à extração das respectivas carragenanas com água destilada a 80 °C por 4 h (proporção alga/água, 1 g/20 mL) e filtrados em malha de nylon. Os filtrados foram adicionados de etanol 92,8% na proporção volumétrica 1:3 (v/v filtrado: etanol), estocados a 4 °C por 24 h e filtrados novamente. Os precipitados foram dialisados contra água destilada e liofilizados, obtendo-se a κ-carragenana (de *Hypnea musciformis*) e ι-carragenana (de *Solieria filiformis*) liofilizadas. Amostras das algas foram depositadas como exsiccatas no Herbário Prisco Bezerra da Universidade Federal do Ceará (UFC), sob registro EAC 56148.

O alginato de sódio (Grindsted® FD175) foi fornecido pela Danisco Brasil Ltda. (Cotia, SP), e a cera de carnaúba foi adquirida da Foncepti Exportadora Ltda. (Fortaleza, CE).

### Preparo dos filmes

Os filmes foram todos elaborados à base de uma mistura de κ-carragenana (2,17 g), ι-carragenana (1,30 g) e alginato (2,17 g). Para o filme sem cera de carnaúba (KIA-0C), a mistura de polissacarídeos foi homogeneizada em 200 mL de água destilada, contendo 1,41 g de glicerol, em Ultra-Turrax T-25 (Ika, Staufen, Alemanha) a 15.000 rpm por 15 min. A dispersão foi degasada em bomba de vácuo V-700 (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Suíça) a 30 mbar por 1 h, depositada sobre substrato de Mylar® sobre placas de vidro 30 cm x 30 cm e espalhada sobre a superfície com barra niveladora ajustada para uma espessura final de 0,1 mm.

Para os filmes de emulsão (KIA-1,5C, KIA-3C e KIA-5C, contendo, respectivamente, 1,5%, 3% e 5% m/m de cera de carnaúba com base na mistura de polissacarídeos), a cera de carnaúba (na quantidade correspondente a cada filme, com base nos 5,64 g de mistura de polissacarídeos) foi primeiramente adicionada de dois surfactantes (Tween 80 e Span 80, a 5% e 15% m/m, respectivamente, com base na cera de carnaúba). A mistura cera-surfactantes foi fundida em placa a 85 °C por 5 min, adicionada de 200 mL de água destilada e sonicada em processador ultrassônico de 400 W (UP400S, Hielscher, Teltow, Alemanha) a 24 kHz em dez ciclos de 1 min intercalados por pausas de 15 s. A mistura dos polissacarídeos (5 g) foi então adicionada à emulsão, juntamente com os 1,25 g de glicerol, e a emulsão foi homogeneizada por 15 min a 15.000 rpm com Ultra-Turrax T-25. A seguir, a emulsão filmogênica foi degasada a vácuo e submetida às demais etapas previamente descritas para a dispersão KIA-0C.

A dispersão (KIA-0C) e as emulsões (KIA-1,5C, KIA-3C e KIA-5C) filmogênicas foram deixadas sobre uma bancada (24 °C, UR 75%) por 24 h para secar. Os filmes secos foram destacados da superfície e condicionados a 25 °C por 40 h em dessecadores contendo uma solução saturada de nitrato de cálcio tetrahidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) para manter uma umidade relativa constante de 48%.

### **Caracterização dos filmes**

A permeabilidade a vapor de água ( $P_{VA}$ ) foi determinada (com 8 replicatas) por gravimetria, com base no método E96-05 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2005) a 25 °C e 50% UR usando sílica gel como dessecante (no interior de um dessecador vertical com ventilação) e com água destilada dentro das células de permeação (expondo uma área circular do filme com 50 mm em diâmetro). As células foram pesadas em balança analítica (precisão de 0,1 mg) pelo menos sete vezes ao longo de cerca de 24 h.

As propriedades mecânicas (de tração) foram medidas em corpos de prova de 100 mm x 6.3 mm (em pelo menos cinco replicatas), segundo o método D882-09 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND

MATERIALS, 2009), em uma máquina universal de ensaios Emic DL-3000, com célula de carga de 100 N, separação inicial entre as garras de 50 mm e velocidade de aplicação de carga de 1 mm/s.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes foram tomadas usando um microscópio TESCAN (VEGA/XMU, Brno, República Tcheca). As amostras foram depositadas sobre stubs usando fita adesiva dupla-face de carbono, após terem sido recobertas com platina em um metalizador Emitech K550, com corrente de 50 mA por 360 s. As amostras foram examinadas usando uma voltagem de aceleração de 15 kV e um aumento de 2.000 vezes.

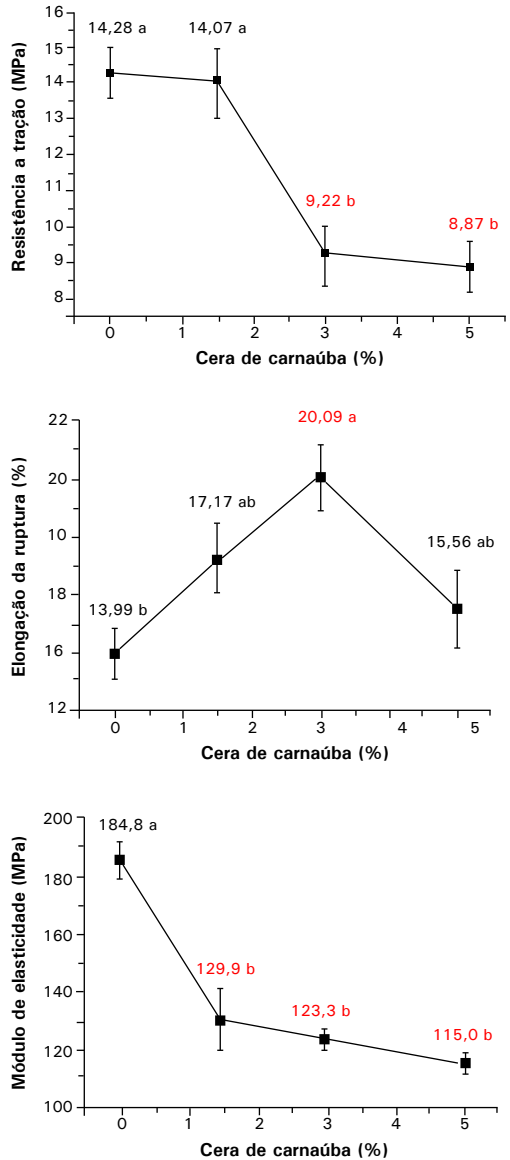
Para obter os espectros vibracionais na região do Infravermelho, utilizou-se um espectrofotômetro VARIAN 660-IR, na região de  $4.000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com pastilhas de KBr. Foram realizadas 280 varreduras na análise, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

## Resultados e Discussão

### Propriedades mecânicas

A Figura 1 apresenta o comportamento das propriedades mecânicas em função da concentração de cera de carnaúba nos filmes de emulsão. A menor concentração de cera não afetou a resistência à tração, enquanto os maiores teores de cera (3% e 5%) promoveram uma redução significativa dessa propriedade. O módulo de elasticidade (que reflete a rigidez do material), similarmente, também foi reduzido pela presença de cera de carnaúba, sendo que mesmo a menor concentração de cera (1,5%) já exerceu um efeito significativo sobre a propriedade. Esses efeitos da cera de carnaúba sobre as propriedades mecânicas dos filmes corroboram resultados obtidos em estudos anteriores com ceras adicionadas a filmes de polissacarídeos (MUSCAT et al., 2013; RODRIGUES et al., 2014; SANTOS et al., 2014) e sugerem efeito de plastificação pela cera (ALIHEIDARI et al., 2013; LIMPISOPHON et al., 2010), associado à formação de descontinuidades na rede polimérica (ARCAN; YEMENICIOGLU, 2013; KOWALCZYK; BARANIAK, 2014). Outra possível explicação complementar é que o

efeito resulte simplesmente da substituição parcial dos polímeros por lipídios na matriz do filme, já que a cera tem propriedades mecânicas inferiores à do polissacarídeo (JANJARASSKUL et al., 2014).



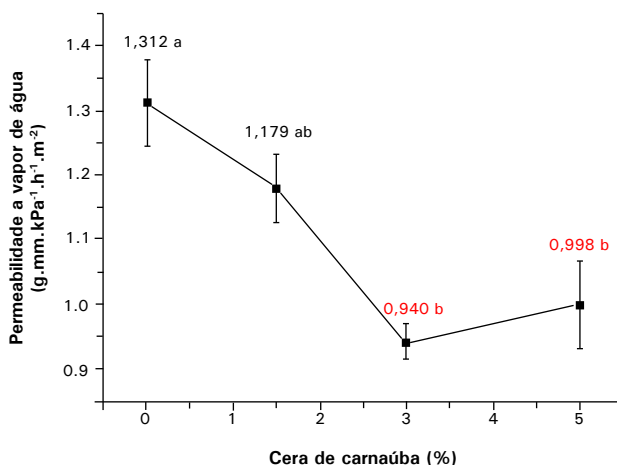
**Figura 1.** Propriedades mecânicas de filmes de polissacarídeos de algas com diferentes proporções de cera de carnaúba. Valores seguidos por pelo menos uma letra igual não são significativamente diferentes entre si (Tukey,  $p < 0,05$ ). Valores em vermelho são significativamente diferentes do controle (0% de cera de carnaúba), segundo teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ).

## Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água ( $P_{VA}$ ) (Figura 2) dos filmes diminuiu significativamente com o aumento do teor de cera de carnaúba até 3%. Acima desse valor, a permeabilidade se manteve constante. O efeito da cera sobre a barreira ao vapor de água dos filmes corrobora resultados de outros artigos (JANJARASSKUL et al., 2014; MUSCAT et al., 2013; FABRA et al., 2012) e é explicado pelo caráter hidrofóbico da cera (RODRIGUES et al., 2014; SANTOS et al., 2014), que resulta em menor solubilidade da água no filme e, conseqüentemente, em menor permeabilidade a vapor de água. A  $P_{VA}$  do filme foi reduzida em cerca de 30% pela adição de 3% de cera de carnaúba, indicando que a adição da cera pode ser benéfica especialmente para aplicação em filmes e revestimentos para alimentos propensos a alterações causadas por troca de umidade com o ambiente circundante.

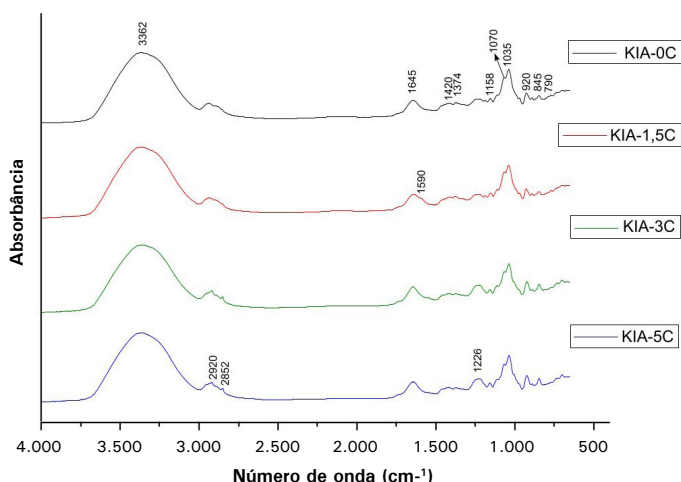
Por exemplo, frutas frescas e queijos sofrem perda de textura se estocados em ambiente de baixa umidade relativa, enquanto castanhas, cereais extrusados e alimentos desidratados podem sofrer perda de crocância e/ou deterioração microbiana se estocados em ambiente de alta umidade relativa.

**Figura 2.** Permeabilidade a vapor de água de filmes de polissacarídeos de algas com diferentes proporções de cera de carnaúba. Valores seguidos por pelo menos uma letra igual não são significativamente diferentes entre si (Tukey,  $p < 0,05$ ). Valores em vermelho são significativamente diferentes do controle (0% de cera de carnaúba), segundo teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ).



## Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 3 apresenta os espectros de FTIR dos filmes. A maioria das bandas está presente em todas as formulações. A banda larga a cerca de  $3.300\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (PASCALAU et al., 2012), enquanto a banda a  $1.645\text{ cm}^{-1}$  deve-se ao dobramento das moléculas de água (UY et al., 2005). As bandas a cerca de  $2.850$  e  $2.920\text{ cm}^{-1}$ , associadas a estiramento de C—H (PASCALAU et al., 2012), tornam-se mais intensas com a presença das maiores concentrações (3% e 5%) de cera de carnaúba, já que essas são as bandas mais fortes do espectro de lipídios (STUART, 2004). Aquelas entre  $1.010\text{ cm}^{-1}$  e  $1.080\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às ligações glicosídicas das carragenanas (PEREIRA et al., 2003; UY et al., 2005), talvez com sobreposição à banda do ácido glucurônico do alginato (GÓMEZ-ORDÓÑEZ; RUPÉREZ, 2011). O ácido manurônico, por sua vez, está representado a  $790\text{ cm}^{-1}$  (GÓMEZ-ORDÓÑEZ; RUPÉREZ, 2011), enquanto as galactoses da carragenana se apresentam a  $1.158\text{ cm}^{-1}$  (KAČURÁKOVÁ et al., 2000). A banda a  $1.374\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a dobramento de grupos metileno (ŞEN; ERBOZ, 2010). A banda a  $1.226\text{ cm}^{-1}$  é típica de carragenanas em geral, associada aos grupos

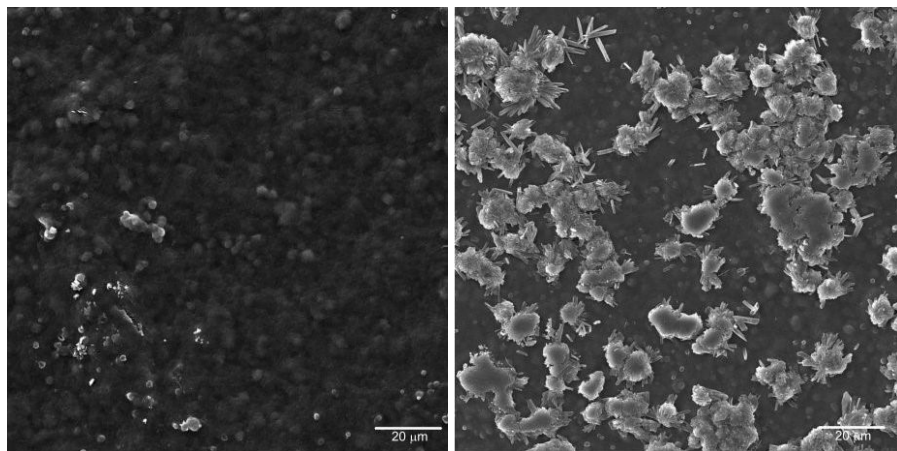


**Figura 3.** Espectro FTIR dos filmes de carragenanas incorporados com diferentes concentrações de cera de carnaúba.



ésteres de sulfato, enquanto outras são atribuídas a monômeros específicos, como 3,6-anidro-D-galactose a  $920\text{ cm}^{-1}$  e D-galactose-4-sulfato a  $845\text{ cm}^{-1}$  (UY et al., 2005). Bandas associadas ao alginato aparecem em  $1.420\text{ cm}^{-1}$  e  $1.590\text{ cm}^{-1}$ , devidas a estiramento simétrico e assimétrico de  $-\text{COO}-$ , respectivamente (PASCALAU et al., 2012).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 4) revelaram que o filme de polissacarídeos, mesmo sem adição de cera de carnaúba (KIA-0C), apresentou superfície irregular, provavelmente por imiscibilidade parcial entre os componentes. De fato, como  $\iota$ - e  $\kappa$ -carragenanas têm diferentes temperaturas de transição sol-gel, elas não são totalmente miscíveis (NANAKI et al., 2010). O filme com 3% de cera de carnaúba (KIA-3C) apresentou superfície ainda mais irregular, com o aparecimento de glóbulos micrométricos de cera com tendência à coalescência e separação de fases, indicando que a emulsão pode não ter sido bem formada. Esse pode ter sido um motivo adicional para a queda acentuada da resistência à tração e do módulo elástico como consequência da presença de cera nos filmes.



**Figura 4.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos filmes sem cera de carnaúba (KIA-0C, à esquerda) e com 3% de cera de carnaúba (KIA-3C, à direita).

Fonte: Celli Rodrigues Muniz.

## Conclusões

A adição da cera de carnaúba influencia de forma positiva a permeabilidade dos filmes ao vapor de água, promovendo sua redução notadamente quando adicionado com 3% ou 5% de cera, evidenciando a contribuição da característica hidrofóbica da cera na melhoria de propriedade de barreira nos filmes. Entretanto, a incorporação da cera prejudica as propriedades mecânicas dos filmes.

# Referências

- ALIHEIDARI, N.; FAZAELI, M.; AHMADI, R.; GHASEMLOU, M.; EMEM-DJOMEH, Z. Comparative evaluation on fatty acid and Matricaria recutita essential oil incorporated into casein-based film. International. **Journal of Biological Macromolecules**, v. 56, p. 69-75, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E96-05: Standard test methods for water vapor transmission of materials**. West Conshohocken, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-09: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. West Conshohocken, 2009.
- ANDREUCETTI, C.; CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Gelatin-based films containing hydrophobic plasticizers and saponin from *Yucca schidigera* as the surfactant. **Food Research International**, v. 43, p. 1710-1718, 2010.
- ARAÚJO, I. W. F.; RODRIGUES, J. A. G.; VANDERLEI, E. S. O.; PAULA, G. A.; LIMA, T. B.; BENEVIDES, N. M. B. Iota-carrageenans from *Solieria filiformis* (Rhodophyta) and their effects in the inflammation and coagulation. **Acta Scientiarum – Technology**, v. 34, p. 127-135, 2012.
- ARCAN, I.; YEMENICIOGLU, A. Development of flexible zein–wax composite and zein–fatty acid blend films for controlled release of lysozyme. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 208-216, 2013.
- AZIZA, M.; GIVERNAUD, T.; CHIKHAOUI-KHAY, M.; BENNASSER, L. Seasonal variation of the growth, chemical composition and carrageenan extracted from *Hypnea musciformis* (Wulfen) Lamouroux harvested along the Atlantic coast of Morocco. **Scientific Research and Essay**, v. 2, p. 509-514, 2008.
- BRAVIN, B.; PERESSINI, D.; SENSIDONI, A. Development and application of polysaccharide lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. **Journal of Food Engineering**, v. 76, p. 280-290, 2006.

CAMPO, V. L.; KAWANO, D. F.; SILVA JUNIOR., D. B.; CARVALHO, I. Carrageenans: biological properties, chemical modifications and structural analysis – a review.

**Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 167-180, 2009.

DONATI, I.; HOLTAN, S.; MØRCH, Y. A.; BORGOGNA, M.; DENTINI, M.; SKJÅK-BRÆK, G. New hypothesis on the role of alternating sequences in calcium-alginate gels.

**Biomacromolecules**, v. 6, p. 1031-1040, 2005.

FABRA, M. J.; TALENS, P.; GAVARA, R.; CHIRALT, A. Barrier properties of sodium caseinate films as affected by lipid composition and moisture content. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 372-379, 2012.

GIANCONE, T.; TORRIERI, E.; DI PIERRO, P.; CAVELLA, S.; GIOSAFATTO, C. V. L.; MASI, P. Effect of surface density on the engineering properties of high methoxyl pectin-based edible films. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, p. 1228-1236, 2011.

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; RUPÉREZ, P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 6, p. 1514-1520, 2011.

JANJARASSKUL, T.; KROCHTA, J. M. Edible packaging materials. **Annual Reviews of Food Science and Technology**, v. 1, p. 415-448, 2010.

JANJARASSKUL, T.; RAUCH, D.J.; MCCARTHY, K. L.; KROCHTA, J. M. Barrier and tensile properties of whey protein–candelilla wax film/sheet. **LWT – Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 377-382, 2014.

KAČURÁKOVÁ, M.; CAPEK, P.; SASINKOVÁ, V.; WELLNER, N.; EBRINGEROVÁ, A. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 2, p. 195-203, 2000

KOWALCZYK, D.; BARANIAK, B. Effect of candelilla wax on functional properties of biopolymer emulsion films – a comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 195-209, 2014.

LIMPISOPHON, K.; TANAKA, M.; OSAKO, K. Characterisation of gelatin–fatty acid emulsion films based on blue shark (*Prionace glauca*) skin gelatin. **Food Chemistry**, v. 122, p. 1095-1101, 2010.

MORILLON, V.; DEBEAUFORT, F.; BLOND, G.; CAPELLE, M.; VOILLEY, A. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 42, n. 1, p. 67-89, 2002.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, R.; MCKNIGHT, S.; GUO, Q.; ADHIKARI, B. The physicochemical characteristics and hydrophobicity of high amylose starch–glycerol films in the presence of three natural waxes. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 2, p. 205-219, 2013.

NANAKI, S.; KARAVAS, E.; KALANTZI, L.; BIKIARIS, D. Miscibility study of carrageenan

blends and evaluation of their effectiveness as sustained release carriers. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 1157-1167, 2010.

PAULA, G. A.; BENEVIDES, N. M. B.; CUNHA, A. P.; OLIVEIRA, A. V.; PINTO, A. M. B.; MORAIS, J. P. S.; AZEREDO, H. M. C. Development and characterization of edible films from mixtures of  $\kappa$ -carrageenan,  $\iota$ -carrageenan, and alginate. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 140-145, 2015.

PASCALAU, V.; POPESCU, V.; POPESCU, G. L.; DUDESCU, M. C.; BORORDI, G.; DINESCU, A. The alginate/ $\kappa$ -carrageenan ratio's influence on the properties of the cross-linked composite films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536S, p. S418-S423, 2012.

PEREDA, M.; AMICA, G.; MARCOVICH, N. E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1318-1325, 2012.

PEREIRA, L.; SOUSA, A., COELHO, H.; AMADO, A. M.; RIBEIRO-CLARO, P. J. A. Use of FTIR, FT-Raman and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy for identification of some seaweed phycocolloids. **Biomolecular Engineering**, v. 20, n. 4-6, p. 223-228, 2003.

PÉREZ-MATEOS, M.; MONTERO, P.; GÓMEZ-GUILLÉN, M.C. Formulation and stability of biodegradable films made from cod gelatin and sunflower oil blends. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 1, p. 53-61, 2009.

RIBEIRO, C.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A.; MIRANDA, C. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. **Postharvest Biology and Technology**, v. 44, p. 63-70, 2007.

RODRIGUES, D. C.; CUNHA, A. P.; BRITO, E. S.; AZEREDO, H. M. C.; GALLÃO, M.I. Mesquite seed gum and palm fruit oil emulsion edible films: Influence of oil content and sonication. **Food Hydrocolloids**, v. 56, p. 227-235, 2016.

RODRIGUES, D. C.; CACERES, C. A.; RIBEIRO, H. L.; ABREU, R. F. A.; CUNHA, A. P.; AZEREDO, H. M. C. Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 147-151, 2014.

SANTOS, T. M.; PINTO, A. M. B.; OLIVEIRA, A. V.; RIBEIRO, H. L.; CACERES, C. A.; ITO, E. N.; AZEREDO, H.M.C. 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.

SHELLHAMMER, T. H.; KROCHTA, J. M. Whey protein emulsion film performance: effect of lipid type and amount. **Journal of Food Science**, v. 62, p. 390-394, 1997.

ŞEN, M.; ERBOZ, E.N. Determination of critical gelation conditions of  $\kappa$ -carrageenan by viscosimetric and FT-IR analyses. **Food Research International**, v. 43, n. 5, p. 1361-1364, 2010.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. New York: Wiley, 2004. 244 p.

TRANQUILLAN-ARANILLA, C.; NAGASAWA, N.; BAYQUEN, A.; DELA ROSA, A. Synthesis and characterization of carboxymethyl derivatives of kappa-carrageenan. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1810-1816, 2012.

UY, S. F.; EASTEAL, A. J.; FARID, M. M.; KEAM, R. B.; CONNER, G. T. Seaweed processing using industrial single-mode cavity microwave heating: a preliminary investigation. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 7, p. 1357-1364, 2005.

VAN DE VELDE, F.; KNUITSEN, S. H.; USOV, A. L.; ROLLEMA, H. S.; CERZO, A. S. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C high resolution NMR spectroscopy of carrageenans: application in research and industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 13, p. 73-92, 2002.

YANG, B.; YU, G.; ZHAO, X.; JIAO, G.; REN, S.; CHAI, W. Mechanism of mild acid hydrolysis of galactan polysaccharides with highly ordered disaccharide repeats leading to a complete series of exclusively odd-numbered oligosaccharides. **FEBS Journal**, v. 276, p. 2125-2137, 2009.

**Embrapa**

---

*Agroindústria Tropical*



MINISTÉRIO DA  
**AGRICULTURA, PECUÁRIA  
E ABASTECIMENTO**

