

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Exame de Defesa de Mestrado

ADRIANA GOMES VERDI

**EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL BACTERICIDA E ANTIFÚNGICA PARA
MORANGO À BASE DE PBAT E PÓ DE SEMENTE DE *MORINGA OLEIFERA***

Santo André

2020

ADRIANA GOMES VERDI

**EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL BACTERICIDA E ANTIFÚNGICA PARA
MORANGO À BASE DE PBAT E PÓ DE SEMENTE DE *MORINGA OLEIFERA***

Exame de defesa apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito final à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Santo André

2020

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Gomes Verdi, Adriana

EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL BACTERICIDA E
ANTIFÚNGICA PARA MORANGO À BASE DE PBAT E PÓ DE SEMENTE
DE MORINGA OLEIFERA / Adriana Gomes Verdi. — 2020.

85 fls. : il.

Orientador: Derval dos Santos Rosa

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós
Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2020.

1. Embalagem. 2. Biodegradável. 3. Moringa oleifera. 4. Filmes ativos.
5. Polímero PBAT. I. Rosa, Derval dos Santos. II. Programa de Pós
Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2020. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).

Santo André



, 01 de fevereiro de 2021 .

Adriana Gomes Verdi,

Adriana Gomes Verdi

Nome completo e Assinatura do(a) autor(a)

Derval dos Santos Rosa,

Derval dos Santos Rosa

Nome completo e Assinatura do(a) (co)orientador(a)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata, ADRIANA GOMES VERDI realizada em 11 de Dezembro de 2020:

Prof.(a) JOSE FERNANDO QUEIRUGA REY
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) ROSA MARIA VERCELINO ALVES

Prof.(a) ANNE CRISTINE CHINELLATO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) CRISTIANE REIS MARTINS
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO

Prof.(a) JULIANA MARCHI
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) Derval dos Santos Rosa
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura



Universidade Federal do ABC

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001"

RESUMO

Nos últimos anos diferentes materiais têm sido utilizados na fabricação de embalagens para alimentos, e dentre eles estão metais, vidros e polímeros. Para garantir a conservação do produto alimentício, cada material possui características específicas como: propriedade de barreira a gases, luz, água, antimicrobiana e resistência mecânica. O Brasil destaca-se pela disponibilidade de recursos naturais renováveis que podem ser utilizados no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis e ativas, havendo grande interesse na pesquisa destas nos últimos anos, com o intuito de diminuir o acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente e fornecer ao consumidor produtos de qualidade e maior durabilidade. O objetivo deste estudo foi desenvolver filmes biodegradáveis ativos, para aplicação em embalagens alimentícias, utilizando o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), um polímero biodegradável, e o pó de semente de *Moringa oleifera* como agente ativo (bactericida e antifúngico). A metodologia consistiu nas caracterizações do pó de moringa: análise granulométrica e microscopia ótica, espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), espectroscopia Raman (FT-RAMAN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA). Filmes de PBAT e pó de moringa (0, 1, 3, 5 e 10% em massa) foram preparados pela técnica de extensor por fio, e foram caracterizados por ensaios mecânicos, MEV, FT-RAMAN, TGA, calorimetria exploratória diferencial (DSC), DRX, taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO), taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA), avaliação do desempenho dos filmes na aplicação de embalagens para morangos e biodegradabilidade. Os filmes com concentração de 1% de pó mostraram melhores propriedades mecânicas, com indícios de boa dispersão, em que a adição do pó, atuou no ganho de outras propriedades, como térmicas e antifúngicas. Os resultados de avaliação do desempenho dos filmes na aplicação de embalagens para morangos, e os resultados da biodegradabilidade no solo evidenciam a obtenção de uma embalagem biodegradável ativa microbiológica (bactericida e antifúngica) que proporciona aos morangos um aumento da vida de prateleira.

Palavra-chave: Embalagem biodegradável, *Moringa oleifera*, compósitos, filmes ativos, PBA

ABSTRACT

In recent years, different materials have been used in the manufacture of food packaging, including metals, glass, and polymers. To guarantee the conservation of the food product, each material has specific characteristics such as gas, light, water, antimicrobial, and mechanical resistance properties. Brazil stands out for the availability of renewable natural resources that can be used in the development of biodegradable and active packaging, with great interest in research in recent years, in order to reduce the accumulation of plastic waste in the environment, and provide consumers with quality products and greater durability. The objective of this study was to develop active biodegradable films for application in food packaging, using poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), a biodegradable polymer, and *Moringa oleifera* seed powder as an active agent (bactericide and antifungal). The methodology consisted of the characterizations of the moringa powder: granulometric analysis and optical microscopy, infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), Raman spectroscopy (FT-RAMAN), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD)) and thermogravimetric analysis (TGA). PBAT films and moringa powder (0, 1, 3, 5, and 10% by mass) were prepared by the wire extender technique and were characterized by mechanical tests, SEM, FT-RAMAN, TGA, differential scanning calorimetry (DSC), XRD, oxygen permeability rate (TPO), water vapor permeability rate (TPVA), evaluation of the performance of films in the application of packaging for strawberries and biodegradability. Films with a concentration of 1% of powder have better mechanical properties, with evidence of good dispersion, in which the addition of the powder acted in gaining other properties, such as thermal and antifungal. The results of the evaluation of the performance of the films in the application of packaging for strawberries and the results of biodegradability in the soil show the obtaining of a biodegradable active microbiological packaging (bactericidal and antifungal) that offers strawberries an increased shelf life.

Keyword: biodegradable packaging, *Moringa oleifera*, composites, active films, PBAT

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
3	ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	13
3.1	Embalagens alimentícias	13
3.2	Poli (butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT	18
3.3	Moringa oleífera e sua Composição	22
3.4	Filmes de PBAT para embalagens	25
3.5	Filmes contendo Moringa oleífera	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	Materiais	29
4.2	Preparação do pó de Moringa oleífera	29
4.3	Desenvolvimento de filmes poliméricos biodegradáveis pelo método de extensão (Método casting)	30
5	CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS PARA ANÁLISES DO PÓ DE SEMENTE DE <i>MORINGA OLEIFERA</i> E DOS FILMES DE PBAT	32
5.1	Análise granulométrica e Microscopia ótica (pó de semente de Moringa oleífera)	32
5.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (pó de semente de Moringa oleífera)	32
5.3	Espectroscopia Raman (pó de semente de Moringa oleífera e filmes de PBAT)	33
5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (pó de semente de Moringa oleífera e filmes de PBAT)	33
5.5	Difração de raios X (pó de semente de Moringa oleífera e filmes de PBAT)	33
5.6	Análise termogravimétrica (TGA) (pó de semente de Moringa oleífera e filmes de PBAT)	34
5.7	Ensaio mecânico (filmes de PBAT)	34
5.8	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) (filmes de PBAT)	34

5.9 Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO) e taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) (filmes de PBAT)	35
5.10 Avaliação de desempenho dos filmes na aplicação embalagens para frutas	36
6 RESULTADOS OBTIDOS.....	36
6.1 Caracterização do pó de semente de Moringa oleifera.....	36
6.1.1 Análise granulométrica	36
6.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	38
6.1.3 Análise por espectroscopia na região do Raman (FT-RAMAN)	41
6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura	42
6.1.5 Análise por difração de raio X (DRX).....	43
6.1.6 Análise termogravimétrica (TGA)	44
6.2 Caracterização dos filmes	47
6.2.1 Ensaio mecânicos.....	47
6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura	50
6.2.3 Espectroscopia Raman.....	55
6.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)	58
6.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	60
6.2.6 Difração de Raio X.....	63
6.2.7 Permeabilidade ao oxigênio e permeabilidade ao vapor de água para PBAT - A2	65
6.2.8 Avaliação do desempenho dos filmes contendo pó de moringa A2 na aplicação de embalagem para morango.....	67
6.2.9 Teste de Biodegradabilidade dos filmes de PBAT-A1 e PBAT-A2	70
7 CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS	73

Lista de Tabelas

Tabelas	Páginas
Tabela 1. Descrição da nomenclatura e as composições dos filmes preparados neste estudo	32
Tabela 2. Resultados do ensaio de tração dos filmes contendo pó de moringa (A1 e A2) em termos de módulo elástico (E), resistência à tração (σ) e alongamento na ruptura (ϵ).	47
Tabela 3. Dados de DSC obtidos para as amostras de PBAT contendo pó de semente de <i>Moringa oleífera</i> A1 e A2 em diferentes composições (1%, 3%, 5% e 10%).	62
Tabela 4. Dados de cristalinidade obtidos no DRX para as amostras de PBAT contendo pó de semente de <i>Moringa oleífera</i> A1 e A2 em diferentes composições (1%, 3%, 5% e 10%).	64
Tabela 5. Taxas e coeficientes de permeabilidade ao oxigênio dos filmes de PBAT Puro e contendo pó de semente de <i>Moringa oleífera</i> com granulometria A2.	65
Tabela 6. Taxas e coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes de PBAT com pó de <i>Moringa oleífera</i> com granulometria A2.	66

Lista de Figuras

Figuras	Páginas
Figura 1. Número de publicações com os termos: a) “ <i>biodegradable packaging</i> ”, b) “ <i>intelligent and active packaging and Polymer</i> ” e c) “ <i>packaging and active agente</i> ” combinados, entre 2006 e 2020, da fonte Web of Science. Acesso em 04/01/2020.	14
Figura 2. Ilustração do cenário da produção global dos principais polímeros não biodegradáveis e biodegradáveis	16
Figura 3. Ilustração dos grãos (pellets) de PBAT.	19
Figura 4. Estrutura química do PBAT.	19
Figura 5. Estrutura química do glucosinolato GLC (4- α -ramnopiranosiloxi-benzil glucosinolato).	23
Figura 6. Tendência de publicações com os termos: <i>Moringa</i> e <i>Packaging</i> , da fonte Web of Science. Acesso em 23/01/2020.	27
Figura 7. Ilustração das sementes de <i>Moringa oleifera</i> na forma original recebida.	29
Figura 8. Fluxograma da metodologia da fabricação dos filmes.	30
Figura 9. Extensor de fio TKB Erichsen 200 μm .	31
Figura 10. Fotografia da <i>Moringa oleifera</i> nas diferentes formas: (a) sementes originais (forma recebida), (b) sementes descascadas, (c) e (d) sementes em pó obtidas após o processo de moagem.	37
Figura 11. Mensuração do tamanho do diâmetro dos grãos dos pós obtidos conforme mostrado nas fotografias 11 (c) e 11 (d). Utilizamos dois tipos de peneiras, com tamanhos de aberturas diferentes: (a) peneira de abertura de tamanho de 600 μm e (b) peneira de abertura de tamanho de 75 μm .	38

Figura 12. (a) Espectro completo de FTIR das amostras A1 e A2, e (b) Zoom do espectro na região entre 1800 cm ⁻¹ e 800 cm ⁻¹ .	39
Figura 13. Espectro de FT-RAMAN do pó de semente de Moringa oleifera com diferentes granulometrias (A1 e A2), com insertos da região 2950-2800 cm ⁻¹ e 1700-800 cm ⁻¹ .	42
Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras A1 e A2 (maior e menor granulometria, respectivamente), com escalas de 500 e 100 µm.	43
Figura 15. Difratoograma das amostras de Moringa oleifera com granulometria A1 e A2 (maior e menor, respectivamente).	44
Figura 16 (a). Gráfico de massa por temperatura característico das medidas termogravimétricas (TG) e Figura 18 (b). Gráfico da sobreposição da curva termogravimétrica da derivada (DTG) da TG.	45
Figura 17. Filmes poliméricos biodegradáveis desenvolvidos pelo método de extensão de fio.	46
Figura 18. Influência do pó de Moringa oleifera nas propriedades mecânicas do PBAT	47
Figura 19. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de filmes de PBAT com e sem a adição de moringa, na granulometria A1.	49
Figura 20. Imagens de MEV para as amostras PBAT-A1, indicando a baixa compatibilidade entre as fases matriz e reforço.	51
Figura 21. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de filmes de PBAT com e sem a adição de moringa, na granulometria A2.	53
Figura 22. Imagens de MEV para as amostras PBAT-A2, indicando a baixa compatibilidade entre as fases matriz e reforço.	54
Figura 23. Espectros Raman do PBAT e seus compósitos PBAT-A1.	56
Figura 24. Espectros Raman do PBAT e seus compósitos PBAT-A2.	57

Figura 25. (a). Gráfico de massa por temperatura característico das medidas termogravimétricas (TG) das curvas de TGAs das amostras de filmes de PBAT puro e filmes PBAT-A1 e Figura 27 (b). Gráfico da sobreposição da curva termogravimétrica da derivada (DTG) da TG das curvas de DTGs das amostras de filmes de PBAT puro e filmes PBAT-A1.	59
Figura 26. (a). Gráfico de massa por temperatura característico das medidas termogravimétricas (TG) das curvas de TGAs das amostras de filmes de PBAT puro e filmes PBAT-A2 e Figura 28 (b). Gráfico da sobreposição da curva termogravimétrica da derivada (DTG) da TG das curvas de DTGs das amostras de filmes de PBAT puro e filmes PBAT-A2.	60
Figura 27. Curvas de DSC do segundo aquecimento dos filmes de PBAT puro e contendo pó de moringa com as granulometrias (a) A1 e (b) A2.	61
Figura 28. Difrátogramas de polímero de PBAT acrescidos de pó de Moringa (A1 e A2).	61
Figura 29. Difrátogramas de polímero de PBAT acrescidos de pó de Moringa (A1 e A2).	63
Figura 30. Referente às imagens das amostras de morangos, embalados com PBAT puro, PBAT contendo 1, 3, 5 e 10% de pó de semente de <i>Moringa oleifera</i> no primeiro, terceiro, sétimo, décimo e décimo primeiro dia de tratamento.	68
Figura 31. Ilustra uma comparação entre as amostras de morangos, embaladas com PBAT puro e com PBAT contendo pó de semente de moringa com 1% em massa, no décimo quinto dia de tratamento.	70
Figura 32. Imagens da evolução da biodegradação dos filmes PBAT-A1 e PBAT-A2 para 7, 15 e 30 dias.	71

1 INTRODUÇÃO

Na última década, as sacolas plásticas de polietileno (PE), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP) se tornaram comuns na vida cotidiana devido a sua praticidade e baixo custo. No entanto, esses polímeros não são biodegradáveis e usam o petróleo como matéria-prima, e seu descarte incorreto pode gerar contaminações no meio ambiente. Como fator agravante, tem-se que um terço dos resíduos domésticos é composto por embalagens e cerca de 80% das embalagens são descartadas após um único uso (AKSHAYKRANTH; RAO; KUMAR, 2020), resultando em elevados volumes de resíduos sólidos, sendo que seu descarte incorreto uma das principais preocupações ambientais desta década, e de acordo com a Organização das Nações Unidas, o maior desafio ambiental do século XXI. Isso porque uma sacola de polímeros *commodities* leva dezenas de anos para se degradar no ambiente, afetando a fauna e a flora de várias maneiras, como pela liberação de substâncias químicas tóxicas no solo, formação de microplásticos, alterando a fertilidade do solo e causando doenças inflamatórias em animais (DAMODHARAN *et al.*, 2019). Estima-se que, anualmente, de 8 a 13 milhões de toneladas de plásticos cheguem aos oceanos, sendo que apenas 9%, em volume, de toda a produção é reciclada, menos de um quinto é reaproveitada e 25 mil toneladas das embalagens são descartadas em depósitos de lixo diariamente, e perante este cenário, crescem as preocupações sociais, ambientais e econômicas. Assim, há uma tendência em pesquisas que visam minimizar essa problemática e encontrar alternativas para os plásticos não biodegradáveis (DAMODHARAN *et al.*, 2019).

Materiais de embalagem biodegradáveis e não tóxicos têm atraído muita atenção na pesquisa e na indústria de embalagens de alimentos em substituição aos *commodities* (ILYAS *et al.*, 2018; MANGARAJ *et al.*, 2019). Além disso, tem sido observado um incentivo industrial e um crescente número de políticas governamentais que estimulam pesquisa e desenvolvimento no setor de polímeros biodegradáveis (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019). Embalagens desempenham um papel fundamental no armazenamento, transporte e manutenção de qualidade dos alimentos durante o prazo de validade, e o uso de polímeros biodegradáveis, combinado a agentes ativos, como antimicrobianos, bactericidas e antifúngicos, pode proteger os alimentos de contaminações externas, como microrganismos patogênicos, prolongando seu tempo de prateleira e segurança (ABRAL *et al.*, 2020).

Mundialmente, os polímeros biodegradáveis não são uma novidade, sendo que a Europa é o continente que mais investe no setor. O Brasil tem investido no desenvolvimento de novos materiais nas últimas décadas devido a elevada demanda por produtos biodegradáveis para

embalagens, especialmente para as alimentícias. No entanto, há uma ascensão na busca por materiais inteligentes e ativos, aliando sustentabilidade e funcionalidade (MUSHTAQ *et al.*, 2018). O poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um polímero biodegradável sintético, de elevada flexibilidade e potencial para aplicação em embalagens alimentícias. No entanto, assim como ocorre para a maioria dos polímeros biodegradáveis, possui propriedades mecânicas e de barreira limitadas, o que exige agentes ativos ou de reforço para torná-lo mais resistente e com boas propriedades (LEAL *et al.*, 2019). Extratos naturais têm chamado a atenção por causa de suas propriedades descobertas recentemente, como antimicrobianas, bactericidas e antifúngicas, que quando utilizados na forma de pó, fibras ou grãos, podem ainda, atuar na melhoria das propriedades térmicas, mecânicas ou de permeabilidade de filmes flexíveis desenvolvidos com matrizes biodegradáveis (KATATA-SERU *et al.*, 2018). Dentre as descobertas recentes de extratos naturais, o pó de semente de *Moringa oleifera* tem se destacado, uma vez que contém elevadas quantidades de proteína de alta qualidade (~52%), contendo todos os aminoácidos essenciais e sendo ricos em óleos e glucosinolatos (CHEN *et al.*, 2019; JAIN *et al.*, 2019). Os efeitos bactericidas dessas proteínas, contidas no pó, foram evidenciados para diferentes microrganismos (LANDÁZURI *et al.*, 2018). Além disso, as sementes são amplamente disponíveis e fáceis de armazenar, tornando uma excelente opção como agente ativo para o desenvolvimento de embalagens com atividade antimicrobiana, bactericida e antifúngica (TAKASSUGUI; ARANTES; JESUS, 2019).

Neste trabalho, pó de sementes de *Moringa oleifera*, em duas granulometrias, foram caracterizados e incorporados em PBAT buscando o desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos, para aplicação como embalagem biodegradável com atividade antimicrobiana, bactericida e antifúngica.

2 OBJETIVOS

Gerais

O objetivo geral deste estudo foi desenvolver filmes biodegradáveis ativos, para aplicação em embalagem para morango, utilizando o PBAT, um polímero biodegradável, e o pó de semente de *Moringa oleifera* como agente ativo bactericida e antifúngico.

Específicos

Foram vários os objetivos específicos desse trabalho, como:

- ❖ Obtenção de pó de *Moringa oleifera* em duas diferentes granulometrias.
- ❖ Avaliação das propriedades físicas e químicas desses pós.
- ❖ Desenvolvimento dos filmes biodegradáveis de PBAT por método de extensão por fio.
- ❖ Preparação dos filmes contendo o pó de *Moringa oleifera*, nas duas granulometrias, em diferentes concentrações.
- ❖ Estudos das características físicas, químicas e de barreira dos filmes de PBAT contendo os diferentes teores de *Moringa oleifera*.
- ❖ Avaliação das atividades antifúngicas e funcionais dos filmes desenvolvidos enquanto embalagens ativas.

3 ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Embalagens alimentícias

O uso de embalagens do tipo *commodities* é um indicativo econômico de uma sociedade, estando diretamente relacionado com as crescentes tendências de consumo, bem como a necessidade de reduzir o desperdício de alimentos, o crescimento populacional e mercadológico. As embalagens mais comuns são de polímeros *commodities*, como polipropileno e polietileno, materiais não degradáveis e que se acumulam no ambiente por centenas de anos. Visando diminuir os impactos ambientais desses produtos, a busca por embalagem biodegradáveis e não tóxicas têm atraído muita atenção na pesquisa e na indústria de alimentos (ILYAS *et al.*, 2018; MANGARAJ *et al.*, 2019). Impulsionando essa substituição e ganho de caráter ambiental, há um incentivo industrial e um crescente número de políticas governamentais que estimulam pesquisa e desenvolvimento no setor de polímeros biodegradáveis (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019).

Embalagens desempenham um papel fundamental no armazenamento, transporte e manutenção de qualidade dos alimentos durante o prazo de validade, no entanto, alguns requisitos são essenciais para que um polímero seja adequado para uso em embalagens alimentícias, sendo eles:

1. permitir uma “respiração” lenta e controlada do alimento (absorção reduzida de oxigênio (O_2));
2. permitir uma barreira seletiva a gases, em especial, dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água;
3. criar uma atmosfera modificada em relação a composição interna, regulando o processo de amadurecimento do alimento e estendendo o prazo de validade;
4. manter a integridade estrutural do alimento, como retardar a perda de clorofila;
5. servir como veículo para incorporar aditivos alimentares (sabor, cores, antioxidantes, agentes antimicrobianos e antifúngicos etc.);
6. inibir a deterioração microbiana durante o armazenamento prolongado (ZHONG *et al.*, 2019), ou ainda a contaminação de alimentos devido a microrganismos patogênicos.

Perante essas características principais, polímeros biodegradáveis estão sendo estudados como revestimentos e embalagens para alimentos, uma vez que apresentam algumas das características acima descritas. Além disso, esses polímeros podem ser modificados fisicamente ou quimicamente, com agentes ativos, para que adquiram propriedades antimicrobianas,

bactericidas e antifúngicas (ABRAL *et al.*, 2020). Logo, materiais de embalagem de polímeros biodegradáveis funcionalizados com agentes ativos têm demonstrado potencial para auxiliar na garantia da saúde dos consumidores, evitando a proliferação de doenças, bem como, um meio ambiente com menos resíduos sólidos e contaminantes (AKSHAYKRANTH; RAO; KUMAR, 2020).

A Europa é o continente que mais investe no setor dos polímeros biodegradáveis e possui um histórico de políticas públicas e preocupações ambientais mais avançado. No Brasil, tem-se investido no desenvolvimento de novos materiais, principalmente nas últimas décadas, devido a elevada demanda por produtos biodegradáveis para embalagens, especialmente as alimentícias. No entanto, paralelamente, verifica-se uma ascensão na busca por materiais inteligentes e ativos, aliados a sustentabilidade e melhores funcionalidade (MUSHTAQ *et al.*, 2018).

As crescentes investigações refletem ao elevado número de pesquisas associadas ao tema; a **Figura 1** ilustra o cenário encontrado entre 2006 e 2020. A pesquisa foi realizada na base de dados *Web of Science*, no dia 19/11/2020, utilizando como palavras-chave *biodegradable packaging*, *active packaging and polymer*, *packaging and active agent*.

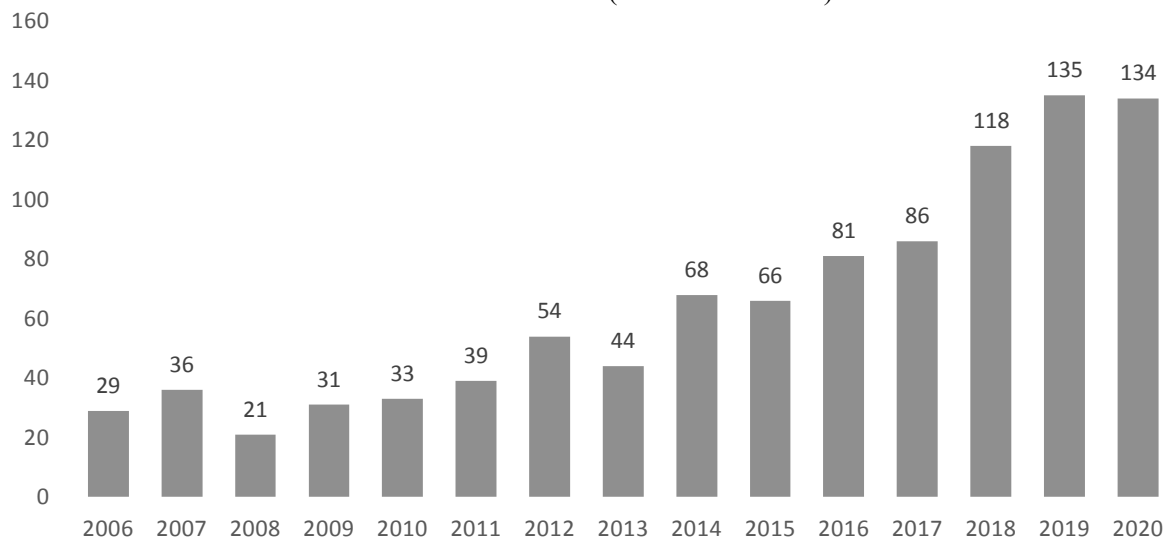
Figura 1. Número de publicações com os termos: a) “*biodegradable packaging*”, b) “*active packaging and polymer*” e c) “*packaging and active agente*” combinados, entre 2006 e 2020, da fonte *Web of Science*. Acesso em 19/11/2020.



b)

Termos utilizados: *active packaging and polymer*

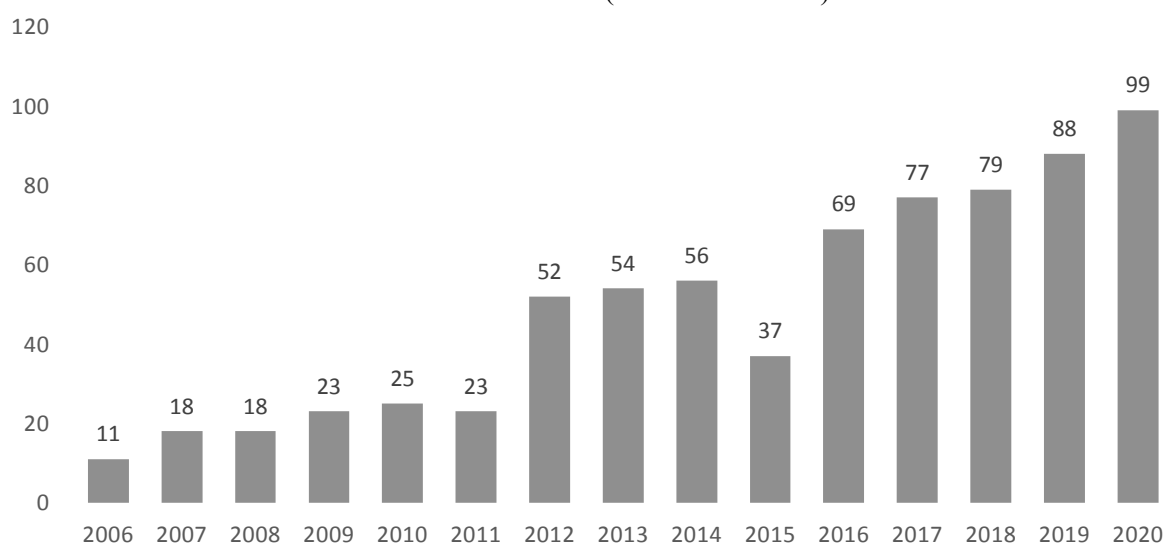
Total de publicações: 985 (últimos 15 anos)
sendo **825** (últimos 10 anos)



c)

Termos utilizados: *packaging and active agent*

Total de publicações: 729 (últimos 15 anos)
sendo **634** (últimos 10 anos)



Fonte: Elaborada pela autora.

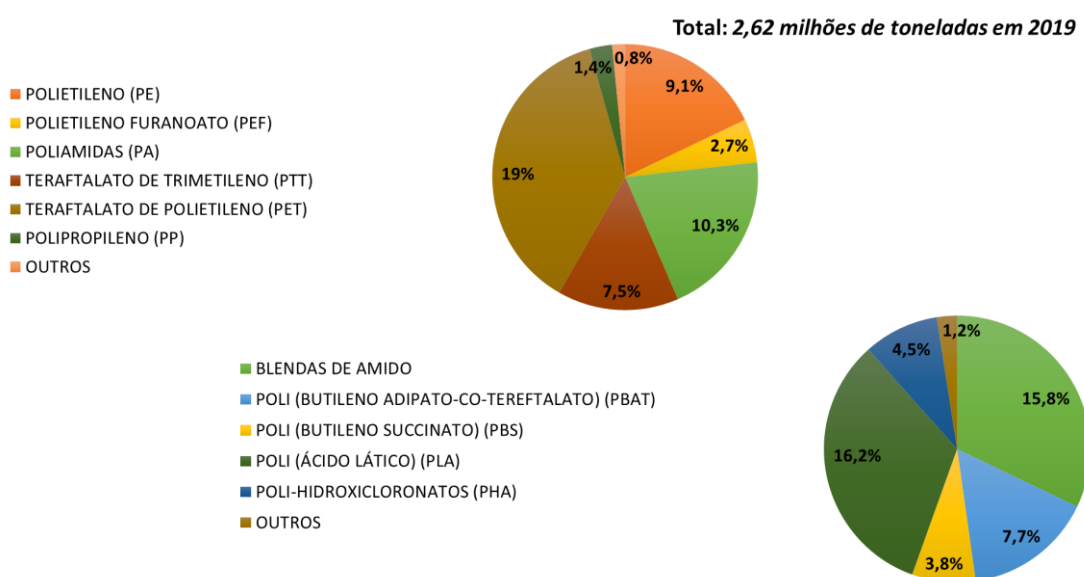
Como dito anteriormente, é comum a associação de polímeros biodegradáveis e agentes ativos, sendo que estes podem promover um aumento no prazo de validade e na qualidade dos produtos embalados, como frutas, que normalmente exibem um curto tempo de vida devido as suas características intrínsecas, como pH, alta atividade da água e conteúdo de nutrientes, que

podem ser metabolizados por microrganismos. A embalagem ativa é capaz de aumentar a segurança do consumo de diferentes tipos de alimentos reduzindo o risco de deterioração ou do desenvolvimento de microrganismos patogênicos, prolongando o prazo de validade dos produtos embalados (WORANUCH; YOKSAN; AKASHI, 2015). A embalagem de liberação ativa é um tipo de novo sistema para a embalagem de alimentos no qual um conservante, como agente antioxidante ou antimicrobiano, é adicionado como aditivo na embalagem, em vez de ser adicionado diretamente à comida (BENBETTAÏEB *et al.*, 2016).

A procura do consumidor por produtos alimentares frescos e seguros está aumentando e estes produtos criam circunstâncias perfeitas para o crescimento de uma variedade de microrganismos que podem deteriorar os alimentos durante o armazenamento (BUISMAN; HAIJEMA; BLOEMHOF-RUWAARD, 2019). A deterioração dos alimentos geralmente começa na sua superfície e as embalagens ativas que liberam agentes antimicrobianos voláteis no *headspace* podem inibir efetivamente o crescimento desses organismos deteriorantes. Esses microrganismos fazem com que os alimentos sejam intoleráveis para os consumidores do ponto de vista sensorial e, finalmente, desperdiçados e descartados (JIN, 2017).

Na busca por embalagens biodegradáveis ativas, há inúmeros polímeros que têm sido investigados e usados nesta aplicação, conforme ilustrado na **Figura 2**, onde são evidenciados os principais polímeros que têm sido observados.

Figura 2. Ilustração do cenário da produção global dos principais polímeros não biodegradáveis e biodegradáveis



Fonte: Elaborada pela autora.

Entre os principais polímeros biodegradáveis utilizados, pode-se citar:

1. Poli (ácido láctico) (PLA): Nas últimas duas décadas, o PLA tornou-se um dos polímeros biodegradáveis mais promissores, devido as suas características notáveis, como biocompatibilidade e biodegradação. Além disso, boas propriedades mecânicas, como alto módulo de elasticidade (cerca de 3 GPa), tornaram este polímero um candidato adequado para ser utilizado em diversas aplicações, como nas áreas médicas, para estruturas de tecidos cutâneo, suturas internas e ligamentos artificiais, parafusos e outros dispositivos de implantes. Outras aplicações, como embalagens, também podem ser citadas, no entanto, o PLA é considerado bastante frágil, pois apresenta menos de 10% de alongamento máximo, sendo que essa baixa tenacidade inerente limita suas aplicações (HASHEMINEJAD; MONTAZERI, 2020). Akshaykranth, Rao e Kumar relataram que o PLA é um polímero biodegradável, e apresenta certa biocompatibilidade, compostagem e fácil processamento, e relatam a preparação de filmes, por uso de solvente, de nanocompósitos de poli (ácido láctico) – óxido de zinco (PLA-ZnO). Segundo esses autores, os filmes apresentaram boa atividade bactericida, além de outras propriedades úteis como a de barreira (AKSHAYKRANTH; RAO; KUMAR, 2020).
2. Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT): O PBAT é um polímero biodegradável sintético, de elevada flexibilidade, que tem mostrado elevado potencial para aplicação em embalagens alimentícias. No entanto, como a maioria dos polímeros biodegradáveis, possui propriedades mecânicas e de barreira limitadas, o que exige sua funcionalização pelo uso de aditivos, como agentes ativos ou de reforço, para torná-lo mais resistente e com propriedades ativas (LEAL *et al.*, 2019). Extratos naturais têm chamado a atenção de pesquisadores por causa de suas propriedades recentemente descobertas, como antimicrobianas, antioxidantes e agentes biológicos. Estes, quando utilizados na forma de pó, fibras ou grãos, podem, ainda, atuar na melhoria das propriedades mecânicas, térmicas ou de permeabilidade de filmes (KATATA-SERU *et al.*, 2018).
3. Amido termoplástico (TPS) e suas blendas: O amido é um material natural, renovável, de baixo custo e elevada disponibilidade, que, ao ser plastificado, pode ser transformado em amido termoplástico, que pode ser utilizado em filmes para embalagens (CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN; KAEWTATIP, 2018; KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN, 2018; MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017; SANHAWONG *et al.*, 2017; TEIXEIRA, 2007). Várias limitações impossibilitam o uso deste material para determinadas aplicações, especialmente para embalagens de

alimentos, como a alta afinidade do amido pela água e elevada fragilidade dos filmes (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019).

4. Poli (butileno succinato) (PBS): O PBS, produzido a partir de ácido succínico e 1,4 butanodiol, é um dos polímeros comerciais de maior interesse pelo mercado produtivo, devido às suas excelentes propriedades, como biodegradabilidade, resistência térmica e química e bom processamento. No entanto, o PBS ainda possui certas limitações, principalmente no desenvolvimento industrial, devido ao seu alto custo de produção (BOONPRASERTPOH; PENTRAKOON; JUNKASEM, 2020).
5. Poli-hidroxialcanoatos (PHA): Os PHAs são sintetizados como reservas intracelulares de carbono e energia por vários grupos microbianos e apresentam potencial para substituir plásticos convencionais em certas aplicações. O uso do PHA é limitado devido aos elevados custos de produção e a abordagem tradicional para a produção de PHA, que é baseada em fermentações de cultura pura, alimentadas com matérias-primas bem definidas e as análises técnico-econômicas mostraram que, em algumas condições, o custo dos substratos de carbono tem um impacto considerável nos custos gerais de produção de PHA (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019).
6. Outros: Polímeros como a quitosana e a celulose, que são polissacarídeos naturais, são industrialmente importantes, sendo que sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade permitem seu uso em diversos setores, como revestimentos farmacêuticos, adesivos, (XIA *et al.*, 2019), materiais biomédicos, embalagens, materiais cosméticos, entre outros (WEI *et al.*, 2019).

3.2 Poli (butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT

Considerando-se a elevada importância científica e tecnológica do PBAT, o interesse neste polímero é crescente pois seu uso contribui significativamente para o desenvolvimento sustentável em termos de gerenciamento de resíduos, estando associado a menores impactos ambientais pós-uso. A redução do impacto ambiental por meio do uso de sacolas biodegradáveis reduz os resíduos acumulados no meio ambiente, uma vez que esta classe de polímeros pode ser biodegradada (SAIBUATRONG; CHEROENNET; SUWANMANEE, 2017). O PBAT é um copoliéster alifático-aromático baseado em 1,4 butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico, normalmente comercializado na forma de *pellets*, conforme ilustra a **Figura 3**.

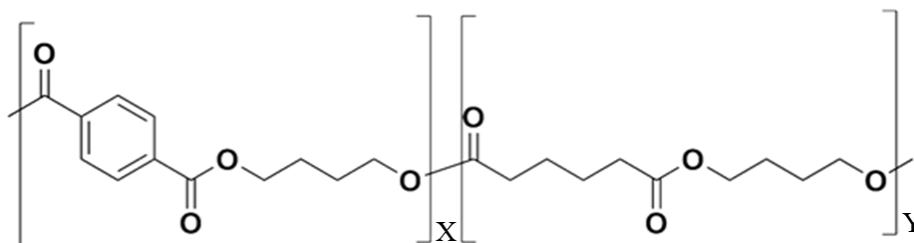
Figura 3. Ilustração dos grãos (*pellets*) de PBAT.



Fonte: Elaborada pela autora.

Sua estrutura química é apresentada na **Figura 4**. O PBAT é usado principalmente para aplicações de filmes flexíveis, como sacos para embalagens e filme de cobertura para agricultura (*mulching*). Os produtores mais importantes de PBAT são *Badische Anilin & Soda Fabrik* (BASF), *Novamont* e *Jinhui Group* (ELVERS *et al.*, 2016).

Figura 4. Ilustração da estrutura química do PBAT.



Fonte: (ELVERS *et al.*, 2016).

A preparação de filmes de PBAT ocorre por três principais métodos: mistura por fusão, polimerização *in situ*, e *casting*, e cada método tem vantagens e desvantagens (OKSMAN *et al.*, 2016). A mistura por fusão (extrusão ou injeção) é o método mais comum para a preparação de compósitos à base de PBAT, e esse método de alta força de cisalhamento é incorporado para promover a dispersão e distribuição dos reforços, proporcionando produção em larga escala (FERREIRA *et al.*, 2019a). No caso da extrusão, método amplamente utilizado para a preparação de filmes, o polímero é adicionado a um funil e posteriormente conduzido para a rosca, onde, devido a temperatura e cisalhamento, o polímero é fundido e homogeneizado. Ao final do processamento, o polímero escoia através de um orifício para formar um filamento ou peça, definidos pela forma do orifício (ALMEIDA *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2015; MORELLI *et al.*, 2016b). No entanto, a alta viscosidade e a estrutura química do PBAT (matriz hidrofóbica)

podem afetar negativamente a dispersão de cargas (hidrofílicas), diminuindo as propriedades mecânicas finais do compósito. Alternativas como a preparação de *masterbatches* ou modificações superficiais na matriz podem ser abordadas para melhorar a dispersão do reforço na matriz polimérica (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2015, 2016).

A polimerização *in situ* é um método promissor para fabricar compósitos porque os preenchimentos naturais podem ser dispersos homogeneamente na solução não polimerizada que contém os monômeros poliméricos, levando a uma transferência de carga eficiente e, conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas finais do compósitos (MITTAL *et al.*, 2015). No entanto, o mecanismo de polimerização é complexo e fatores associados a ele (pressão, temperatura, monômeros etc.) podem degradar os agentes de reforço durante a fabricação; além disso, os *fillers* dispersos no monômero podem impedir estericamente a difusão de pequenos produtos moleculares, levando a um baixo grau de polimerização (FERREIRA *et al.*, 2019a).

O método de *casting*, conhecido como método de extensor por fio, ocorre por meio da solubilização do polímero em um solvente (no caso do PBAT, costumeiramente é utilizado clorofórmio) e posteriormente a solução é vertida em uma placa de vidro, por exemplo placa de Petri, que é seca. Essa técnica exige um tempo de solubilização longo, conferindo as cadeias do polímero tempo suficiente para seu desenvolvimento e auto-organização. Forma-se, então, uma rede de percolação 3D, rígida (FERREIRA *et al.*, 2019a). A formação dos filmes por *casting*, em alguns casos, pode ocorrer por meio da evaporação do solvente, ou ainda ser associado a outros conceitos, como a técnica de inversão de fases.

O conceito de inversão de fases abrange diversas técnicas, como separação de fases induzida termicamente, por evaporação, por vapor e precipitação por imersão em não-solvente (*nonsolvent induced phase separation* - NIPS) (BAIG *et al.*, 2019). Entre essas técnicas, a precipitação por imersão é amplamente utilizada na fabricação de membranas poliméricas, e pode ser utilizada na preparação de filmes para embalagens, uma vez que produz filmes de baixa espessura e boa homogeneidade. A solução polimérica, na forma de filme, é imersa em banho de coagulação (o filme é colocado num banho em água deionizada), e tem início a difusão do não solvente (solução de PBAT) para a formação polimérica. A medida que o solvente (clorofórmio) evapora no banho de água deionizada, a fase rica em polímero é desestabilizada à medida que a concentração local do polímero aumenta e a sua solubilidade diminui e, com isto, ocorre a sua precipitação e formação do filme (ESFAHANI *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2019a).

O PBAT, apesar da relevância ambiental e das propriedades similares ao polietileno de baixa densidade, que é um polímero amplamente utilizado para inúmeras aplicações de embalagens, apresenta alguns impedimentos para o seu uso industrialmente de forma competitiva. Dentre os principais desafios, cita-se seu elevado custo, limitação nas propriedades mecânicas (como rigidez) e alta permeabilidade ao vapor de água (LEAL *et al.*, 2019). Visando viabilizar o uso desse polímero, diferentes abordagens têm sido adotadas, como o desenvolvimento de blendas de amido termoplástico e PBAT, PLA/PBAT, PBS/PBAT, entre outras. (BOONPRASERTPOH; PENTRAKON; JUNKASEM, 2020; CARDOSO *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2019; HERNÁNDEZ-LÓPEZ *et al.*, 2019; LEAL *et al.*, 2019; LENDVAI; APOSTOLOV; KARGER-KOCSIS, 2017; LOZANO-NAVARRO *et al.*, 2018; NAWAB; ALAM; HASNAIN, 2017).

Considerando-se o mercado de embalagens ativas, extratos naturais têm despertado a atenção de pesquisadores e indústrias devido a propriedades recentemente descobertas, como características antimicrobianas, bactericidas, antioxidantes e biológicas (BAGHDADI *et al.*, 2019; BORZI *et al.*, 2019). Além de atuar como agente funcionalizante, estes extratos podem ainda atuar como agente de reforço, melhorando e otimizando as propriedades mecânicas, térmicas, ou de permeabilidade de filmes flexíveis desenvolvidos com matrizes biodegradáveis (KATATA-SERU *et al.*, 2018).

A abordagem que tem sido mais investigada, de acordo com a literatura, é o uso de óleos essenciais. No entanto, novos estudos têm investigado diferentes agentes naturais, destacando-se o pó de semente de *Moringa oleífera*, que possui reconhecidos efeitos bactericidas, principalmente na eliminação de *E. Coli* (GOPALAKRISHNAN; DORIYA; KUMAR, 2016; JAJA-CHIMEDZA *et al.*, 2018; LANDÁZURI *et al.*, 2018; SURYADEVARA *et al.*, 2018). O uso do pó de sementes de *Moringa oleífera* contém elevada quantidade de proteína (~52%), e essa proteína possui efeitos bactericidas e antifúngicos conhecidos, além de óleos e glucosinolatos (CHEN *et al.*, 2019; FABRIZIO *et al.*, 2017; JAIN *et al.*, 2019; LANDÁZURI *et al.*, 2018). As sementes são amplamente disponíveis e fáceis de serem armazenadas, tornando-as uma excelente opção como agente ativo para o desenvolvimento de embalagens com atividade antimicrobiana, bactericida e antifúngica (TAKASSUGUI; ARANTES; JESUS, 2019).

3.3 *Moringa oleifera* e sua Composição

A *Moringa oleifera* é uma planta originária do norte da Índia, sendo vastamente encontrada nas Américas, África, Europa, Oceania e Ásia (BRILHANTE *et al.*, 2017). Pertence à família *Moringaceae* com característica de *angiospermas perenes*, que inclui 12 outras espécies. É cultivada em áreas tropicais por todo o mundo, sendo conhecida por vários nomes populares, como árvore de baqueta, árvore de rábano e *malunggay*, sendo este último o mais encontrado na literatura (ROLIM *et al.*, 2016). As sementes de *Moringa oleifera* estão amplamente disponíveis e são fáceis de armazenar, principalmente em países de climas tropicais e subtropicais (TAKASSUGUI; ARANTES; JESUS, 2019).

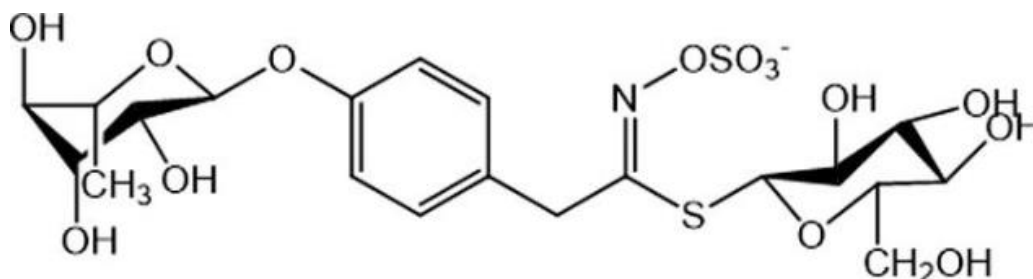
No Brasil, inicialmente a introdução da árvore de *Moringa oleifera* se limitou a ornamentação e arborização de ruas, praças e parques, sendo conhecida popularmente como lírio, quiabo-de-quina ou simplesmente moringa (MARACAJA, P. B., LEITE, D. T., FREIRE, M. S., SILVEIRA, 2010). É uma planta medicinal e comestível cultivada no mundo todo, e suas sementes são ricas em óleo, proteínas e glucosinolatos (CHEN *et al.*, 2019; JAIN *et al.*, 2019). Todas as partes da planta, incluindo sementes, folhas, caules e raízes, são ricas em nutrientes e podem ser usadas como alimento, como para combater deficiências nutricionais e desnutrição, incorporando e fortificando alimentos como biscoitos, feitos a partir de uma mistura de farinha de milho e farinha de sementes de moringa (GOPALAKRISHNAN; DORIYA; KUMAR, 2016).

As sementes são compostas por 35- 45% de óleo, com uma alta concentração de ácido oleico (aproximadamente 73% do total do óleo), sendo o óleo estável termicamente. Testes de oxidação na semente de *Moringa oleifera* mostraram que o óleo permaneceu estável a 100 °C por até 80 horas, enquanto que outros óleos ricos em ácido oleico, expostos a temperatura de 100 °C como o óleo de amêndoa doce (*Prunus dulcis* Miller), degradaria em 5 horas, e o óleo de oliva virgem (*Olea europaea* L.) degradaria em 40 horas. Esta característica é interessante para fabricantes de cosméticos e outras indústrias, como a indústria de alimentos, que tem usado óleo vegetal de alta qualidade, e na medicina tradicional para o tratamento de artrite, reumatismo e hipertensão (AYERZA(H), 2019). Além disso, as sementes contêm também 10 a 52% de proteínas catiônicas dímeras e de 2,5 a 20% de glucosinolatos (FERNANDES *et al.*, 2015; GOPALAKRISHNAN; DORIYA; KUMAR, 2016).

Os glucosinolatos encontrados na moringa são um grupo de substâncias que possuem um anel benzeno com duas porções de *ramnose* acopladas. Existem quatro tipos de glucosinolatos na *Moringa oleifera* que são componentes funcionais únicos e importantes, sendo o principal o

glucosinolato (4- α -ramnopiranosil oxi-benzil glucosinolato) GLC, cuja estrutura química está ilustrada na **Figura 5**.

Figura 5. Ilustração da estrutura química do glucosinolato (GLC).



Fonte: (JAJA-CHIMEDZA *et al.*, 2018).

Os glucosinolatos têm potencial aplicação como anti-inflamatório, anticâncer e hipoglicêmico, podendo ser empregados em produtos fitofarmacêuticos, nutracêuticos e produtos de alimentações saudáveis (DOS SANTOS *et al.*, 2018; JAJA-CHIMEDZA *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2019; RAJAN *et al.*, 2016).

As proteínas das sementes de *Moringa oleifera* são solúveis em água e podem ser efetivamente extraídas por água e sais aquosos (BAPTISTA *et al.*, 2017; DEZFOOLI *et al.*, 2016). Um método de extração cromatográfica em coluna de alta eficiência foi desenvolvido por Chen e colaboradores (CHEN *et al.*, 2019), que propôs a eluição de um gradiente de solventes para extrair simultaneamente óleo, proteínas, e glucosinolatos em sementes de *Moringa oleifera* para utilização abrangente como recurso vegetal e comestível (AYERZA(H), 2019).

O uso da *Moringa oleifera* para o desenvolvimento de compósitos tem se destacado recentemente. Isso porque, uma vez que esta semente é natural, renovável e possui conhecidas atividades antimicrobianas, apresenta potencial para a preparação de embalagens ativas (FINZI-QUINTÃO *et al.*, 2018). Além disso, a *Moringa* possui 6% de celulose e 5% de hemicelulose em sua composição, e por isso espera-se que atue como um compósito, otimizando propriedades de impacto, mecânicas, térmicas, e de barreira. Binoj e colaboradores desenvolveram compósitos de casca de *Moringa oleifera* em matriz polimérica de poliéster insaturado, e verificaram que 20% em massa de fibra desempenhou boas propriedades mecânicas para aplicação (J S, 2018). Nayak e colaboradores preparam compósitos de fibras de moringa e PET para aplicações em embalagens e verificaram que as fibras aumentaram as propriedades

mecânicas de módulo elástico e flexão. Além disso, as propriedades térmicas apresentaram comportamento superior à matriz pura, mostrando-se potenciais aplicações em embalagens (NAYAK; KHUNTIA, 2019).

Como citado anteriormente, a moringa atua como agente ativo, alterando as propriedades biológicas dos filmes. Sua principal atividade é antimicrobiana, atuando diretamente sobre os microrganismos (ATARÉS; CHIRALT, 2016; OLIVEIRA, 2004; WEN *et al.*, 2016). Os extratos de diferentes partes da *Moringa oleifera*, como proteína, óleo essencial e semente, podem ser uma fonte eficaz de agentes antimicrobianos naturais (DHAKAD *et al.*, 2019). Inúmeras investigações relatam que extratos de várias partes da *Moringa oleifera* demonstram propriedades bactericidas contra bactérias gram-negativas e gram-positivas, como *Trichophyton rubrum*, *T. mentagrophytes*, *Epidermophyton floccosum* e *Microsporum canis*. Extratos de folhagens mostraram-se eficientes contra *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* e *E. aerogenes*; lectina de sementes solúveis em água apresentaram atividade contra *S. aureus* e *E. coli*; extrato rico em fenólicos de farinha de sementes foram utilizados contra *Bacillus cereus*, *S. Aureus*, *E. coli* e *Yersinia enterocolitica*; extratos aquosos de sementes de *Moringa oleifera* mostraram-se eficientes contra *E. coli*, *K. pneumoniae*, *Proteus mirabilis*, *P. aeruginosa* e *S. aureus* (DHAKAD *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2020).

Além disso, a *Moringa oleifera* tem sido usada como agente antifúngico. Estudos têm relatado que o extrato obtido das sementes exibe atividade antifúngica significativa contra inúmeras espécies, e um isolado de sementes de *Moringa oleifera* (Mo-CBP3) apresentou efeito antifúngico *in vitro* nos parasitas fitopatogênicos *F.solani*, *F. oxysporum*, *Colletotrichum musae* e *C. gloesporioides*. Verificou-se que concentrações baixas exibiram até 62% de inibição dentro de 48 horas, pois através de conexões com a camada celular, o Mo- CBP3 induz a criação de espécies reativas de oxigênio e cause a morte celular nos parasitas (BATISTA *et al.*, 2014; DHAKAD *et al.*, 2019). Atualmente, o Mo- CBP3 também é considerado como um novo medicamento antifúngico no desenvolvimento de culturas transgênicas para diferentes características, como termoestabilidade, amplo espectro antifúngico e baixa toxicidade (DHAKAD *et al.*, 2019; FREIRE *et al.*, 2015; PINTO *et al.*, 2015).

3.4 Filmes de PBAT para embalagens

A preparação de filmes biodegradáveis utilizando materiais poliméricos disponíveis comercialmente, como por exemplo o amido e os polímeros sintéticos, como PBAT, podem resultar em compósitos processáveis em escala industrial com funções específicas que eventualmente serão usados para aumentar a vida útil dos alimentos e além disso, associar o diferencial de ser biodegradável e de gerar a possibilidade de expansão para produção industrial (LEAL *et al.*, 2019).

As embalagens contendo agentes ativos em sua formulação podem promover um aumento no prazo de validade e manter a qualidade dos produtos embalados e minimamente processados, como frutas, que normalmente exibem um prazo de validade limitado devido as características intrínsecas, incluindo pH, alta atividade da água e conteúdo de nutrientes, que podem ser metabolizados por microrganismos. A embalagem ativa é capaz de aumentar a segurança do consumo de diferentes tipos de alimentos, reduzindo a velocidade de deterioração e a contaminação por microrganismos patogênicos, prolongando assim o prazo de validade dos produtos embalados (HENRIQUE *et al.*, 2013; LEAL *et al.*, 2019).

A adição de materiais de baixo custo (fibras naturais e derivados da celulose) como agentes de reforço naturais é uma maneira eficaz de melhorar as propriedades do polímero e diminuir seu preço final, mantendo a biodegradabilidade da matriz (OKSMAN *et al.*, 2016). No entanto, existem diversos desafios neste campo, o que reflete às amplas oportunidades de melhoria de desempenho do composto (FERREIRA *et al.*, 2019a). Alguns exemplos dizem respeito a dispersão da carga/reforço, interação entre as fases, e adaptação dos teores utilizados (FERREIRA *et al.*, 2019a; RODRIGUES *et al.*, 2016).

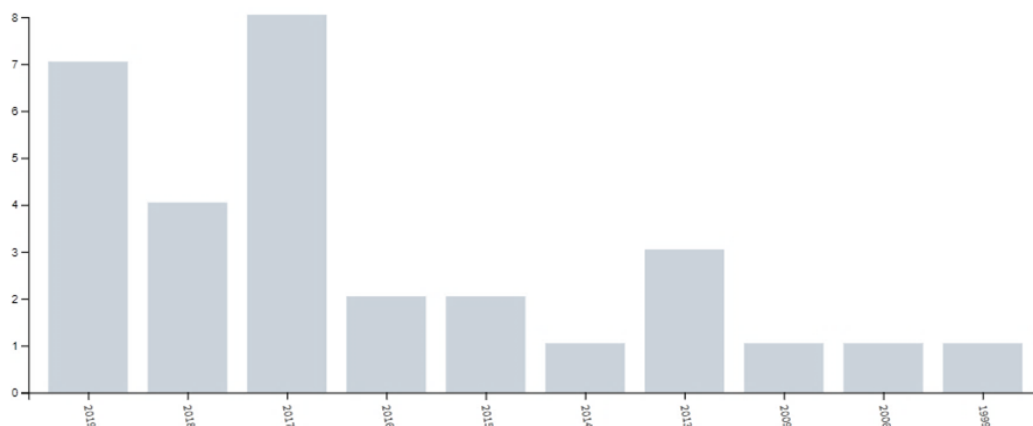
Sabe-se que diferentes fibras naturais apresentam diferentes composições químicas e propriedades físico-químicas e de superfície, que afetam seu desempenho quando utilizadas como fase de reforço. Assim, a busca por diferentes matérias primas, processos de obtenção e tratamentos representam uma ampla gama de possibilidades na área acadêmica e tecnológica. O uso de resíduos e fibras naturais como reforço mecânico para PBAT é uma maneira eficaz de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira da matriz, mantendo sua biodegradabilidade (MARINHO *et al.*, 2017; MORELLI *et al.*, 2016a; SIYAMAK *et al.*, 2012). Diversos compostos naturais têm sido utilizados para a preparação de compósitos de PBAT, como caroço de manga (NAWAB; ALAM; HASNAIN, 2017), óleo essencial de orégano (CARDOSO *et al.*, 2017) e fibras naturais da floresta amazônica (FERREIRA *et al.*, 2019b).

Ferreira e colaboradores prepararam compósitos à base de PBAT reforçados com fibras de Munguba (*Pseudobombax munguba*), e demonstraram que os compósitos reforçados com fibras naturais apresentam maior rigidez do que o PBAT puro (FERREIRA et al., 2019b). Pereira e colaboradores prepararam compósitos com palmeiras de pessegueiro (*Bactris gasipaes kunth*), e verificaram aumento do desempenho mecânico dos compósitos (PEREIRA DA SILVA et al., 2017). Ambos os autores relatam a preparação e caracterização bem-sucedidas de novos filmes à base de PBAT contendo fibras naturais por meio de um processo de mistura a alta temperatura, em que os resultados mostraram que as propriedades mecânicas do compósito foram superiores às do PBAT puro. No trabalho de Pereira e colaboradores, os filmes desenvolvidos eram completamente biodegradáveis, sendo preparados por fusão. A adição de 30% de fibra resultou em um aumento significativo das propriedades mecânicas e termomecânicas da matriz PBAT, caracterizadas por um aumento da rigidez, bem como uma melhoria do módulo de armazenamento na região elastomérica. Verificou-se que foi necessário realizar um tratamento superficial das fibras com glicidoxipropil-trimetoxi-silano (GPTMS) para melhorar a interação fibra-matriz.

No trabalho de Cardoso e colaboradores, filmes de PBAT contendo óleo essencial foram preparados e a sua permeabilidade ao vapor d'água foi investigada. A permeabilidade ao vapor d'água aumentou significativamente em relação ao controle (CARDOSO et al., 2017). Atarés e colaboradores analisaram filmes contendo óleos essenciais de gengibre e canela e atribuíram a redução da permeabilidade dos filmes às interações entre componentes e proteínas do óleo, o que poderia promover a redução do caráter hidrofóbico da matriz proteica (ATARÉS et al., 2010; CARDOSO et al., 2017).

O uso da *Moringa oleifera* para o desenvolvimento de filmes para embalagens tem se destacado recentemente. Essa tendência pode ser verificada na **Figura 6**, que apresenta o resultado da busca “*Moringa*” e “*packaging*” na plataforma Web of Science, em pesquisa realizada no dia 19/11/2020. Vale ressaltar que o tópico apresentou apenas 36 trabalhos no total. Ao se associar a palavra “*biodegradable*”, apenas 5 trabalhos foram encontrados. Não foram encontrados trabalhos associando filmes de PBAT e moringa, o que pode ser destacado com uma área de potencial desenvolvimentos e inovações. Verifica-se, também, que há uma tendência de pesquisas nos últimos três anos, o que indica a ascensão do uso de moringa em filmes.

Figura 6. Tendência de publicações com os termos: *Moringa* e *Packaging*, da fonte Web of Science. Acesso em 19/11/2020.



Fonte: Elaborada pela autora

Estudos verificaram que a adição destas sementes em polímeros melhorou as propriedades térmicas e mecânicas das amostras; além disso, o filme composto por 15% em massa de moringa aumentou 80% sua capacidade de biodegradação, em comparação com filmes produzidos por uma mistura de polietileno de baixa densidade (FINZI-QUINTÃO *et al.*, 2018, 2019; XIA *et al.*, 2016). Esses resultados são inovadores considerando os aspectos ambientais e tecnológicos atrelados ao desenvolvimento de tecnologias verdes (FINZI-QUINTÃO *et al.*, 2018).

3.5 Filmes contendo *Moringa oleifera*

Filmes de gelatina de pele de peixe (PSG) biodegradável foram desenvolvidos utilizando gelatina derivada da pele de peixe como um novo material base, e o filme apresentou boas propriedades físicas e de barreira em comparação com outros filmes de gelatina. A adição de *Moringa oleifera* melhorou efetivamente a resistência à tração, o alongamento na ruptura, a permeabilidade ao vapor d'água e a permeabilidade ao oxigênio do filme. Além disso, os filmes apresentaram atividade antimicrobiana contra *L. monocytogenes* e atividade antioxidante, atuando na eliminação de radicais livres e apresentando atividade quelante de Fe^{2+} . Esses filmes, quando aplicados em embalagens para queijo Gouda, indicaram inibição do crescimento microbiano e oxidação lipídica durante o armazenamento, e, com base nesses resultados, o filme PSG pode ser usado como uma alternativa aos materiais de embalagem de commodities na indústria de alimentos (LEE; YANG; SONG, 2016).

Nanocompósitos epóxi foram preparados utilizando nanofibras de *Moringa oleifera*, e a estabilidade térmica dos nanocompósitos de epóxi aumentou ligeiramente com a adição do nanoreforço, enquanto que a temperatura de 50% de degradação térmica da matriz epóxi pura foi de 438,8 °C, foi encontrado 440,7 °C para os compósitos epóxi contendo 0,18% em peso de adição de nanocelulose. Além disso, verificou-se um aumento no módulo de tração (31,4%) e o módulo de flexão (38,2%) dos compósitos epóxi contendo nanocelulose de moringa. A resistência à tração e a resistência à flexão dos compósitos diminuíram significativamente, o que pode ser justificado com baixa adesão (AYRILMIS *et al.*, 2019).

Materiais compósitos foram fabricados com sucesso, utilizando matriz epóxi e fibra de basalto como reforço. Também foram utilizadas partículas de cinza de moringa. Verificou-se que resistência à tração dos compósitos de cinza de moringa apresentaram maior resistência final (138,6 MPa), 17% maior que o compósito bagaço de cana-de-açúcar (113,39 MPa) e 47% maior do que do compósito contendo basalto (84,7 MPa). A resistência ao impacto do compósito de cinza de moringa foi 16% maior que o compósito bagaço de cana-de-açúcar e 47% do compósito basalto devido ao efeito fortalecedor das partículas de sílica presentes na cinza de moringa (SAMPATH; SANTHANAM, 2019).

Fibras de *Moringa oleifera* tratadas com hidróxido de sódio foram incorporadas em polietileno tereftalato (PET); diferentes propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas, além de e propriedades térmicas foram avaliadas. Observou-se que a resistência à tração do compósito aumentou com o aumento do teor de fibras. Verificou-se que 20% em peso de carga de fibra foi considerada a carga ideal para a fabricação de compósitos considerando as propriedades mecânicas em comparação com outros polímeros puros. Além disso, o compósito é termicamente estável em comparação com a matriz de PET pura. Assim, o material desenvolvido possui potencial para aplicação em embalagens (NAYAK; KHUNTIA, 2019).

Paul e colaboradores desenvolveram um material de quitosana e pó da folha de moringa, e verificaram que os compósitos podem ser usados como um agente antibacteriano para o desenvolvimento de novos produtos farmacêuticos, visando controlar bactérias patogênicas humanas responsáveis por doenças severas. As aplicações de quitosana, e mais recentemente, moringa, em aplicações farmacêuticas e biomédicas, tem sido investigadas porque oferecem propriedades únicas, que até agora não foram alcançadas por vários outros materiais (PAUL; GARBA; JAMES, 2019).

Assim, com base no apresentado pela literatura, bem como pelas tendências que têm sido observadas, conclui-se que há um potencial de aplicação de moringa em compósitos, em especial utilizando polímeros biodegradáveis, para embalagens ativas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As sementes de *Moringa oleifera* utilizadas neste trabalho foram adquiridas da empresa Casa Nova, Brasil. As sementes ainda com cascas foram armazenadas em temperatura ambiente; as cascas foram retiradas e as sementes foram moídas para obtenção duas granulometrias de pó. Para a preparação dos compósitos, utilizou-se o polímero poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), de nome comercial Ecoflex® (BASF) com massa molar ponderal média de $66.500 \text{ g.mol}^{-1}$ e clorofórmio (Synth SP, Brasil) de padrão analítico.

4.2 Preparação do pó de *Moringa oleifera*

As sementes secas foram descascadas e reduzidas a pó usando um processador caseiro (liquidificador modelo *Mondial Power* 21 – 500W – Volume 1 litro) de laboratório por 10 minutos (BOULAADJOUL et al., 2018).

As sementes originais, na forma recebida, são apresentadas na **Figura 7**.

Figura 7. Ilustração das sementes de *Moringa oleifera* na forma original recebida.



Fonte: Elaborado pela autora

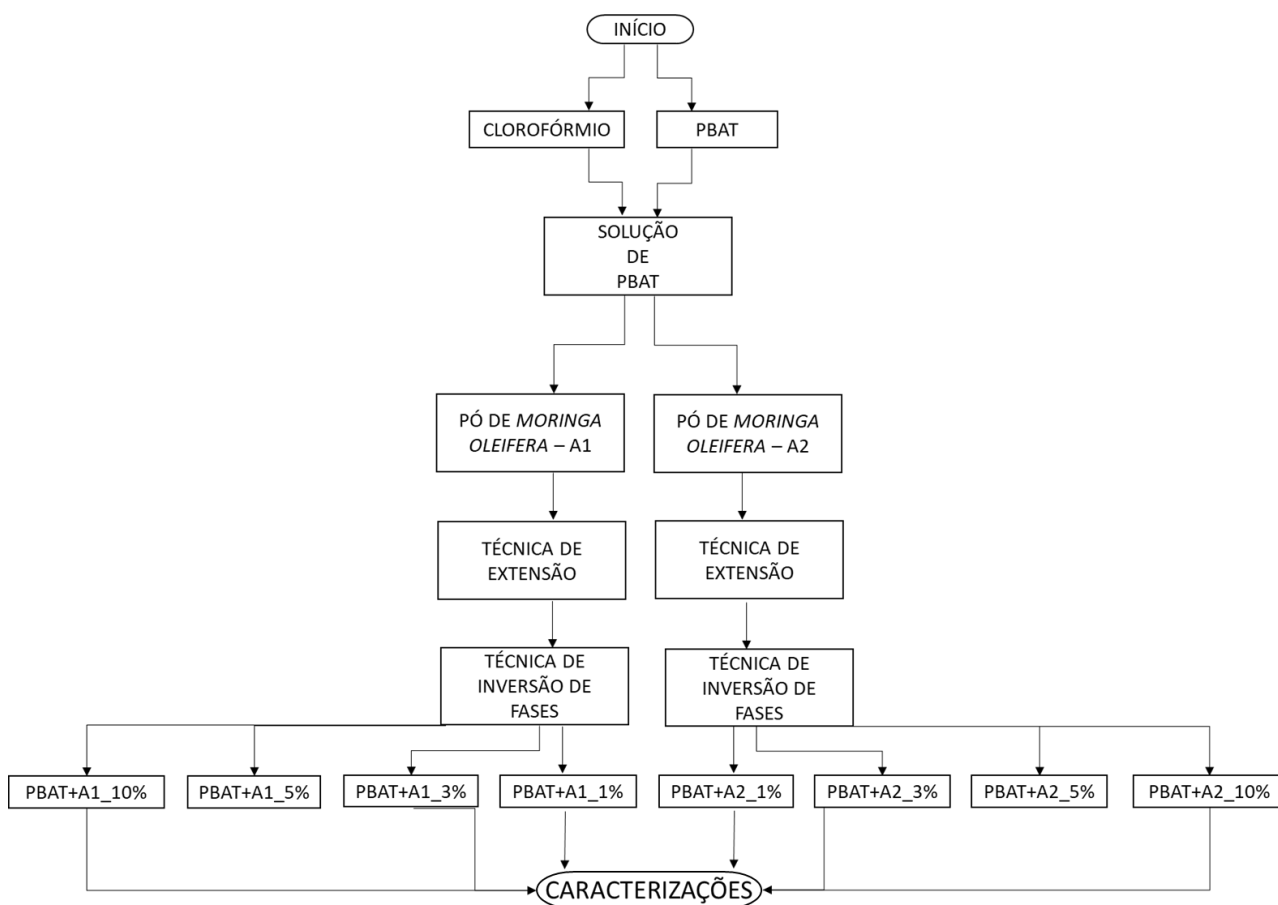
O pó resultante foi passado por um peneirador magnético (agitador de peneiras) modelo Bertel contendo cinco peneiras com aberturas de $600 \mu\text{m}$ (Mesh #28), $300 \mu\text{m}$ (Mesh #48), $180 \mu\text{m}$ (Mesh #80), $150 \mu\text{m}$ (Mesh #100) e $75 \mu\text{m}$ (Mesh #200) durante 10 minutos. Para o desenvolvimento desse trabalho, ou seja, para a preparação dos filmes poliméricos, foram

selecionados os pós retidos na peneira de 600 μm (Mesh #28) (pó denominado de A1) e de 75 μm (Mesh #200) (pó denominado de A2).

4.3 Desenvolvimento de filmes poliméricos biodegradáveis pelo método de extensão por fio (Método casting)

A **Figura 8** apresenta um fluxograma com as etapas de desenvolvimento dos filmes, utilizando o método casting.

Figura 8. Fluxograma da metodologia da fabricação dos filmes.



Fonte: Elaborada pela autora.

1ª Etapa: Solução estoque de PBAT em clorofórmio

A solução estoque de PBAT 15% em clorofórmio p.a. (densidade a 25 °C = 1,48 g/cm³) foi preparada, sob agitação magnética constante, durante 6 horas, em que 75 g do polímero foram

solubilizados com 287 mL de clorofórmio em frasco reativo de 500 mL, para obtenção de 500 g da solução polimérica de PBAT. Essa solução foi aplicada sobre placas de vidro de dimensões 13x18 cm, com o auxílio de um extensor de fio TKB Erichsen de 200 μm (**Figura 9**), em capela com circulação de ar, de modo a promover a exaustão do solvente.

Figura 9. Extensor de fio TKB Erichsen 200 μm .



Fonte: Elaborada pela autora.

As placas sobre as quais a camada úmida de polímero foi depositada foram submetidas a um minuto de secagem ao ar, em capela, para evaporação parcial do solvente (*flash-off*). Em seguida, as placas foram imersas em água para realizar um banho de coagulação (mergulho em água deionizada).

2ª Etapa: Banho de coagulação (Inversão de Fases)

As placas foram imersas em bandejas de polietileno de 24x32 cm (dimensões internas), em banho de coagulação composto pelo não-solvente (água desmineralizada), de forma a induzir a separação de fases. Os filmes desprenderam-se da superfície das placas de vidro, segundo o efeito conhecido como *peel-off* e as placas de vidro foram retiradas, mantendo os filmes imersos no banho de coagulação.

No caso dos filmes contendo pó de moringa, este foi incorporado durante a **1ª Etapa**, em dois tamanhos: maior (A1) e menor (A2), em diferentes composições: 1%, 3%, 5% e 10% em massa. Um total de 9 composições foram preparadas, conforme descrito na **Tabela 1**.

Tabela 1: Descrição da nomenclatura e as composições dos filmes preparados neste estudo.

Denominação da composição	Quantidade de PBAT em massa (g)	Quantidade de Pó de Moringa (g)
Branco	6	0
A1 – 1%	6	0,1
A1 – 3%	6	0,2
A1 – 5%	6	0,3
A1 – 10%	6	0,6
A2 – 1%	6	0,1
A2 – 3%	6	0,2
A2 – 5%	6	0,3
A2 – 10%	6	0,6

Fonte: Elaborada pela autora.

5 CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS PARA ANÁLISES DO PÓ DE SEMENTE DE *MORINGA OLEIFERA* E DOS FILMES DE PBAT

5.1 Análise granulométrica e Microscopia ótica (pó de semente de Moringa oleífera)

As sementes originais, na forma recebida, foram descascadas, trituradas e foi obtido um pó homogêneo final, com maior e menor granulometria. Este pó passou pela etapa de peneiramento e a partir, da separação de tamanhos, realizou-se a microscopia ótica (*ZEISS*, modelo *AXIO Scope.A1*, com aumento de 50 vezes) para avaliar a morfologia do pó. O *software ImageJ* foi utilizado para mensurar os tamanhos dos pós de *Moringa oleífera* obtidos, assim como os diâmetros geométricos médios das partículas e seus respectivos desvios padrões.

5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (pó de semente de Moringa oleífera)

A espectroscopia de infravermelho, utilizada em análises de sólidos amorfos, líquidos e gases, é fundamentada em efeitos de absorção da radiação. O espectro gerado representa os picos de absorção ou transmissão correspondentes às frequências vibracionais entre as ligações dos átomos constituintes do material em análise. Foi utilizado o equipamento FTIR (microespectrômetro FT – IR – 610 / modo: transmissão e refelexão), na região entre 550 e 4000 cm^{-1} , das amostras em fase sólida (secas em estufa à 50 °C durante 6 horas). As medidas

foram realizadas utilizando 64 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} . O tratamento dos dados foi realizado com o apoio do software Origin 8.

5.3 Espectroscopia Raman (pó de semente de Moringa oleifera e filmes de PBAT)

Dadas as condições de simetria das vibrações dos átomos que constituem o material em análise, a técnica de FT–Raman complementa a técnica do FT-IR. A modificação da geometria de espalhamento, nos espectros Raman, elimina a sobreposição de picos que se observa nos espectros de infravermelho, referentes a modos vibracionais de frequências muito próxima. Para a caracterização da estrutura e dos grupos funcionais das sementes trituradas de Moringa oleifera e dos filmes preparados, foi utilizado o equipamento modelo MultiRaman (Bruker Optics, 1064 nm), com resolução de 4 cm^{-1} , 64 *scans* e potência de 80 mV, para a obtenção dos espectros. O tratamento dos dados foi realizado com o apoio do software Origin 8.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (pó de semente de Moringa oleifera e filmes de PBAT)

A técnica possibilita investigar a superfície de amostras, através de um feixe de elétrons que varre a superfície, e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinais que são utilizados para a formação de imagens e/ou análise da composição da amostra.

As amostras de pó de semente de Moringa oleifera e os filmes preparados, foram submetidas a análise de microscopia eletrônica de varredura, em um equipamento MEV FEI Quanta 250, 10 kV. As amostras foram previamente recobertas com ouro pela técnica de *sputtering* (Leica ACE200) com deposição de 30 nm de ouro sobre a superfície.

5.5 Difração de raios X (pó de semente de Moringa oleifera e filmes de PBAT)

A técnica de difração de raios X permite a compreensão da estrutura cristalina de uma amostra. Foi utilizado um difratômetro de raios X de policristais, modelo STADI-P (Stoe®, Darmstadt, Alemanha), operando em modo de transmissão, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056\text{ \AA}$), selecionada por um monocromador curvo de Ge (111), no range de $0\text{--}50^\circ$, com passo de $0,015^\circ$. A Equação 1 foi utilizada para cálculo do índice de cristalinidade (IC), utilizando a teoria desenvolvida por Segal e colaboradores (SEGAL *et al.*, 1959), em que I_{200} é o pico de maior intensidade ($2\theta\sim 22,5$), e I_{am} é o pico de menor intensidade ($2\theta\sim 18$).

Equação 1:
$$CI = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}}$$

5.6 Análise termogravimétrica (TGA) (pó de semente de *Moringa oleifera* e filmes de PBAT)

A análise termogravimétrica analisou o comportamento de perda de massa dos pós de semente de moringa e dos filmes preparados em função de um aumento progressivo de temperatura. Para a realização do ensaio, 10 mg de amostra foram adicionadas em cadinhos de alumina. Foi utilizado o equipamento de modelo TGA Q500, TA Instruments, Inc., em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com temperatura de 30 a 600 °C. O tratamento dos dados foi realizado com o apoio do software Origin 8.

5.7 Ensaio mecânico (filmes de PBAT)

A espessura dos filmes foi medida com um micrômetro digital de ponta chata (Digimess; Ip40, Brasil; resolução de 0,001 mm), sendo determinada a espessura média de cinco medições em posições aleatórias em cinco amostras de cada formulação. Os testes de tração dos filmes pré-condicionados (75% RH, 23 °C) foram realizados em um equipamento de teste (MST Tryton 250) com uma carga máxima de 10 kN, seguindo a norma ASTM D 882 adaptada. A velocidade de ensaio foi de 50 mm min⁻¹, com uma distância entre garras de 50 mm, temperatura ambiente, uma carga de gatilho de 7 g, sonda TA3/100 e um dispositivo TA/TPB. Nove amostras dos filmes preparados foram cortadas na forma de tiras (50×500 mm), e foram avaliadas as seguintes propriedades: tensão máxima (MPa) e tensão (%) (LEAL *et al.*, 2019). O tratamento dos dados foi realizado com o apoio do software Origin 8.

5.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) (filmes de PBAT)

A técnica DSC foi utilizada para medir as alterações de entalpia nas amostras, que ocorrem devido a alterações nas propriedades físicas e químicas dos filmes em função da temperatura ou do tempo. O DSC dos filmes foi realizado com o equipamento DSC Q 1000 da marca TA Instruments (New Castle, Delaware, EUA), em atmosfera de nitrogênio (N₂). Foram empregadas duas rampas de ensaio: a primeira, uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em

uma faixa de temperatura de 40 a 190 °C; na segunda, foi aplicada uma taxa de resfriamento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 190 a 40 °C.

Para cálculo do grau de cristalinidade das amostras, foi utilizada a Equação 2:

$$\text{Equação X: } X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} * 100 \quad (2)$$

Em que ΔH_m é a entalpia experimental de fusão e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia teórica do PBAT (114 J/g).

5.9 Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO) e taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) (filmes de PBAT)

As taxas de permeabilidade ao oxigênio (TPO) foram determinadas segundo a norma ASTM D 3985-17 (ASTM INTERNATIONAL, 2017), em equipamento OXTRAN, da MOCON. O lado externo da amostra foi colocado em contato com o gás permeante (100% O₂). As leituras foram corrigidas para 1 atm de gradiente de pressão parcial de gás permeante. Os resultados obtidos foram corrigidos para 1 atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio, entre as duas superfícies do filme. Este gradiente corresponde à força motriz para a permeação do oxigênio através do filme. Uma vez determinada a TPO₂, calculou-se o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio de acordo com o descrito na Equação 3:

$$P_{O_2} = \frac{(TPO_{O_2} \cdot E)}{p} * 100 \quad (3)$$

em que

P_{O_2} = coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (mL (CNTP). μm . m^{-2} . dia^{-1} . atm^{-1})

TPO_{O_2} = taxa de permeabilidade ao oxigênio (mL (CNTP). m^{-2} . dia^{-1})

e = espessura média do corpo-de-prova (μm)

p = pressão parcial de oxigênio na câmara de gás permeante da célula de difusão (1atm), visto que a pressão parcial de O₂ na câmara do gás de arraste (N₂ + H₂) é considerada nula.

As taxas de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA), foram determinadas segundo a norma ASTM E96/E96M-16 e os ensaios foram realizados a 25 ° C/75 % UR em câmara climática Votsch com controle de temperatura e umidade relativa. A área de permeação foi de 50 cm². Uma vez determinada a TPVA, calculou-se coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água de acordo com a Equação 4:

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{ps} * (UR1 - UR2) \quad (4)$$

Em que:

PVA = coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (g água. μm m^{-2} . dia^{-1} . mmHg^{-1})

TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor d'água ($\text{g água} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$)

e = espessura média do corpo-de-prova (μm)

ps = pressão de saturação de vapor d'água à temperatura de ensaio (mmHg)

UR1 é a umidade relativa da câmara (0,75)

UR2 é a umidade relativa no interior da cápsula com dessecante (0%UR)

5.10 Avaliação de desempenho dos filmes na aplicação embalagens para frutas

Seguindo a metodologia de *Mali* e colaboradores, morangos foram adquiridos na COMPANHIA REGIONAL DE ABASTECIMENTO INTEGRADO DE SANTO ANDRÉ (CRAISA) (Santo André - SP, Brasil). Foram utilizados frutos de tamanho uniforme e livre de danos físicos e de ações fúngicas. Os morangos foram mergulhados em água clorada (250 ppm Cl_2), secos à temperatura ambiente, e colocados nos filmes de PBAT puro e contendo pó da semente de moringa. Os filmes foram selados por uma seladora manual de embalagens plásticas, a uma temperatura de 120 °C (Bivolt STN, São Paulo, Brasil). Os morangos foram submetidas à quatro embalagens: (1) as amostras de controle (Morangos embaladas em filmes de PBAT puro), (2) as amostras embaladas com PBAT contendo pó de semente de moringa com 0, 1, 3, 5 e 10% em massa e com menor granulometria A2, (3) as amostras embaladas com polietileno (PE) e (4) as amostras embaladas com policloreto de vinila (PVC). A embalagens de PE e PVC foram testadas porque são muito utilizadas para frutas e vegetais, visando comparar um material comercial com novos materiais. As amostras foram embaladas e testadas ao mesmo tempo. Os mesmos frutos foram fotografados no início da experiência e nos dias 3, 7, 10 e 15, durante o armazenamento das amostras (MALI; GROSSMANN, 2003).

6 RESULTADOS OBTIDOS

PÓ DE SEMENTE

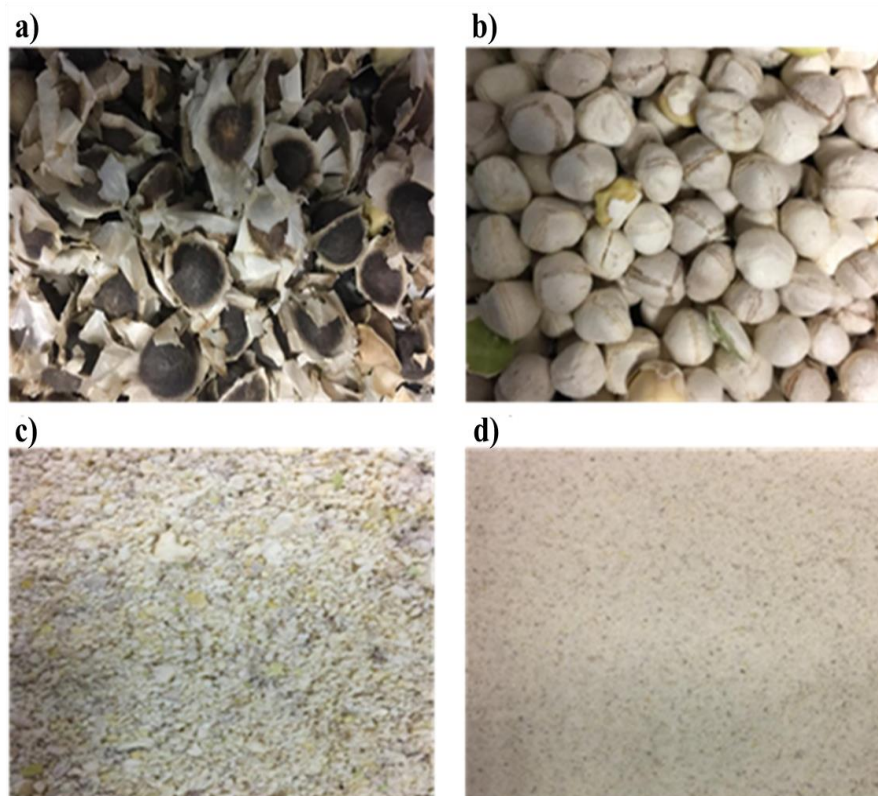
6.1 Caracterização do pó de semente de Moringa oleifera

6.1.1 Análise granulométrica

As sementes originais, na forma recebida, são apresentadas na **Figura 10 (a)**, as descascadas, e os pós finais após a trituração e os mesmos passados pelo agitador de peneiras

são apresentados nas Figuras **10(b)**, **10(c)** e **10(d)**, respectivamente, em que **10(c)** ilustra o pó obtido com maior granulometria enquanto a **10(d)**, o pó obtido com menor granulometria.

Figura 10. Fotografia da *Moringa oleifera* nas diferentes formas: (a) sementes originais (forma recebida), (b) sementes descascadas, (c) e (d) sementes em pó obtidas após o processo de moagem.



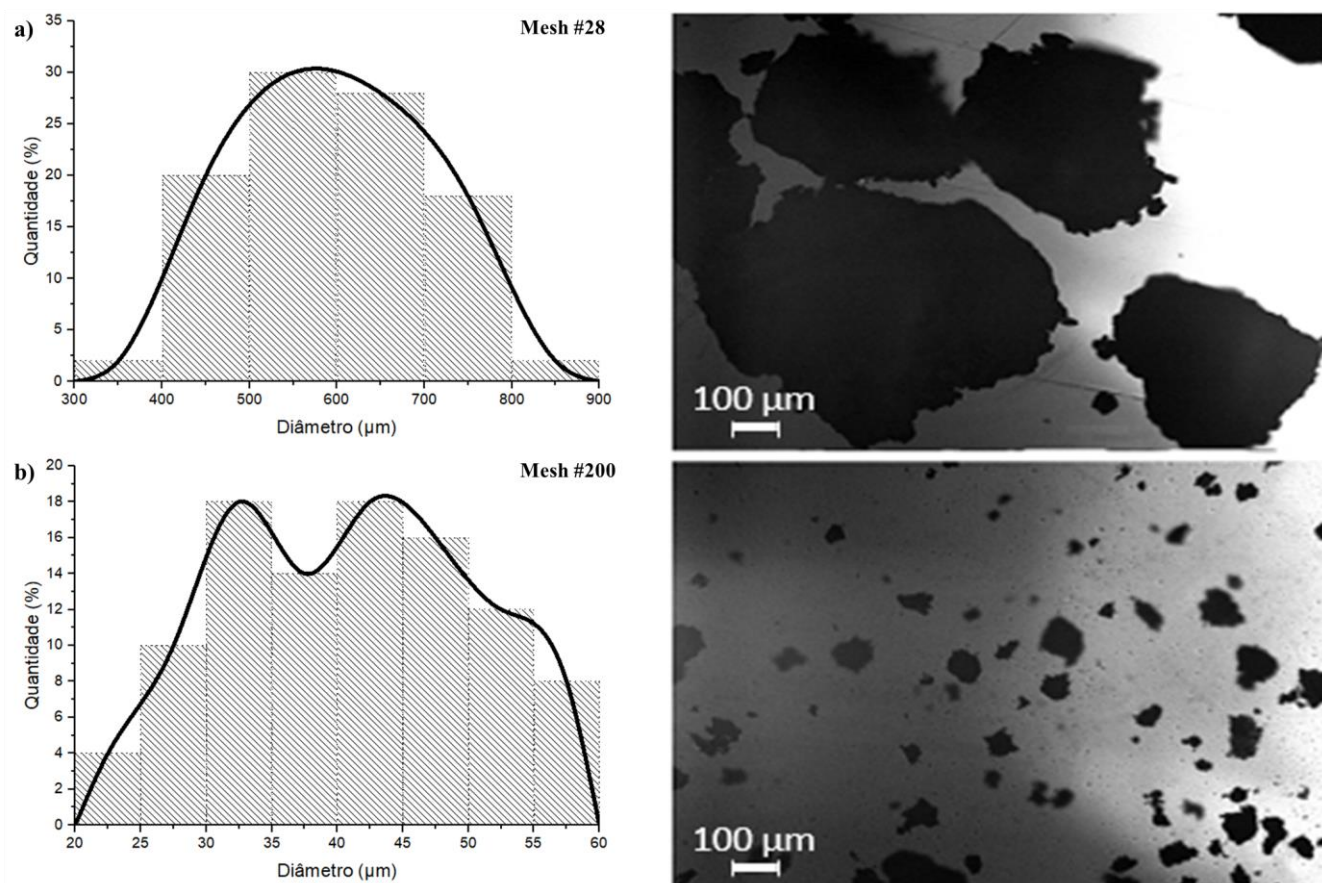
Fonte: Elaborado pela autora

Após as sementes de Moringa serem trituradas um pó homogêneo, e peneirada nas duas granulometrias, conforme demonstrado nas **Figuras 10(c)** e **10(d)**, realizou-se a distribuição dos tamanhos de grãos utilizando o software Image J para mensurar o diâmetro das partículas, conforme Figura 11(a) e 11(b), na qual são apresentadas as fotomicrografias e os diâmetros médios e seus respectivos desvios padrões.

Para as peneiras de aberturas de 600 μm e 75 μm , os diâmetros médios foram de (590,6 \pm 124,7 μm) e (69,1 \pm 10,9 μm), respectivamente. Landázuri e colaboradores, utilizaram diferentes granulometrias para tratamento de água, e observaram que os melhores resultados foram observados para tamanhos de partícula entre 700 e 1000 μm , uma vez que maiores tamanhos resultam em maiores concentrações de agente ativo, sendo mais eficientes na remoção de microrganismos patogênicos. Esta análise inicial é necessária, pois estudos sugerem

que o tamanho e a quantidade das partículas de *Moringa oleifera* podem influenciar no efeito antimicrobiano (LANDÁZURI *et al.*, 2018).

Figura 11. Mensuração do tamanho do diâmetro dos grãos dos pós obtidos após a separação das duas granulometrias, com peneira de abertura de tamanho de: (a) 600 μm e (b) 75 μm .



Fonte: Elaborado pela autora.

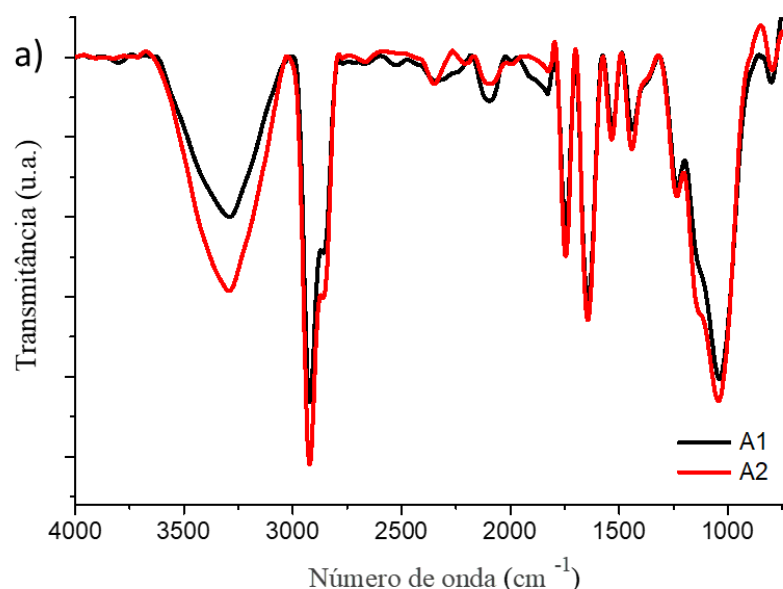
6.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

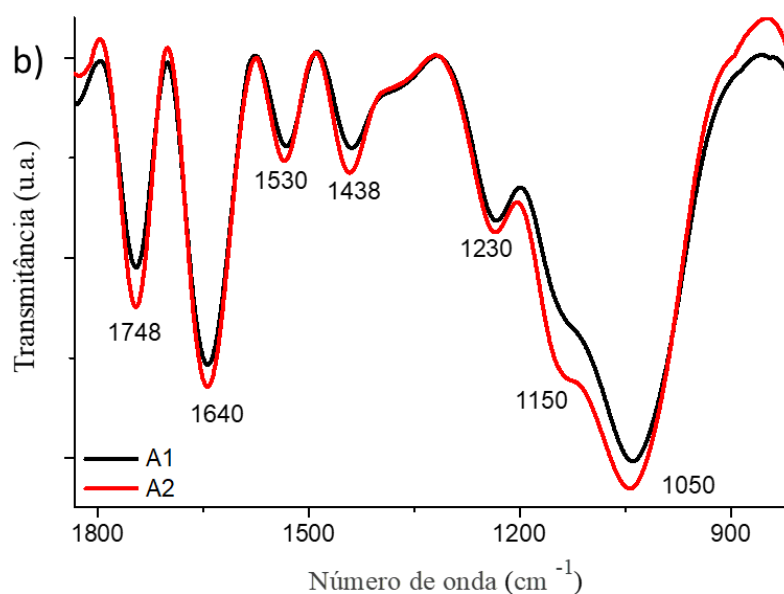
A análise de FTIR é amplamente utilizada para avaliação dos grupos funcionais orgânicos presentes em uma amostra. A *Moringa oleifera* é conhecida por ser rica em fitoquímicos, como aminoácidos, alcalóides, flavonóides e compostos fenólicos (KATATA-SERU *et al.*, 2018). As sementes de *Moringa oleifera* possuem amidas, aminas, ácidos carboxílicos, hidroxilas e outros grupos funcionais (SWELAM; SAIED; HAFEZ, 2019). Os espectros completos FTIR dos pós de sementes de *Moringa oleifera* são mostrados na **Figura 12 (a)**, onde A1 foi atribuída a amostra de maior granulometria e A2 a amostra de menor granulometria.

Grupos funcionais de moléculas absorvem em uma faixa entre 4000 a 1000 cm^{-1} , ligações duplas e triplas exibem números de onda mais altos que ligações simples. Picos abaixo de 1500 cm^{-1} são significativos para vibrações de deformação, flexão e vibrações de anel. A intensa região de banda larga de 2909 a 3698 cm^{-1} pode ser atribuída às faixas de alongamento aromáticas O-H, NH_2 , H_3CO , HO-C=O e C-H dos vários compostos bioativos (MATINISE et al., 2017). O pico na região 3500 a 3200 cm^{-1} indica a presença de álcool ou fenol, grupo funcional predominante nas estruturas de proteínas e ácidos graxos presentes nas sementes de *Moringa oleífera*. Além disso, o pico em 3398 cm^{-1} é associado ao alongamento NH dos grupos amida, característicos das proteínas e ácidos graxos, e estiramento da ligação -OH em função dos compostos fenólicos presentes no extrato de *Moringa oleífera* (MATINISE et al., 2017; SARAN et al., 2018).

As bandas entre 2800 e 2900 cm^{-1} são associadas ao alongamento da vibração C-H, e sua intensidade está associada a presença de compostos de cadeia carbônica longa, ou seja, dos grupos metileno das moléculas de lipídios (NAYAK; KHUNTIA, 2019).

Figura 12. (a) Espectros completos de FTIR das amostras A1 e A2, e (b) Zoom do espectro na região entre 1800-800 cm^{-1} .





Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando a **Figura 12 (b)**, verifica-se a presença de bandas entre 1800-1500 cm^{-1} , que é relacionada a presença de proteínas e aminoácidos. O pico em 1640 cm^{-1} está relacionado a água absorvida na estrutura; 1530 cm^{-1} correspondente a grupos amina secundários presentes nas proteínas (NH_2 C-O); 1438 cm^{-1} associado a ligações simétricas $-\text{CH}_3$ e este pico também é comumente associado à presença de benzeno (BELLO; ADEGOKE; AKINYUNNI, 2017; BHUTADA *et al.*, 2016). Os picos na região de 1500 a 1450 cm^{-1} mostra a presença do benzeno, sendo que 1510 e 1419 cm^{-1} são devidos ao alongamento do anel fenólico aromático com conjugação de C=C-C e vinil C-H em ligação plana (NISHA *et al.*, 2017). Vibrações de flexão dos grupos funcionais O-H e C-N (de amins aromáticas) foram observadas na região entre 1449 e 1338 cm^{-1} (MADUBUONU *et al.*, 2019). A banda intensa a 1364 cm^{-1} é atribuída aos modos de vibração de estiramento de fitoquímicos, como componentes solúveis em água, componentes fenólicos, incluindo compostos fenólicos, flavonoides, alcaloides e vitaminas antioxidantes (BINDHU *et al.*, 2013).

A região de absorção em 1714 a 942 cm^{-1} é devida a vibrações de grupos aromáticos, C=O, C=N, NH, e C=C (MATINISE *et al.*, 2017). Os espectros mostraram duas fortes bandas de absorção de 1650 cm^{-1} e 1544 cm^{-1} das amidas I e II, respectivamente, o que confirma a estrutura da proteína presente nas sementes de moringa (SWELAM; SAIED; HAFEZ, 2019). Os picos em 1230, 1150 e 1050 cm^{-1} são atribuídos a grupos acetil presentes na estrutura da lignina, alongamento C-O e C=O de ligações éter, éster e fenol, respectivamente (BELLO;

ADEGOKE; AKINYUNNI, 2017). Outras bandas intensas em 1233, 1097 e 868 cm^{-1} são características dos grupos alceno (NISHA et al., 2017).

Pequenos deslocamentos de picos foram observados (entre 1 e 3 cm^{-1}), que podem ser associados a variações causadas pela maceração das sementes. Estes deslocamentos podem indicar novos grupos ativos, que são úteis na remoção de contaminantes e metais pesados de águas contaminadas (BELLO; ADEGOKE; AKINYUNNI, 2017). A similaridade entre as amostras valida a hipótese de que a redução de escala não varia significativamente a estrutura química das amostras.

Picos de glicose e quantidades significativas de proteínas e lipídios foram detectados no pó das sementes de *Moringa oleifera* (BEHERA; BALASUBRAMANIAN, 2019). Foram detectados grupos O-H, N-H, juntamente aos grupos amina, ácidos insaturados e proteínas.

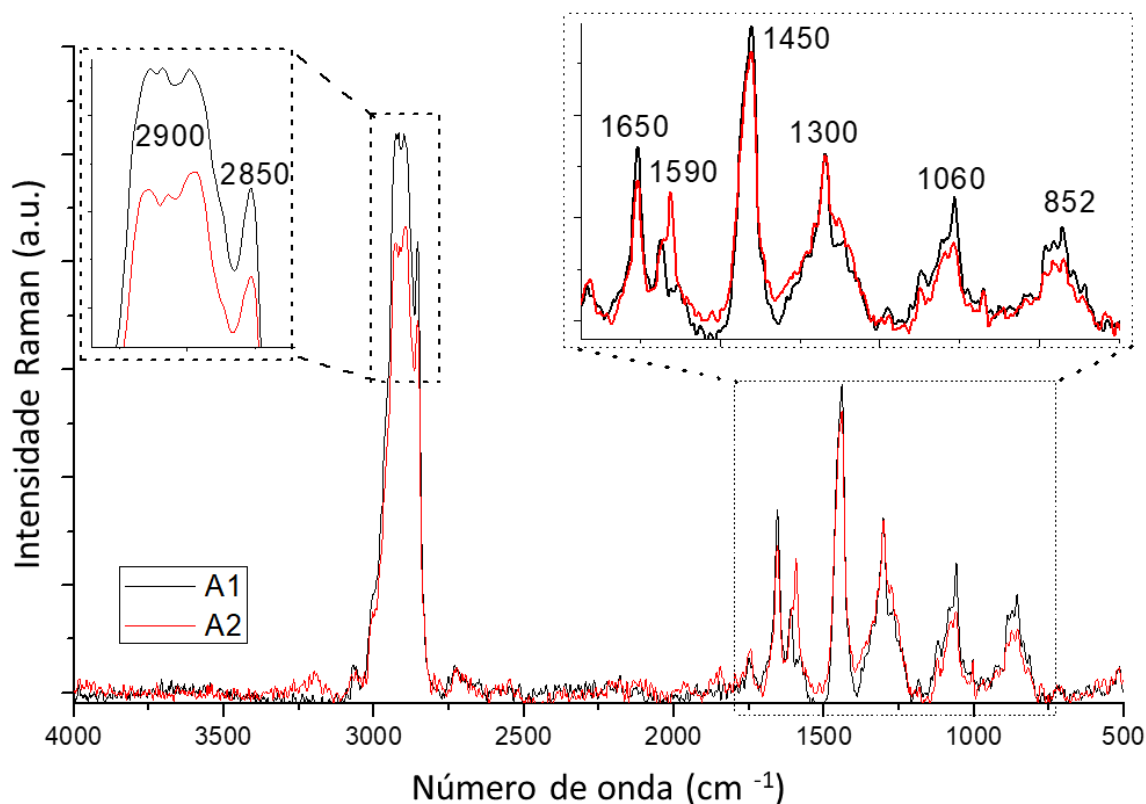
A análise de FTIR e os resultados obtidos corroboram com a literatura que as sementes de *Moringa oleifera* apresentam em sua composição óleo, proteínas, glucosinolatos e ácidos graxos (CHEN et al., 2019; JAIN et al., 2019). Como citado anteriormente, devido a essas características composicionais, o pó da semente é um agente natural com efeitos bactericidas e antifúngicos (DEZFOOLI et al., 2016; LANDÁZURI et al., 2018), e os extratos de diferentes partes da *Moringa oleifera*, como proteína, óleo essencial e semente, podem ser uma fonte eficaz de agentes antimicrobianos naturais (DHAKAD et al., 2019).

6.1.3 Análise por espectroscopia na região do Raman (FT-RAMAN)

A espectroscopia Raman foi utilizada como uma técnica complementar ao FTIR para analisar a estrutura e os grupos funcionais da semente de *Moringa* moídas. Os espectros Raman obtidos para a semente em pó estão apresentados na **Figura 13**. Similar ao observado no FTIR, os picos são similares para ambas as amostras, porém apresentam pequenas variações de intensidade ou pequenos deslocamentos (1 a 2 cm^{-1}), associados a pequenas mudanças estruturais resultantes da moagem.

Verificou-se a presença dos picos 2930, 2910 e 2850 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento $=\text{CH}_2$, 1650 e 1590 cm^{-1} , associados a grupos amida I e II, respectivamente (KEBEDE; DUBE; NINDI, 2018). Os picos em 1450 e 1300 cm^{-1} são associados a vibrações C-NH- de amidas terciárias (KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019), enquanto que 1060 e 852 cm^{-1} são associados a alongamentos -C-C- e $=\text{CH}_2$, e a vibração C-C-O-, respectivamente.

Figura 13. Espectro de FT-RAMAN do pó de semente de *Moringa oleifera* com diferentes granulometrias (A1 - maior e A2 - menor), com insertos da região 2950-2800 cm^{-1} e 1700-800 cm^{-1} .



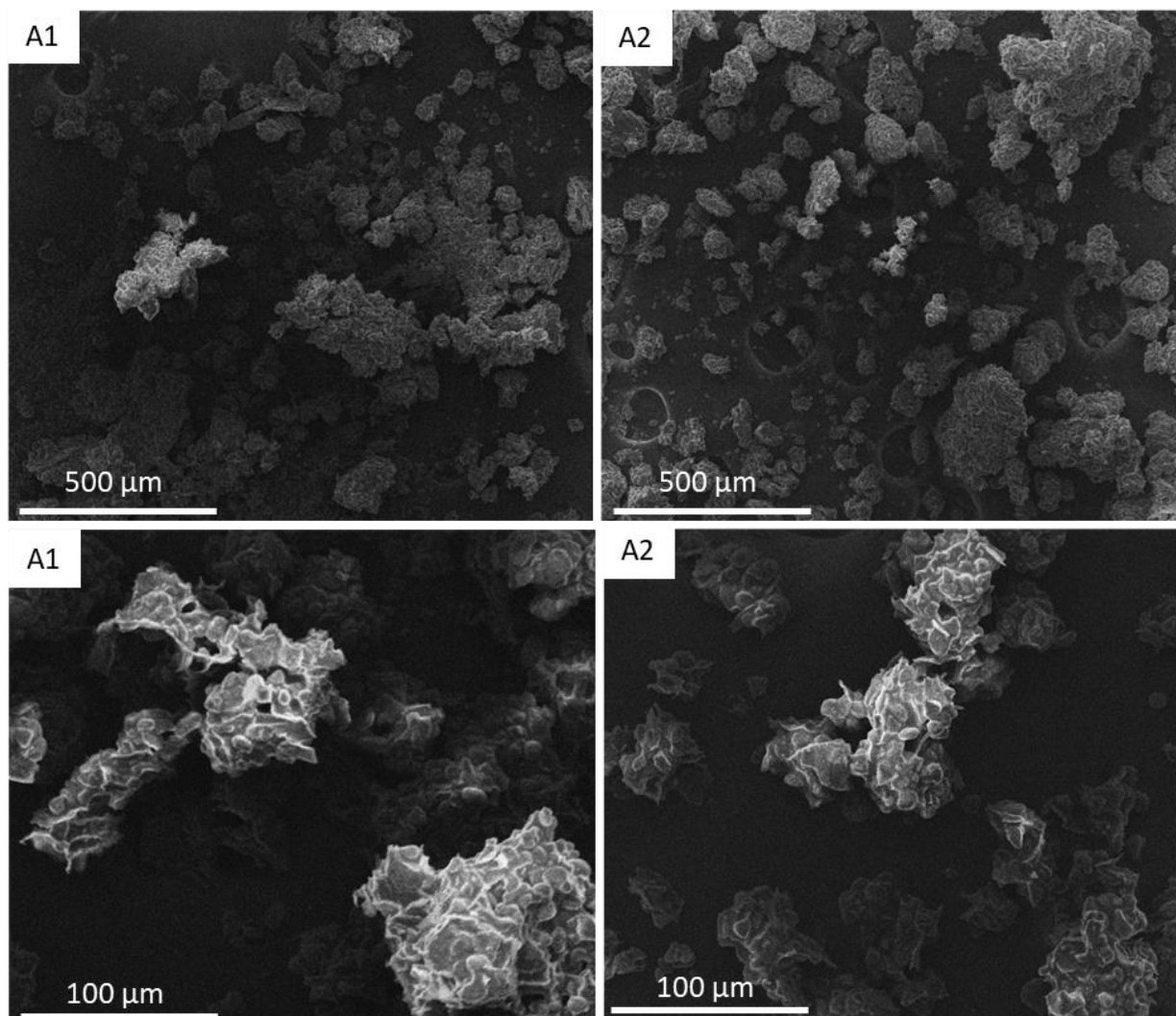
Fonte: elaborado pela autora

6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície do pó de *Moringa oleifera*. A **Figura 14** apresenta as imagens de MEV obtidas, sendo A1 as amostras de maior granulometria e A2 de menor.

Verificou-se que o pó apresenta relativa heterogeneidade. Percebe-se aglomeração de partículas e há uma grande distribuição de tamanhos, conforme observado anteriormente na microscopia óptica. Além disso, a superfície consiste em estruturas de poros assimétricas; essa porosidade, segundo a literatura, contribui para a eficiência deste polímero natural na desativação de bactérias e fungos (SHIRANI *et al.*, 2018).

Figura 14. Imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras A1 e A2 (maior e menor granulometria, respectivamente), com escalas de 500 e 100 μm .

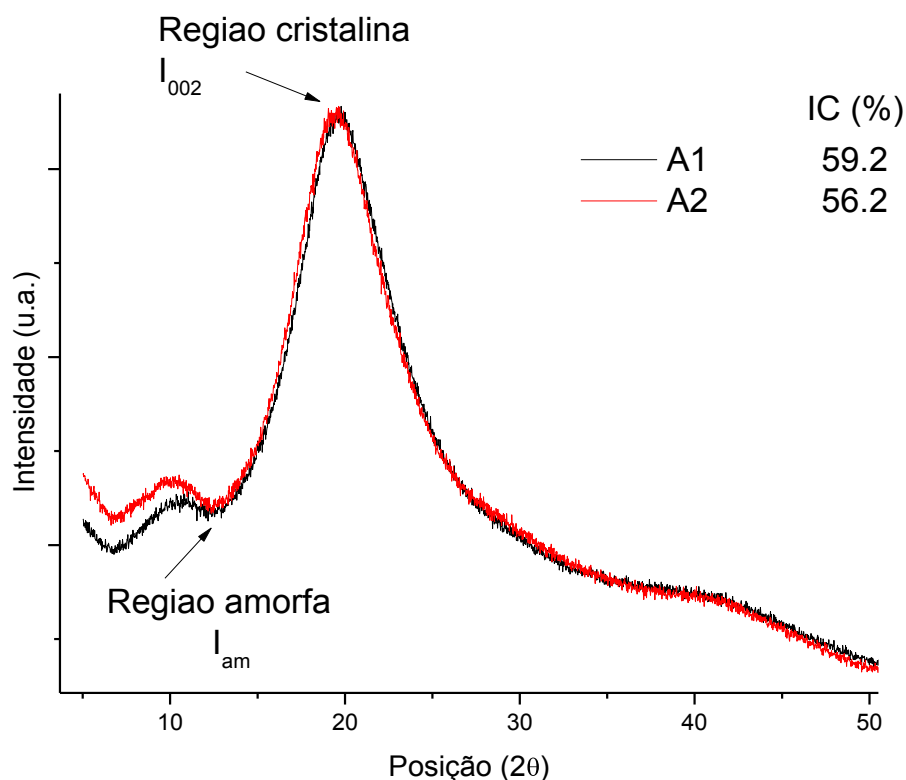


Fonte: Elaborado pela autora

6.1.5 Análise por difração de raio X (DRX)

A análise de DRX é uma importante técnica para avaliar a estrutura de materiais cristalinos e semicristalinos. Os difratogramas obtidos são apresentados na **Figura 15**. No caso da moringa, a mesma tem estrutura parcialmente celulósica, com regiões amorfas e cristalinas, apresentando como pico característico em $22,5^\circ$, associado ao plano (002), e uma ampla região amorfa associada ao pico em $12,5^\circ$ (KEBEDE *et al.*, 2018).

Figura 15. Difratoograma das amostras de *Moringa oleifera* com granulometria A1 e A2 (maior e menor, respectivamente).



Fonte: Elaborado pela autora

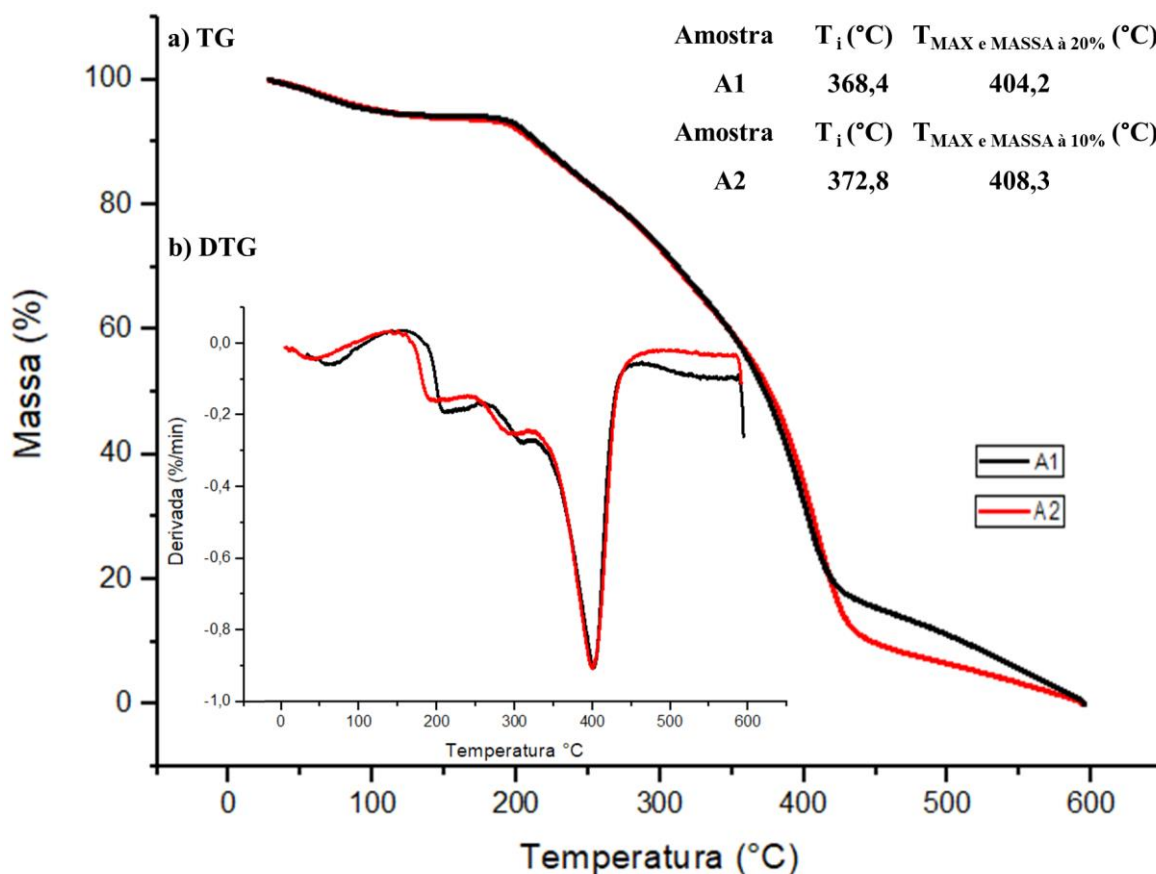
Para analisar o índice de cristalinidade (IC), utilizou-se a equação de Segal (Equação 1), apresentada na metodologia. Com base nos difratogramas apresentados na **Figura 17**, verificou-se que ambas as amostras apresentam cristalinidade semelhante ao encontrado na literatura, conforme reportado por Nayak e colaboradores (NAYAK; KHUNTIA, 2019). Além disso, após a moagem das sementes há uma tendência de diminuição nos valores de IC, de 59 para 56%, indicando uma pequena amorfização da amostra submetida com menor granulometria, com diminuição de 3% no índice de cristalinidade.

6.1.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para caracterizar os estágios de decomposição e a estabilidade térmica dos pós de semente de *Moringa oleifera* com granulometrias A1 e A2. Os termogramas são apresentados na **Figura 16 (a)** cuja ordenadas são referentes à massa (M) em (%) e as abscissas à temperatura (T) em (°C), gerando o gráfico de massa por temperatura,

característico das medidas termogravimétricas (TGs). A **Figura 16 (b)** apresenta o gráfico das derivadas (DTGs) das TGs, destacando os principais eventos de perda de massa.

Figura 16 (a) Gráfico de massa por temperatura característico das medidas termogravimétricas (TG) e (b) Derivada (DTG) da TG.



Fonte: Elaborada pela autora.

Uma vez que as amostras A1 e A2 se diferem apenas em granulometria, com um aumento progressivo de temperatura, verifica-se que o comportamento de decomposição térmica ocorre de forma similar para ambas as amostras até ~ 370 °C, de acordo com a DTG. A partir desta temperatura, a decomposição térmica apresenta uma mudança de comportamento, onde acontece uma maior e mais rápida perda de massa das amostras, ou seja, a partir desse ponto as amostras se decompõem termicamente, sendo que a T_{MAX} das amostras A1 e A2 foi de 404,2 e 408,3 °C, respectivamente. A partir desse ponto, há uma estabilização na perda de massa, indicando que a amostra foi convertida em cinzas.

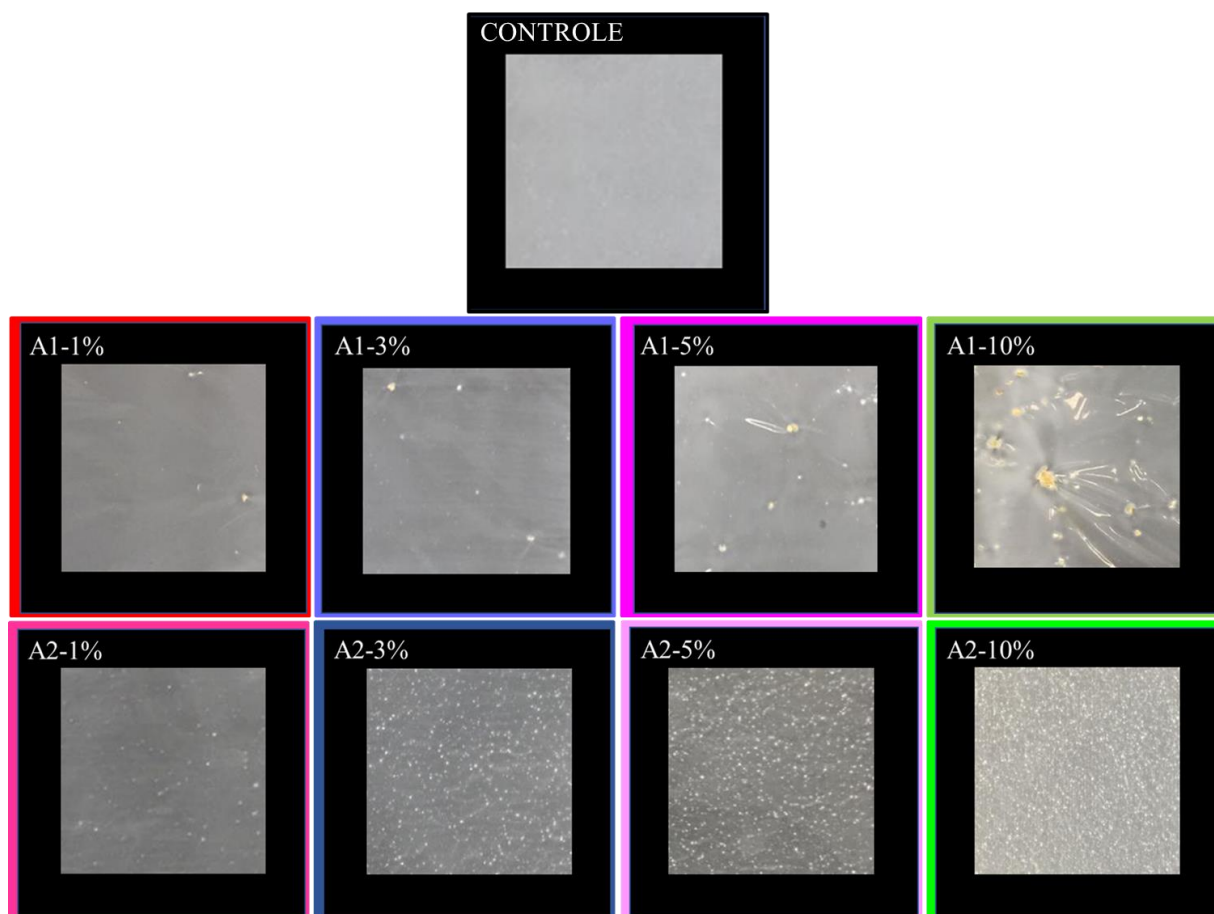
Comparando-se as amostras, verificou-se que a amostra A2 apresentou uma estabilidade térmica levemente maior do que a amostra A1, com os eventos T_i e T_{MAX} 10% ocorrendo a 372 e 408 °C, respectivamente, versus T_i e T_{MAX} 20% a 368 e 404 °C para A1. Esse comportamento

pode ser justificado pela composição química da moringa entre os processos de moagem. A granulometria A1 (maior) é basicamente composta pelas sementes de moringa em sua forma recebida, no entanto, durante o processo de moagem, ocorreu uma abertura do grão e liberação de outros componentes, como óleos e proteínas, conforme demonstrado na análise de FTIR, que modificaram a estabilidade térmica das amostras. A diferença entre A1 e A2 é de 4 graus, e este resultado é significativo, pois demonstra que A2 tem uma maior estabilidade térmica e um maior estágio de decomposição.

FILMES

A **Figura 17** apresenta os filmes obtidos no presente estudo.

Figura 17. Filmes poliméricos biodegradáveis desenvolvidos pelo método de extensão de fio.



Fonte: Elaborada pela autora.

6.2 Caracterização dos filmes

6.2.1 Ensaios mecânicos

Diversas propriedades devem ser levadas em conta durante o desenvolvimento de filmes para embalagens. As propriedades mecânicas compreendem uma das principais propriedades que caracterizam a aplicabilidade de um filme para o mercado de embalagens. Ensaios mecânicos determinam a resposta dos materiais a influências mecânicas externas, avaliando a capacidade de tais materiais em termos de rigidez, alongamento máximo, e resistência à fratura. Os ensaios de resistência à tração são os mais utilizados, avaliando o quanto um material pode ser tracionado antes do rompimento; estes resultados permitem inferências acerca da presença de defeitos no polímero, homogeneidade/heterogeneidade das amostras, entre outros. Considerando-se a aplicação de filmes biodegradáveis para embalar alimentos, exige-se que esses materiais sejam flexíveis e possuam resistência mecânica adequada para resistir aos esforços aplicados durante o manuseio e o transporte, garantindo assim a sua integridade durante todo o tempo de uso (HE *et al.*, 2019).

O PBAT, polímero utilizado no presente estudo, é considerado atraente devido a sua flexibilidade e resistência mecânica adequadas. Os resultados de módulo elástico (E), resistência à tração (σ) e alongamento na ruptura (ϵ) para os filmes desenvolvidos são apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Resultados do ensaio de tração dos filmes contendo pó de moringa (A1 e A2) em termos de módulo elástico (E), resistência à tração (σ) e alongamento na ruptura (ϵ).

Amostra	Módulo elástico (E) (MPa)	Resistência a tração (σ) (MPa)	Alongamento na ruptura (ϵ) (%)
Branco	161,7 \pm 28,1	7,7 \pm 0,8	124,6 \pm 23,7
A1-1%	62,4 \pm 12,6	8,2 \pm 0,9	268,7 \pm 0,3
A1-3%	56,7 \pm 9,5	2,3 \pm 0,4	134,8 \pm 1,4
A1-5%	44,0 \pm 10,5	1,2 \pm 1,2	132,9 \pm 4,4
A1-10%	14,9 \pm 2,2	0,3 \pm 0,1	48,4 \pm 11,4
A2-1%	84,2 \pm 2,8	3,8 \pm 1,9	78,6 \pm 19,2
A2-3%	44,6 \pm 3,4	1,5 \pm 0,2	74,4 \pm 5,8
A2-5%	43,7 \pm 4,4	1,3 \pm 0,5	50,7 \pm 9,1
A2-10%	56,7 \pm 5,9	1,3 \pm 0,4	30,8 \pm 7,0

Fonte: Elaborado pela autora.

A amostra de PBAT puro (sem a adição de Moringa) apresentou valores de rigidez, alongamento e resistência à tração de aproximadamente 160 MPa, ~125 % e 7,7 MPa, respectivamente. Estes valores são coerentes com o reportado na literatura (FERREIRA *et al.*, 2018; LEAL *et al.*, 2019). O valor de σ pode estar ligado ao processo de produção dos filmes, em que, durante o processo de inversão de fase, o polímero é submergido em água, o que pode induzir a formação de poros nos filmes, reduzindo as propriedades do material final (HE *et al.*, 2019; LEAL *et al.*, 2019; PINHEIRO *et al.*, 2017).

Após a adição da moringa, em ambas as granulometrias, verificou-se uma queda significativa nas propriedades mecânicas dos filmes; essa diminuição pode ser relacionada com a espessura dos filmes, uma vez que, devido à baixa espessura, ambas as granulometrias influenciaram no processo de extensão do filme, resultando em regiões de aglomeração, baixa dispersão, ou ainda fissuras visíveis.

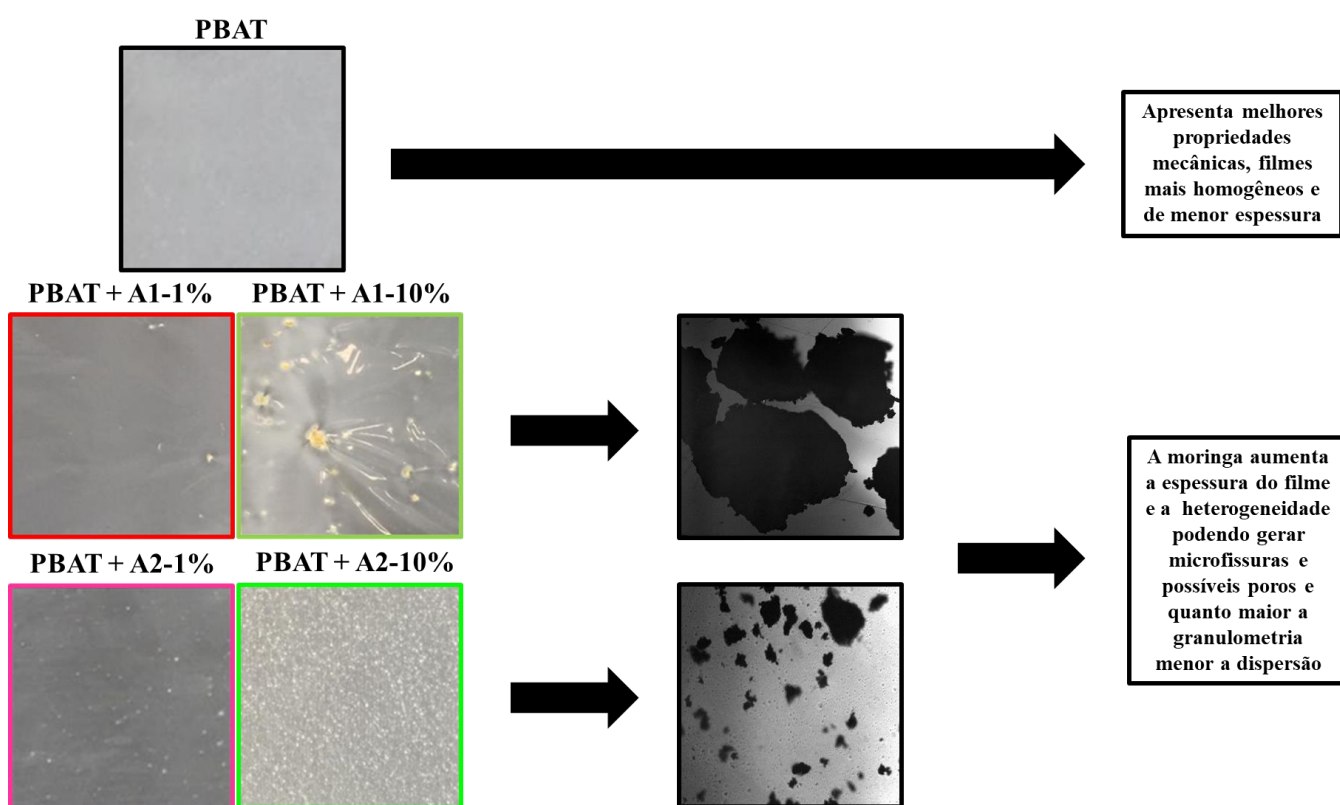
Para os filmes com pó de moringa, verificou-se, para todas as amostras, uma redução nos valores de módulo de elasticidade, resistência máxima à tração e alongamento máximo. Considerando-se filmes com granulometria A1 (maior), os valores de σ para os teores de 1, 3 5 e 10% foram $8,2 \pm 0,9$; $2,3 \pm 0,4$; $1,2 \pm 1,2$ e $0,3 \pm 0,1$ MPA, respectivamente. Essa redução, que fica mais evidente conforme há aumento na concentração de moringa, pode ser justificada devido à baixa compatibilidade e adesão entre o pó de moringa e a matriz de PBAT (FINZI-QUINTÃO *et al.*, 2018). Alguns autores reportam que o uso de fibras naturais em matriz de PBAT pode resultar em queda nas propriedades mecânicas devido à baixa compatibilidade entre as fases, gerando uma interface pobre e sem interações (MORELLI *et al.*, 2016a; MOUSTAFA; GUIZANI; DUFRESNE, 2017; ROCHA *et al.*, 2018a; WU, 2012a). Autores relatam que a melhoria da interface pode ser realizada por agentes compatibilizantes, visando modificar a superfície do reforço pela inserção de novos grupos reativos (MOUSTAFA; GUIZANI; DUFRESNE, 2017; WU, 2012b).

Para amostras de granulometria A2 (menor), os valores de σ para as composições de 1, 3, 5 e 10% foram $3,8 \pm 1,9$; $1,5 \pm 0,2$; $1,3 \pm 0,5$ e $1,3 \pm 0,4$ MPA, respectivamente. Similar ao observado para as amostras PBAT-A1, verificou-se uma redução significativa na tensão na ruptura e no módulo de elasticidade, quando comparados ao PBAT. Uma vez que apenas as dimensões do reforço foram alteradas, a queda apresenta justificativa similar as demais amostras, sendo baixa interação matriz/reforço, baixa dispersão, homogeneidade e formação de aglomerados e microporosidade (CHEN; AHMAD, 2017; FERREIRA *et al.*, 2019a; GUIMARA, 2017; TAVARES *et al.*, 2018). Novamente, a única concentração adequada, de

acordo com padrões internacionais de embalagens, para aplicação, foi a de concentrações de 1%.

Outra possibilidade que justifique a queda nos resultados mecânicos é que, uma vez que a granulometria das amostras é superior a espessura dos filmes, houve aumento de espessura em determinadas regiões do filme, com o reforço atuando como concentrador de tensão e podendo ainda resultar na geração de poros ou microtrincas. A **Figura 18** apresenta o filme puro (branco) e contendo 1 e 10% das amostras A1 e A2. Além disso, a adição de moringa influenciou na coloração dos filmes, sendo que o PBAT puro apresenta uma cor esbranquiçada, enquanto que o filme ativo apresenta-se mais amarelado, devido a coloração do pó de moringa (LEAL *et al.*, 2019).

Figura 18. Influência do pó de *Moringa oleifera* nas propriedades mecânicas do PBAT.



Fonte: Elaborado pela autora.

Considerando-se os filmes desenvolvidos no presente estudo, e levando-se em conta que, de acordo com Cheng e colaboradores, embalagens flexíveis devem exibir valores de σ acima de 3,5 MPa para atender normativas internacionais (CHENG *et al.*, 2019), a amostra A1-

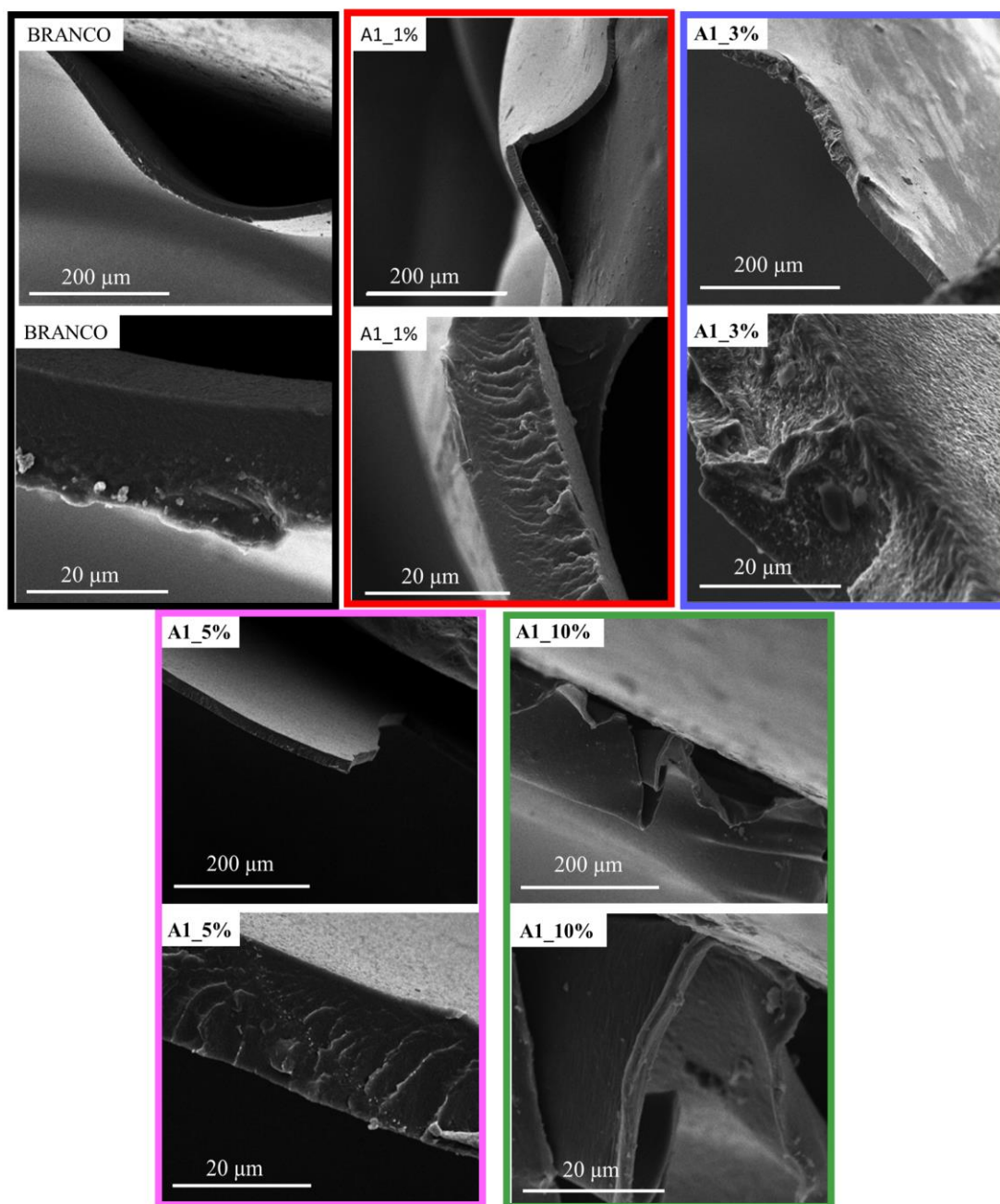
1% demonstrou-se como a mais adequada para tal aplicação. Já as composições com 3, 5 e 10% demonstraram-se inadequadas, uma vez que seu comportamento mecânico foi inferior ao esperado (FERREIRA *et al.*, 2018; LEAL *et al.*, 2019). Vale ressaltar que, apesar da queda nas propriedades mecânicas, alguns filmes continuam adequados para a aplicação em embalagens, sendo que a adição do reforço, apesar de prejudicar as propriedades mecânicas dos filmes, pode atuar no ganho de outras propriedades, como térmicas, de barreira ou, antifúngicas e antimicrobianas, conforme relatado nas demais análises.

6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura dos filmes PBAT sem e com incorporação do pó de *Moringa oleifera* para as diferentes composições poliméricas contendo granulometria A1 são mostradas na **Figura 19**.

As imagens de MEV permitem observar as características da matriz, presença do aditivo (pó), possível interação e dispersão da fase reforço com a matriz. O filme de PBAT puro mostrou uma superfície lisa e compacta, característica dos filmes PBAT puros e uma fratura dúctil devido à sua natureza elastomérica (FERREIRA *et al.*, 2019b). As imagens demonstram uma superfície homogênea, sem a presença de poros ou buracos, indicando que a técnica de extensão por fio foi bem sucedida.

Figura 19. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de filmes de PBAT com e sem a adição de moringa, na granulometria A1.

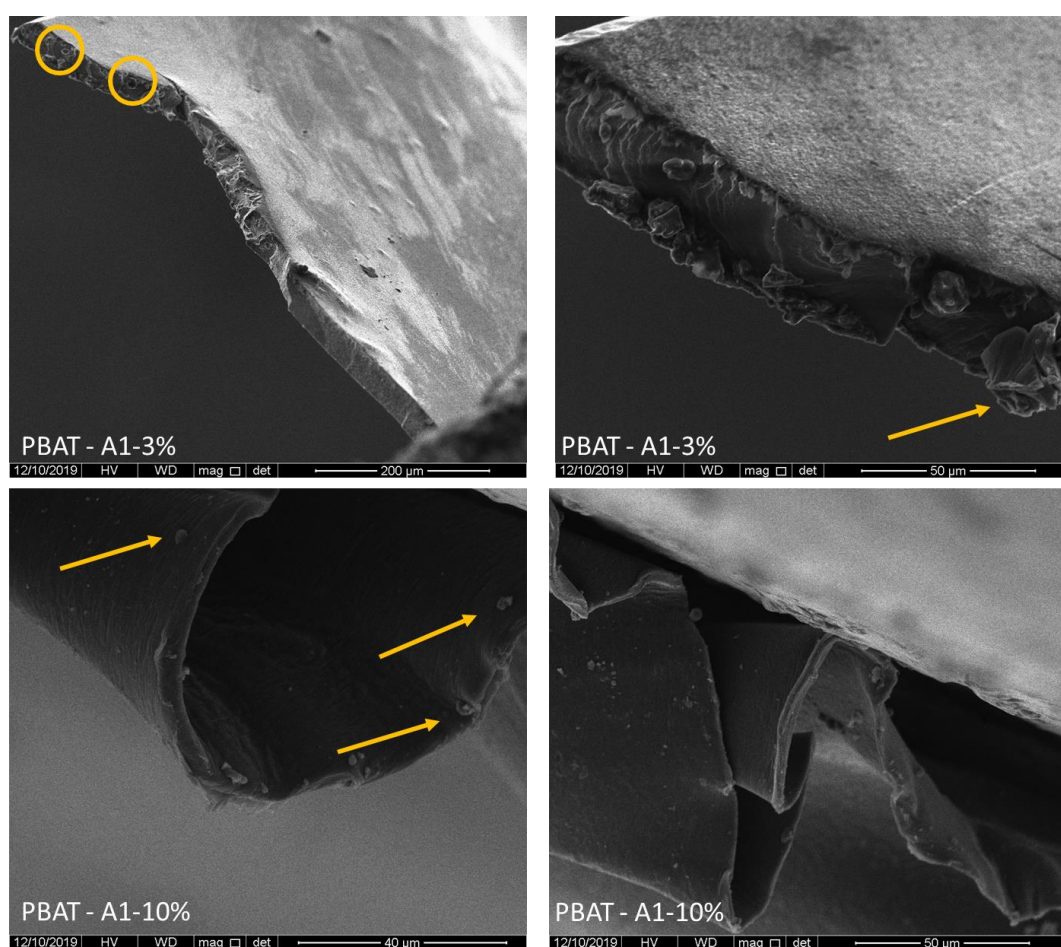


Fonte: Elaborado pela autora.

Na **Figura 20** são apresentadas as imagens do filme com a adição do pó A1 em maior aumento; não observou-se a presença do pó nas imagens, o que, de acordo com Ferreira e colaboradores, é uma indicação de que a adesão foi pobre ou inexistente, sendo que durante a fratura a fase reforço foi sacada facilmente (FERREIRA et al., 2019b). Este comportamento foi evidenciado principalmente para as amostras com maiores concentrações de pó de moringa.

A presença de vazios corrobora com a redução nas propriedades mecânicas já relatada; no entanto, é interessante observar que essa queda também pode ser associada com a granulometria das amostras. Uma vez que os filmes obtidos pelo método de extensão possuem uma espessura baixa, a adição do pó em escala micrométrica pode resultar em defeitos significativos na superfície dos filmes, gerando pontos concentradores de tensão acentuados. Na imagem, os círculos indicam espaços vazios deixados pela saída do pó, e setas indicam a presença do pó A1.

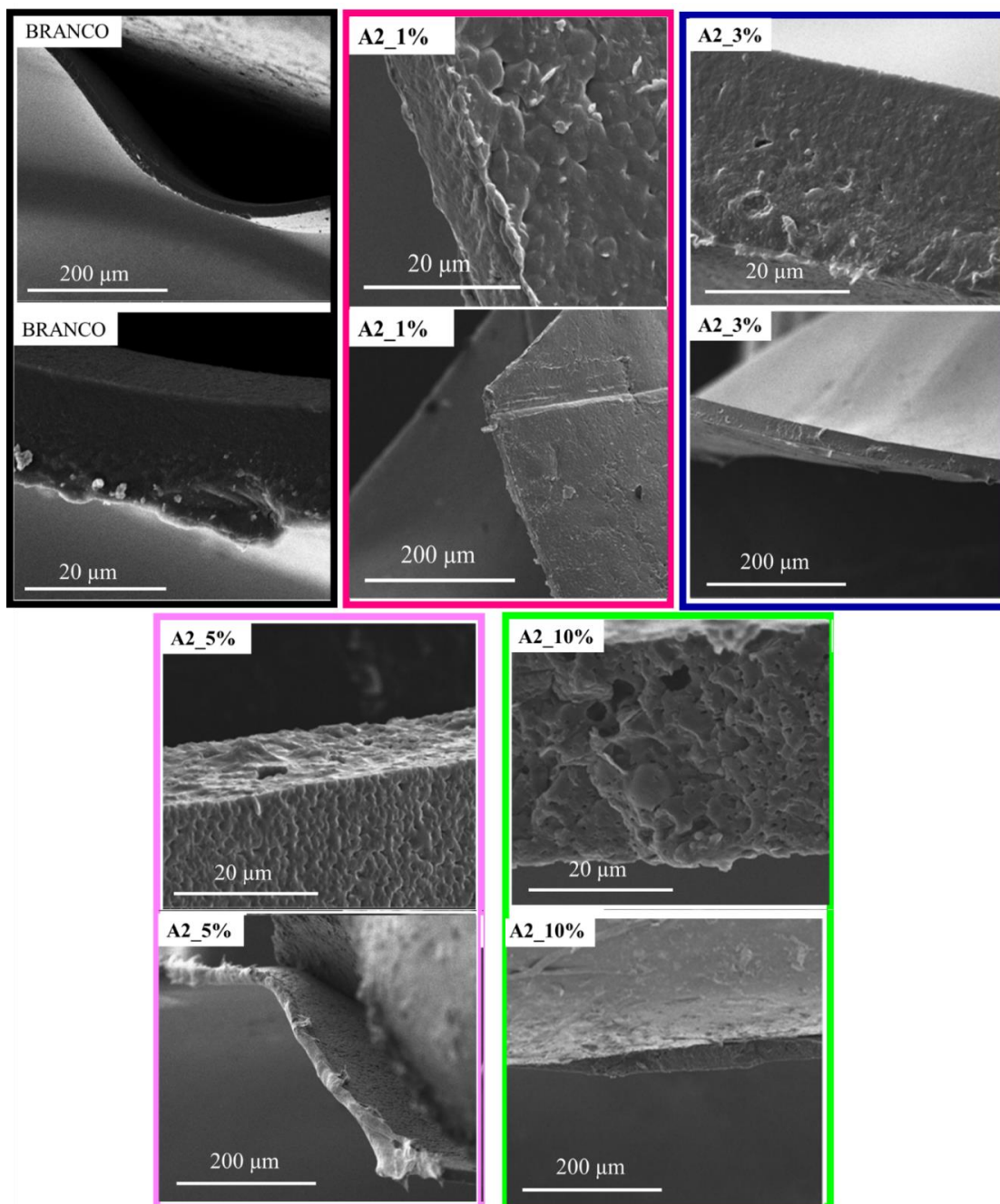
Figura 20. Imagens de MEV para as amostras PBAT-A1, indicando a baixa compatibilidade entre as fases matriz e reforço.



Fonte: Elaborado pela autora.

As microscopias dos filmes de PBAT contendo moringa na granulometria A2 são apresentados na **Figura 21**.

Figura 21. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de filmes de PBAT com e sem a adição de moringa, na granulometria A2.



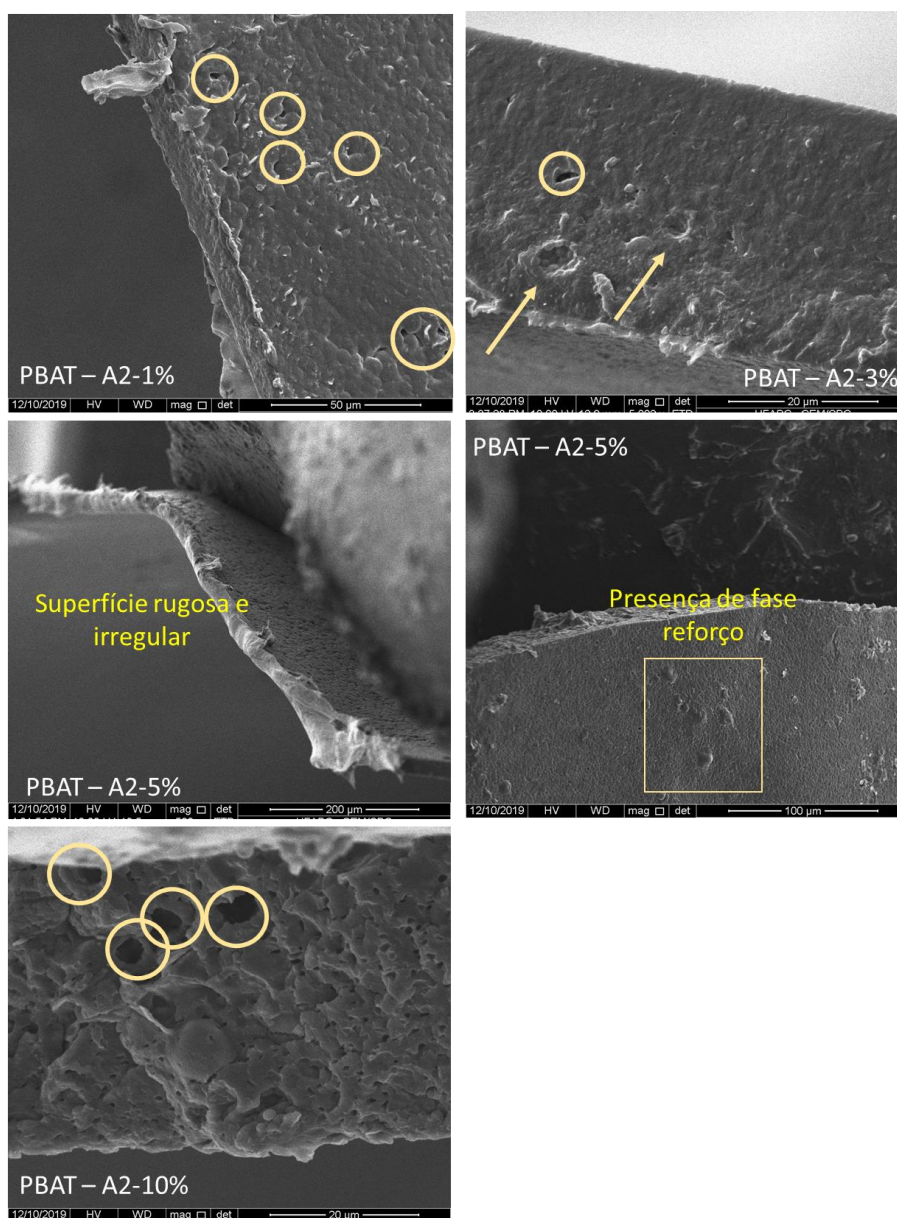
Fonte: Elaborado pela autora.

Diferente do observado para a granulometria A1, a superfície das amostras PBAT-A2 apresentou maior heterogeneidade e rugosidade; esse resultado pode ser associado ao processo de obtenção dos filmes. Uma vez que a granulometria da moringa A2 é menor, estas foram mais bem distribuídas ao longo do filme durante a extensão; essa melhor distribuição resultou em uma alteração da morfologia do PBAT, indicando a presença da fase de reforço. Resultados

similares foram observados por *Dou e Cai*, e *Liu* e colaboradores (DOU; CAI, 2016; LIU et al., 2008).

As amostras PBAT-A2 apresentaram uma densidade de poros alta, conforme imagens apresentadas na **Figura 22**. Essa porosidade pode resultar em variações na permeação a oxigênio ou vapor d'água, e ainda na absorção de umidade do meio (WU, 2012a).

Figura 22. Imagens de MEV para as amostras PBAT-A2, indicando a baixa compatibilidade entre as fases matriz e reforço.



Fonte: Elaborado pela autora.

Possivelmente as amostras A1 apresentaram menores quedas nos valores mecânicos do que as A2 pois os pontos concentradores de tensão foram aglomerados em determinadas

regiões, sendo uma distribuição de pó de moringa completamente heterogênea. Já na granulometria menor, as amostras estão homogeneamente distribuídas ao longo da matriz (FINZI-QUINTÃO *et al.*, 2019).

Para melhor ilustrar esse comportamento, as imagens da **Figura 22** são apresentadas com círculos indicativos de espaços vazios deixados pela saída do pó, e setas indicando a presença do pó A2. Nas imagens apresentadas, os círculos indicam porosidades, e as setas indicam locais dos quais o pó foi sacado da matriz polimérica.

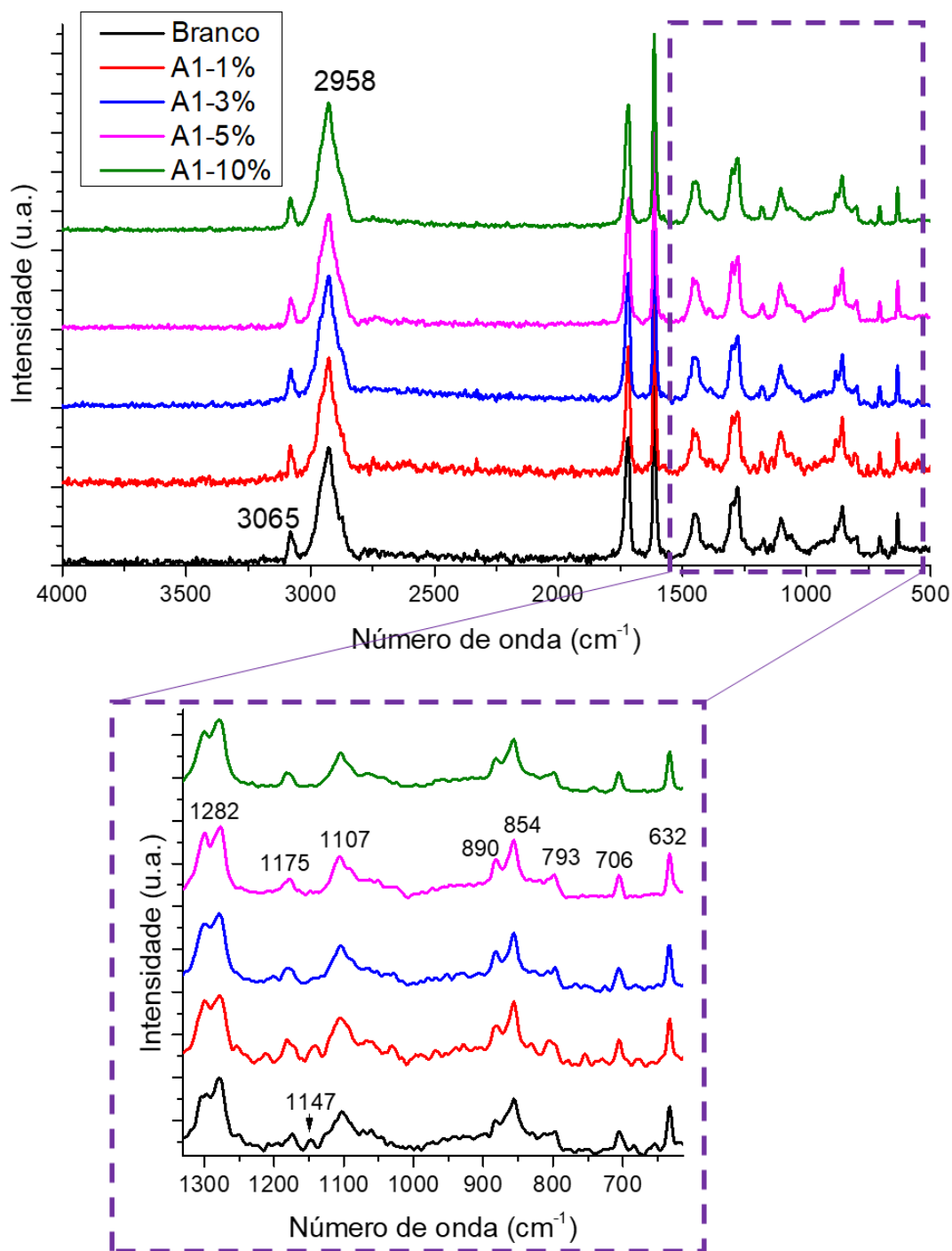
6.2.3 Espectroscopia Raman

A análise de Raman foi realizada para entender a natureza dos grupos funcionais dos filmes, e a sua interação com grupos vizinhos/laterais/pó (MALDONADO; MUÑOZ; FECHINE, 2018). As **Figuras 23 e 24** apresentam os espectros dos filmes de PBAT puro e contendo pó de semente de moringa.

Considerando-se o PBAT puro, seus principais grupos característicos são: 3065 (=C-H absorção em modos de alongamento), 2958 (alongamento do grupo CH₃), 2875 (alongamento do grupo CH₂), 1578 (vibração do anel benzeno presente na estrutura do PBAT), 1589 (ligação C=C do grupo tereftalato), 1409 (ligação O-CH₂) (AGARWAL, 2017; LUPOI; GJERSING; DAVIS, 2015), 1366 (vibração fora do plano das ligações CH₂), 1019 (ligações =C-H no plano, associadas ao anel benzeno), 875 e 731 cm⁻¹ (ligação fora no plano =C-H no anel benzeno) (CAI; LV; FENG, 2013).

Considerando-se os filmes contendo a granulometria A1, apresentados na **Figura 25**, que, de acordo com os resultados já apresentados, obteve menor dispersão e tendência a defeitos e baixa interação entre reforço e filme, verifica-se que os espectros mantêm uma coerência com os demais resultados. Ou seja, o espectro dos filmes apresenta elevada similaridade com o PBAT puro, sem a presença de novas bandas (MALDONADO; MUÑOZ; FECHINE, 2018). Pequenas alterações no sinal podem ser destacadas, como no pico 1282 cm⁻¹, associado a vibração =C-O; essa variação no perfil do pico pode ser associada com pequenas mudanças vibracionais na estrutura devido a adição do pó. Sutis variações nos picos 1107, 1147, 890 e 793 cm⁻¹ foram observadas, independente do teor de amostra A1 utilizado, sendo estas associadas com alongamento das ligações -CH e vibrações aromáticas no anel (BISWAS; JEELANI; RANGARI, 2017).

Figura 23. Espectros Raman dos filmes PBAT puro e contendo PBAT-A1.

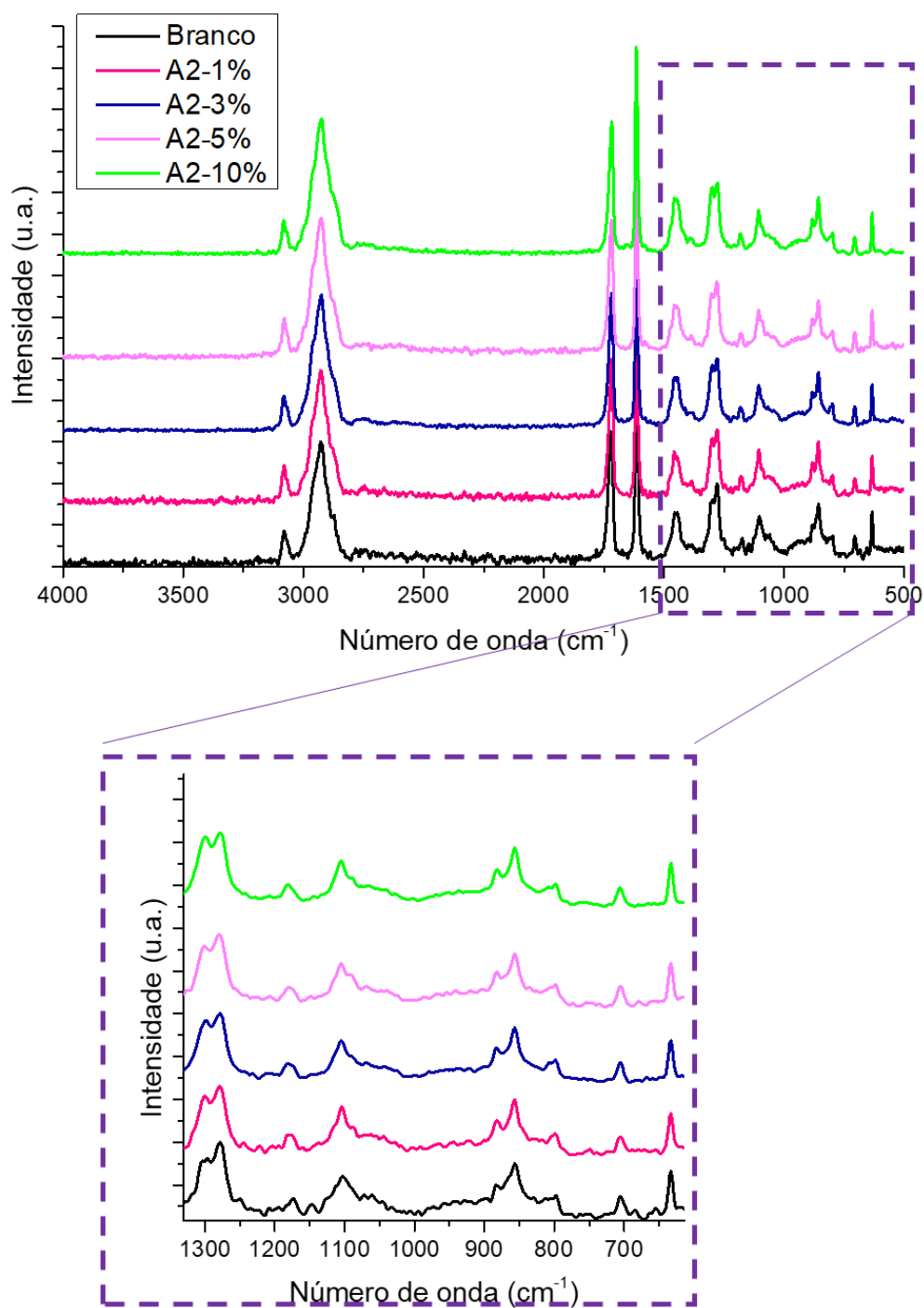


Fonte: Elaborado pela autora.

A **Figura 24** apresenta os espectros Raman dos filmes de PBAT puro e contendo pó de semente de moringa A2. Os picos e bandas característicos do PBAT são observados conforme reportado anteriormente. Esta amostra apresentou uma variação de 2 cm⁻¹ para o pico 1719, associado a alongamentos -C=C-. De acordo com *Morelli* e colaboradores, pequenas variações

no número de onda podem estar associadas a interferências eletroquímicas resultantes da mistura do reforço e da matriz polimérica, indicando uma “perturbação” na rede (MORELLI *et al.*, 2016a). Outras pequenas variações, similares ao observado na **Figura 24**, também podem ser relatadas, nos picos 1282, 1102, 883, e 793 cm^{-1} .

Figura 24. Espectros Raman dos filmes de PBAT puro e contendo pó de semente de moringa PBAT-A2.



Fonte: Elaborado pela autora.

Devido à semelhança entre os espectros PBAT-A1 e PBAT-A2 e o baixo conteúdo de A1 e A2 utilizado, não é possível identificar picos celulósicos característicos nos espectros dos filmes. Observou-se que, após a adição de A1 e A2, alguns picos mostraram-se maiores e menos definidos, o que pode estar associado à influência da estrutura da celulose (ROY *et al.*, 2018).

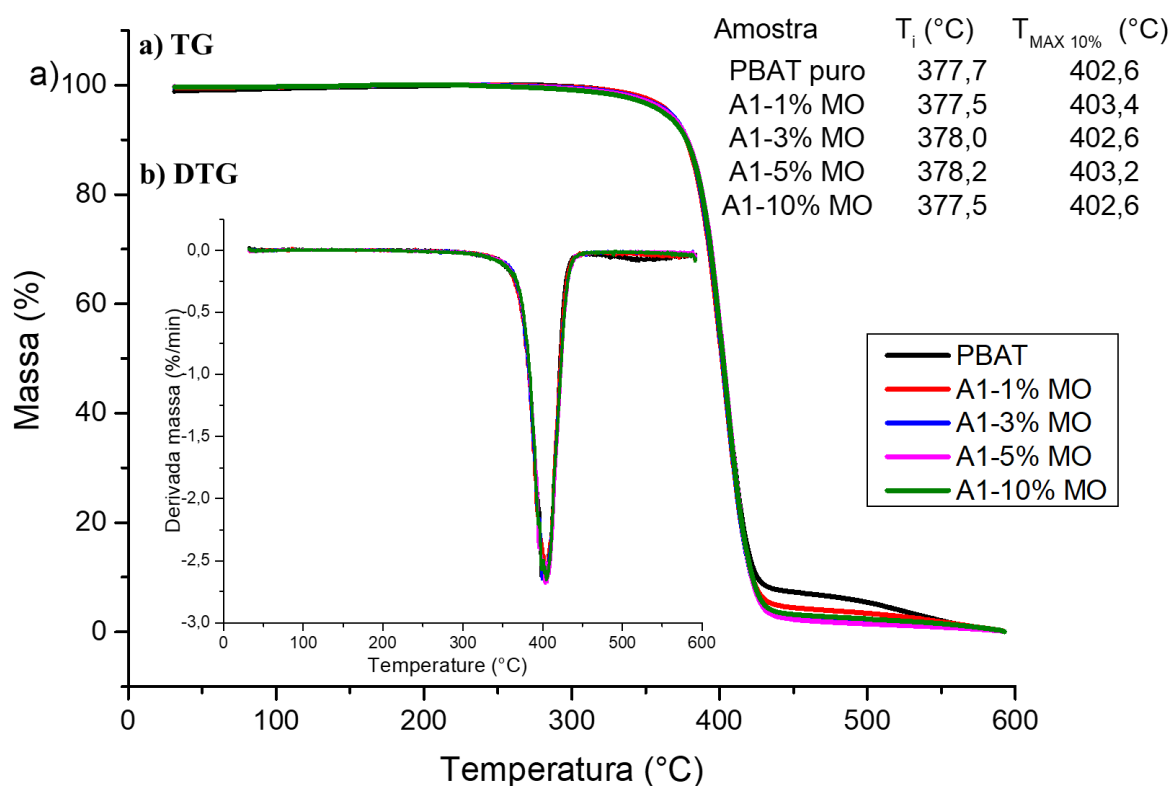
6.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes de PBAT, sem e com pó de moringa, foi estudada pela análise termogravimétrica. As curvas de TGA e suas respectivas derivadas (DTGs) são apresentadas nas **Figuras 25 e 26**.

Para comparar a estabilidade térmica das amostras, são utilizadas as temperaturas de T_i e T_{MAX} , que representam a temperatura quando o material perdeu 10% de massa e quando a taxa de decomposição do material é máxima (representada pelo pico máximo na DTG) (NUNES; DE SOUZA; ROSA, 2019). O PBAT puro apresentou T_i de 377,7 °C e T_{MAX} 10% de 402,6 °C, respectivamente. Os valores encontrados estão de acordo com os valores reportados na literatura (RAHIMI *et al.*, 2017), e podem ser associada com a clivagem das ligações C-C presentes na estrutura do polímero (BUFFA *et al.*, 2018). O PBAT é considerado um polímero de boa estabilidade térmica, conforme relatado por Finzi-Quintão e colaboradores, devido a presença do anel benzeno em sua estrutura (FINZI-QUINTÃO *et al.*, 2018).

Na **Figura 25** são apresentadas as curvas de TGA dos filmes PBAT-A1. Foi possível verificar que não houve variação significativa no processo de decomposição térmica desses materiais, sendo que as mudanças observadas foram inferiores a 1 °C. Esse comportamento possui duas hipóteses: i) uma vez que a granulometria utilizada era maior e não dispersa, e o compósito apresentou elevada heterogeneidade, pode-se supor que a amostra de TGA não representa o filme; ii) a moringa foi adequadamente recoberta pela matriz, e sendo assim, não apresentou variações na degradação térmica (MENG *et al.*, 2019). Neste trabalho, acredita-se que a hipótese mais provável seja a i), pois no momento da formação do filme é possível observar a falta de homogeneidade do pó A1 com o PBAT, e portanto, quando selecionada a amostra e feita a realização do TGA, esta não representou o filme.

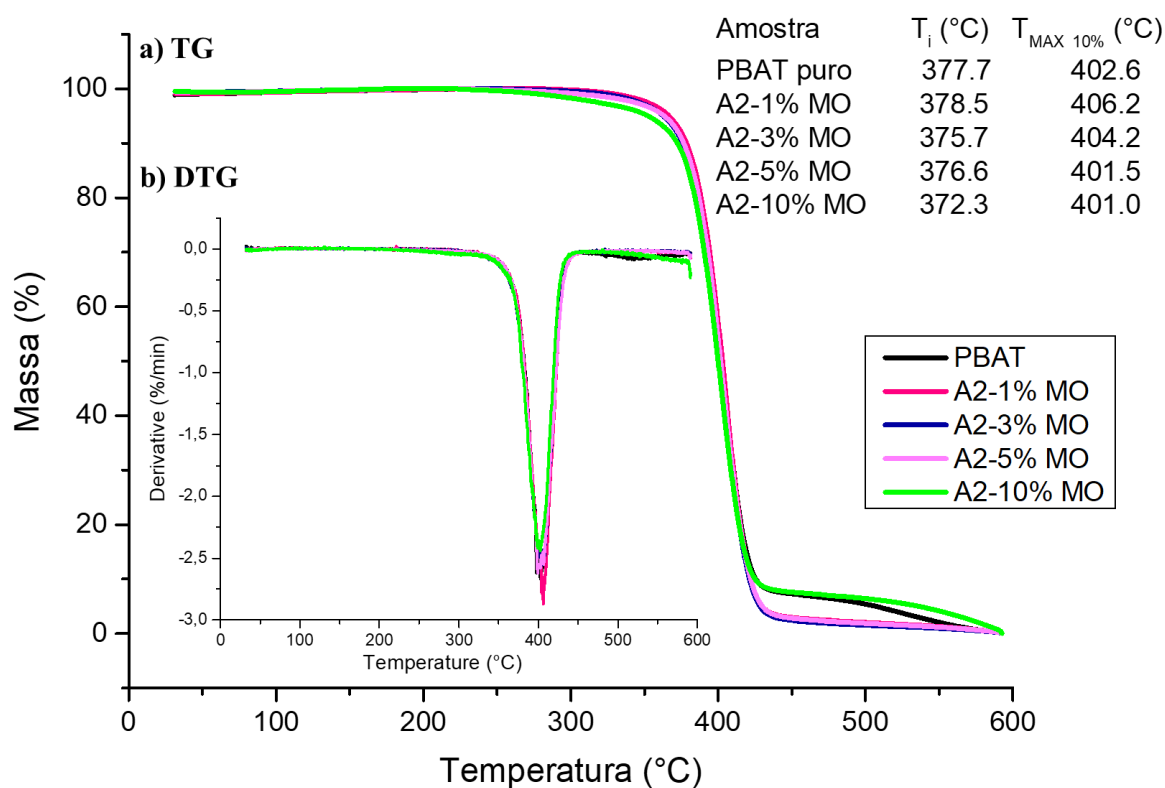
Figura 25. (a) Gráfico de massa por temperatura característico das medidas termogravimétricas (TG) das curvas de TGAs das amostras de filmes de PBAT puro e filmes PBAT-A1 e (b) Gráfico da derivada (DTG) da TG das amostras de filmes de PBAT puro e PBAT-A1.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os filmes de PBAT-A2 **Figura 26** apresentaram comportamento térmico similar aos PBAT-A1. No entanto, verificou-se uma queda de 3 a 5 °C tanto para a T_i quanto para a $T_{MAX\ 10\%}$. Essa pequena variação pode ser associada à presença da fase reforço (pó), que possui temperaturas de degradação inferiores à do PBAT, conforme apresentado anteriormente. Resultados similares foram observados para outros filmes de PBAT (MARINHO *et al.*, 2017; MENG *et al.*, 2019; WU, 2012a). Estes resultados são mais coerentes com o observado na literatura, e indicam que a hipótese que melhor representa os filmes com A2 é a ii), em que a moringa está recoberta nos filmes e a amostra é representativa.

Figura 26. (a) Gráfico de massa por temperatura característico das medidas termogravimétricas (TG) das curvas de TGAs das amostras de filmes de PBAT puro e filmes PBAT-A2 e (b) Gráfico da derivada (DTG) da TG das amostras de filmes de PBAT puro e PBAT-A2.

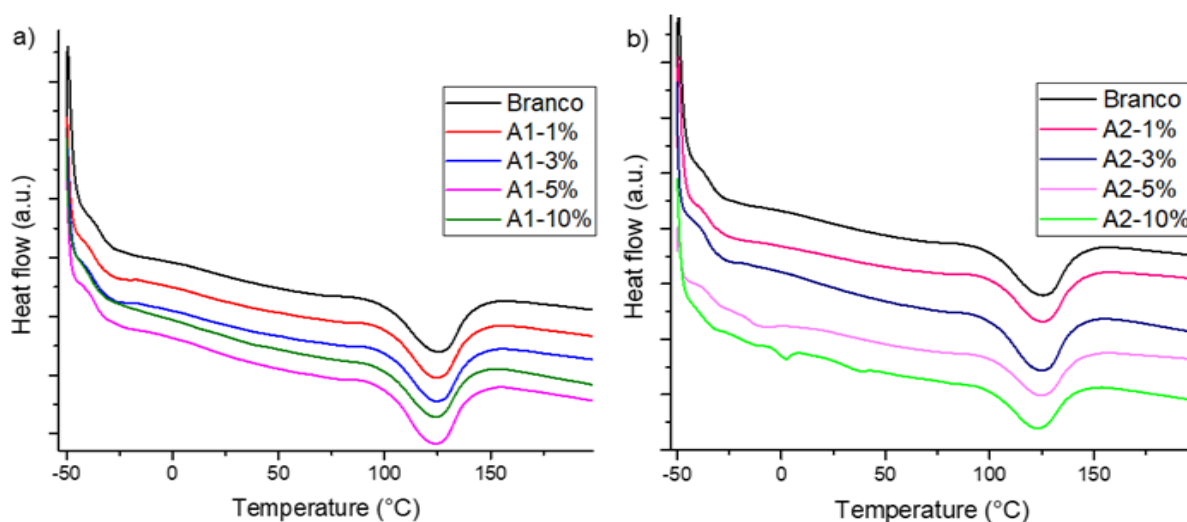


Fonte: Elaborado pela autora.

6.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

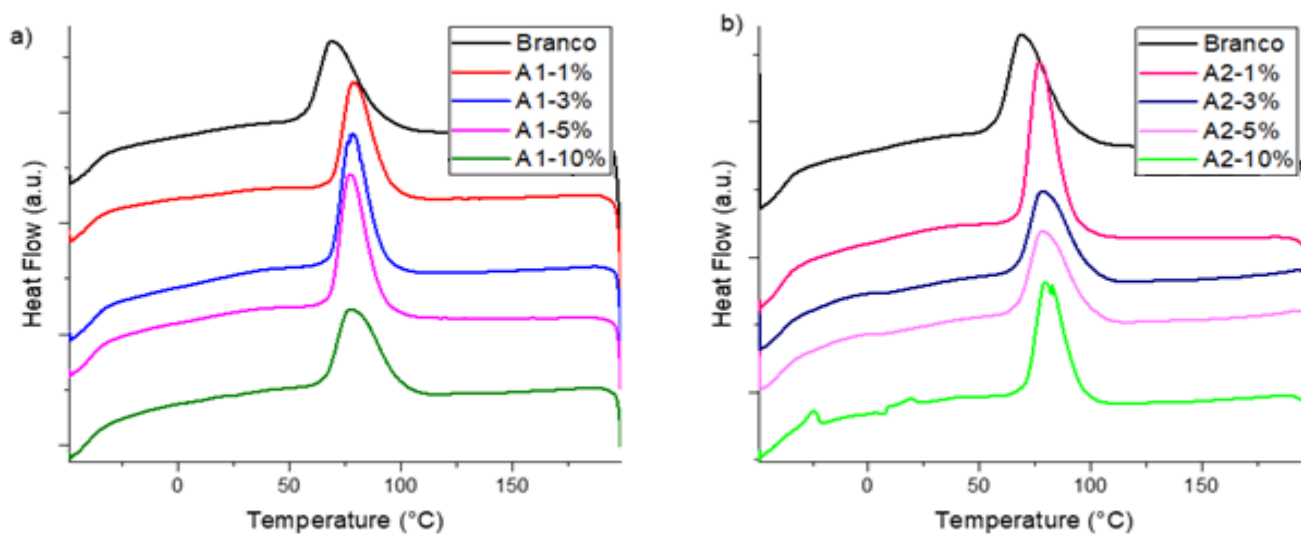
O DSC foi utilizado para examinar o efeito da adição de pó de *Moringa oleifera* com diferentes granulometrias (A1 e A2) em diferentes composições 1%, 3%, 5% e 10% no comportamento de cristalização e fusão do PBAT. Foram avaliados parâmetros como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), e cristalinidade (X_c) que são normalmente utilizadas para predizer o comportamento de um material após o processamento. As curvas de segundo aquecimento e resfriamento são apresentadas na **Figura 27** e na **Figura 28**, respectivamente.

Figura 27. Curvas de DSC do segundo aquecimento dos filmes de PBAT puro e contendo pó de moringa com as granulometrias (a) A1 e (b) A2.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 28. Curvas de DSC do resfriamento dos filmes de PBAT puro e contendo pó de moringa com as granulometrias (a) A1 e (b) A2.



Fonte: Elaborado pela autora.

A **Tabela 3** resume os dados extraídos a partir das curvas de DSC, incluindo T_g , T_m , ΔH_m , T_c e χ_c (MENG *et al.*, 2019). O PBAT puro apresentou propriedades térmicas coerentes com o reportado na literatura, com T_g de -43°C , T_m de 124°C , T_c a 69°C e 10% de cristalinidade (LI *et al.*, 2015; MOUSTAFA *et al.*, 2017). Após a adição do pó de moringa, não foram observadas variações significativas na T_m dos materiais, porém verificou-se uma

diminuição na T_g para ambas as granulometrias, ou seja, não houve restrição da cadeia polimérica como comparado com a referência, onde de acordo com Zhang e colaboradores, aumentos na T_g representam uma restrição na mobilidade dos segmentos de PBAT, e estas são comuns em compósitos de PBAT (MUKHERJEE *et al.*, 2014; ZHANG; MA; ZHANG, 2016).

Tabela 3. Dados de DSC obtidos para as amostras de PBAT contendo pó de semente de *Moringa oleifera* A1 e A2 em diferentes composições (1%, 3%, 5% e 10%).

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	X_c (%)
Branco	-43,2	124,2	11,5	68,7	10,1
A1-1%	-37,5	124,7	12,2	78,4	10,7
A1-3%	-35,3	123,8	13,4	78,1	11,7
A1-5%	-36,4	123,5	12,1	76,8	10,6
A1-10%	-37,4	123,6	11,0	77,6	9,6
A2-1%	-35,7	125,5	8,6	78,1	7,5
A2-3%	-36,1	124,5	13,1	76,2	11,5
A2-5%	-34,8	124,8	10,9	78,8	9,5
A2-10%	-39,8	122,8	10,1	79,3	8,8

Fonte: Elaborado pela autora.

Considerando-se a T_c , houve um aumento de aproximadamente 10 °C, para ambas as granulometrias, como pode ser observado na **Tabela 3** e na **Figura 27**. Este comportamento é resultante da adição da moringa, sendo que as partículas atuam como agentes de nucleação. Neste caso, é esperado que os núcleos cristalinos tenham se formado ao redor das partículas de moringa, resultando em uma nucleação heterogênea, comumente observada na formação de filmes (PINHEIRO; MORALES; MEI, 2014). Este efeito de nucleação heterogênea reflete nos valores de cristalinidade para as amostras PBAT-A1, com aumento de cristalinidade para os filmes, ou seja, a adição de A1 aumentou a ordenação das cadeias poliméricas. Este efeito, para os teores de 1, 3 e 5% foi similar, com valores próximos; porém, a adição de 10% diminuiu a cristalinidade. Comportamentos similares foram observados por Mukherjee e colaboradores e Mariano e colaboradores (MARIANO *et al.*, 2016; MUKHERJEE *et al.*, 2014).

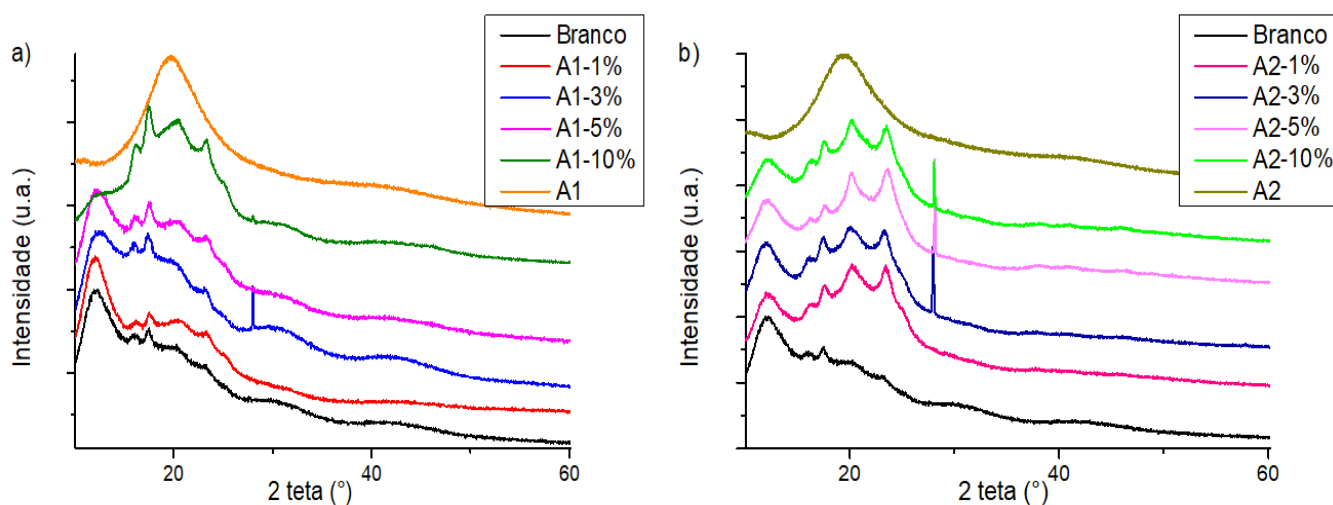
Já as amostras PBAT-A2 apresentaram um comportamento cristalino diferente do esperado, com aumento de cristalinidade apenas para a amostra contendo 3% de moringa. De acordo com Zhang e colaboradores, em alguns casos o agente de reforço pode não atuar como ponto de nucleação heterogênea, sendo que a cristalinidade do filme é constituída apenas pela cristalinidade do polímero puro (ZHANG; MA; ZHANG, 2016). Morelli e colaboradores verificaram pequenas diminuições na cristalinidade dos filmes de PBAT desenvolvidos, sendo que estes valores dependem do processamento do filme, da estrutura química do polímero, de

suas interações com o agente de reforço, da história térmica do material, bem como morfologia, superfície e rigidez do reforço (MORELLI *et al.*, 2016a). Sendo assim, conclui-se que, as mudanças estruturais e de cristalinidade ocasionadas pela redução de escala resultaram nessa variação de cristalinidade dos filmes.

6.2.6 Difração de Raio X

Os difratogramas do PBAT puro e contendo pó de moringa são apresentados na **Figura 29 (a) e (b)**. Para ambas as granulometrias, é possível observar que o filme de PBAT exibe cinco diferentes picos de cristalinidade, sendo uma combinação de estruturas amorfas e cristalinas. Os picos cristalinos são observados em $16,3^\circ$, $17,7^\circ$, $20,5^\circ$, $23,3^\circ$ e $24,9^\circ$, associados aos planos (011), (010), (110), (100) e (111), respectivamente (MENG *et al.*, 2019; MUKHERJEE *et al.*, 2017).

Figura 29. Difratogramas de polímero de PBAT acrescidos de pó de Moringa (A1 e A2).



Fonte: Elaborado pela autora.

Com adição de pó da semente de moringa na granulometria A1 a 5%, observa-se picos do PBAT e picos introduzidos pela moringa, indicando o aumento da cristalinidade. Já com a adição de 10% do pó, houve uma alteração do padrão o que pode estar associado a menor eficiência, corroborando o observado no DSC, em termos de perda significativa da estrutura cristalina da matriz polimérica. Nesse caso, os picos característicos do PBAT passaram a ser sutis sinais nos difratogramas, sendo uma mistura entre o espectro do PBAT e da fase reforço (MOUSTAFA *et al.*, 2017).

Esse resultado é importante no entendimento da estrutura dos filmes obtidos: uma vez que, conforme mencionado anteriormente, a granulometria A1 é maior, houve baixa dispersão e adesão; esses resultados, ao serem avaliados em conjunto com o DRX, permitem observar que a estrutura formada é desordenada e, uma vez que os picos se transformaram em halos amorfos, espera-se um material de baixa ordenação das cadeias poliméricas, ou seja, a adição da moringa na granulometria A1 modificou significativamente a estrutura polimérica (ROCHA et al., 2018b).

No caso dos filmes PBAT-A2, o padrão do PBAT foi mantido, mas surgiram novos picos da moringa (resultado similar) ao PBAT-A1, com pequenas variações de intensidade. A partir dessas observações, pode-se inferir que não há fase transcristalina importante na interface do sistema (MUKHERJEE *et al.*, 2014). Portanto, há pouca ou nenhuma alteração na estrutura cristalina do PBAT, induzida pela incorporação da moringa na menor granulometria. Estes resultados estão coerentes com o reportado na literatura e, assim, representam a granulometria mais adequada para a preparação dos filmes poliméricos (MARIANO *et al.*, 2016).

A partir dos gráficos gerados pelo DRX foi calculado o índice de cristalinidade (IC) através do *software Origin 8* e os dados e resultados são apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Dados de cristalinidade obtidos no DRX para as amostras de PBAT contendo pó de semente de *Moringa oleífera* A1 e A2 em diferentes composições (1%, 3%, 5% e 10%).

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
Branco	9,7
A1-1%	12,7
A1-3%	12,1
A1-5%	12,8
A1-10%	12,9
A2-1%	8,2
A2-3%	9,6
A2-5%	8,5
A2-10%	7,6

Fonte: Elaborado pela autora.

As diferenças de cristalinidade observadas entre o DRX e o DSC podem ser associadas com a metodologia de ensaio; enquanto o DSC ocorre por meio da fusão e resfriamento do polímero, o DRX é realizado nos filmes na forma preparada. Uma vez que, no presente estudo, os filmes foram preparados por extensão por fio, os dados de DRX se aproximam mais da estrutura cristalina real encontrada nos filmes desenvolvidos.

6.2.7 Permeabilidade ao oxigênio e permeabilidade ao vapor de água para PBAT - A2

6.2.7.1 Taxa de permeabilidade ao oxigênio

Os coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (POs) dos materiais de embalagem são de considerável importância na preservação de alimentos, onde POs baixos indicam excelentes propriedades de barreira ao oxigênio. A **Tabela 5** mostra os valores de permeabilidade ao oxigênio para todos os filmes de PBAT contendo pó de semente de moringa com concentração de 1%, 3%, 5% e 10% e com menor granulometria A2 e PBAT puro. Estes ensaios foram realizados apenas com a menor granulometria (A2) devido às melhores propriedades alcançadas, em comparação com os filmes contendo a maior granulometria (A1).

Tabela 5. Taxas e coeficientes de permeabilidade ao oxigênio dos filmes de PBAT Puro e contendo pó de semente de *Moringa oleifera* com granulometria A2.

Filmes de PBAT sem e com pó de <i>Moringa Oleifera</i>	Espessura do corpo de prova (μm)	TPO ₂ (mL (CNTP) $\text{m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)	Média da PO ₂ mL (CNTP). $\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
Branco	(18,5 μm)	1.678,27	31,048
1% de pó	(23,6 μm)	3.068,61	62,905
	(36,2 μm)	1.474,88	
	(38,3 μm)	5.000,07	
3% de pó	(28,0 μm)	3.672,44	102,343
	(28,0 μm)	3.671,778	
	(35,4 μm)	2.864,178	
5% de pó	(43,5 μm)	3.912,99	199,836
	(44,6 μm)	4.046,08	
	(45,8 μm)	5.433,13	
10% de pó	(36,5 μm)	19.634,88	719,533
	(31,8 μm)	22.702,72	

Fonte: Elaborado pela autora.

A permeabilidade ao oxigênio do filme PBAT puro é de 31 mL (CNTP). $\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. A adição de pó de semente de moringa reduz a capacidade dos filmes de mistura de atuarem como barreiras ao oxigênio. Com acréscimo de 1% de pó de moringa ao PBAT, observa-se filmes com boas propriedades de barreira ao oxigênio, o que é desejável para a aplicação em embalagens para morango (LIU *et al.*, 2017). Para maiores concentrações, a

permeabilidade a oxigênio do PBAT aumentou significativamente, o que pode ser atribuído às cristalinidades mais baixas dos filmes, principalmente com maiores concentrações de pó de moringa. Os POs aumentam rapidamente com o teor de pó de moringa quando este está acima de 3% em massa, resultando em filmes com baixas propriedades de barreira ao oxigênio o que não é desejável para conservação do morango.

6.2.7.2 Taxa de permeabilidade ao vapor d'água

A **Tabela 6** mostra os valores de permeabilidade ao vapor para todos os filmes de PBAT contendo pó de semente de moringa com 1%, 3%, 5% e 10% em massa, para o PBAT puro e os filmes de A2. As taxas de permeabilidade ao vapor (TPVA) dos filmes de PBAT com 1%, 3%, 5% e 10% são 1×10^{-5} , $2,1 \times 10^{-4}$, $2,1 \times 10^{-5}$, e $2,5 \times 10^{-5}$ g água. $\mu\text{m m}^{-2}$. dia^{-1} . mmHg^{-1} , respectivamente. Os resultados indicam que as TPVAs dos filmes contendo pó de moringa são maiores que o filme de PBAT puro, que apresentou $1,75 \times 10^{-4}$ g água. $\mu\text{m m}^{-2}$. dia^{-1} . mmHg^{-1} .

Tabela 6. Taxas e coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes de PBAT com pó de *Moringa oleífera* com granulometria A2.

Filmes de PBAT sem e com pó de <i>Moringa oleífera</i>	Espessura do corpo de prova (μm)	TPVA (g água. m^{-2} dia^{-1})	Média da PVA (g água. $\mu\text{m m}^{-2}$. dia^{-1} . mmHg^{-1})
Branco	(20,2 μm) (19,8 μm) (19,8 μm)	263,73 273,43 300,98	$1,75 \times 10^{-4}$
1% de pó	(34,0 μm) (37,3 μm) (50,7 μm)	205,35 178,51 168,69	1×10^{-5}
3% de pó	(40,6 μm) (40,8 μm) (38,2 μm)	198,83 202,16 211,28	$2,1 \times 10^{-4}$
5% de pó	(55,6 μm) (53,8 μm) (59,6 μm)	226,06 217,51 214,18	$2,1 \times 10^{-5}$
10% de pó	(75,0 μm) (64,5 μm) (69,0 μm)	180,76 217,70 219,35	$2,5 \times 10^{-5}$

Fonte: Elaborado pela autora.

O filme de PBAT contendo 3% do pó de semente de moringa exibe TPVA um pouco mais alto que o filmes de PBAT contendo 1%, 5% e 10%. Esses resultados indicaram que a interação entre o PBAT e o pó de semente de moringa pode aumentar as propriedades de barreira ao vapor de água, o que é desejável para a embalagem, pois controla a atividade de água do morango fazendo com que sua vida útil seja estendida. Além disso, aumentar a concentração de pó de semente de moringa aumenta claramente as taxas de permeabilidade ao vapor dos filmes (LIU *et al.*, 2017).

6.2.8 Avaliação do desempenho dos filmes contendo pó de moringa A2 na aplicação de embalagem para morango






























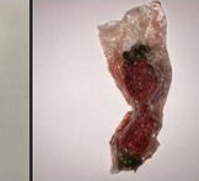





Foi realizada uma avaliação do desempenho dos filmes na aplicação de embalagem para morango, sendo comparados os filmes de amostra PBAT puro, PBAT_A2, PVC e PE que são polímeros convencionais utilizados para comparação. Foi realizado um acompanhamento durante 15 dias para avaliar a influência da embalagem na vida útil do morango.

A **Figura 30** ilustra as imagens da avaliação e desempenho dos filmes na aplicação de embalagens para as amostras de morangos. As fotografias são referentes aos dias 1, 7, 10 e 15, e ilustram as amostras embaladas em filmes de PBAT puro e filmes contendo pó de semente de moringa A2 nas concentrações de 1, 3, 5 e 10% em massa, assim como morangos embalados com policloreto de vinila (PVC) e polietileno (PE).

Os morangos são extremamente sensíveis à rápida perda de água devido à respiração e transpiração. Normalmente, a perda de peso ocorre durante o armazenamento da fruta devido à alta atividade de água e sua respiração, transferência de umidade e oxidação (DA SILVA *et al.*, 2017; VERDI *et al.*, 2020). A **Figura 30** mostra morangos antes da embalagem e após o último dia de teste (dia 30). Na **Figura 30** também é possível observar a perda de massa sofrida pelos morangos após 30 dias. A perda de peso prejudica a aparência do morango, levando ao encolhimento e aparência da pele opaca. O armazenamento de frutas é um parâmetro importante que controla e retarda a deterioração (GIUGGIOLI *et al.*, 2017; VERDI *et al.*, 2020).

As amostras que apresentaram menor perda de massa foram PVC (25,2%) e PBAT-1% MO (53,7%). Segundo a literatura, o filme de PVC utilizado como amostra controle apresenta baixas taxas de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água, o que justifica sua pequena perda de massa e a ausência de fungos visíveis a olho nu. Além disso, o morango não perdeu água, mantendo seu peso (ZHONG *et al.*, 2019; VERDI *et al.*, 2020).

Figura 30. Referente às imagens das amostras de morangos, embalados com PBAT puro, PBAT contendo 1, 3, 5 e 10% de pó de semente de *Moringa oleífera* no primeiro, terceiro, sétimo, décimo e décimo primeiro dia de tratamento.

Amostra	Dia 0	Dia 1	Dia 7	Dia 10	Dia 15
PBAT					
PBAT-1% MO					
PBAT-3% MO					
PBAT-5% MO					
PBAT-10% MO					
PVC					
PE					

Fonte: Elaborado pela autora.

Considerando as amostras de PBAT sem e com *moringa oleífera*, o PBAT puro foi o que apresentou a perda de massa da fruta mais significativa após 30 dias de armazenamento. Além disso, os filmes com 3, 5 e 10% de MO apresentaram as maiores quantidades de fungos visíveis, enquanto a amostra com 1% de MO foi a que apresentou os morangos menos danificados e

contaminados. Pode estar associado ao efeito de aglomeração: enquanto 1% apresentou boa dispersão, os demais teores podem ter resultado próximos das partículas, o que limitou a liberação do agente ativo. A presença de MO em pequenas quantidades pode causar danos celulares em fungos e leveduras, alterando a síntese de enzimas fúngicas (JIMOH et al., 2020; VERDI et al., 2020). Conforme observado na análise de FTIR, as sementes possuem grupos distintos que apresentam proteína no pó de MO. A exsudação de proteínas de Moringa (isto é, composto ativo) da superfície do pó para os filmes resulta em danos às membranas celulares microbianas, minimizando o ataque de fungos aos morangos.

Os filmes biodegradáveis retardam efetivamente o envelhecimento, tornando os frutos mais vulneráveis a infecções patogênicas devido à perda de integridade celular ou tecidual. Portanto, os filmes de PBAT-1% MO mostraram-se úteis como embalagens biodegradáveis para o armazenamento de frutas sensíveis, como morangos, prolongando seu tempo de armazenamento e reduzindo sua vulnerabilidade ao ataque de fungos. A embalagem é biodegradável e é um substituto potencial para os produtos usados atualmente, e seu desempenho é comparável ao desempenho da embalagem de PE.

A **Figura 31** ilustra uma comparação dos resultados entre as amostras de morangos, embaladas com PBAT puro e com PBAT contendo concentração de 1% de pó de semente de moringa no décimo quinto dia de tratamento e através deste resultados podemos concluir, que o filme de PBAT contendo pó de semente de moringa com 1% de pó em menor granulometria (A_2) é mais eficaz, pois após 15 dias os morangos estavam em melhor estado e menor contaminação fúngica, comprovando assim o que foi verificado na taxa de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água. Além disso, confirma-se o relatado por *Zhong* e colaboradores, que a embalagem permitiu uma “respiração” lenta e controlada do alimento (absorção reduzida de oxigênio (O_2)); permitiu uma barreira seletiva a gases, em especial, dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água; criou uma atmosfera modificada em relação a composição interna, regulando o processo de amadurecimento do alimento e estendendo o prazo de validade; fez a manutenção da integridade estrutural do alimento, e serviu como veículo para incorporar aditivos alimentares (agentes antifúngicos) (ZHONG *et al.*, 2019).

Figura 31. Ilustra uma comparação entre as amostras de morangos, embaladas com PBAT puro e com PBAT contendo pó de semente de moringa com 1% em massa, no décimo quinto dia de tratamento.



Fonte: Elaborado pela autora.

6.2.9 Teste de Biodegradabilidade dos filmes de PBAT-A1 e PBAT-A2

O polímero PBAT comercial, Ecoflex[®], é certificado como biodegradável pela AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM D6400, 2019 (SOUZA et al., 2020). A degradação de polímeros biodegradáveis ocorre através da despolimerização da macromolécula em radicais devido a certas forças externas, como temperatura, radiação, estresse mecânico etc., e esses radicais têm reações subsequentes com o meio ambiente. A despolimerização do PBAT é aleatória e a clivagem da ligação éster é o método principal (HOSSEINI; ES'HAGHI, 2020).

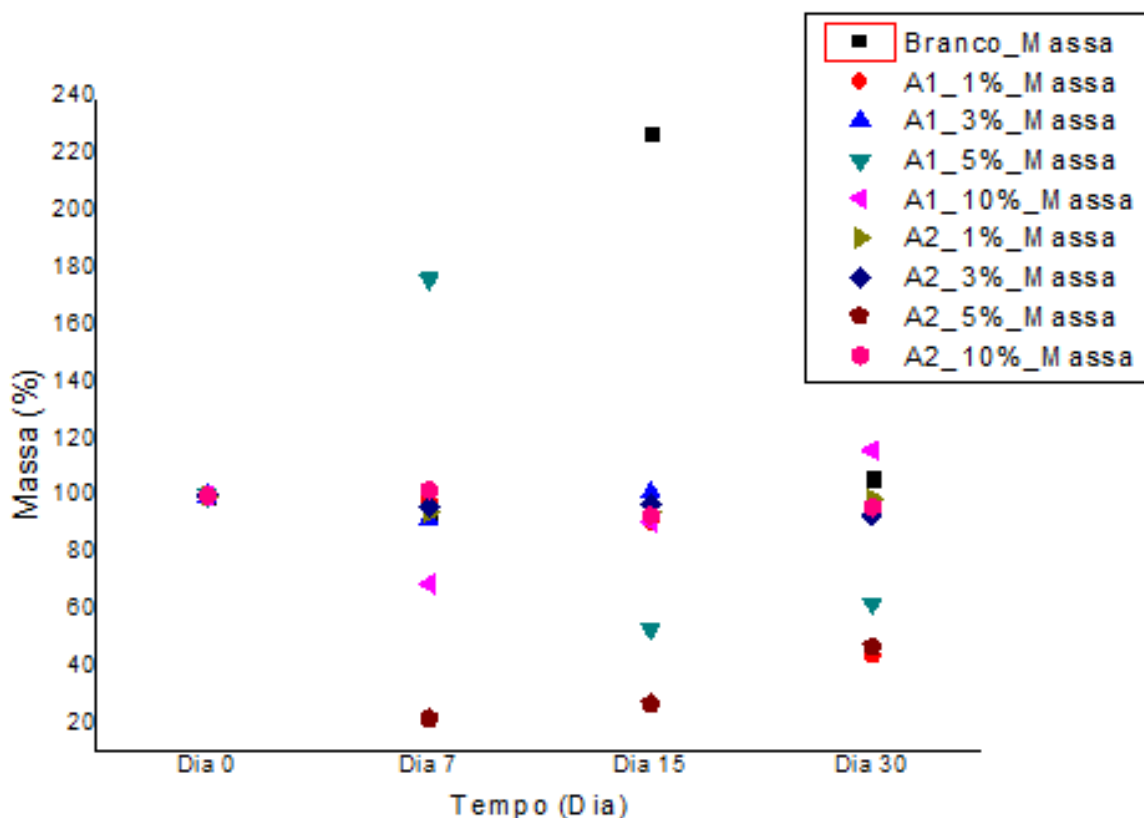
Segundo Souza e colaboradores durante a biodegradação, os filmes de PBAT são expostos a condições ambientais que iniciarão a quebra das cadeias poliméricas em pequenas moléculas, favorecendo a desintegração do polímero e sua futura assimilação por microrganismos no solo. Durante a biodegradação, CO₂, biomassa e subprodutos podem ser formados. Possíveis subprodutos de PBAT são 1,4-butanodiol, ácido adípico, ácido tereftálico e oligômeros (SOUZA et al., 2020).

O efeito do calor, bem como a atividade enzimática dos microrganismos presentes no solo, encurta e enfraquece as cadeias poliméricas, causando o início do processo de degradação e hidrólise. A análise neste estudo foi realizada durante 30 dias, onde a cada 7, 15 e 30 dias,

foram desenterradas as amostras, assim comparando-as após cada retirada por meio da variação de massa. O solo foi vertido em uma bandeja plástica ($10 \times 20 \times 5$ cm) até uma espessura de cerca de 4 cm. As amostras ($10 \times 20 \times 0,3$ mm) foram pesadas e depois enterradas no solo a uma profundidade de 1 cm. A bandeja foi coberta com uma rede. A água foi pulverizada duas vezes por dia para manter a umidade (DALEV et al., 2000).

A **Figura 32** mostra a evolução da biodegradação dos filmes PBAT-A1 e PBAT-A2 obtidos, onde foi plotado um gráfico da massa por tempo. Foi feita a média das triplicatas dos filmes branco, A1_1%, A1_3%, A1_5%, A1_10%, A2_1%, A2_3%, A2_5%, e A2_10% demonstrando a evolução e perda de massa dos respectivos filmes durante a biodegradação. Os resultados indicam que as amostras Branco e A1_5% apresentaram um aumento na massa no período inicial, o que pode ser justificado pelo inchaço da estrutura por meio da absorção de água. Curiosamente, as demais amostras não apresentaram o mesmo comportamento.

Figura 32. Gráfico de massa por tempo demonstrando a evolução da biodegradação através da perda de massa dos filmes PBAT-A1 e PBAT-A2.



Fonte: Elaborado pela autora.

Considerando-se os resultados parciais, visto que o ensaio foi conduzido durante apenas 30 dias, tem-se que as amostras A2_5%, A1_5% e A1_10% apresentaram as maiores perdas de

massa, indicando que a presença da moringa oleífera acelera o processo degradativo (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019). Estes resultados são positivos quando comparados aos já reportados na literatura. Souza e colaboradores desenvolveram filmes de PBAT que se mostraram biodegradáveis após seis meses (SOUZA et al., 2020). Nesse trabalho, foram encontrados resultados promissores após um mês de ensaio, com perda de massa de ~47%.

Assim, pode-se concluir que as amostras dos filmes PBAT-A1 e PBAT-A2 preparadas neste estudo são ativas e biodegradáveis e podem ser dispostas em jardins e canteiros, o que caracteriza uma solução que, além de ajudar a reduzir problemas ambientais, como a poluição por materiais plásticos, pode contribuir para a redução de custos com o processamento de resíduos.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram desenvolvidos filmes de PBAT, funcionalizados com sementes de *Moringa oleifera*, na forma de pó, em duas diferentes granulometrias: A1 e A2. Ambas as granulometrias (A1 e A2) do pó de semente de *Moringa oleifera* possuem composição similar, sendo que a moagem resultou em pequenas variações nas vibrações químicas, conforme observado pelo FTIR e FT-Raman. Os pós obtidos apresentaram alta cristalinidade, de 59 e 56% para as amostras A1 e A2, respectivamente. Além disso, ambas as granulometrias são termicamente estáveis. Em relação aos filmes desenvolvidos, considerando-se as propriedades mecânicas, verificou-se que as amostras contendo concentração de 1% de pó de semente de moringa apresentaram os melhores resultados em relação ao desempenho das propriedades mecânicas, sendo que seus valores de tensão máxima atendem os valores de normativas internacionais para aplicações em embalagens (acima de 3,5 MPa). Os filmes apresentaram boa estabilidade térmica, e a adição do pó atuou como agente de nucleação para as amostras PBAT-A1, diferente do observado para as amostras PBAT-A2. A cristalinidade dos filmes foi superior à do polímero puro, para baixos teores de pó de moringa conforme observado pela análise de DRX. Levando-se em consideração os resultados descritos anteriormente, assim como os resultados da avaliação do desempenho dos filmes na aplicação de embalagens para morangos, feita somente com filmes contendo pó de *Moringa oleifera* de menor granulometria (A2), verificou-se que os filmes PBAT - A2 contendo concentração de 1% de pó de moringa demonstraram ser mais eficientes como embalagens para morangos. Portanto, o filme PBAT - A2 contendo concentração de 1% de pó de moringa como embalagem para morango atuou como embalagem ativa, pois apresentou melhores propriedades mecânicas, com aumento no

módulo de elasticidade e flexibilidade do material, e atuou no ganho de propriedades antifúngicas, atingindo o resultado esperado do bom desempenho do filme PBAT - A2 na aplicação de embalagens para morangos. Os resultados da biodegradabilidade no solo obtidos demonstraram a embalagem é biodegradável e que, os dois filmes desenvolvidos são muito promissores para serem usados como materiais biodegradáveis na indústria de alimentos.

REFERÊNCIAS

- ABRAL, H. et al. Transparent and antimicrobial cellulose film from ginger nanofiber. **Food Hydrocolloids**, v. 98, p. 105266, jan. 2020.
- AGARWAL, U. P. Raman Spectroscopy of CNC- and CNF-Based Nanocomposites. In: **Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. p. 609–625.
- AKSHAYKRANTH, A.; RAO, T. V.; KUMAR, R. R. Growth of ZnO nanorods on biodegradable poly (lactic acid) (PLA) substrates by low temperature solution method. **Materials Letters**, v. 259, p. 126807, jan. 2020.
- ALMEIDA, T. G. et al. Degradation during processing in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204–211, 2016.
- ATARÉS, L. et al. Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. **Journal of Food Engineering**, v. 99, n. 3, p. 384–391, ago. 2010.
- ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 48, p. 51–62, 2016.
- AYERZA(H), R. Seed characteristics, oil content and fatty acid composition of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds from three arid land locations in Ecuador. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111575, nov. 2019.
- AYRILMIS, N. et al. Mechanical and thermal properties of Moringa oleifera cellulose-based epoxy nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, v. 53, n. 5, p. 669–675, 24 mar. 2019.
- BAGHDADI, M. et al. The effect of high-density polyethylene active packages containing rosemary extract powder on oxidative stability of sunflower oil. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 13, n. 4, p. 2910–2920, 4 dez. 2019.
- BAIG, M. I. et al. Sustainable Membrane Production through Polyelectrolyte Complexation Induced Aqueous Phase Separation. **Advanced Functional Materials**, p. 1907344, 18 nov.

2019.

BAPTISTA, A. T. A. et al. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 180, p. 114–124, jun. 2017.

BATISTA, A. B. et al. New Insights into the Structure and Mode of Action of Mo-CBP3, an Antifungal Chitin-Binding Protein of *Moringa oleifera* Seeds. **PLoS ONE**, v. 9, n. 10, p. e111427, 27 out. 2014.

BEHERA, B.; BALASUBRAMANIAN, P. Natural plant extracts as an economical and ecofriendly alternative for harvesting microalgae. **Bioresource Technology**, v. 283, p. 45–52, jul. 2019.

BELLO, O. S.; ADEGOKE, K. A.; AKINYUNNI, O. O. Preparation and characterization of a novel adsorbent from *Moringa oleifera* leaf. **Applied Water Science**, v. 7, n. 3, p. 1295–1305, 28 jun. 2017.

BENBETTAÏEB, N. et al. Release behavior of quercetin from chitosan-fish gelatin edible films influenced by electron beam irradiation. **Food Control**, v. 66, p. 315–319, ago. 2016.

BHUTADA, P. R. et al. Solvent assisted extraction of oil from *Moringa oleifera* Lam. seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 82, p. 74–80, abr. 2016.

BISWAS, M. C.; JEELANI, S.; RANGARI, V. Influence of biobased silica/carbon hybrid nanoparticles on thermal and mechanical properties of biodegradable polymer films. **Composites Communications**, v. 4, p. 43–53, jun. 2017.

BOONPRASERTPOH, A.; PENTRAKOON, D.; JUNKASEM, J. Effect of PBAT on physical, morphological, and mechanical properties of PBS/PBAT foam. **Cellular Polymers**, v. 39, n. 1, p. 31–41, 19 jan. 2020.

BORZI, F. et al. Polyamide modified with green tea extract for fresh minced meat active packaging applications. **Food Chemistry**, v. 300, p. 125242, dez. 2019.

BOULAADJOUL, S. et al. A novel use of *Moringa oleifera* seed powder in enhancing the primary treatment of paper mill effluent. **Chemosphere**, v. 206, p. 142–149, set. 2018.

BRILHANTE, R. S. N. et al. Research advances on the multiple uses of *Moringa oleifera* : A sustainable alternative for socially neglected population. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 10, n. 7, p. 621–630, jul. 2017.

BUFFA, J. M. et al. Physical and mechanical properties of a vegetable oil based nanocomposite. **European Polymer Journal**, v. 98, n. November 2017, p. 116–124, 2018.

BUISMAN, M. E.; HAIJEMA, R.; BLOEMHOF-RUWAARD, J. M. Discounting and dynamic shelf life to reduce fresh food waste at retailers. **International Journal of Production**

Economics, v. 209, p. 274–284, mar. 2019.

CAI, Y.; LV, J.; FENG, J. Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 108–114, 2013.

CARDOSO, L. G. et al. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate) – PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 388–397, dez. 2017.

CHEN, R. et al. Simultaneous extraction and separation of oil, proteins, and glucosinolates from *Moringa oleifera* seeds. **Food Chemistry**, v. 300, p. 125162, dez. 2019.

CHEN, R. S.; AHMAD, S. Mechanical performance and flame retardancy of rice husk/organoclay-reinforced blend of recycled plastics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 198, p. 57–65, 2017.

CHENG, M. et al. Characterization and application of the microencapsulated carvacrol/sodium alginate films as food packaging materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, p. 259–267, 2019.

CHIARATHANAKRIT, C.; RIYAJAN, S.-A.; KAEWTATIP, K. Transforming fish scale waste into an efficient filler for starch foam. **Carbohydrate Polymers**, v. 188, p. 48–53, maio 2018.

DA SILVA, I. S. V. et al. Mechanical, thermal and barrier properties of pectin/cellulose nanocrystal nanocomposite films and their effect on the storability of strawberries (*Fragaria ananassa*). **Polymers for Advanced Technologies**, v. 28, n. 8, p. 1005–1012, ago. 2017.

DALEV, P. G. et al. Biodegradation of chemically modified gelatin films in soil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, n. 7, p. 1341–1347, 14 nov. 2000.

DAMODHARAN, D. et al. Utilization of waste plastic oil in diesel engines: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 15 out. 2019.

DEZFOOLI, S. M. et al. A simplified method for the purification of an intrinsically disordered coagulant protein from defatted *Moringa oleifera* seeds. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 8, p. 1085–1091, ago. 2016.

DHAKAD, A. K. et al. Biological, nutritional, and therapeutic significance of *Moringa oleifera* Lam. **Phytotherapy Research**, v. 33, n. 11, p. 2870–2903, 27 nov. 2019.

DOS SANTOS, A. O. et al. Antinociceptive, anti-inflammatory and toxicological evaluation of semi-synthetic molecules obtained from a benzyl-isothiocyanate isolated from *Moringa oleifera* Lam. in a temporomandibular joint inflammatory hypernociception model in rats. **Biomedicine**

& Pharmacotherapy, v. 98, p. 609–618, fev. 2018.

DOU, Q.; CAI, J. Investigation on Polylactide (PLA)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/bark flour of plane tree (PF) eco-composites. **Materials**, v. 9, n. 5, 2016.

ELVERS, D. et al. Technology Trends in Biodegradable Polymers: Evidence from Patent Analysis. **Polymer Reviews**, v. 56, n. 4, p. 584–606, 8 out. 2016.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, p. 115234, dez. 2019.

ESFAHANI, M. R. et al. Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. **Separation and Purification Technology**, v. 213, p. 465–499, abr. 2019.

FABRIZIO, M. et al. Two-Band μ Strongly Correlated Superconductivity in K_3 p-Terphenyl? p. 5–7, 2017.

FERNANDES, D. M. et al. Moringa oleifera : A potential source for production of biodiesel and antioxidant additives. **Fuel**, v. 146, p. 75–80, abr. 2015.

FERREIRA, F. V. et al. How do cellulose nanocrystals affect the overall properties of biodegradable polymer nanocomposites: A comprehensive review. **European Polymer Journal**, v. 108, p. 274–285, nov. 2018.

FERREIRA, F. V. et al. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co -terephthalate)-PBAT based composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 59, n. s2, p. E7–E15, mar. 2019a.

FERREIRA, F. V. et al. Environmentally friendly polymer composites based on PBAT reinforced with natural fibers from the amazon forest. **Polymer Composites**, v. 40, n. 8, p. 3351–3360, 11 ago. 2019b.

FINZI-QUINTÃO, C. M. et al. Influence of Moringa oleifera derivates in blends of PBAT/PLA with LDPE. **Polímeros**, v. 28, n. 4, p. 309–318, 28 jun. 2018.

FINZI-QUINTÃO, C. M. et al. Biodegradation of Moringa oleifera's polymer blends. **Environmental Technology**, v. 40, n. 4, p. 508–517, 10 fev. 2019.

FREIRE, J. E. C. et al. Mo-CBP3, an Antifungal Chitin-Binding Protein from Moringa oleifera Seeds, Is a Member of the 2S Albumin Family. **PLOS ONE**, v. 10, n. 3, p. e0119871, 19 mar. 2015.

GIUGGIOLI, N. R. et al. Sustainable supply-chain: evolution of the quality characteristics of strawberries stored in green film packaging. **CyTA - Journal of Food**, v. 15, n. 2, p. 211–219, 3 abr. 2017.

- GOPALAKRISHNAN, L.; DORIYA, K.; KUMAR, D. S. Moringa oleifera: A review on nutritive importance and its medicinal application. **Food Science and Human Wellness**, v. 5, n. 2, p. 49–56, jun. 2016.
- GUIMARA, M. C. Evaluation of the effect of processing conditions on the impact properties of. 2017.
- HASHEMINEJAD, K.; MONTAZERI, A. Enhanced interfacial characteristics in PLA/graphene composites through numerically-designed interface treatment. **Applied Surface Science**, v. 502, p. 144150, fev. 2020.
- HE, H. et al. Study on structure and properties of biodegradable PLA/PBAT/organic-modified MMT nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 089270571989090, 6 dez. 2019.
- HE, L. et al. Improving fermentation, protein preservation and antioxidant activity of Moringa oleifera leaves silage with gallic acid and tannin acid. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122390, fev. 2020.
- HENRIQUE, M. A. et al. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202–209, maio 2013.
- HERNÁNDEZ-LÓPEZ, M. et al. Bio-based composite fibers from pine essential oil and PLA/PBAT polymer blend. Morphological, physicochemical, thermal and mechanical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 234, p. 345–353, ago. 2019.
- HOSSEINI, F.; ES'HAGHI, Z. Synthesis of Bio-Nanomagnetite Using Poly(butylene adipate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, 19 maio 2020.
- ILYAS, R. A. et al. Nanocrystalline Cellulose as Reinforcement for Polymeric Matrix Nanocomposites and its Potential Applications: A Review. **Current Analytical Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 203–225, 7 maio 2018.
- J S, B. **Characterization and Optimization of Mechanical Properties of Sustainable Moringa Oleifera Fruit Husk Fiber for Polymer Composite Applications**. 9 jul. 2018Disponível em: <<https://www.sae.org/content/2018-28-0045/>>
- JAIN, A. et al. Preparation, characterization and functional properties of Moringa oleifera seed protein isolate. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 4, p. 2093–2104, 9 abr. 2019.
- JAJA-CHIMEDZA, A. et al. A dietary isothiocyanate-enriched moringa (Moringa oleifera) seed extract improves glucose tolerance in a high-fat-diet mouse model and modulates the gut

microbiome. **Journal of Functional Foods**, v. 47, p. 376–385, ago. 2018.

JIMOH, W. A. et al. Antibacterial and antifungal effect of moringa (*Moringa oleifera*) seedmeal on marinated smoked African mud catfish (*Clarias gariepinus*). **Journal of Food Safety**, v. 40, n. 3, 4 jun. 2020.

JIN, T. Z. Current State of the Art and Recent Innovations for Antimicrobial Food Packaging. In: **Microbial Control and Food Preservation**. New York, NY: Springer New York, 2017. p. 349–372.

KAEWTATIP, K.; CHIARATHANAKRIT, C.; RIYAJAN, S.-A. The effects of egg shell and shrimp shell on the properties of baked starch foam. **Powder Technology**, v. 335, p. 354–359, jul. 2018.

KATATA-SERU, L. et al. Green synthesis of iron nanoparticles using *Moringa oleifera* extracts and their applications: Removal of nitrate from water and antibacterial activity against *Escherichia coli*. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 296–304, abr. 2018.

KEBEDE, T. G. et al. Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by *Moringa stenopetala* seed powder. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1378–1389, fev. 2018.

KEBEDE, T. G.; DUBE, S.; NINDI, M. M. Fabrication and characterization of electrospun nanofibers from *Moringa stenopetala* seed protein. **Materials Research Express**, v. 5, n. 12, p. 125015, 25 set. 2018.

KEBEDE, T. G.; DUBE, S.; NINDI, M. M. Characterisation of water-soluble protein powder and optimisation of process parameters for the removal of sulphonamides from wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 21, p. 21450–21462, 24 jul. 2019.

LANDÁZURI, A. C. et al. Experimental evaluation of crushed *Moringa oleifera* Lam. seeds and powder waste during coagulation-flocculation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5443–5451, ago. 2018.

LEAL, I. L. et al. Development and application starch films: PBAT with additives for evaluating the shelf life of Tommy Atkins mango in the fresh- cut state. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 43, p. 48150, 15 nov. 2019.

LEE, K.-Y.; YANG, H.-J.; SONG, K. BIN. Application of a puffer fish skin gelatin film containing *Moringa oleifera* Lam. leaf extract to the packaging of Gouda cheese. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 11, p. 3876–3883, 15 nov. 2016.

LENDVAI, L.; APOSTOLOV, A.; KARGER-KOCSIS, J. Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 566–572, out. 2017.

- LI, G. et al. Effects of Preparation Method on Properties of Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Films. **Food Science and Biotechnology**, v. 24, n. 5, p. 1679–1685, 2015.
- LIU, L. et al. Effects of Red Mud on Rheological, Crystalline, and Mechanical Properties of Red Mud/PBAT Composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 101–113, 2008.
- LIU, Y. et al. Fabrication and Testing of PVA/Chitosan Bilayer Films for Strawberry Packaging. **Coatings**, v. 7, n. 8, p. 109, 25 jul. 2017.
- LOZANO-NAVARRO, J. et al. Chitosan-Starch Films with Natural Extracts: Physical, Chemical, Morphological and Thermal Properties. **Materials**, v. 11, n. 1, p. 120, 12 jan. 2018.
- LUPOI, J. S.; GJERSING, E.; DAVIS, M. F. Evaluating Lignocellulosic Biomass, Its Derivatives, and Downstream Products with Raman Spectroscopy. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 3, 20 abr. 2015.
- MA, Z. F. et al. Evaluation of phytochemical and medicinal properties of Moringa (*Moringa oleifera*) as a potential functional food. **South African Journal of Botany**, jan. 2019.
- MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 115–121, ago. 2017.
- MADUBUONU, N. et al. Biosynthesis of iron oxide nanoparticles via a composite of *Psidium guajava*-*Moringa oleifera* and their antibacterial and photocatalytic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 199, p. 111601, out. 2019.
- MALDONADO, L. F.; MUÑOZ, P. A. R.; FECHINE, G. J. M. Transfer of Graphene CVD to Surface of Low Density Polyethylene (LDPE) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) Films: Effect on Biodegradation Process. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 8, p. 3187–3196, 16 ago. 2018.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of Yam Starch Films on Storability and Quality of Fresh Strawberries (*Fragaria ananassa*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 24, p. 7005–7011, nov. 2003.
- MANGARAJ, S. et al. Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 3, n. 1, p. 77–96, 29 mar. 2019.
- MARIANO, M. et al. Impact of cellulose nanocrystal aspect ratio on crystallization and reinforcement of poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 22, p. 2284–2297, 2016.
- MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Melt processing of cellulose nanocrystal

- reinforced polycarbonate from a masterbatch process. **European Polymer Journal**, v. 69, p. 208–223, ago. 2015.
- MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Structural Reorganization of CNC in Injection-Molded CNC/PBAT Materials under Thermal Annealing. **Langmuir**, v. 32, n. 39, p. 10093–10103, 4 out. 2016.
- MARINHO, V. A. D. et al. Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/ thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166–172, 2017.
- MATINISE, N. et al. ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation. **Applied Surface Science**, v. 406, p. 339–347, jun. 2017.
- MEDINA-JARAMILLO, C. et al. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extrac1. Medina-Jaramillo C, Ochoa-Yepes O, Bernal C, Famá L. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2017 Nov;176:187–. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 187–194, nov. 2017.
- MENG, D. et al. Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites reinforced with bio-based nanochitin: Preparation, enhanced mechanical and thermal properties. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 1–10, 2019.
- MITTAL, G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 11–25, jan. 2015.
- MORELLI, C. L. et al. Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable film properties through incorporation of functionalized cellulose nanocrystals. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 80–88, abr. 2016a.
- MORELLI, C. L. et al. Nanocomposites of PBAT and cellulose nanocrystals modified by in situ polymerization and melt extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v. 56, n. 12, p. 1339–1348, dez. 2016b.
- MOUSTAFA, H. et al. Utilization of Torrefied Coffee Grounds as Reinforcing Agent To Produce High-Quality Biodegradable PBAT Composites for Food Packaging Applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1906–1916, 6 fev. 2017.
- MOUSTAFA, H.; GUIZANI, C.; DUFRESNE, A. Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 8, p. 1–11, 2017.
- MUKHERJEE, T. et al. Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 537–542, 2014.

- MUKHERJEE, T. et al. Chemically imaging the interaction of acetylated nanocrystalline cellulose (NCC) with a polylactic acid (PLA) polymer matrix. **Cellulose**, v. 24, n. 4, p. 1717–1729, 2017.
- MUSHTAQ, M. et al. Use of pomegranate peel extract incorporated zein film with improved properties for prolonged shelf life of fresh Himalayan cheese (Kalari/kradi). **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 48, p. 25–32, ago. 2018.
- NAWAB, A.; ALAM, F.; HASNAIN, A. Mango kernel starch as a novel edible coating for enhancing shelf- life of tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 581–586, out. 2017.
- NAYAK, S.; KHUNTIA, S. KUMAR. Development and study of properties of Moringa oleifera fruit fibers/ polyethylene terephthalate composites for packaging applications. **Composites Communications**, v. 15, p. 113–119, out. 2019.
- NISHA, R. R. et al. Biocompatible water softening system using cationic protein from moringa oleifera extract. **Applied Water Science**, v. 7, n. 6, p. 2933–2941, 22 out. 2017.
- NUNES, E. DE C.; DE SOUZA, A. G.; ROSA, D. DOS S. Use of a chain extender as a dispersing agent of the CaCO₃ into PBAT matrix. **Journal of Composite Materials**, 2019.
- OKSMAN, K. et al. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 2–18, abr. 2016.
- OLIVEIRA, L. M. DE O. P. A. P. L. V. DE. PREPRINT SERIE Revisão : Principais Agentes Antimicrobianos Utilizados em Embalagens Plásticas. 2004.
- PAUL, E. D.; GARBA, Z. N.; JAMES, D. O. Synergistic-antagonistic antibacterial potential of chitosan composites with Moringa oleifera leaf powder. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 23, n. 4, p. 759, 16 maio 2019.
- PEREIRA DA SILVA, J. S. et al. Fully biodegradable composites based on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/peach palm trees fiber. **Composites Part B: Engineering**, v. 129, p. 117–123, nov. 2017.
- PINHEIRO, I. F. et al. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. **European Polymer Journal**, v. 97, p. 356–365, dez. 2017.
- PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. Polymeric biocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) reinforced with natural Munguba fibers. **Cellulose**, v. 21, n. 6, p. 4381–4391, 2014.
- PINTO, C. E. M. et al. Food safety assessment of an antifungal protein from Moringa oleifera seeds in an agricultural biotechnology perspective. **Food and Chemical Toxicology**, v. 83, p.

1–9, set. 2015.

RAHIMI, S. K. et al. Structure and Biocompatibility of Bioabsorbable Nanocomposites of Aliphatic-Aromatic Copolyester and Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 18, n. 7, p. 2179–2194, 2017.

RAJAN, T. S. et al. Anticancer activity of glucomoringin isothiocyanate in human malignant astrocytoma cells. **Fitoterapia**, v. 110, p. 1–7, abr. 2016.

ROCHA, D. B. et al. A new approach for flexible PBAT/PLA/CaCO₃ films into agriculture. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 35, p. 1–9, 2018a.

ROCHA, D. B. et al. A new approach for flexible PBAT / PLA / CaCO₃ films into agriculture. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46660, p. 1–9, 2018b.

RODRIGUES, B. V. M. et al. Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. **Materials Science and Engineering: C**, v. 59, p. 782–791, fev. 2016.

ROLIM, J. C. et al. Iliac artery myointimal hyperplasia in rabbits submitted to angioplasty and treated with Moringa oleifera. **Revista do Colégio Brasileiro de Cirurgiões**, v. 43, n. 1, p. 28–34, fev. 2016.

ROY, D. et al. Effect of cellulose nanocrystals on crystallization kinetics of polycaprolactone as probed by Rheo-Raman. **Polymer**, v. 153, p. 70–77, set. 2018.

SAIBUATRONG, W.; CHEROENNET, N.; SUWANMANEE, U. Life cycle assessment focusing on the waste management of conventional and bio-based garbage bags. **Journal of Cleaner Production**, v. 158, p. 319–334, ago. 2017.

SAMPATH, P.; SANTHANAM, S. K. V. Effect of moringa and bagasse ash filler particles on basalt/epoxy composites. **Polímeros**, v. 29, n. 3, 2019.

SANHAWONG, W. et al. Effect of concentrated natural rubber latex on the properties and degradation behavior of cotton-fiber-reinforced cassava starch biofoam. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 756–766, dez. 2017.

SARAN, M. et al. Green synthesis and characterisation of CuNPs: insights into their potential bioactivity. **IET Nanobiotechnology**, v. 12, n. 3, p. 357–364, 1 abr. 2018.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SHIRANI, Z. et al. Waste Moringa oleifera seed pods as green sorbent for efficient removal of toxic aquatic pollutants. **Journal of Environmental Management**, v. 227, p. 95–106, dez. 2018.

- SIYAMAK, S. et al. Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Biocomposites by Matrix Esterification Using Succinic Anhydride. **Molecules**, v. 50, p. 1969–1991, 2012.
- SOUZA, P. M. S. et al. PBAT biodegradable mulch films: Study of ecotoxicological impacts using *Allium cepa*, *Lactuca sativa* and HepG2/C3A cell culture. **Chemosphere**, v. 256, p. 126985, out. 2020.
- SURYADEVARA, V. et al. Formulation and evaluation of anti-inflammatory cream by using *Moringa oleifera* seed oil. **Pharmacognosy Research**, v. 10, n. 2, p. 195, 2018.
- SWELAM, A.; SAIED, S.; HAFEZ, A. “Removal comparative study for Cd(II) ions from polluted solutions by adsorption and coagulation techniques using *Moringa Oleifera* seeds”. **Egyptian Journal of Chemistry**, p. 0–0, 7 mar. 2019.
- TAKASSUGUI, K. S.; ARANTES, C. C.; JESUS, T. A. DE. Comparação da remoção de turbidez e cor aparente em filtros lentos de areia com e sem adição de proteína imobilizada de *Moringa oleifera*. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 4, n. 2, p. 169, 30 set. 2019.
- TAVARES, L. B. et al. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. **Polymer Testing**, v. 67, n. November 2017, p. 169–176, 2018.
- TEIXEIRA, E. DE M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 7 ago. 2007.
- VERDI, A. G.; SOUZA, A. G.; ROCHA, D. B.; OLIVEIRA S. A.; ALVES R. M. V.; ROSA, D. S.; et al. Biodegradable films functionalized with *Moringa oleifera* applied in food packaging. **Iranian Polymer Journal**, dez. 2020.
- WEI, L. et al. Enhanced antioxidant and antifungal activity of chitosan derivatives bearing 6-O-imidazole-based quaternary ammonium salts. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 493–503, fev. 2019.
- WEN, P. et al. Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging. **Food Control**, v. 59, p. 366–376, 2016.
- WORANUCH, S.; YOKSAN, R.; AKASHI, M. Ferulic acid-coupled chitosan: Thermal stability and utilization as an antioxidant for biodegradable active packaging film. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 744–751, jan. 2015.
- WU, C. S. Utilization of peanut husks as a filler in aliphatic-aromatic polyesters: Preparation, characterization, and biodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 11, p. 2388–2395, 2012a.

- WU, C. S. Characterization of cellulose acetate-reinforced aliphatic-aromatic copolyester composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1249–1256, 2012b.
- XIA, C. et al. Microcalorimetric and microscopic studies of the effect of chitosan quaternary ammonium salt on mitochondria. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 828–833, abr. 2019.
- XIA, L. et al. Study on the classical and rheological properties of castor oil-polyurethane pre polymer (C-PU) modified asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 949–955, jun. 2016.
- ZHANG, X.; MA, P.; ZHANG, Y. Structure and properties of surface-acetylated cellulose nanocrystal/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. **Polymer Bulletin**, v. 73, n. 7, p. 2073–2085, 2016.
- ZHONG, Y. et al. Biodegradable Polymers and Green-based Antimicrobial Packaging Materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, nov. 2019.