



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS
Área de Concentração: Ciência de Alimentos



**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILMES ATIVOS DE
DIFERENTES BASES POLIMÉRICAS INCORPORADOS DE NITRITO
DE SÓDIO**

Autora: Edivânia Ribeiro Lopes

Orientadora: Prof^ª. DSc. Cristiane Patrícia de Oliveira

ITAPETINGA
BAHIA – BRASIL
Março de 2022

EDIVÂNIA RIBEIRO LOPES

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILMES ATIVOS DE
DIFERENTES BASES POLIMÉRICAS INCORPORADOS DE NITRITO
DE SÓDIO**

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Orientador: Prof^a. DSc. Cristiane Patrícia de Oliveira

ITAPETINGA
BAHIA – BRASIL
Março de 2022

664.09 Lopes, Edivânia Ribeiro
L851d Desenvolvimento e avaliação de filmes ativos de diferentes bases poliméricas incorporados de nitrito de sódio. / Edivânia Ribeiro Lopes. - Itapetinga: UESB, 2022.
68f.

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Área de Concentração: Ciência de Alimentos. Sob a orientação da Prof^a. D. Sc. Cristiane Patrícia de Oliveira.

1. Embalagens ativas - Quitosana - Nitrito de sódio. 2. Filmes ativos - Álcool polivinílico - Nitrito de sódio. 3. Filmes ativos - Características. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. II. Oliveira, Cristiane Patrícia de. III. Título.

CDD(21): 664.09

Catálogo na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535

Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Embalagens ativas - Nitrito de sódio
2. Alimentos – Filmes ativos
3. Embalagens ativas – Qualidade da carne

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

Título: DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILMES ATIVOS DE DIFERENTES BASES POLIMÉRICAS INCORPORADOS DE NITRITO DE SÓDIO.

Autor (a): EDIVÂNIA RIBEIRO LOPES

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Cristiane Patrícia de Oliveira

Coorientador (a): Prof.^a Dr.^a Taíla Veloso de Oliveira

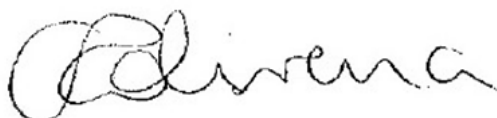
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de **MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DE ALIMENTOS**, pela Banca Examinadora.



Prof. Dr. Eduardo Mendes Ramos
Membro Externo - UFLA



Prof.ª Dr.ª Renata Cristina Ferreira Bonomo
UESB



Prof.ª Dr.ª Cristiane Patrícia de Oliveira
Orientadora – UESB
Presidente da Banca

Itapetinga-BA, 15 de março de 2022.

À Deus

Ao meu marido Ronei

À minha mãe Fátima

Aos meus irmãos

Dedico!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem a tua presença nenhum objetivo deste trabalho teria sido alcançado. Tu és fiel!

À meu marido Ronei que sem ele não teria conseguido nem começar essa jornada. À minha mãe Fátima, meus irmãos, cunhados e sobrinhos, por todo amor, carinho, confiança e orações. Amo vocês!

À Elizabeth e ao seu marido Lucas, pela força, incentivo e confiança em mim, vocês foram pessoas maravilhosas. Deus sempre me presenteia com pessoas como vocês em minha vida. Somente Deus para pagar por tudo que fizeram por mim!

Agradeço à minha orientadora Cristiane Patrícia, pela ajuda, colaboração, orientação, confiança, compreensão, dedicação, profissionalismo e sobretudo paciência. Não poderia ter escolhido orientadora/amiga melhor!

Ao colega de laboratório Rômicy Dermondes pelos dias de luta no laboratório. À Marcela pela ajuda das análises na reta final.

A todos os amigos que de alguma forma contribuíram para a realização desta caminhada.

A Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB) pela oportunidade de realização do curso. Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, à Jamille por todo esforço e ajuda. Aos professores do programa pelo conhecimento transmitido que contribuíram para minha formação.

Aos professores da banca, Renata Cristina Ferreira Bonomo e Eduardo Mendes Ramos, por terem aceitado o convite, espero aprender e melhorar com as críticas construtivas e sugestões.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela bolsa concedida.

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste sonho.

Obrigada a todos!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE FIGURA.....	vi
LISTA DE QUADRO.....	vii
RESUMO.....	viii
I – REFERENCIAL TEÓRICO.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	2
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	10
II-OBJETIVOS GERAIS.....	16
III – CAPÍTULO I – DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILME ATIVO À BASE DE QUITOSANA INCORPORADO DE NITRITO DE SÓDIO.....	17
RESUMO.....	17
ABSTRACT.....	18
1.INTRODUÇÃO.....	19
2. MATERIAL E MÉTODOS	19
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4. CONCLUSÃO.....	29
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29
IV – CAPÍTULO II – FILMES DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO/ CARBOXIMETILCELULOSE INCORPORADOS DE NITRITO DE SÓDIO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO.....	35
RESUMO.....	35
ABSTRACT.....	36
1. INTRODUÇÃO.....	37
2. MATERIAL E MÉTODOS	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4. CONCLUSÃO.....	52
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

LISTA DE TABELAS

III – CAPÍTULO I – Desenvolvimento e avaliação de filme ativo à base de quitosana incorporado de nitrito de sódio

Tabela 1- Propriedades de espessura, permeabilidade ao vapor d'água, solubilidade dos filmes de quitosana (<i>Q</i>) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 mg/kg.	23
Tabela 2 - Propriedades de cor (L^* , a^* , b^* e ΔE) e opacidade dos filmes de quitosana (<i>Q</i>) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 mg/kg.	25
Tabela 3 - Propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura na ruptura dos filmes de quitosana (<i>Q</i>) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 mg/kg.	26

IV – CAPÍTULO II – Desenvolvimento de filme à base de álcool polivinílico/carboximetilcelulose incorporado de nitrito de sódio para aplicação em carnes.

Tabela 1- Propriedades de espessura, permeabilidade ao vapor d'água, cor (L^* , a^* , b^* , ΔE , WI), opacidade dos filmes de álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg. ...	43
Tabela 2- Propriedades de resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade dos filmes de álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.	44

LISTA DE FIGURAS

I – REFERENCIAL TEÓRICO

Figura 1 - Reação da conversão do nitrato/nitrito em oxido nítrico.....9

Figura 2 - Reação de formação da cor rosa na carne.....9

III – CAPÍTULO I – Desenvolvimento e avaliação de filme ativo à base de quitosana incorporado de nitrito de sódio

Figura 1- Comportamento de filme de quitosana com 0, 50, 100 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO_2) em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....27

Figura 2 - Comportamento de filme de quitosana com 0, 50, 100 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO_2) em análise de difração de raios X.28

Figura 3 - Comportamento de filme de quitosana com 0, 50, 100 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO_2) em análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).29

IV – CAPÍTULO II – Desenvolvimento de filme à base de álcool polivinílico/carboximetilcelulose incorporado de nitrito de sódio para aplicação em carnes.

Figura 1 - Curva analítica de nitrito de sódio (NaNO_2).....42

Figura 2 - Comportamento de filme de álcool polivinílico/carboximetilcelulose com 0, 50, 100 e 500 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO_2) em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).46

Figura 3 - Comportamento de filme de álcool polivinílico/carboximetilcelulose com 0, 50, 100 e 500 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO_2) em análise termogravimétrica (TGA).47

Figura 4 - Comportamento de filme de álcool polivinílico/carboximetilcelulose com 0, 50, 100 e 500 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO_2) em Análise térmica diferencial (DTA).....48

Figura 5 - Propriedades de cor: índice de vermelho (a), saturação (b) e tonalidade (c) de carnes embaladas com filmes de polivinil cloreto (PVC) e álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.....49

Figura 6 - Propriedades de cor: luminosidade, índice de amarelo e tonalidade de carnes embaladas com filmes de polivinil cloreto (PVC) e álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.....50

Figura 7 - Armazenamento de carnes nos dias 0, 3 e 6 embaladas com filmes de polivinil cloreto (PVC) e álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.....50

Figura 8 - Resultado da análise de oxidação lipídica de carnes embaladas com filmes de polivinil cloreto (PVC) e álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.....51

Figura 9 - Resultado da análise de nitrito residual de carnes embaladas com filmes de polivinil cloreto (PVC) e álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.....52

LISTA DE QUADRO

Quadro. 1. Estudos de filmes/revestimentos ativo aplicados em carnes frescas.....	4
--	---

RESUMO

LOPES, Edivânia Ribeiro. **Desenvolvimento e avaliação de filmes ativos de diferentes bases poliméricas incorporados de nitrito de sódio**. Itapetinga, BA: UESB, 2022. 68.p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos).*

Embalagem ativa é uma tecnologia que incorpora compostos ativos na matriz polimérica de um material que será utilizado para embalar alimentos, dentre as suas finalidades estão a de manter ou melhorar as condições do alimento embalado. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi elaborar e analisar as características de filmes ativos de quitosana (Capítulo I) e também de filmes de álcool polivinílico/carboximetilcelulose (Capítulo II) incorporados com o aditivo nitrito de sódio (NaNO_2). Diferentes concentrações de NaNO_2 (0 mg/kg; 50 mg/kg; 100 mg/kg; e 500 mg/kg) foram incorporados nas bases poliméricas juntamente com plastificante glicerol. Os filmes foram desenvolvidos pelo método de *casting* e foram avaliados quanto às propriedades de espessura, permeabilidade ao vapor d'água, solubilidade, cor, opacidade, propriedades mecânicas, físicas, químicas e térmicas. O filme de base polimérica de álcool polivinílico/carboximetilcelulose também foi avaliado quanto a sua ação ativa como embalagem de carne suína, sendo esta avaliada quanto a cor, a oxidação de lipídeos e migração do nitrito. Foi observado para os filmes com a base polimérica quitosana que a adição do NaNO_2 interferiu na coloração; diminuiu a permeabilidade ao vapor d'água, a espessura e a cristalinidade; enquanto as propriedades mecânicas não foram alteradas. A adição do NaNO_2 nos filmes com a base polimérica álcool polivinílico/carboximetilcelulose não interferiu nas suas propriedades. Quanto as carnes embaladas com os filmes observaram-se que o filme padrão apresentou maiores valores de índice de vermelho (a^*) e saturação (C^*) já a luminosidade (L^*) diminuiu com o tempo de armazenamento e o índice de amarelo (b^*) e saturação (h) aumentou e depois diminuiu com o tempo. A oxidação lipídica aumentou com o tempo de armazenamento para todas as carnes com valor inicial de 0,34 mg MDA/kg e máximo de 2,55 mg MDA/kg. Houve a migração do nitrito da embalagem para a carne, à medida que a concentração de nitrito aumentou também aumentou a concentração de nitrito residual. Os filmes incorporados com nitrito de sódio apresentaram características adequadas para desenvolver filmes ativos para uso em produtos cárneos, mas são necessários mais estudos para sua aplicação.

Palavras-chave: Embalagem ativa; Álcool polivinílico; Carboximetilcelulose; Quitosana.

*Orientadora: Cristiane Patrícia de Oliveira, Dsc. UESB

ABSTRACT

LOPES, Edivânia Ribeiro. **Development and evaluation of active films of different incorporated polymeric bases of sodium nitrite**. Itapetinga, BA: UESB, 2022. 68.p. Dissertation. (Master's in Food Science and Engineering, Food Science Concentration Area).**

Active packaging is a technology that incorporates active compounds in the polymeric matrix of a material that will be used to package food, among its purposes are to maintain or improve the conditions of the packaged food. Therefore, the objective of the present work was to elaborate and analyze the characteristics of active chitosan films (Chapter I) and also of polyvinyl alcohol/carboxymethylcellulose films (Chapter II) incorporated with the additive sodium nitrite (NaNO_2). Different concentrations of NaNO_2 (0 mg/kg; 50 mg/kg; 100 mg/kg; and 500 mg/kg) were incorporated into the polymeric bases together with the plasticizer glycerol. The films were developed by the casting method and were evaluated for thickness, water vapor permeability, solubility, color, opacity, mechanical, physical, chemical and thermal properties. Polyvinyl alcohol/carboxymethylcellulose polymer-based film was also evaluated for its active action as pork packaging, which was evaluated for color, lipid oxidation and nitrite migration. It was observed for the films with the chitosan polymer base that the addition of NaNO_2 interfered with the coloration; decreased water vapor permeability, thickness and crystallinity; while the mechanical properties have not changed. The addition of NaNO_2 in the films with the polymeric base polyvinyl alcohol/carboxymethylcellulose did not interfere in their properties. As for the meats packed with the films, it was observed that the standard film presented higher values of red index (a^*) and saturation (C^*), whereas the luminosity (L^*) decreased with storage time and the yellow index (b^*) and saturation (h) increased and then decreased with time. Lipid oxidation increased with storage time for all meats with an initial value of 0.34 mg MDA/kg and a maximum of 2.55 mg MDA/kg. There was a migration of nitrite from the packaging to the meat, as the concentration of nitrite increased so did the concentration of residual nitrite. The films incorporated with sodium nitrite showed adequate characteristics to develop active films for use in meat products, but further studies are needed for their application.

Keywords: Active packaging; Polyvinyl alcohol; Carboxymethylcellulose; chitosan.

**Advisor: Cristiane Patrícia de Oliveira, Dsc. UESB

I – REFERENCIAL TEÓRICO

1. INTRODUÇÃO

Inovações na área de carnes estão sendo propostas dentre as possibilidades de inovação estão a substituição da adição direta do nitrito sintético em produtos cárneos por outras tecnologias. Uma opção é o uso de embalagens ativas que podem ser acrescidas do nitrito. Estas embalagens quando aplicadas às carnes evitam alguns inconvenientes da sua adição direta no produto e podem melhorar características de qualidade como, por exemplo, as relacionadas a cor da carne.

Embalagens ativas são tecnologias que incorporam compostos ativos, na matriz polimérica ou no ambiente da embalagem, e estes interagem com o alimento aumentando a vida útil do produto e melhora dos produtos alimentícios (BOLUMAR et al., 2016; RIAZ et al., 2020a; CARDOSO et al., 2019; ROY et al., 2020; ROY e RHIM, 2020). O uso destas em diferentes tipos de produtos pode oferecer uma série de benefícios tecnológicos além de evitar alguns inconvenientes proporcionados pela adição direta dos aditivos aos produtos.

O nitrito é um aditivo muito utilizado em produtos cárneos pois apresenta propriedades interessantes como atividade antimicrobiana, antioxidante, além de quando adicionando em determinados produtos conferir sabor e cor característicos de produtos curados. Por outro lado o uso de nitrito está associado à ocorrência de problemas na saúde dos consumidores, tais como câncer. Sendo assim, uma redução ou eliminação do uso do nitrito em produtos de carnes é um ponto desejável para a indústria (ALAHAKOON et al., 2015).

Uma alternativa para utilizar o nitrito na carne é através da incorporação do aditivo na matriz polimérica de filmes e desenvolvimento de embalagens ativas com a finalidade de preservar e/ou melhorar as características da carne e seus produtos. Acredita-se que o desenvolvimento de filme ativo incorporado de nitrito de sódio é uma alternativa promissora para a indústria cárnea. Pesquisas utilizando embalagens ativas e nitrito sintético foram desenvolvidas (CHATKITANAN e HARNKARNSUJARIT, 2020, 2021; KATEKHONG et al., 2022) e obtiveram resultados satisfatórios na melhoria da cor e estabilidade da oxidação lipídica de carnes in natura.

A matriz polimérica utilizada para o desenvolvimento da embalagem ativa é um dos aspectos mais importantes para a ação adequada da mesma. A quitosana é um derivado da quitina, renovável, biodegradável, não é tóxico, é solúvel em meio ácido e possui capacidade de adsorção de íons metálicos (NIKIFOROVA; KOZLOV; TELEGIN, 2021). O poli (álcool

vinílico) ou álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético, semicristalino, solúvel em água, atóxico, não cancerígeno, biodegradável (MALLAKPOUR; MOTIRASOUL, 2017) e possui compatibilidade com outros polímeros (SU et al., 2022). A carboximetilcelulose (CMC) é um biopolímero derivado da celulose (AKHTAR et al., 2018), é biodegradável (RIAZ et al., 2020b), solúvel em água e possui boa capacidade de formação de filme (SU et al., 2010). Estes polímeros são empregados em uma variedade de aplicações para alimentos (ANSORENA, MARCOVICH e PEREDA, 2017; RIAZ et al., 2020a; DESHMUKH et al., 2021; NGUYEN e LEE, 2022; SHIN et al., 2014) o que os torna interessantes para o desenvolvimento de embalagens ativas para aplicação em alimentos.

Devido às vantagens dos polímeros apresentados e a possibilidade de incorporação do nitrito nos mesmos, viu-se uma possibilidade de desenvolver embalagens ativas com estes materiais. Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi elaborar e analisar as características de filmes ativos de quitosana e também blendas de álcool polivinílico/carboximetilcelulose incorporados com o nitrito de sódio.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Embalagem ativa

A embalagem ativa é aquela que irá interagir com o produto aumentando a qualidade e vida útil do produto (TIEKSTRA et al., 2021) por meio de incorporação de compostos ativos dentro da embalagem ou na matriz polimérica (BOLUMAR et al., 2016). O sistema de embalagem ativa tem como propriedade: absorção/eliminação (oxigênio, umidade, etc.), liberação/emissão (antioxidantes, conservantes, aromas, etc.), controle de temperatura (embalagens de auto aquecimento e auto resfriamento, etc.), removedor de propriedades (lactose, etc.), controle microbiano e de qualidade (tratamento de superfície e UV) (KERRY; O'GRADY; HOGAN, 2006).

Estas embalagens mostram um excelente potencial para a indústria de carne (SCHUMANN; SCHMID, 2018), pois ao invés de adicionar o aditivo diretamente a carne, esse é incorporado na matriz polimérica do filme (COMA, 2008), o que traz vantagens em relação à liberação controlada do composto ativo reduzindo a quantidade de nitrito residual e ainda podendo fazer o uso de materiais biodegradáveis (CHATKITANAN; HARNKARNSUJARIT, 2020). Por isso, vários estudos estão sendo desenvolvidos para aplicação de filmes em carnes com objetivo de melhorar a cor, preservar/prolongar a vida útil e monitorar a carne, como está apresentado no Quadro 1. O desenvolvimento em escala

industrial dessas embalagens ainda é lento devido ao custo de produção e dificuldade para produção (DOMÍNGUEZ et al., 2018) e propriedades de barreira mais baixas quando comparados aos plásticos (XUE et al., 2021). Contudo, em geral os estudos apresentados mostram que as embalagens ativas têm grande/ potencial para aplicação em alimentos, principalmente, quando são incorporados extratos naturais ou aditivos sintéticos na base polimérica, pois, geralmente, ocorrem melhorias nas propriedades dos filmes e na qualidade do produto aplicado.

Como pode também ser visto no Quadro 1, as embalagens ativas podem ser produzidas a partir de materiais poliméricos renováveis e biodegradáveis. Portanto, além de desempenhar suas funções tecnológicas para o produto, oferecem também uma opção sustentável para o ambiente.

Dentre a opção de materiais que podem ser utilizados para o desenvolvimento de filmes estão a quitosana, álcool polivinílico (PVA) e carboximetilcelulose (CMC). Aplicação desses filmes em carnes foram satisfatórias quanto a manutenção das características de qualidade dos produtos testados. Sendo assim uma as embalagens ativas são uma opção tecnológica viável para ser testada quanto a sua aplicação na indústria de carnes.

Quadro 1. Estudos de filmes/revestimentos ativo aplicados em carnes frescas

Tipo de embalagem	Matriz polimérica	Composto ativo	Carne	Autores
Filme indicador de pH	Amido de batata	Ágar, corantes naturais extraídos de batata doce roxa	Suína	Choi et al. (2017)
Filme indicador	Amido/ álcool polivinílico	Antocianina de Roselle (<i>Hibiscus sabdariffa L.</i>)	Carpa prata	Zhai et al. (2017)
Filmes indicador de pH	Amido / gelatina	Antocianina de rabanete vermelho	Frango	Chayavanich, Thiraphibundet e Imyim (2020)
Filme indicador	Carragena	Curcumina, antocianina, glucomanano konjac e óleo de camélia	Frango	Zhou et al. (2021)
Filme indicador	Pectina	Extrato de beterraba (BTE, 0, 1, 2 e 3%, p / p)	Bovina	Guo et al. (2021)
Revestimento	Hidroxipropilmetilcelulose/ Quitosana e	Celulase	Suína	Zimoch-Korzycka e Jarmoluk (2017)
Revestimento	Quitosana	Óleo essencial de <i>Zataria multiflora</i> e extrato hidroalcoólico de <i>Rhus coriaria L.</i>	Bovina	Mojaddar Langroodi et al. (2018)
Revestimento	Quitosana	Extrato de própolis e óleo essencial de <i>Zataria multiflora</i>	Frango	Mehdizadeh e Mojaddar Langroodi (2019)
Filme	Quitosana	Extratos de casca de amendoim e resíduo de pimenta rosa	Frango reestruturado (hambúrguer)	Serrano-León et al. (2018)
Filme	κ-carragenina	cúrcumina	Suína e camarão	Liu et al. (2018)
Filme	LDPE / quitosana	Óleo essencial de <i>Satureja hortensis</i>	Frango	Moradi et al. (2020)
Filme	Quitosana	Óleo essencial de caroço de damasco (<i>Prunus armeniaca</i>)	Bovina	Wang et al. (2020)

Filme	Amido termoplástico incorporado e polietileno linear de baixa densidade	Nitrito de sódio	Suína	Chatkitanan e Harnkarnsujarit (2020)
Filme	Quitosana	Ácido ferúlico, ácido p-cumárico	Camarão	Liu et al. (2017a)
Filme	Quitosana e zeína	Óleo essencial com polifenóis (chá, flavonas da própolis e proantocianidinas de uva)	Suína	Xue et al. (2021)
Filme	Quitosana	Tomilho, cravo, cinza espinhosa, erva-doce, gerânio e canela	Suína	Liu et al. (2017b)
Filme	Amido de batata	Pectina de casca de maçã, óleo essencial de <i>Zataria multiflora</i> microencapsulado e nanopartículas de óxido de zircônio	Codorna	Sani et al. (2021)
Filme	Amido	Óleo de tomilho	Suína	Yuan et al. (2021)
Filme	Quitosana	Óleo essencial de alho nano-lipossomal	Frango	Kamkar et al. (2021)
Filme	Quitosana	ϵ -polilisina	Bovina	Alirezalu et al. (2021)
Filmes	Amido	Concentração de extrato de couve roxa e soro de leite doce	Carne moída	Sanches et al. (2021)
Filme	Amido termoplástico incorporado e polietileno linear de baixa densidade	Nitrito	Suína	Chatkitanan e Harnkarnsujarit (2021)
Filme	Amido termoplástico e tereftalato de polibutileno adipato	Nitrito	Suína	Katekhong et al. (2022)

2.1.1. Quitosana

A quitosana é um derivado da quitina. A quitina, é o segundo polímero natural mais importante do mundo ficando atrás apenas da celulose, é formada por poli β -(1 \rightarrow 4)-N-acetil-D-glucosamina (RINAUDO, 2006). As principais fontes de quitina são: crustáceos (camarão e caranguejo), insetos, moluscos, cefalópodes (lulas, polvos e anelídeos), protozoários, algas marinhas, celenterados, fungos (MATI-BAOUCHE et al., 2014). Quando 50% - 90% da quitina for desacetilada é denominada de quitosana (PANDIT et al., 2021).

A quitosana é um heteropolímero de 2-acetamido-2-desoxi- d- glucopiranosose (GlcNAc) e 2-amino-2-desoxi- d- glucopiranosose (GlcN) ambas ligados a β - (1,4) (MATI-BAOUCHE et al., 2014), a GlcN sempre em maior proporção (GONSALVES et al., 2011). A quitosana é o único polímero catiônico pseudonatural (RINAUDO, 2006), é renovável, tem baixo custo, dispõe de biodegradabilidade, não é tóxico, solúvel em meio ácido e possui capacidade de adsorção de íons metálicos (NIKIFOROVA; KOZLOV; TELEGIN, 2021). É empregado em uma variedade de aplicações como aditivos alimentares, antimicrobiano, espessante, estabilizante em alimentos (WANG et al., 2021), engenharia de tecidos, cicatrização de feridas e filmes biodegradáveis para alimentos (ANSORENA, MARCOVICH e PEREDA, 2017; RIAZ et al., 2020a; DESHMUKH et al., 2021).

Em geral os filmes de quitosana apresentam coloração amarelo claro (HAFSA et al., 2016), propriedades mecânicas pobres (XIE et al., 2021) e maior permeabilidade a gases e vapor d'água (ELSABEE; ABDU, 2013) quando comparados aos materiais poliméricos sintéticos e naturais.

Alguns pesquisadores incorporaram compostos ativos na quitosana e observaram os efeitos dos mesmos nas características dos filmes. Sun et al. (2017) desenvolveram filmes de quitosana incorporados de polifenóis de maçã jovem (0,25%, 0,50%, 0,75% e 1,0%) e perceberam que a cor do filme se tornou mais escura e opaca. Liu et al. (2020) ao incorporar ácido kójico (0,5%, 1% e 2%) ao filme de quitosana também perceberam filmes mais escuros e mais opacos, além de obter aumento na resistência à tração e no alongamento com o aumento da concentração de ácido kójico no filme. Moalla et al. (2021) utilizaram extrato hidro alcoólico e óleo essencial de *Artemisia campestris* nos filmes de quitosana e perceberam diminuição na solubilidade dos filmes. Siripatrawan e Vitchayakitti (2016) adicionaram extrato de própolis (0, 2,5, 5, 10 e 20%) nos filmes de quitosana e perceberam diminuição na permeabilidade ao vapor d'água de acordo aumentava a concentração de própolis. Os estudos revelaram melhorias das propriedades físicas e mecânicas dos filmes de quitosana quando incorporado algum composto ativo.

2.1.2. Álcool Polivinílico

O poli (álcool vinílico) ou álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético, semicristalino, solúvel em água, atóxico, não cancerígeno, biodegradável (MALLAKPOUR; MOTIRASOUL, 2017) e possui compatibilidade com outros polímeros (SU et al., 2022). O PVA é obtido através da polimerização do poli (acetato de vinila) (CHIELLINI et al., 2003) sendo utilizado em embalagens biodegradáveis e materiais de revestimento (NGUYEN; LEE, 2022).

Geralmente os filmes de PVA são transparentes (SU et al., 2022), possuem excelentes propriedades mecânicas (CANO et al., 2015; SU et al., 2022) e boas propriedades de barreira ao oxigênio (MARVDASHTI; KOOCHEKI; YAVARMANESH, 2017) porém possui propriedades pobres de barreira ao vapor de água (NGUYEN; LEE, 2022). Diante dessas características, filmes de PVA estão sendo desenvolvidos e estudados a fim de avaliar e melhorar suas características. Annu, Ali e Ahmed (2021) produziram filmes ativos incorporados de extrato vegetal natural a partir de uma mistura de quitosana e PVA, resultando em filmes flexíveis, homogêneos e transparentes, com barreira de luz UV ativa e excelente propriedade antioxidante. Nguyen e Lee (2022) produziram filmes de PVA e dímero de alquil ceteno e adquiriram filmes com maior resistência à água e propriedades de barreira ao vapor de água. Su et al. (2022), desenvolveram plásticos compostos à base de PVA, amido esterificado e glândula e obtiveram filmes com menor hidrofobicidade, maiores propriedades de tração e maior biodegradabilidade. Terzioğlu et al. (2021) elaboraram filmes compostos à base de quitosana e PVA incorporados de cascas de frutas e tiveram aumento na espessura, estabilidade térmica e permeabilidade ao vapor de água, além de melhorar a barreira de luz ultravioleta-visível, porém com menor transparência. Esses resultados mostram que quando o PVA em blends com outros polímeros ou composto ativo produz filmes com características diferenciadas podendo ser aplicado em diferentes tipos de produtos.

2.1.3. Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose (CMC) é um biopolímero derivado da celulose através da reação catalisada de celulose com ácido cloroacético (AKHTAR et al., 2018), isso sucede a introdução do grupo carboxilmetil (-CH₂COOH) (HU; QIANG; WANG, 2017). É formado por β-D-glicose e β-D-glucopiranosose 2-O-(carboximetil) que estão ligados através de ligações β-1,4-glicosídicas (MUPPALLA et al., 2014). É um polissacarídeo aniônico (AKHTAR et al., 2018), biodegradável (RIAZ et al., 2020b), solúvel em água e possui boa capacidade de

formação de filme (SU et al., 2010). É utilizada em alimentos, produtos farmacêuticos (SU et al., 2010), biomassa agrícola, embalagens biodegradáveis (SHIN et al., 2014).

Em geral, os filmes de CMC são transparentes (LI et al., 2020), totalmente solúveis em água (ZAHEDI; FATHI-ACHACHLOUEI; YOUSEFI, 2018) e com propriedades mecânicas e de barreiras fracas (AKHTAR et al., 2018). Alguns autores incorporaram compostos ativos na matriz polimérica de CMC e obtiveram filmes com propriedades físicas, mecânicas e de barreira melhoradas. Li et al. (2020), isolaram nanocelulose de resíduos de casca de ervilha em filme de CMC e observaram melhorias na barreira UV, resistência mecânica, barreira ao vapor de água e estabilidade térmica. Akhtar et al. (2018) produziram filmes à base de CMC enriquecidos com polissacarídeos de casca de grão de bico e obtiveram resultados melhorados nas propriedades de espessura, solubilidade em água e a resistência à tração. Roy e Rhim (2020) desenvolveram filme de CMC incorporado com cúrcuma e óxido de zinco e obtiveram propriedades aumentadas na barreira UV e propriedades de barreira ao vapor de água, além de propriedades antioxidantes e antibacterianas. Simsek, Eke e Demir (2020), em seus estudos investigaram o efeito da adição de óleo essencial obtido de diferentes plantas em filmes de CMC e observaram aumento na resistência à tração dos filmes.

As bases poliméricas apresentadas podem ser utilizadas para o desenvolvimento de embalagens ativas para uma ampla aplicação na indústria de alimentos, incluindo a área de carnes.

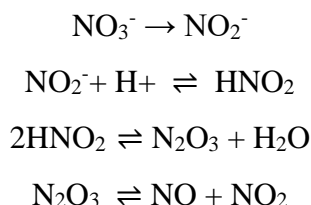
2.2. Nitratos e nitritos

Nitratos e nitritos são aditivos formados por nitrogênio e oxigênio em diferentes estruturas químicas; o nitrito é formado por um nitrogênio e dois oxigênios (NO_2^-) e o nitrato três oxigênio e um nitrogênio (NO_3^-). Esses aditivos são baratos e possuem diversas propriedades (GASSARA et al., 2016) como ação antimicrobiana e antioxidante e possibilidade de conferir cor e sabor característicos de produto curado (JO et al., 2020). A legislação Brasileira permite um limite máximo residual de 0,015 g/100g de nitrito de sódio ou potássio e 0,03 g/100g de nitrato de sódio ou potássio em produtos cárneos (BRASIL, 2019). O nitrito de sódio é um sal, cristalino, branco-amarelado, solúvel em água, amônia e metanol e pouco solúvel em etanol (NCBI, 2022). Possui ponto de fusão em 271 °C e ponto de ebulição em 320 °C e peso molecular de 69,00 g/mol (SIGMA-ALDRICH, 2010).

Quando o nitrito é adicionado na carne a cor curada é formada através da reação entre a mioglobina e o óxido nítrico (NO) (JO et al., 2020). O nitrato só é eficaz se primeiro for reduzido a nitrito (SINDELAR; MILKOWSKI, 2012), essa redução é realizada por bactérias

nitrato-redutoras que estão presentes naturalmente na carne (RAMOS; GOMIDE, 2017). A formação do NO é demonstrado na Figura 1.

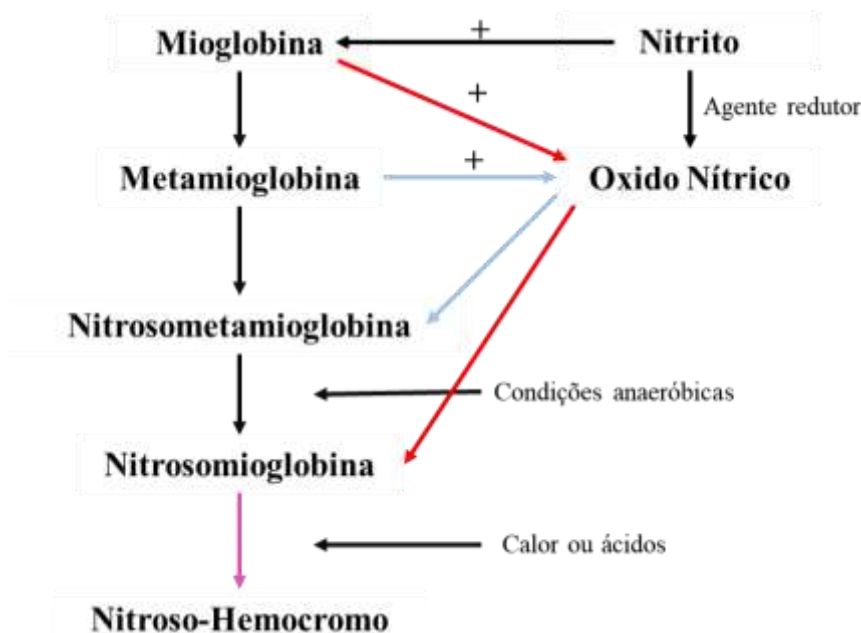
Figura 1 - Reação da conversão do nitrato/nitrito em óxido nítrico.



Fonte: Adaptado de Ramos e Gomide (2017)

Na mioglobina, o NO se liga à 6ª posição do ferro no estado ferroso (Fe^{2+}) e forma o pigmento nitrosomioglobina (NOMB) com coloração vermelho-rosado. Caso o NO se ligue ao ferro no estado oxidado (Fe^{3+}) o pigmento formado é nitroso-metamioglobina (NOMMb) com coloração marrom, sendo este pigmento transiente totalmente instável. Em condições anaeróbicas o NOMMb é convertido em NOMB (Figura 2) (CLAUS; DU, 2013). Outro pigmento obtido como uma forma de estabilizar a molécula da NOMB é formar o pigmento nitroso-hemocromo (NOHem) com coloração rosa, promovendo a desnaturação da globina pelo aquecimento ($50\text{-}60^\circ\text{C}$) (RAMOS; GOMIDE, 2017).

Figura 2 - Reação de formação da cor rosa na carne.



Fonte: Adaptado de Hunt e King (2012)

O nitrito e o nitrato são utilizados nos produtos cárneos através da adição direta em uma massa cárnea (HONIKEL, 2008). Esse uso do nitrito/nitrato vem sendo associado a

problemas de saúde dos consumidores como ao desenvolvimento de câncer, causado pela formação de nitrosaminas. As nitrosaminas são formadas quando os derivados do nitrito reagem com aminas secundárias em condições de altas temperaturas e condições ácidas (estômago) (BEDALE; SINDELAR; MILKOWSKI, 2016). A metemoglobinemia é outro problema causado pelo nitrito/nitrato quando ingerido em excesso ou por meio da contaminação de água para beber. A metemoglobinemia é a redução do transporte do oxigênio pela hemoglobina do sangue quando se ingere níveis excessivos de nitrito/nitrato; esse reage com o ferro reduzido (Fe^{2+}) na hemoglobina dos glóbulos vermelho, oxidando-os como ocorre com a mioglobina, e impedindo a ligação do oxigênio na molécula. Essa oxidação da hemoglobina causa uma coloração azulada pelo corpo em estágio inicial, prolongando para casos mais graves como cianose, dispneia, náusea e sangue com coloração marrom-chocolate (GASSARA et al., 2016; ZHEN e HAKMEH, 2021). Em controvérsia a estes problemas, alguns autores apontam que os nitratos e nitritos desempenham funções importantes para saúde humana como regulação da pressão arterial, melhoria no desempenho do exercício (BRYAN, 2016), defesa contra a gastroenterite (SANTAMARIA, 2006), triglicerídeos mais baixos e melhoria na função vascular (BRYAN; IVY, 2015).

Em face a estas desvantagens do uso direto do nitrito sintético, pesquisadores têm buscado formas alternativas para associar o aditivo a outras tecnologias como por exemplo em embalagens ativas para carnes. Chatkitanan e Harnkarnsujarit (2020), elaboraram filmes de amido termoplástico composto com nitrito de sódio (1% e 5%) e polietileno linear de baixa densidade (50% e 60%) e aplicaram em carne suína, viram resultados excelentes como aumento da vermelhidão, impedimento do crescimento microbiano e da oxidação lipídica. Chatkitanan e Harnkarnsujarit (2021), incorporaram nitrito (0,25-2%) em filmes de amido termoplástico e polietileno linear de baixa densidade e aplicaram em carne suína, concluíram que a incorporação do nitrito melhorou o índice de vermelho (pela formação da nitrosomioglobina) e reduziu o crescimento microbiano. Katekhong et al. (2022), produziram amido termoplástico com nitrito (1–5%) e tereftalato de polibutileno adipato (30/70 e 40/60) e o embalararam em carne suína. Estes autores observaram que a adição do nitrito nos filmes retardou a deterioração lipídica e melhorou os valores de vermelhidão. Estas embalagens tiveram resultados satisfatórios para melhorar a qualidade da carne.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTAR, H. M. S. et al. Production and characterization of CMC-based antioxidant and antimicrobial films enriched with chickpea hull polysaccharides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 469–477, 2018.

- ALAHAKOON, A. U. et al. Alternatives to nitrite in processed meat: Up to date. **Trends in Food Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 37–49, 2015.
- ALIREZALU, K. et al. Packaging of beef fillet with active chitosan film incorporated with ϵ -polylysine: An assessment of quality indices and shelf life. **Meat Science**, v. 176, n. February, p. 108475, 2021.
- ANNU; ALI, A.; AHMED, S. Eco-friendly natural extract loaded antioxidative chitosan/polyvinyl alcohol based active films for food packaging. **Heliyon**, v. 7, n. 3, p. e06550, 2021.
- ANSORENA, M. R.; MARCOVICH, N. E.; PEREDA, M. Food Biopackaging Based on Chitosan. **Handbook of Ecomaterials**, n. September, p. 1–27, 2017.
- BEDALE, W.; SINDELAR, J. J.; MILKOWSKI, A. L. Dietary nitrate and nitrite: Benefits, risks, and evolving perceptions. **Meat Science**, v. 120, p. 85–92, 2016.
- BOLUMAR, T. et al. Rosemary and oxygen scavenger in active packaging for prevention of high-pressure induced lipid oxidation in pork patties. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 7, p. 26–33, 2016.
- BRASIL. **RDC n° 272, de 14 de março de 2019. Dispõe sobre os aditivos alimentares autorizados para uso em carnes e produtos cárneos.** Disponível em: <<http://antigo.anvisa.gov.br/legislacao#/visualizar/392901>>. Acesso em: 19 mar. 2020.
- BRYAN, N. . Nitrites and Nitrates. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 73–78, 2016.
- BRYAN, N. S.; IVY, J. L. Inorganic nitrite and nitrate: Evidence to support consideration as dietary nutrients. **Nutrition Research**, v. 35, n. 8, p. 643–654, 2015.
- CANO, A. et al. Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly(vinyl alcohol). **Food Hydrocolloids**, v. 48, p. 84–93, 2015.
- CARDOSO, G. P. et al. Retail display of beef steaks coated with monolayer and bilayer chitosan-gelatin composites. **Meat Science**, v. 152, n. February, p. 20–30, 2019.
- CHATKITANAN, T.; HARNKARNSUJARIT, N. Development of nitrite compounded starch-based films to improve color and quality of vacuum-packaged pork. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 25, n. May, p. 100521, 2020.
- CHATKITANAN, T.; HARNKARNSUJARIT, N. Effects of nitrite incorporated active films on quality of pork. **Meat Science**, v. 172, n. June 2020, p. 108367, 2021.
- CHAYAVANICH, K.; THIRAPHIBUNDET, P.; IMYIM, A. Biocompatible film sensors containing red radish extract for meat spoilage observation. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 226, p. 117601, 2020.
- CHIELLINI, E. et al. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 6, p. 963–1014, 2003.
- CHOI, I. et al. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. **Food Chemistry**, v. 218, p. 122–128, 2017.
- CLAUS, J. R.; DU, C. Nitrite-embedded packaging film effects on fresh and frozen beef color development and stability as influenced by meat age and muscle type. **MESCI**, v. 95, n. 3, p. 526–535, 2013.
- COMA, V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products. **Meat Science**, v. 78, n. 1–2, p. 90–103, 2008.

- DESHMUKH, A. R. et al. Biodegradable films based on chitosan and defatted *Chlorella* biomass: Functional and physical characterization. **Food Chemistry**, v. 337, n. July 2020, p. 127777, 2021.
- DOMÍNGUEZ, R. et al. Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: A review. **Food Research International**, v. 113, n. June, p. 93–101, 2018.
- ELSABEE, M. Z.; ABDOL, E. S. Chitosan based edible films and coatings: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 4, p. 1819–1841, 2013.
- GASSARA, F. et al. Green Alternatives to Nitrates and Nitrites in Meat-based Products—A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 56, n. 13, p. 2133–2148, 2016.
- GONSALVES, A. D. A. et al. Diferentes Estrategias Para A Reticulaçao De Quitosana. **Quimica Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215–1223, 2011.
- GUO, Z. et al. Food Hydrocolloids Active-intelligent film based on pectin from watermelon peel containing beetroot extract to monitor the freshness of packaged chilled beef. **Food Hydrocolloids**, v. 119, n. 1, p. 106751, 2021.
- HAFSA, J. et al. Physical, antioxidant and antimicrobial properties of chitosan films containing *Eucalyptus globulus* essential oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 356–364, 2016.
- HONIKEL, K. O. The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products. **Meat Science**, v. 78, n. 1–2, p. 68–76, 2008.
- HU, D.; QIANG, T.; WANG, L. Quaternized chitosan/polyvinyl alcohol/sodium carboxymethylcellulose blend film for potential wound dressing application. **Wound Medicine**, v. 16, p. 15–21, 2017.
- HUNT, M e KING, A. Association Meat Color Measurement Guidelines. **American Meat Science Association – AMSA**, 2012. <https://meatscience.org/publications-resources/printed-publications/amsa-meat-color-measurement-guidelines>
- JO, K. et al. Nitrite sources for cured meat products. **LWT - Food Science and Technology**, v. 129, n. May, p. 109583, 2020.
- KAMKAR, A. et al. Nanocomposite active packaging based on chitosan biopolymer loaded with nano-liposomal essential oil: Its characterizations and effects on microbial, and chemical properties of refrigerated chicken breast fillet. **International Journal of Food Microbiology**, v. 342, n. August 2020, p. 109071, 2021.
- KATEKHONG, W. et al. Thermoplastic starch blown films functionalized by plasticized nitrite blended with PBAT for superior oxygen barrier and active biodegradable meat packaging. **Food Chemistry**, v. 374, n. December 2021, p. 131709, 2022.
- KERRY, J. P.; O'GRADY, M. N.; HOGAN, S. A. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. **Meat Science**, v. 74, n. 1, p. 113–130, 2006.
- LI, H. et al. Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose-based composite films reinforced by cellulose nanocrystals derived from pea hull waste for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 4104–4112, 2020.
- LIU, J. et al. Physical, mechanical and antioxidant properties of chitosan films grafted with different hydroxybenzoic acids. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 176–186, 2017a.

- LIU, J. et al. Effect of protocatechuic acid incorporation on the physical, mechanical, structural and antioxidant properties of chitosan film. **Food Hydrocolloids**, v. 73, p. 90–100, 2017b.
- LIU, J. et al. Films based on κ -carrageenan incorporated with curcumin for freshness monitoring. **Food Hydrocolloids**, v. 83, p. 134–142, 2018.
- LIU, X. et al. Development and properties of new kojic acid and chitosan composite biodegradable films for active packaging materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 483–490, 2020.
- MALLAKPOUR, S.; MOTIRASOUL, F. Preparation of PVA/ α -MnO₂-KH550 nanocomposite films and study of their morphology, thermal, mechanical and Pb(II) adsorption properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 103, p. 135–142, 2017.
- MARVDASHTI, L. M.; KOOCHEKI, A.; YAVARMANESH, M. Alyssum homolocarpum seed gum-polyvinyl alcohol biodegradable composite film: Physicochemical, mechanical, thermal and barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 280–293, 2017.
- MATI-BAOUCHE, N. et al. Chitosan as an adhesive. **European Polymer Journal**, v. 60, p. 198–212, 2014.
- MEHDIZADEH, T.; MOJADDAR LANGROODI, A. Chitosan coatings incorporated with propolis extract and Zataria multiflora Boiss oil for active packaging of chicken breast meat. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, p. 401–409, 2019.
- MOALLA, S. et al. Development and characterization of chitosan films carrying *Artemisia campestris* antioxidants for potential use as active food packaging materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 183, p. 254–266, 2021.
- MOJADDAR LANGROODI, A. et al. Effects of sumac extract dipping and chitosan coating enriched with Zataria multiflora Boiss oil on the shelf-life of meat in modified atmosphere packaging. **LWT - Food Science and Technology**, v. 98, n. April, p. 372–380, 2018.
- MORADI, E. et al. Prolonging shelf life of chicken breast fillets by using plasma-improved chitosan/low density polyethylene bilayer film containing summer savory essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 321–328, 2020.
- MUPPALLA, S. R. et al. Carboxymethyl cellulose-polyvinyl alcohol films with clove oil for active packaging of ground chicken meat. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 2, n. 2, p. 51–58, 2014.
- NCBI-NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. Sodium nitrite. **PubChem Compound Summary for CID 23668193**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-nitrite>>. Acesso em: 14 fev. 2022.
- NGUYEN, S. VAN; LEE, B. K. Polyvinyl alcohol/alkyl ketene dimer films with excellent water resistance and water vapor barrier properties. **Materials Letters**, v. 307, n. August 2021, p. 131045, 2022.
- NIKIFOROVA, T. E.; KOZLOV, V. A.; TELEGIN, F. Y. Chemisorption of copper ions in aqueous acidic solutions by modified chitosan. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 263, n. August 2020, p. 114778, 2021.
- PANDIT, A. et al. A systematic review of physical techniques for chitosan degradation. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, n. January, p. 100033, 2021.

- RAMOS, E. M.; GOMIDE, L. A. DE M. **Avaliação da qualidade de carnes: fundamentos e metodologias**. 2. ed. Viçosa, MG, 2017.
- RIAZ, A. et al. Chitosan-based biodegradable active food packaging film containing Chinese chive (*Allium tuberosum*) root extract for food application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 595–604, 2020a.
- RIAZ, A. et al. Effect of Chinese chives (*Allium tuberosum*) addition to carboxymethyl cellulose based food packaging films. **Carbohydrate Polymers**, v. 235, n. February, p. 115944, 2020b.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science** (Oxford), v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.
- ROY, S. et al. Preparation and characterization of synthetic melanin-like nanoparticles reinforced chitosan nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 231, n. December 2019, p. 115729, 2020.
- ROY, S.; RHIM, J. W. Carboxymethyl cellulose-based antioxidant and antimicrobial active packaging film incorporated with curcumin and zinc oxide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 666–676, 2020.
- SANCHES, M. A. R. et al. Active packaging with starch , red cabbage extract and sweet whey : Characterization and application in meat. . **LWT - Food Science and Technology**, v. 135, n. 110275, 2021.
- SANI, I. K. et al. Composite film based on potato starch/apple peel pectin/ZrO₂ nanoparticles/ microencapsulated Zataria multiflora essential oil; investigation of physicochemical properties and use in quail meat packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 117, n. October 2020, p. 106719, 2021.
- SANTAMARIA, P. Nitrate in vegetables: Toxicity, content, intake and EC regulation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 1, p. 10–17, 2006.
- SCHUMANN, B.; SCHMID, M. Packaging concepts for fresh and processed meat – Recent progresses. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 47, n. February, p. 88–100, 2018.
- SERRANO-LEÓN, J. S. et al. Chitosan active films containing agro-industrial residue extracts for shelf life extension of chicken restructured product. **Food Research International**, v. 108, n. October 2017, p. 93–100, 2018.
- SHIN, S. H. et al. Apple Peel and Carboxymethylcellulose-Based Nanocomposite Films Containing Different Nanoclays. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 3, 2014.
- SIGMA-ALDRICH. **Ficha de dados de segurança nitrito de sódio**. Acesso em 14 de fevereiro de 2022
- SIMSEK, M.; EKE, B.; DEMIR, H. Characterization of carboxymethyl cellulose-based antimicrobial films incorporated with plant essential oils. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 2172–2179, 2020.
- SINDELAR, J. J.; MILKOWSKI, A. L. Nitric Oxide Human safety controversies surrounding nitrate and nitrite in the diet. **Nitric Oxide**, v. 26, n. 4, p. 259–266, 2012.
- SIRIPATRAWAN, U.; VITCHAYAKITTI, W. Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 695–702, 2016.

- SU, C. et al. Structural, physical and degradation characteristics of polyvinyl alcohol/esterified mung bean starch/gliadin ternary composite plastic. **Industrial Crops and Products**, v. 176, n. August 2021, p. 114365, 2022.
- SU, J. F. et al. Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 1, p. 145–153, 2010.
- SUN, L. et al. Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 81–91, 2017.
- TERZIOĞLU, P. et al. Biowaste orange peel incorporated chitosan/polyvinyl alcohol composite films for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 30, n. August, 2021.
- TIEKSTRA, S. et al. Holistic Approach to a Successful Market Implementation of Active and Intelligent Food Packaging. **Food**, v. 10, p. 2–22, 2021.
- WANG, D. et al. Incorporation of apricot (*Prunus armeniaca*) kernel essential oil into chitosan films displaying antimicrobial effect against *Listeria monocytogenes* and improving quality indices of spiced beef. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 838–844, 2020.
- WANG, H. et al. Edible films from chitosan-gelatin: Physical properties and food packaging application. **Food Bioscience**, v. 40, n. September 2020, p. 100871, 2021.
- XIE, Q. et al. Effect of Curcumin Addition on the Properties of Biodegradable. **molecules**, v. 26, n. 2152, p. 1–14, 2021.
- XUE, F. et al. Physicochemical properties of chitosan/zein/essential oil emulsion-based active films functionalized by polyphenols. **Future Foods**, v. 3, n. January, p. 100033, 2021.
- YUAN, L. et al. Effect of potato starch-based antibacterial composite films with thyme oil microemulsion or microcapsule on shelf life of chilled meat. **LWT - Food Science and Technology**, v. 139, n. October 2020, p. 110462, 2021.
- ZAHEDI, Y.; FATHI-ACHACHLOUEI, B.; YOUSEFI, A. R. Physical and mechanical properties of hybrid montmorillonite/zinc oxide reinforced carboxymethyl cellulose nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 863–873, 2018.
- ZHAI, X. et al. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 308–317, 2017.
- ZHEN, J.; HAKMEH, W. Siblings with pediatric sodium chlorite toxicity causing methemoglobinemia, renal failure and hemolytic anemia. **American Journal of Emergency Medicine**, v. 42, p. 262.e3-262.e4, 2021.
- ZHOU, X. et al. pH-responsive double-layer indicator films based on konjac glucomannan/camellia oil and carrageenan/anthocyanin/curcumin for monitoring meat freshness. **Food Hydrocolloids**, v. 118, n. January, p. 106695, 2021.
- ZIMOSCH-KORZYCKA, A.; JARMOLUK, A. Polysaccharide-based edible coatings containing cellulase for improved preservation of meat quality during storage. **Molecules**, v. 22, n. 3, 2017.

II-OBJETIVOS GERAIS

Objetivo geral

Elaborar e analisar as características de filmes ativos de diferentes bases poliméricas incorporados com o nitrito de sódio.

Objetivos específicos

- Elaborar filmes a partir de quitosana e a partir da blenda de álcool polivinílico/carboximetilcelulose;
- Incorporar nitrito de sódio aos filmes em diferentes concentrações e verificar as características físicas, químicas, mecânicas e de barreira dos filmes formados;
- Analisar a estrutura química gerada pela interação entre as bases poliméricas e o nitrito de sódio;
- Verificar a influência do comportamento térmico dos filmes;
- Aplicar os filmes em carne e verificar sua influência na oxidação lipídica, teor de nitrito residual e comportamento da cor na carne embalada.

III – CAPÍTULO I – DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FILME ATIVO À BASE DE QUITOSANA INCORPORADO DE NITRITO DE SÓDIO.

Neste capítulo apresenta-se o esboço do artigo a ser submetido para a Revista “Journal of Food Processing and Preservation”.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi elaborar e analisar as características de filmes ativos de quitosana incorporados com o aditivo nitrito de sódio (NaNO_2). Diferentes concentrações de NaNO_2 (0-controle, 50 e 100 mg/Kg) foram incorporados em filmes de quitosana produzidos pelo método de *casting* e estes foram avaliados quanto às propriedades físicas, mecânicas, ópticas e térmicas. A adição de NaNO_2 diminuiu a espessura dos filmes em relação ao controle (0,11 mm para 0,08 mm). A solubilidade do filme em água variou entre 23,04% a 28,77% sendo maior à medida que a concentração do aditivo aumentou. Os filmes contendo adição de NaNO_2 apresentaram-se mais escuros (maior L^* 21,89 e 20,21), mais opacos (0,95 e 1,19 A/mm) e menos permeáveis ao vapor de água (2,85 e $2,41 \times 10^{-5}$ (g/ m. d. Pa). A resistência a tração não apresentou diferença significativa com adição de NaNO_2 sendo o valor médio de 28,85 MPa. Na análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier não foram observadas mudanças de picos ou surgimento de novos picos, indicando que o NaNO_2 não alterou a estrutura dos filmes. Contudo, a análise de Difração de raios X indicou diminuição da cristalinidade dos filmes com o aumento da concentração de NaNO_2 e a estabilidade térmica aumentou com a adição de NaNO_2 . Os filmes de quitosana incorporados com nitrito de sódio apresentaram características adequadas e podem ser utilizados para o desenvolvimento de embalagens ativas para aplicação em alimentos.

Palavras-chave: Alimentos; Embalagem ativa; Polímeros Naturais.

ABSTRACT

The objective of the present work was to elaborate and analyze the characteristics of chitosan active films incorporated with the additive sodium nitrite (NaNO_2). Different concentrations of NaNO_2 (0-control, 50 and 100 mg/Kg) were incorporated into chitosan films produced by the casting method and these were evaluated for physical, mechanical, optical and thermal properties. The addition of NaNO_2 decreased the thickness of the films in relation to the control (0.11 mm to 0.08 mm). The solubility of the film in water ranged from 23.04% to 28.77%, being higher as the concentration of the additive increased. The films containing added NaNO_2 were darker (higher L^* - 21.89 and 20.21), more opaque (0.95 and 1.19 A/mm) and less permeable to water vapor (2.85 and 2.41×10^{-5} (g/ m.d. Pa). The tensile strength showed no significant difference with the addition of NaNO_2 , the average value being 28.85 MPa. In the analysis by infrared spectroscopy with Fourier transform, no changes in peaks or emergence of new peaks were observed, indicating that NaNO_2 did not change the structure of the films. However, the X-ray Diffraction analysis indicated a decrease in the crystallinity of the films with the increase of the NaNO_2 concentration and the thermal stability increased with the addition of NaNO_2 . The chitosan films incorporated with sodium nitrite showed adequate characteristics and can be used for the development of active packaging for application in food.

Keywords: Food; Active packaging; Natural Polymers.

1. INTRODUÇÃO

As embalagens tradicionais protegem os alimentos das influências externas (microrganismos, luz etc), não havendo interação com o alimento (Dainelli et al., 2008), enquanto as embalagens ativas são desenvolvidas utilizando a incorporação de compostos ativos dentro da embalagem ou na matriz polimérica (Bolumar et al., 2016) e têm como objetivo interagir com o produto aumentando a qualidade e vida útil do mesmo (Tiekstra et al., 2021). Uma opção de base biológica e biodegradável para desenvolver embalagem ativa é a quitosana, um derivado da quitina (Rinaudo, 2006).

A quitosana (Q) é um heteropolímero de 2-acetamido-2-desoxi- d- glucopiranosose (GlcNAc) e 2-amino-2-desoxi-d-glucopiranosose (GlcN) ambas ligados a β -(1,4) (Mati-Baouche et al., 2014), a GlcN sempre em maior proporção (Gonsalves et al., 2011). A quitosana é o único polímero catiônico pseudonatural (Rinaudo, 2006), é renovável, tem baixo custo, dispõe de biodegradabilidade, não é tóxico, solúvel em meio ácido e possui capacidade de adsorção de íons metálicos (Nikiforova et al., 2021). É empregado em uma variedade de aplicações como aditivos alimentares, antimicrobiano, espessante, estabilizante em alimentos (Wang et al., 2021), engenharia de tecidos, cicatrização de feridas e filmes biodegradáveis para alimentos (Ansorena et al., 2017).

Filmes ativos à base de quitosana vêm sendo aplicados em carnes e produtos cárneos. Kamkar et al. (2021), Liu et al. (2021a), Wang et al. (2020) e Serrano-León et al. (2018) nos seus estudos perceberam que os filmes de quitosana incorporados com compostos ativos melhoraram o prazo de validade de filé de frango, carne suína, carne bovina condimentada e produto reestruturado de frango, protegendo os produtos quanto a alterações de cor, oxidação de lipídios e crescimento microbiano. Sugeriram que o uso das embalagens ativas é uma alternativa para evitar a adição de alguns aditivos diretamente em carnes e seus produtos. Um aditivo normalmente utilizado em carnes por possuir diversas propriedades tais como ação antimicrobiana e antioxidante além de conferir cor e sabor característicos de produto curado é o nitrito de sódio (NaNO_2) (Jo et al., 2020).

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi elaborar e analisar as características de filmes ativos de quitosana incorporados com o nitrito de sódio visando sua aplicação em alimentos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo do filme

Os filmes foram produzidos segundo a técnica de *casting* (Jongjareonrak et al. 2008). A solução de quitosana foi preparada a partir da solubilização de 2,5 % (m/v) de quitosana em 3% (v/v) de ácido acético. Esta solução ficou sob agitação por 24h em temperatura ambiente (29 ± 3 °C), até a dissolução da quitosana. Depois foram adicionados plastificante glicerol 30% (m/m) e o nitrito de sódio nas concentrações de 0, 50 e 100 mg/Kg (m/m). Posteriormente, todas as soluções foram vertidas em placas de vidro e secas em temperatura ambiente (30 ± 3 °C). Depois de secos foram armazenados em dessecador até as caracterizações. Sendo todos acondicionados por 24 horas em dessecador contendo cloreto de bário em pó antes das análises.

2.2. Caracterização dos filmes

2.2.1. Espessura

A espessura média dos filmes foi avaliada através da medição de diferentes pontos aleatórios dos filmes (pelo menos 9 pontos em cada repetição) com micrômetro digital (Pantec), com resolução de 0,001 mm, conforme realizado por Nur Hanani & Aelma Husna (2018).

2.2.2. Permeabilidade ao vapor d'água

Para determinação de permeabilidade ao vapor d'água a metodologia seguiu o método ASTM E96-00 com algumas modificações descritas por Yao et al. (2021). Os filmes foram cortados com tamanho 4×4 cm² e colocados em frasco contendo sílica em gel seca. A célula para permeação foi pesada e colocada em dessecador contendo água destilada (UR=100%) em ambiente climatizado a 22 ± 3 °C. A célula foi pesada a cada 24 horas durante 11 dias quando atingiu o equilíbrio. A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi calculada de acordo as Equações 1:

$$PVA \text{ (g/ m. d. Pa)} = \frac{(r/A) \times E}{P(R1-R2)} \quad (1)$$

r: inclinação da reta (g/d); A: área de permeação (m²); E= Espessura média (m) do filme; P: pressão de vapor de saturação da água; R1: umidade relativa dentro dos dessecadores; R2: umidade relativa dentro dos frascos.

2.2.3. Solubilidade

Para determinação da solubilidade utilizou-se a metodologia descrita por Sun et al. (2017). Os filmes foram cortados em pedaços 2×2 cm² e secos em estufa de esterilização e secagem a 105 °C por 24 horas. Em seguida, os filmes secos foram pesados para adquirir o

peso inicial (MI) e colocados em 50 mL de água destilada à temperatura ambiente 24 ± 3 °C por 24 horas. Após foram novamente secos em estufa a 105 °C por 24 horas para obter o peso final (MF). A solubilidade foi calculada pela Equação 2:

$$S (\%) = \frac{MI-MF}{MI} \times 100 \quad (2)$$

S (%): Percentual de solubilidade; MI: peso inicial; MF: peso final

2.2.4. Cor

A avaliação colorimétrica dos filmes foi realizada conforme metodologia descrita por Abdollahi et al. (2019). Foram analisados em colorímetro Color Quest II (Hunter Lab) no modo reflectância, iluminante D65 e ângulo do observador 10°, com leitura das coordenadas na escala CIELAB: L* (luminosidade), a* (relativa de verde a vermelho), b* (relativa de amarela a azul). A diferença total de cor (ΔE) foi calculada conforme Equação 3. As medições foram realizadas colocando as amostras de filme no tamanho 4x4 cm² sobre a placa branca padrão ($L_i^* = 93,45$; $a_i^* = -0,90$; e $b_i^* = 0,97$), sendo realizadas duas medições em cada repetição dos filmes.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta a^*)^2} \quad (3)$$

$\Delta L^* = L_i^* - L^*$; $\Delta b^* = b_i^* - b^*$; $\Delta a^* = a_i^* - a^*$; Onde L_i^* , b_i^* , a_i^* são os dados da placa branca padrão e L^* , b^* , a^* são os dados obtidos para os filmes.

2.2.5. Opacidade

A opacidade foi realizada conforme Zheng et al. (2019) utilizando espectrofotômetro (Modelo PC, Shimadzu, Kyoto, Japão). Os filmes foram cortados com dimensão de aproximadamente 3x1 cm² e inseridos na cubeta com comprimento de onda incidente de 670 nm. A opacidade dos filmes foi determinada pela Equação 4:

$$\text{Opacidade} = \frac{Abs_{670}}{E} \quad (4)$$

Abs_{670} = absorvância em 670 nm; E= espessura do filme (mm).

2.2.6. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas no equipamento Brookfield modelo CT3 (Estados Unidos) de carga máxima de 25 kg seguindo metodologia ASTM D882-12. As amostras de filme foram cortadas em tamanhos de 20 mm X 100 mm. A separação da garra foi de 50 mm imprimindo a força e deformação à velocidade de 0,4 mm/s em temperatura

ambiente de 27 ± 3 °C. Foram obtidos os valores para resistência à tração na ruptura (RT) e alongamento da ruptura (AR) de acordo as Equações 5 e 6:

$$RT \text{ (MPa)} = \frac{F}{A} \quad (5)$$

F= força registada no ponto de ruptura (N); A= Área da seção transversal do filme, largura (m) x espessura do filme (m)

$$AR \text{ (\%)} = \frac{A}{C_i} \times 100 \quad (6)$$

A: extensão do filme na ruptura (m); C_i : comprimento inicial do filme (m);

2.2.7. Difração de raios X (DRX)

Os padrões de DRX foram analisados com adaptações dos parâmetros de programação da metodologia utilizada por Madian e Mohamed (2020). Foi utilizado o difratômetro de raios X de bancada D2 Phaser (Bruker) com $\lambda = 1,54184$, tensão de 30 V e corrente de 10 mA. Os filmes foram posicionados no centro da peça de quartzo e colocados no equipamento para serem analisadas na linha de difração do 2θ de 5 a 90°.

2.2.8. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os padrões de FTIR foram analisados com metodologia utilizada por Ashrafi, Jokar e Mohammadi Nafchi (2018) com adaptações dos parâmetros de programação. Os espectros de FTIR foram coletados no modo de absorbância utilizando o espectrômetro Cary630 FTIR (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) realizando a leitura na região 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . A varredura de 64 scans de infravermelho sobre a amostra foi realizada em temperatura ambiente 25 °C.

2.2.9. Análise termogravimétrica (TGA)

Para a análise termogravimétrica seguiu metodologia de Nguyen et al. (2020). Foram utilizados cerca de 20 mg de amostra em calorímetro TGA/DSC Test Instrument LINSEIS Modelo STA PT – 1000 (Simultaneous, Germany) em uma faixa de 32 a 800 °C com rampa de aquecimento programado a 10 °C/min sob uma atmosfera de ar.

2.3. Análise estatística

Os dados foram analisados pela análise de variância (ANOVA) e o teste de

comparação de média *Tukey* no programa OriginLab2019 para avaliar as diferenças significativas ($P < 0,05$) entre os filmes. Foram elaborados três repetições para cada filme e os dados foram apresentados como média \pm desvio padrão nas tabelas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Espessura, Permeabilidade ao vapor de água, Solubilidade

A Tabela 1 apresenta os dados obtidos para a espessura, permeabilidade ao vapor d'água e solubilidade.

O filme controle apresentou maior espessura diferindo ($p < 0,05$) dos filmes contendo NaNO_2 . Com a adição do aditivo a espessura diminuiu, essa diminuição da espessura indica que o NaNO_2 interagiu com a quitosana e como consequência dessa interação houve a diminuição do espaçamento entre as cadeias e, portanto, diminuição da espessura (Gabriele et al., 2021). Essa interação pode ter ocorrido entre o grupo amino protonado da quitosana (NH_3^+) e o NO_2^- do nitrito (Yu et al., 2021), com essa interação as ligações de hidrogênio foram diminuídas nos filmes contendo NaNO_2 . Já o filme controle, pode ter acontecido a interação de ligação de hidrogênio entre grupos hidroxilas e grupos amino (NH_2) nas cadeias poliméricas (Cazón et al., 2021), uma vez que em ácido fraco (ácido acético) uma parte dos grupos amina será protonada (Gartner et al., 2011) gerando NH_3^+ enquanto outra parte é formado por NH_2 , estando ainda disponíveis para interagir com outros compostos (Marques et al., 2016).

Tabela 1- Propriedades de espessura, permeabilidade ao vapor d'água, solubilidade dos filmes de quitosana (Q) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 mg/kg.

Propriedades	Q 0	Q 50	Q 100
Espessura (mm)	0,11 \pm 0,00 ^a	0,08 \pm 0,00 ^b	0,08 \pm 0,01 ^b
Permeabilidade ao vapor d'água x 10⁻⁵ (g/ m. d. Pa)	4,58 \pm 0,00 ^a	2,85 \pm 0,00 ^b	2,41 \pm 0,00 ^b
Solubilidade (%)	23,04 \pm 0,57 ^b	27,49 \pm 2,45 ^a	28,77 \pm 0,59 ^a

Nota: Nota: Médias seguidas de letras diferentes, na linha (comparação entre tratamentos), diferem pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

Quanto à permeabilidade ao vapor d'água, o filme controle apresentou maior média diferindo ($p < 0,05$) dos demais filmes, enquanto os filmes com NaNO_2 obtiveram menor valor e não diferiram ($p > 0,05$) entre eles. Segundo Gabriele et al. (2021), a diminuição da permeabilidade ao vapor d'água está relacionada com as interações entre as cadeias de

quitosana e algum composto ativo adicionado. Como mencionado, essa interação pode ter ocorrido entre o grupo amino protonado da quitosana (NH^{3+}) e o NO_2^- do NaNO_2 (Yu et al., 2021), causando diminuição do espaçamento entre as cadeias da quitosana e consequentemente menor passagem do vapor d'água. A permeabilidade ao vapor d'água diz sobre impedir a transferência do vapor de água entre o ambiente e o alimento, preservando o alimento por mais tempo (Yong et al., 2020; Kalaycioğlu et al., 2017). Então, o filme controle tem menor capacidade de impedir que o vapor de água penetre para o alimento. Não existe um valor de permeabilidade que defina como uma embalagem adequada para utilização em alimentos, isso vai depender de qual produto será embalado (Jakubowska et al., 2020). Geralmente o melhor filme é aquele que tem menor transferência de umidade entre o alimento e o ambiente (Riaz et al., 2020b).

A solubilidade do filme controle foi menor e diferiu ($p < 0,05$) de todos os filmes. Os demais filmes não apresentaram diferença estatística ($p > 0,05$) entre eles e apresentando maior solubilidade. Esse aumento da solubilidade pode ser atribuído às interações entre os componentes hidrofílicos do NaNO_2 com a água (Zeng et al., 2021). Filmes de quitosana são pouco solúveis em água, com solubilidade em água abaixo de 24% (Ojagh et al., 2010), sendo assim os resultados do presente trabalho descrevem que todos os filmes estavam próximos dessa faixa de solubilidade. A caracterização de filmes quanto a solubilidade é de grande importância pois determina o quanto o filme é resistente à presença de água (Rodrigues et al., 2021) indicando qual tipo de produto pode ser aplicado

Nos filmes contendo a incorporação do NaNO_2 , a permeabilidade ao vapor d'água foi menor enquanto a solubilidade foi maior do que o controle. Esse resultado não é considerado incomum tendo em vista que estas são propriedades diferentes. A permeabilidade ao vapor d'água diz sobre a difusão das moléculas de vapor d'água através dos filmes, indicando a troca de vapor d'água entre o produto e o meio ambiente (Deshmukh et al., 2021). Já a solubilidade indica o quanto o filme dissolve em meio aquoso (Kamkar et al., 2021). Filmes altamente solúveis em água, quando em contato com alimentos úmidos (como queijo, presunto e carne) irão dissolver (Bonomo et al., 2018) não sendo adequados para este tipo de produto.

3.2. Cor e opacidade

Os resultados das propriedades de cor e opacidade dos filmes de quitosana estão apresentados na Tabela 2. Os resultados mostram que o NaNO_2 alterou ($p > 0,05$) a cor dos filmes em relação aos parâmetros L^* , a^* e ΔE . Já para o parâmetro b^* todos os filmes apresentaram a mesma característica ($p < 0,05$).

Tabela 2 - Propriedades de cor (L^* , a^* , b^* e ΔE) e opacidade dos filmes de quitosana (Q) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 mg/kg.

Propriedades	Q 0	Q 50	Q 100
L^*	$27,80 \pm 1,39^a$	$21,89 \pm 1,92^b$	$20,21 \pm 0,31^b$
a^*	$0,44 \pm 0,23^a$	$-0,18 \pm 0,67^{ab}$	$-0,85 \pm 0,33^b$
b^*	$9,40 \pm 2,23^a$	$5,63 \pm 2,34^a$	$4,63 \pm 0,78^a$
ΔE	$66,23 \pm 1,07^b$	$71,75 \pm 1,74^a$	$73,49 \pm 0,31^a$
Opacidade (A/mm)	$0,66 \pm 0,07^c$	$0,95 \pm 0,10^b$	$1,19 \pm 0,15^a$

Nota: Médias seguidas de letras diferentes, na linha (comparação entre tratamentos), diferem pelo teste Tukey ($p < 0,05$). L^* (luminosidade), a^* (relativa de verde a vermelho), b^* (relativa de amarela a azul). A diferença total de cor (ΔE).

A diminuição do valor parâmetro L^* nos filmes com NaNO_2 indicam menor luminosidade e filmes mais escuros do que o controle. A redução nos valores de b^* indicam que o filme controle era mais amarelo que os demais, sendo esta cor mais perceptível (maior valor de ΔE) nos filmes contendo NaNO_2 . A caracterização colorimétrica em filmes é de grande importância, pois a cor afeta a aparência do produto, podendo afetar a aceitabilidade do mesmo pelo consumidor (Bohórquez et al., 2016).

No parâmetro opacidade o filme controle obteve menor média diferindo ($p < 0,05$) dos filmes contendo NaNO_2 . À medida que a concentração do aditivo aumentou, aumentou também a opacidade. Assim como na análise de espessura, a mudança de cor é também uma indicação que o NaNO_2 interagiu com a quitosana, com isso diminuiu o espaçamento entre as cadeias impedindo a passagem da luz pelo filme (Yang et al., 2010).

Aumento na opacidade foi observado em filmes de quitosana incorporados com extrato de folha de manga, ácido protocatecuico (Rambabu et al., 2019; Liu et al., 2017). Esse aumento na opacidade dos filmes é devido os extratos já apresentarem cor característica de cada extrato, diferente do NaNO_2 que não apresenta coloração. Aumento na opacidade de filmes está relacionado a propriedade de barreira a luz ultravioleta, sendo esta propriedade de elevada importância, pois irá preservar as propriedades do alimento embalado e preservar o alimento por mais tempo (Kan et al., 2019).

3.3. Propriedades Mecânicas

Os resultados para as análises das propriedades mecânicas estão apresentados na Tabela 3. O filme controle apresentou menor valor de resistência a tensão na ruptura, porém não houve diferença estatística ($p > 0,05$) quanto aos demais filmes que apresentaram maiores valores para resistência na tensão de ruptura. Os resultados para avaliação do alongamento na

ruptura mostraram que o filme controle apresentou maior alongamento e os demais filme menor alongamento, no entanto não houve diferença ($p < 0,05$) entre os filmes.

Tabela 3 - Propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura na ruptura dos filmes de quitosana (Q) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 mg/kg.

Propriedades	Q 0	Q 50	Q 100
Resistência à tração na ruptura (MPa)	$26,28 \pm 2,93^a$	$29,89 \pm 4,57^a$	$30,39 \pm 0,75^a$
Alongamento na ruptura (%)	$2,72 \pm 0,68^a$	$1,64 \pm 0,27^a$	$1,62 \pm 0,41^a$

Nota: Médias seguidas de letras diferentes, na linha (comparação entre tratamentos), diferem pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

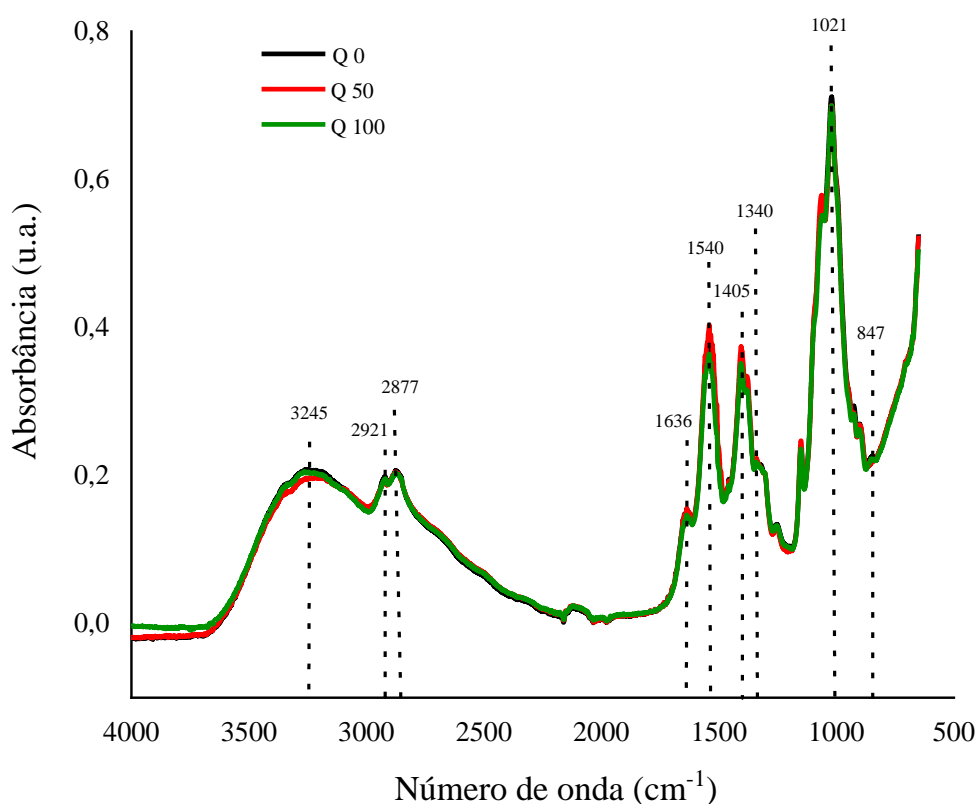
A resistência a tração indica o quanto a embalagem pode suportar no momento de manuseamento (Li et al., 2021) e o alongamento indica a capacidade que o filme tem de esticar antes de quebrar, ou seja, o quanto o filme é flexível (Ferreira et al., 2014). Todos os filmes do presente estudo apresentaram valores mais baixos de resistência à tração e alongamento quando comparados a filmes de polietileno de baixa densidade (Resistência à tração: 3,9 MPa; alongamento: 99%) e filmes polivinil (Resistência a tração: 17,1 MPa; alongamento: 45%) (Luchese et al., 2017). As propriedades mecânicas de embalagens para alimentos são parâmetros importantes, as mesmas devem ser flexíveis e de alta resistência mecânica com o objetivo de proteger o produto dos impactos causados durante o transporte, armazenamento e comercialização (Rambabu et al., 2019).

3.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A FTIR foi realizada para verificar a interação do NaNO_2 nos filmes de quitosana. Conforme observado na Figura 1, existe uma banda de absorção em torno de 3245 cm^{-1} devido a vibrações de alongamento de O – H e N – H (Liu et al., 2017). As bandas 2921 cm^{-1} e 2877 cm^{-1} são atribuídas a vibrações simétricas e assimétricas de C – H (Bi et al., 2021). O pico em 1636 cm^{-1} é atribuído ao alongamento de C = O do grupo amida (amida I), 1541 cm^{-1} indica vibração de N– H (amida II) e 1340 cm^{-1} e 1254 cm^{-1} atribui a HN – CO (amida III) (Li et al., 2021; Rodrigues et al., 2007a). O pico em 1405 cm^{-1} é atribuído aos grupos carboxilato do ácido acético utilizado na formação do filme (Ferreira et al., 2014). As bandas em 1151 , 1062 e 1021 cm^{-1} são atribuídas a vibração de alongamento de C – O – C (Liu et al., 2017; Ziani et al., 2008; Fadzallah et al., 2014). A banda em 847 cm^{-1} foi atribuída à ligação β -1,4-glicosídica da quitosana (estrutura sacarina) (Chang et al., 2019).

Mudança nos picos indicam interação entre o composto ativo incorporado e a quitosana (Sunilkumar et al., 2012), porém no presente estudo não foi observado essas mudanças, indicando que o NaNO_2 não alterou a estrutura química do filme podendo ser devido ao NaNO_2 ter sido utilizado em baixas concentrações (Merino et al., 2018). Alguns autores também observaram que não houveram mudanças ou novos picos quando adicionaram compostos ativos na matriz polimérica de filmes ativos (Roy et al., 2020; Liu et al., 2021b). Observou-se apenas mudanças na intensidade dos picos, podendo ser devido a interações químicas entre o NaNO_2 e as matrizes poliméricas (Roy & Rhim, 2020; Ballesteros et al., 2018).

Figura 1- Comportamento de filme de quitosana com 0, 50, 100 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO_2) em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).



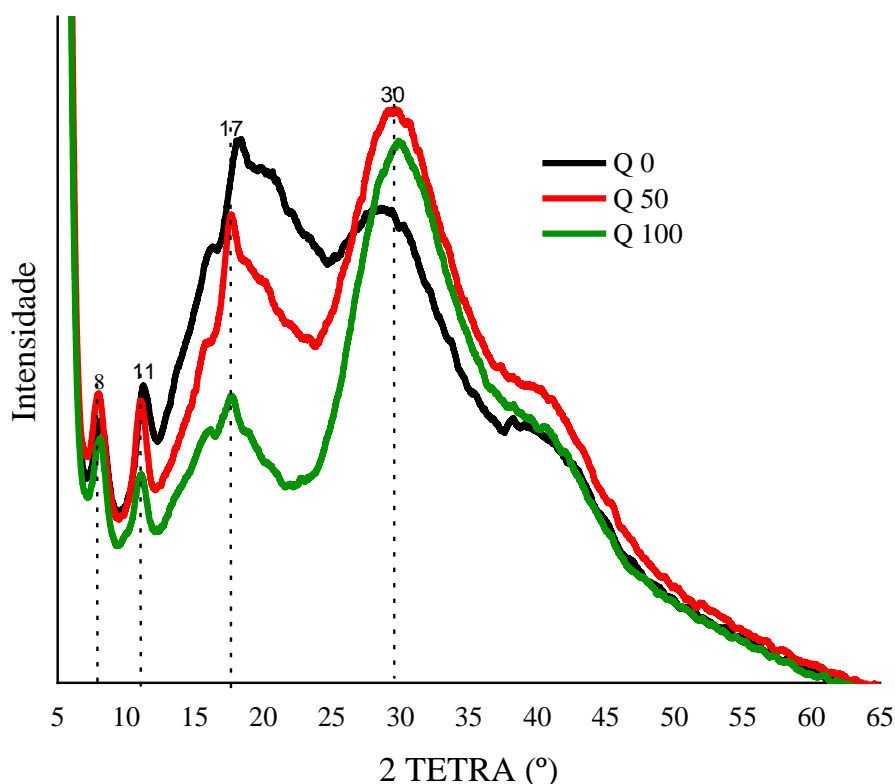
3.5. Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX é realizada com intuito de avaliar a mudança na estrutura cristalina e amorfa de filmes, por esse motivo a análise foi realizada para verificar a mudança da estrutura dos filmes de quitosana quando adicionado NaNO_2 . Os difractogramas são mostrados na Figura 2.

Os filmes exibiram picos de difração em torno de 8° , 11° , 17° e 30° em todos os filmes, exibindo um caráter semicristalino (Liu et al., 2017). Os picos de difração em torno de 8° e 11° são atribuídos à estrutura cristalina hidratada da quitosana devido o resultado da

integração de moléculas de água na rede cristalina, a rede de cristal de quitosana regular atribuída nos picos de 17° e os picos em torno de 30° correspondem à estrutura amorfa (Madian & Mohamed, 2020). Percebe-se que a adição do NaNO₂ afetou somente a intensidade dos picos, podendo ser atribuído à diminuição da cristalinidade (Tan et al., 2015) quando adicionado o NaNO₂. Segundo Riaz, et al. (2020a) a diminuição na intensidade dos picos está relacionada com a diminuição da ligação de hidrogênio no filme de quitosana e diminuição da cristalinidade do filme.

Figura 2 - Comportamento de filme de quitosana com 0, 50, 100 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO₂) em análise de difração de raios X.



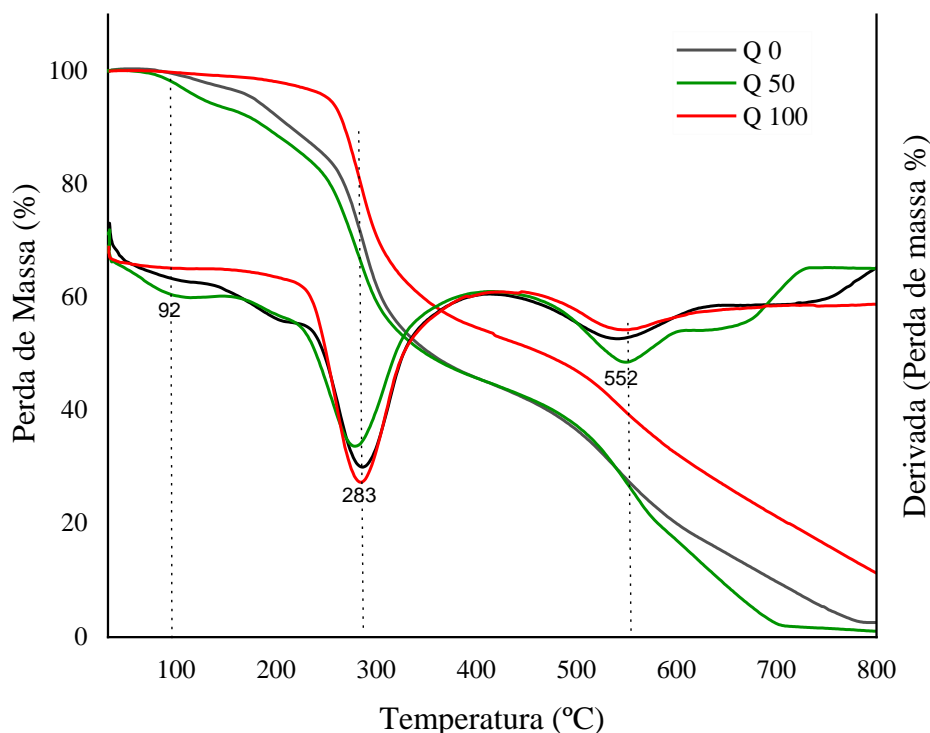
3.6. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

A análise de TGA/DTG é utilizada para verificar a variação da massa e estabilidade térmica do filme. Os termogramas dos filmes de quitosana incorporados de NaNO₂ estão apresentados na Figura 3.

O filme controle e Q 50 apresentaram a primeira perda de massa em torno de 40-45 (pico máximo em 92 °C) devido à evaporação de água residual ou ácido acético, no entanto não foi observada essa perda de massa no filme Q 100. A segunda perda de massa ocorreu em torno de 220-360 (pico máximo em 283 °C) atribuído à água estruturalmente ligada e a terceira perda ocorreu em 508-611 (pico máximo em 552 °C) atribuindo decomposição da cadeia de quitosana (Zheng et al., 2019; Sunilkumar et al., 2012). Os filmes com adição de

NaNO₂ exibiram maior estabilidade térmica, sendo o filme com Q 100 mais resistente. É importante a determinação da estabilidade térmica em embalagens, pois irá determinar o seu uso durante o armazenamento em refrigeração e/ou em ambientes quentes (Jakubowska et al., 2020).

Figura 3 - Comportamento de filme de quitosana com 0, 50, 100 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO₂) em análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).



4. CONCLUSÃO

O estudo indicou que o filme de quitosana pode ser preparado com a incorporação de nitrito de sódio. A adição do nitrito interferiu na coloração dos filmes; diminuiu suas características de permeabilidade ao vapor de água, espessura e cristalinidade; aumentou a solubilidade dos filmes em água e não alterou suas propriedades mecânicas. As propriedades térmicas do filme de quitosana foram mais estáveis com a presença do nitrito.

Os filmes de quitosana incorporados com nitrito de sódio apresentaram características adequadas para o desenvolvimento de filmes ativos a serem utilizados como embalagens para alimentos. Suas características indicam a possibilidade de aplicação em alimentos como exemplo carnes e produtos cárneos, contudo são necessários esses estudos quanto a aplicação nos produtos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdollahi, M., Damirchi, S., Shafafi, M., Rezaei, M., & Ariaei, P. (2019). Carboxymethyl cellulose-agar biocomposite film activated with summer savory essential oil as an

- antimicrobial agent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.115>
- Ansorena, M. R., Marcovich, N. E., & Pereda, M. (2017). Food Biopackaging Based on Chitosan. *Handbook of Ecomaterials*, September, 1–27. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1>
- Ashrafi, A., Jokar, M., & Mohammadi Nafchi, A. (2018). Preparation and characterization of biocomposite film based on chitosan and kombucha tea as active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 444–454. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.028>
- ASMT- American Society for Testing and Materials. (2012). D882-12: *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*. <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD0882-12%7Cen-US>
- ASTM. - American Society for Testing and Materials. (2000). E96-00: *Standard test methods for water vapour transmission of material*. <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CE0096-00%7Cen-US>
- Ballesteros, L. F., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2018). Production and physicochemical properties of carboxymethyl cellulose films enriched with spent coffee grounds polysaccharides. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.060>
- Bi, F., Qin, Y., Chen, D., Kan, J., & Liu, J. (2021). Development of active packaging films based on chitosan and nano-encapsulated luteolin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 545–553. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.063>
- Bohórquez, N. V., Enciso, N. A. A., & Hernández, W. A. (2016). Efeito do armazenamento sobre a cor de filmes de quitosana. *Polimeros*, 26, 25–36. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1993>
- Bolumar, T., LaPeña, D., Skibsted, L. H., & Orlie, V. (2016). Rosemary and oxygen scavenger in active packaging for prevention of high-pressure induced lipid oxidation in pork patties. *Food Packaging and Shelf Life*, 7, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.01.002>
- Bonomo, R. C. F., Santos, T. A., Santos, L. S., da Costa Ilhéu Fontan, R., Rodrigues, L. B., dos Santos Pires, A. C., Veloso, C. M., Gandolfi, O. R. R., & Bonomo, P. (2018). Effect of the Incorporation of Lysozyme on the Properties of Jackfruit Starch Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(2), 508–517. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0902-4>
- Cazón, P., Antoniewska, A., Rutkowska, J., & Vázquez, M. (2021). Evaluation of easy-removing antioxidant films of chitosan with *Melaleuca alternifolia* essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 186, 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.035>
- Chang, W., Liu, F., Sharif, H. R., Huang, Z., Goff, H. D., & Zhong, F. (2019). Preparation of chitosan films by neutralization for improving their preservation effects on chilled meat. *Food Hydrocolloids*, 90(September 2018), 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.026>
- Dainelli, D., Gontard, N., Spyropoulos, D., Zondervan-van den Beuken, E., & Tobback, P. (2008). Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends in Food Science and Technology*, 19(SUPPL. 1), S103–S112. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.09.011>

- Deshmukh, A. R., Aloui, H., Khomlaem, C., Negi, A., Yun, J. H., Kim, H. S., & Kim, B. S. (2021). Biodegradable films based on chitosan and defatted *Chlorella* biomass: Functional and physical characterization. *Food Chemistry*, 337(July 2020), 127777. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127777>
- Fadzallah, I. A., Majid, S. R., Careem, M. A., & Arof, A. K. (2014). A study on ionic interactions in chitosan-oxalic acid polymer electrolyte membranes. *Journal of Membrane Science*, 463, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.044>
- Ferreira, A. S., Nunes, C., Castro, A., Ferreira, P., & Coimbra, M. A. (2014). Influence of grape pomace extract incorporation on chitosan films properties. *Carbohydrate Polymers*, 113, 490–499. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.032>
- Gabriele, F., Donnadio, A., Casciola, M., Germani, R., & Spreti, N. (2021). Ionic and covalent crosslinking in chitosan-succinic acid membranes: Effect on physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 251(September 2020), 117106. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117106>
- Gartner, C., López, B. L., Sierra, L., Graf, R., Spiess, H. W., & Gaborieau, M. (2011). Interplay between structure and dynamics in chitosan films investigated with solid-state NMR, dynamic mechanical analysis, and X-ray diffraction. *Biomacromolecules*, 12(4), 1380–1386. <https://doi.org/10.1021/bm200193u>
- Gonsalves, A. D. A., Araujo, C. R. M., Soares, N. A., Goulart, M. O. F., & De Abreu, F. C. (2011). Diferentes Estrategias Para A Reticulaçao De Quitosana. *Quimica Nova*, 34(7), 1215–1223. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700021>
- Jakubowska, E., Gierszewska, M., Nowaczyk, J., & Olewnik-Kruszkowska, E. (2020). Physicochemical and storage properties of chitosan-based films plasticized with deep eutectic solvent. *Food Hydrocolloids*, 108(January), 106007. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106007>
- Jo, K., Lee, S., Yong, H. I., Choi, Y. S., & Jung, S. (2020). Nitrite sources for cured meat products. *LWT - Food Science and Technology*, 129(May), 109583. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109583>
- Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W., & Tanaka, M. (2008). Antioxidative activity and properties of fish skin gelatin films incorporated with BHT and α -tocopherol. *Food Hydrocolloids*, 22(3), 449–458. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.01.002>
- Kalaycıoğlu, Z., Torlak, E., Akın-Evingür, G., Özen, İ., & Erim, F. B. (2017). Antimicrobial and physical properties of chitosan films incorporated with turmeric extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 101, 882–888. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.174>
- Kamkar, A., Molaee-aghae, E., Khanjari, A., Akhondzadeh-basti, A., Noudoost, B., Shariatifar, N., Alizadeh Sani, M., & Soleimani, M. (2021). Nanocomposite active packaging based on chitosan biopolymer loaded with nano-liposomal essential oil: Its characterizations and effects on microbial, and chemical properties of refrigerated chicken breast fillet. *International Journal of Food Microbiology*, 342(August 2020), 109071. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2021.109071>
- Kan, J., Liu, J., Yong, H., Liu, Y., Qin, Y., & Liu, J. (2019). Development of active packaging based on chitosan-gelatin blend films functionalized with Chinese hawthorn (*Crataegus pinnatifida*) fruit extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140, 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.155>

- Li, Y., Chen, K., Yang, Q., Hong, H., Feng, L., & Luo, Y. (2021). Development and characterization of novel antioxidant films based on chitosan and Maillard reaction products. *LWT - Food Science and Technology*, 141(January), 110886. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.110886>
- Liu, J., Liu, S., Wu, Q., Gu, Y., Kan, J., & Jin, C. (2017). Effect of protocatechuic acid incorporation on the physical, mechanical, structural and antioxidant properties of chitosan film. *Food Hydrocolloids*, 73, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.035>
- Liu, T., Liu, L., Gong, X., Chi, F., & Ma, Z. (2021a). Fabrication and comparison of active films from chitosan incorporating different spice extracts for shelf life extension of refrigerated pork. *Lwt*, 135(April 2020), 110181. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110181>
- Liu, W., Xie, J., Li, L., Xue, B., Li, X., Gan, J., Shao, Z., & Sun, T. (2021b). Properties of phenolic acid-chitosan composite films and preservative effect on *Penaeus vannamei*. *Journal of Molecular Structure*, 1239. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130531>
- Luchese, C. L., Spada, J. C., & Tessaro, I. C. (2017). Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. *Industrial Crops and Products*, 109(May), 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.020>
- Madian, N. G., & Mohamed, N. (2020). Enhancement of the dynamic mechanical properties of chitosan thin films by crosslinking with greenly synthesized silver nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 12970–12975. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.028>
- Marques, J. S., Chagas, J. A. O. D., Fonseca, J. L. C., & Pereira, M. R. (2016). Comparing homogeneous and heterogeneous routes for ionic crosslinking of chitosan membranes. *Reactive and Functional Polymers*, 103, 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.04.014>
- Mati-Baouche, N., Elchinger, P. H., De Baynast, H., Pierre, G., Delattre, C., & Michaud, P. (2014). Chitosan as an adhesive. *European Polymer Journal*, 60, 198–212. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.09.008>
- Merino, D., Mansilla, A. Y., Gutiérrez, T. J., Casalangué, C. A., & Alvarez, V. A. (2018). Chitosan coated-phosphorylated starch films: Water interaction, transparency and antibacterial properties. *Reactive and Functional Polymers*, 131(April), 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.08.012>
- Nguyen, T. T., Thi Dao, U. T., Thi Bui, Q. P., Bach, G. L., Ha Thuc, C. N., & Ha Thuc, H. (2020). Enhanced antimicrobial activities and physiochemical properties of edible film based on chitosan incorporated with *Sonneratia caseolaris* (L.) Engl. leaf extract. *Progress in Organic Coatings*, 140(October 2019), 105487. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105487>
- Nikiforova, T. E., Kozlov, V. A., & Telegin, F. Y. (2021). Chemisorption of copper ions in aqueous acidic solutions by modified chitosan. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 263(August 2020), 114778. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114778>
- Nur Hanani, Z. A., & Aelma Husna, A. B. (2018). Effect of different types and concentrations of emulsifier on the characteristics of kappa-carrageenan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 710–716. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.163>
- Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., & Hosseini, S. M. H. (2010). Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with

- low affinity toward water. *Food Chemistry*, 122(1), 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.02.033>
- Rambabu, K., Bharath, G., Banat, F., Show, P. L., & Cocolletzi, H. H. (2019). Mango leaf extract incorporated chitosan antioxidant film for active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 1234–1243. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.196>
- Riaz, A., Lagnika, C., Luo, H., Dai, Z., Nie, M., Hashim, M. M., Liu, C., Song, J., & Li, D. (2020a). Chitosan-based biodegradable active food packaging film containing Chinese chive (*Allium tuberosum*) root extract for food application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 595–604. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.078>
- Riaz, A., Lagnika, C., Luo, H., Nie, M., Dai, Z., Liu, C., Abdin, M., Hashim, M. M., Li, D., & Song, J. (2020b). Effect of Chinese chives (*Allium tuberosum*) addition to carboxymethyl cellulose based food packaging films. *Carbohydrate Polymers*, 235(February), 115944. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115944>
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 31(7), 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Rodrigues, I. R., de Camargo Forte, M. M., Azambuja, D. S., & Castagno, K. R. L. (2007a). Synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (HPN) based on polyvinyl alcohol/chitosan. *Reactive and Functional Polymers*, 67(8), 708–715. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.010>
- Rodrigues, M. Á. V., Marangon, C. A., Martins, V. da C. A., & Plepis, A. M. de G. (2021b). Chitosan/gelatin films with jatobá resin: Control of properties by vegetal resin inclusion and degree of acetylation modification. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1737–1745. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.160>
- Roy, S., & Rhim, J. W. (2020). Carboxymethyl cellulose-based antioxidant and antimicrobial active packaging film incorporated with curcumin and zinc oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.204>
- Roy, S., Van Hai, L., Kim, H. C., Zhai, L., & Kim, J. (2020). Preparation and characterization of synthetic melanin-like nanoparticles reinforced chitosan nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 231(December 2019), 115729. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115729>
- Serrano-León, J. S., Bergamaschi, K. B., Yoshida, C. M. P., Saldaña, E., Selani, M. M., Rios-Mera, J. D., Alencar, S. M., & Contreras-Castillo, C. J. (2018). Chitosan active films containing agro-industrial residue extracts for shelf life extension of chicken restructured product. *Food Research International*, 108(October 2017), 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.031>
- Sun, L., Sun, J., Chen, L., Niu, P., Yang, X., & Guo, Y. (2017). Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. *Carbohydrate Polymers*, 163, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.016>
- Sunilkumar, M., Francis, T., Thachil, E. T., & Sujith, A. (2012). Low density polyethylene-chitosan composites: A study based on biodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 204–205, 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.058>

- Tan, Y. M., Lim, S. H., Tay, B. Y., Lee, M. W., & Thian, E. S. (2015). Functional chitosan-based grapefruit seed extract composite films for applications in food packaging technology. *Materials Research Bulletin*, 69, 142–146. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.041>
- Tiekstra, S., Dopico-Parada, A., Koivula, H., Lahti, J., & Buntinx, M. (2021). Holistic Approach to a Successful Market Implementation of Active and Intelligent Food Packaging. *Food*, 10, 2–22.
- Wang, D., Dong, Y., Chen, X., Liu, Y., Wang, J., Wang, X., Wang, C., & Song, H. (2020). Incorporation of apricot (*Prunus armeniaca*) kernel essential oil into chitosan films displaying antimicrobial effect against *Listeria monocytogenes* and improving quality indices of spiced beef. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 838–844. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.220>
- Wang, H., Ding, F., Ma, L., & Zhang, Y. (2021). Edible films from chitosan-gelatin: Physical properties and food packaging application. *Food Bioscience*, 40(September 2020), 100871. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100871>
- Yang, L., Paulson, A. T., & Nickerson, M. T. (2010). Mechanical and physical properties of calcium-treated gellan films. *Food Research International*, 43(5), 1439–1443. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.04.010>
- Yao, X., Qin, Y., Zhang, M., Zhang, J., Qian, C., & Liu, J. (2021). Development of active and smart packaging films based on starch, polyvinyl alcohol and betacyanins from different plant sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.152>
- Yong, H., Bi, F., Liu, J., Qin, Y., Bai, R., & Liu, J. (2020). Preparation and characterization of antioxidant packaging by chitosan, D- α -tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate and baicalein. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 836–845. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.076>
- Yu, M., Zhao, S., Yang, L., Ji, N., Wang, Y., Xiong, L., & Sun, Q. (2021). Preparation of a superhydrophilic SiO₂ nanoparticles coated chitosan-sodium phytate film by a simple ethanol soaking process. *Carbohydrate Polymers*, 271(April). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118422>
- Zeng, J., Ren, X., Zhu, S., & Gao, Y. (2021). Fabrication and characterization of an economical active packaging film based on chitosan incorporated with pomegranate peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 192(October), 1160–1168. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.064>
- Zheng, K., Xiao, S., Li, W., Wang, W., Chen, H., Yang, F., & Qin, C. (2019). Chitosan-acorn starch-eugenol edible film: Physico-chemical, barrier, antimicrobial, antioxidant and structural properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.151>
- Ziani, K., Osés, J., Coma, V., & Maté, J. I. (2008). Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. *LWT - Food Science and Technology*, 41(10), 2159–2165. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.11.023>

IV – CAPÍTULO II – FILMES DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO/ CARBOXIMETILCELULOSE INCORPORADOS DE NITRITO DE SÓDIO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

Neste capítulo apresenta-se o esboço do artigo a ser submetido para a Revista “Journal of Food Processing and Preservation”.

RESUMO

Uma embalagem ativa pode ser considerada como aquela que interage de maneira intencional com o alimento e tem como alguma das finalidades aumentar a vida útil do produto embalado. Diante disto, o objetivo do presente trabalho foi elaborar e analisar as características de filmes ativos de álcool polivinílico/carboximetilcelulose incorporados com o nitrito de sódio (NaNO_2). Diferentes concentrações de NaNO_2 (0; 50; 100; e 500 mg/kg) foram incorporados em filmes de álcool polivinílico/carboximetilcelulose produzidos pelo método de *casting* e estes foram avaliados quanto às propriedades físicas, mecânicas, ópticas e térmicas. Também foram aplicados em carne suína para avaliação da sua ação ativa. A adição do NaNO_2 não alterou a espessura dos filmes (valor médio de 0,12 mm) e nem a permeabilidade ao vapor d'água (valor médio de $3,43 \times 10^{-5}$ g/ m. d. Pa). Todos os filmes foram 100% solúveis em água. Os parâmetros de cor (L^* , a^* , ΔE e brancura) e a opacidade não foram afetados pela adição do NaNO_2 , sendo os filmes transparentes e claros. Os filmes foram resistentes e flexíveis com valor médio de 27,37 MPa de resistência à tração; 179,17% de alongamento e com módulo de elasticidade de 40,83 MPa. Na análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier não foram observadas mudanças de picos ou surgimento de novos picos, indicando que o NaNO_2 não alterou a estrutura dos filmes enquanto que na análise térmica os filmes contendo NaNO_2 apresentaram maior estabilidade térmica. Quanto as carnes embaladas com os filmes observaram-se que o filme padrão apresentou maiores valores de índice de vermelho (a^*) e saturação (C^*) já a luminosidade (L^*) diminuiu com o tempo de armazenamento e o índice de amarelo (b^*) e saturação (h) aumentou e depois diminuiu com o tempo. A oxidação lipídica aumentou com o tempo de armazenamento para todas as carnes com valor inicial de 0,34 mg MDA/kg para máximo de 2,55 mg MDA/kg. Observou-se que houve migração do nitrito da embalagem para a carne, e que à medida que a concentração de nitrito aumentava também aumentou a concentração de nitrito residual. Os filmes de álcool polivinílico/carboximetilcelulose incorporados com nitrito de sódio apresentaram características adequadas para desenvolver filmes ativos para uso em produtos cárneos, mas são necessários mais estudos para sua aplicação.

Palavras-chave: Alimentos; Embalagem ativa; Carne Suína

ABSTRACT

An active packaging can be considered as one that intentionally interacts with the food and has as one of the purposes to increase the shelf life of the packaged product. Therefore, the objective of the present work was to elaborate and analyze the characteristics of active films of polyvinyl alcohol/carboxymethylcellulose incorporated with sodium nitrite (NaNO_2). Different concentrations of NaNO_2 (0; 50; 100; and 500 mg/kg) were incorporated into polyvinyl alcohol/carboxymethylcellulose films produced by the casting method and these were evaluated for physical, mechanical, optical and thermal properties. They were also applied in pork to evaluate their active action. The addition of NaNO_2 did not change the thickness of the films (average value of 0.12 mm) nor their permeability to water vapor (average value of 3.43×10^{-5} g/m.d.Pa). All films were 100% water soluble. The color parameters (L^* , a^* , ΔE and whiteness) and opacity were not affected by the addition of NaNO_2 , with the films being transparent and clear. The films were resistant and flexible with an average value of 27.37 MPa of tensile strength; 179.17% elongation and elastic modulus of 40.83 MPa. In the analysis by infrared spectroscopy with Fourier transform, no changes in peaks or emergence of new peaks were observed, indicating that NaNO_2 did not change the structure of the films, while in the thermal analysis the films containing NaNO_2 showed greater thermal stability. As for the meats packed with the films, it was observed that the standard film presented higher values of red index (a^*) and saturation (C^*), whereas the luminosity (L^*) decreased with storage time and the yellow index (b^*) and saturation (h) increased and then decreased with time. Lipid oxidation increased with storage time for all meats from an initial value of 0.34 mg MDA/kg to a maximum of 2.55 mg MDA/kg. It was observed that there was migration of nitrite from the packaging to the meat, and that as the concentration of nitrite increased, the concentration of residual nitrite also increased. Polyvinyl alcohol/carboxymethylcellulose films incorporated with sodium nitrite showed adequate characteristics to develop active films for use in meat products, but further studies are needed for their application.

Keywords: Food; Active packaging; Pork meat

1. INTRODUÇÃO

Uma forma de evitar o uso direto de aditivos nos alimentos é incorporar este na matriz polimérica de materiais com a finalidade de controlar sua migração para o alimento. Esse tipo de tecnologia é denominado embalagem ativa. A embalagem ativa irá interagir com o produto promovendo características desejáveis ao mesmo por meio da migração dos compostos ativos incorporados dentro da embalagem ou na matriz polimérica para o produto.

O desenvolvimento de embalagem ativa incorporado de nitrito de sódio é uma alternativa promissora para a indústria cárnea. Pesquisas com embalagens ativas utilizando bases poliméricas de amido termoplástico/polietileno linear de baixa densidade e amido termoplástico/tereftalato de polibutileno adipato incorporados de nitrito sintético foram desenvolvidas para a aplicação em carnes (Chatkitanan & Harnkarnsujarit, 2020 e 2021; Katekhong et al., 2022). Esses estudos obtiveram resultados satisfatórios tais como melhoria na cor e estabilidade da oxidação lipídica de carnes *in natura*.

Alternativas de bases poliméricas para desenvolvimento de filmes ativos são a carboximetilcelulose (CMC) e o álcool polivinílico (PVA). A carboximetilcelulose (CMC) é um biopolímero derivado da celulose através da reação catalisada de celulose com ácido cloroacético (Akhtar et al., 2018). É um polissacarídeo aniônico (Akhtar et al., 2018), biodegradável (Riaz et al., 2020), solúvel em água e possui boa capacidade de formação de filme (Su et al., 2010). O PVA é um polímero sintético, semicristalino, solúvel em água, atóxico, não cancerígeno, biodegradável (Mallakpour & Motirasoul, 2017) e possui compatibilidade com outros polímeros (Su et al., 2022). E, geralmente, os filmes de PVA são transparentes (Su et al., 2022), possuem excelentes propriedades mecânicas (Cano et al., 2015; Su et al., 2022) e boas propriedades de barreira ao oxigênio (Marvdashti et al., 2017).

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi elaborar e analisar as características de filmes ativos produzidos pela blenda de álcool polivinílico/carboximetilcelulose incorporada com nitrito de sódio. Avaliou-se também a ação ativa destes filmes pela aplicação dos mesmos em carne suína *in natura* armazenada sob refrigeração.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo do filme

Os filmes foram produzidos segundo a técnica de *casting* (Jongjareonrak et al., 2008). Foram preparadas blendas constituídas pela mistura de 50% de solução de PVA a 10% e 50% de solução de CMC a 1%. A solução filmogênica de PVA foi obtida dissolvendo-se 10% de PVA (m/v) em água destilada sob aquecimento e agitação até completa solubilização,

adicionada de 5% do plastificante glicerol (m/m). A solução de CMC foi preparada adicionando 1% (m/v) de CMC em água destilada quente sob agitação e aquecimento até total solubilização. As duas soluções foram misturadas e adicionou-se nitrito de sódio (NaNO₂) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg. Posteriormente, as soluções foram vertidas em placas de vidro e secas em temperatura ambiente (30 ± 3 °C). Foram produzidos três repetições de filme por concentração. Depois de secos os filmes foram armazenados em dessecador até as caracterizações. Sendo todos acondicionados por 24 horas em dessecador contendo cloreto de bário em pó antes das análises.

2.2. Caracterização dos filmes

2.2.1. Espessura

A espessura média dos filmes foi avaliada através da medição de diferentes pontos aleatórios dos filmes (pelo menos 8 pontos em cada repetição) com micrômetro digital (Pantec), com resolução de 0,001 mm, conforme realizado por Nur Hanani e Aelma Husna (2018).

2.2.2. Permeabilidade ao vapor d'água

Para determinação de permeabilidade ao vapor d'água a metodologia seguiu o método ASTM E96-00 com algumas modificações descritas por Yao et al., (2021). Os filmes foram cortados com tamanho 4 x 4 cm² e colocados em frasco contendo sílica em gel seca. A célula para permeação foi pesada e colocada em dessecador contendo água destilada (UR=100%) em ambiente climatizado a 22 ± 3 °C. A célula foi pesada a cada 24 horas durante 17 dias quando atingiu o equilíbrio. A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi calculada de acordo com a Equação1:

$$PVA \text{ (g/ m. d. Pa)} = \frac{(r/A) \times E}{P(R1-R2)} \quad (1)$$

r: inclinação da reta (g/d); A: área de permeação (m²); E= Espessura média (m) do filme; P: pressão de vapor de saturação da água; R1: umidade relativa dentro dos dessecadores; R2: umidade relativa dentro dos frascos.

2.2.3. Solubilidade em água

Para determinação da solubilidade utilizou-se a metodologia descrita por Sun et al. (2017). Os filmes foram cortados em pedaços 2x2 cm² e secos em estufa de esterilização e secagem a 105 °C por 24 horas. Em seguida, os filmes secos foram pesados para adquirir o peso inicial (MI) e colocados em 50 mL de água destilada à temperatura ambiente 24 ± 3 °C

por 24 horas. Após foram novamente secos em estufa a 105 °C por 24 horas para obter o peso final (MF). A solubilidade foi calculada pela Equação 2:

$$S (\%) = \frac{MI-MF}{MI} \times 100 \quad (2)$$

S (%): Percentual de solubilidade; MI: peso inicial; MF: peso final

2.2.4. Cor

A avaliação colorimétrica dos filmes foi realizada conforme metodologia descrita por Abdollahi et al. (2019). Foram analisados em colorímetro Color Quest II (Hunter Lab) no modo reflectância, iluminante D65 e ângulo do observador 10°, com leitura das coordenadas na escala CIELAB: L* (luminosidade), a* (relativa de verde a vermelho), b* (relativa de amarela a azul). A diferença total de cor (ΔE) e brancura (WI) foram calculadas conforme Equação 3 e 4, respectivamente. As medições foram realizadas colocando as amostras de filme no tamanho 4x4 cm² sobre a placa branca padrão ($L_i^* = 93,45$; $a_i^* = -0,90$; e $b_i^* = 0,97$), sendo realizadas duas medições em cada repetição dos filmes.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta a^*)^2} \quad (3)$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad (4)$$

$\Delta L^* = L_i^* - L^*$; $\Delta b^* = b_i^* - b^*$; $\Delta a^* = a_i^* - a^*$; Onde L_i^* , b_i^* , a_i^* são os dados da placa branca padrão e L^* , b^* , a^* são os dados obtidos para os filmes.

2.2.5. Opacidade

A opacidade foi realizada conforme Zheng et al. (2019) utilizando espectrofotômetro (Modelo PC, Shimadzu, Kyoto, Japão). Os filmes foram cortados com dimensão de aproximadamente 3x1 cm² e inseridos na cubeta com comprimento de onda incidente de 670 nm. A opacidade dos filmes foi determinada pela Equação 5:

$$\text{Opacidade} = \frac{Abs_{600}}{E} \quad (5)$$

Abs_{670} = absorvância em 600 nm; E = espessura do filme (mm).

2.2.6. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas no equipamento Brookfield modelo CT3 (Estados Unidos) de carga máxima de 25 kg seguindo metodologia ASTM D882-12. As amostras de filme foram cortadas em tamanhos de 25 mm X 100 mm. A separação da garra

foi de 50 mm imprimindo a força e deformação à velocidade de 0,4 mm/s em temperatura ambiente (27 ± 3 °C). Foram obtidos os valores para resistência à tração (RT) e alongamento (AR) de acordo as Equações 6 e 7:

$$RT \text{ (MPa)} = \frac{F}{A} \quad (6)$$

F= força máxima registrada (N); A= área da seção transversal do filme, largura (m) x espessura do filme (m)

$$AR \text{ (\%)} = \frac{A}{C_i} \times 100 \quad (7)$$

A: extensão máxima do filme (m); C_i : comprimento inicial do filme (m)

O módulo de elasticidade foi calculado a partir da inclinação da porção linear inicial da curva tensão-deformação, que corresponde à tensão dividida pela deformação da amostra de filme.

2.2.7. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os padrões de FTIR foram analisados com metodologia utilizada por Ashrafi, Jokar e Mohammadi Nafchi (2018) com adaptações dos parâmetros de programação. Os espectros de FTIR foram coletados no modo de absorbância utilizando o espectrômetro Cary630 FTIR (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) realizando a leitura na região 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . A varredura de 64 scans de infravermelho sobre a amostra foi realizada em temperatura ambiente 25 °C.

2.2.8. Análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

Para a análise termogravimétrica seguiu metodologia de Nguyen et al. (2020). Foram utilizados cerca de 20 mg de amostra em calorímetro TGA/DSC Test Instrument LINSEIS Modelo STA PT – 1000 (Simultaneous, Germany) em uma faixa de 32 a 800 °C com rampa de aquecimento programado a 10 °C/min sob uma atmosfera de ar. Estudo da calorimetria diferencial de varredura foi realizado nas mesmas condições da TGA.

2.3. Aplicação dos filmes na carne

Lombo suíno (*Longissimus lumborum*) foi adquirido em um supermercado local da cidade de Itapetinga, Bahia, transportado em caixa térmica até o laboratório de Análise de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e utilizado em seguida. Foi

cortado na forma de bifes de aproximadamente 1 cm de espessura, colocados em bandejas de isopor e embrulhados com os filmes ativos contendo diferentes concentrações de nitrito (0, 50, 100 e 500 mg/kg). Em seguida foram cobertos com filme comercial de polivinil cloreto (PVC; Marca Boreda). Uma amostra padrão apenas com PVC foi utilizada como controle negativo. A carne ficou armazenada em geladeira sob refrigeração ($4 \pm 0,5$ °C) e foi avaliada nos tempos 0, 3 e 6 dias. Foram preparadas três repetições para cada filme.

2.3.1. Cor da carne

A cor da carne foi determinada conforme metodologia Merz et al. (2020) com algumas modificações. As carnes embaladas com os filmes foram colocadas na bancada na mesma posição todos os dias de análise e em seguida foram fotografadas com câmara de smartphone (Samsung Galaxy J5) sem zoom e flash, somente sobre iluminação de uma fonte de lâmpada fluorescente. As imagens foram analisadas em vários pontos da imagem com o auxílio do software Color Grab versão 3.9.2 (2012). As medições de cor foram baseadas nas coordenadas CIELab, L^* (luminosidade), a^* (índice de vermelho) e b^* (índice de amarelo). A saturação (C^*) e tonalidade (h^*) foram calculadas pela Equações 8 e 9 (Ramos & Gomide, 2017).

$$C^* = \sqrt{(a^{*2}) + (b^{*2})} \quad (8)$$

$$h^* = \arctan (b^*/a^*) \quad (9)$$

2.3.2. Oxidação lipídica (TBARS)

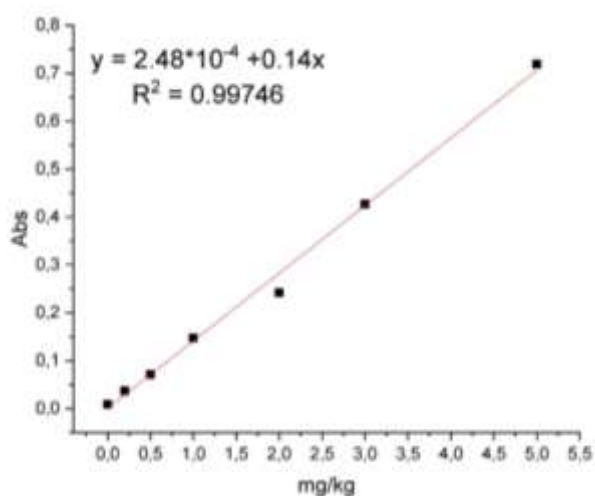
A residual oxidação lipídica foi determinada conforme metodologia de Raharjo et al. (1992). Toda a análise foi realizada no escuro e as vidrarias envoltas com papel alumínio. Cerca de 10 g das amostras das carnes foram pesadas e homogeneizadas em turrax contendo 40 mL de ácido tricloroacético 5% (TCA) e 1 mL de BHT 0,15% (em etanol). Em seguida foram filtradas em balão volumétrico de 50 mL e completado o volume com TCA. Retirou-se do balão alíquotas de 2 mL e transferiu para o tubo de ensaio, adicionando 2 mL de ácido tiobarbitúrico 0,08 M (em ácido acético 50%), homogeneizou manualmente e seguiu para banho-maria fervente durante 5 min. Depois de frio, foi feita a leitura da absorbância em espectrofotômetro a 532 nm. O teor de malondialdeído (MDA) das amostras foi estimado seguindo metodologia de Hunt e King (2012), como mostra a Equação 10, usando coeficiente de extinção de $1,56 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, absorbância a 532 nm (A_{532}) e massa de carne (m)

$$\text{Valor TBARS} = \frac{A_{532} \times V(L) \times 10^{-6} (\mu\text{moldeMDA})}{1,56 \times 10^5 \left(\frac{\text{L}}{\text{moldeMDA}} \right) * m(\text{gdecarne}) * 1(\text{moldeMDA})} \quad (10)$$

2.3.3. Nitrito residual

O nitrito residual foi determinado conforme metodologia de Merino (2009) e adaptado por Guimarães et al., (2021). Foram pesadas cerca de 5 g das amostras das carnes e estas foram trituradas em turrax com 40 mL de água destilada quente. Em seguida foram mantidas em banho-maria a 80 °C 2 horas, sendo filtradas e diluídas em balão volumétrico de 250 mL. Em seguida, 2 mL do filtrado foi misturado em 1 mL de água destilada em um tubo de ensaio envolto com papel alumínio, acrescentado de 0,2 mL de solução sulfanilamida 1% (em ácido clorídrico 0,5 M) e a mistura mantida no escuro por 5 min em temperatura ambiente. Passado esse tempo, adicionou-se 0,2 mL de solução N-(1-naftil) etilenodiamine dicloridrato 0,1% (NED), o volume foi completado para 10 mL com água destilada e a mistura mantida novamente por 15 minutos no escuro e em temperatura ambiente. Quando completou o tempo de reação, foi realizada a leitura em espectrofotômetro (Modelo PC, Shimadzu, Kyoto, Japão) a 540 nm. Os valores de nitrito residual foram obtidos por curva analítica de nitrito de sódio e expresso em mg NO₂/kg (Figura 1).

Figura 1 - Curva analítica de nitrito de sódio (NaNO₂)



2.4. Análise estatística

Os dados foram analisados pela análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação de média *Tukey* para avaliar as diferenças significativas ($P < 0,05$) entre os filmes. Os dados foram apresentados como média \pm desvio padrão nas tabelas. Os dados das análises de nitrito residual e oxidação lipídica foram avaliados por análise descritiva. A análise de cor foi conduzida em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 5 (tratamentos) \times 3 (dias), com três repetições, e quando significativo ($P < 0,05$) as médias foram separadas pelo teste de Duncan.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Espessura, Permeabilidade ao vapor de água, Solubilidade

A Tabela 1 apresenta os dados obtidos para a espessura, permeabilidade ao vapor d'água e solubilidade.

Tabela 1- Propriedades de espessura, permeabilidade ao vapor d'água, cor (L*, a*, b*, ΔE, WI), opacidade dos filmes de álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO₂) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.

Propriedades	PVA/CMC 0	PVA/CMC 50	PVA/CMC 100	PVA/CMC 500
Espessura (mm)	0,12 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,01 ^a
Permeabilidade ao vapor d'água x 10 ⁻⁵ (g/ m. d. Pa)	3,20 ± 0,00 ^a	3,22 ± 0,00 ^a	3,23 ± 0,00 ^a	4,05 ± 0,00 ^a
L*	92,28 ± 0,16 ^a	92,06 ± 0,04 ^a	92,19 ± 0,06 ^a	92,28 ± 0,22 ^a
a*	-0,89 ± 0,02 ^a	-0,89 ± 0,02 ^a	-0,93 ± 0,04 ^a	-0,96 ± 0,04 ^a
b*	1,26 ± 0,04 ^b	1,54 ± 0,06 ^a	1,55 ± 0,11 ^a	1,58 ± 0,15 ^a
ΔE	1,23 ± 0,13 ^a	1,50 ± 0,03 ^a	1,48 ± 0,24 ^a	1,53 ± 0,17 ^a
WI	92,13 ± 0,15 ^a	91,62 ± 0,42 ^a	91,99 ± 0,08 ^a	92,06 ± 0,25 ^a

Nota: Médias seguidas de letras diferentes, na linha (comparação entre tratamentos), diferem pelo teste Tukey (p<0,05). L* (luminosidade), a* (relativa de verde a vermelho), b* (relativa de amarela a azul). A diferença total de cor (ΔE) e brancura (WI).

O NaNO₂ incorporado na base polimérica não afetou (p > 0,05) a espessura. A espessura do filme é um parâmetro importante, pois afeta as propriedades mecânicas, permeabilidade e transparência (Zabihollahi et al., 2020). Em filmes comerciais de polivinil (PVC) e polietileno de baixa densidade (LDPE) em geral possuem espessura de 0,008 mm (Luchese et al., 2017), menor do que dos filmes desenvolvidos no presente estudo.

A permeabilidade dos filmes elaborados não foi alterada (p > 0,05) devido a adição do NaNO₂ na base polimérica. Uma menor permeabilidade é preferível devido à melhor preservação do alimento, já que é utilizado em contato direto com o alimento, causando influência na vida útil do alimento (Akhtar et al., 2018).

Todos os filmes apresentaram 100% de solubilidade em água em menos de 8 horas. Uma embalagem solúvel em água não é desejável, pois limita a utilização da mesma em alimentos com alta quantidade de água (Zhang et al., 2020), como em carnes. Porém, o filme solúvel em água apresenta características de biodegradabilidade desejáveis (Akhtar et al., 2018). A CMC e PVA são matrizes poliméricas totalmente solúveis em água (Annu et al., 2021; Zahedi et al., 2018), devido ao grupos hidroxila presente nas suas estruturas ligarem facilmente à água (Akhtar et al., 2018).

3.2. Cor e opacidade

Os índices L^* , a^* , ΔE e WI não diferiram ($p > 0,05$) entre os filmes elaborados (Tabela 1), indicando que o NaNO_2 adicionado na matriz polimérica do filme não alterou as propriedades de cor. Todos os filmes apresentaram alto valor de L^* e WI indicando filmes claros e transparentes. Aumento nos valores de ΔE indica variabilidade visual de cor dos filmes (Pourjavaher et al., 2017), mesmo havendo um pequeno aumento desses valores nos filmes contendo NaNO_2 , essa variação de cor não foi significativa. Segundo Huang et al. (2019) $\Delta E > 7$ é o ponto de transição de cor perceptível, sendo assim essa variação não foi visível no presente estudo pois apresentou valores baixos com média de 1,44. O índice b^* foi menor ($p < 0,05$) no filme controle do que nos demais filmes, indicando uma menor tendência da cor ao amarelo. Filmes ativos devem ser transparentes para serem parecidos com os filmes comerciais, pois, a aparência de um produto é afetada pela embalagem utilizada (Ghanbarzadeh & Almasi, 2011; Akhtar et al., 2018).

O NaNO_2 não teve efeito quanto a opacidade dos filmes ($p < 0,05$). Esse parâmetro é importante pois influencia na possibilidade do filme funcionar como barreira à luz, protegendo o alimento dos efeitos deteriorativos que a luz pode causar (Ballesteros et al., 2018). Akhtar et al. (2018) também obtiveram filmes de CMC enriquecidos com polissacarídeos de casca de grão de bico altamente transparente assim como os que foram encontrados neste estudo.

3.3. Propriedades Mecânicas

O resultado da resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade estão apresentados na Tabela 2. Os filmes contendo NaNO_2 apresentaram médias semelhantes ao filme controle ($p > 0,05$), indicando que o NaNO_2 não interferiu nas propriedades mecânicas dos filmes.

Tabela 2- Propriedades de resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade dos filmes de álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.

Propriedades	PVA/CMC 0	PVA/CMC 50	PVA/CMC 100	PVA/CMC 500
Resistencia a tração (MPa)	28,83 ± 5,65 ^a	25,66 ± 3,23 ^a	27,62 ± 1,61 ^a	27,37 ± 0,25 ^a
Alongamento (%)	179,50 ± 12,00 ^a	178,55 ± 2,90 ^a	179,03 ± 5,41 ^a	179,58 ± 10,22 ^a
Módulo de elasticidade (MPa)	38,92 ± 1,72 ^a	37,20 ± 4,85 ^a	43,01 ± 5,47 ^a	44,19 ± 1,53 ^a

Nota: Médias seguidas de letras diferentes, na linha (comparação entre tratamentos), diferem pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

Segundo Luchese et al. (2017), é interessante comparar propriedades mecânicas das embalagens ativas com embalagem comercial, pois avalia a qualidade da embalagem ativa para aplicação industrial; em seu estudo, avaliaram propriedades mecânicas de filmes comerciais de polivinil (Resistência à tração: 17,1 MPa; alongamento: 45%; módulo de elasticidade: 81 MPa) e polietileno de baixa densidade (Resistência à tração: 3,9 MPa; alongamento: 99%; módulo de elasticidade: 71 MPa). Assim, os filmes do presente trabalho apresentaram valores superiores de resistência a tração e alongamento quando comparados aos filmes de polivinil e polietileno de baixa densidade. A resistência à tração é usada para medir a tensão máxima que um filme pode suportar (Li et al., 2020), o alongamento indica o quanto o filme é flexível e sua extensibilidade (Hu et al., 2017) e o módulo de elasticidade avalia o grau de rigidez do filme (Huang et al., 2019), desta forma os filmes desenvolvidos apresentaram com boa resistência mecânica.

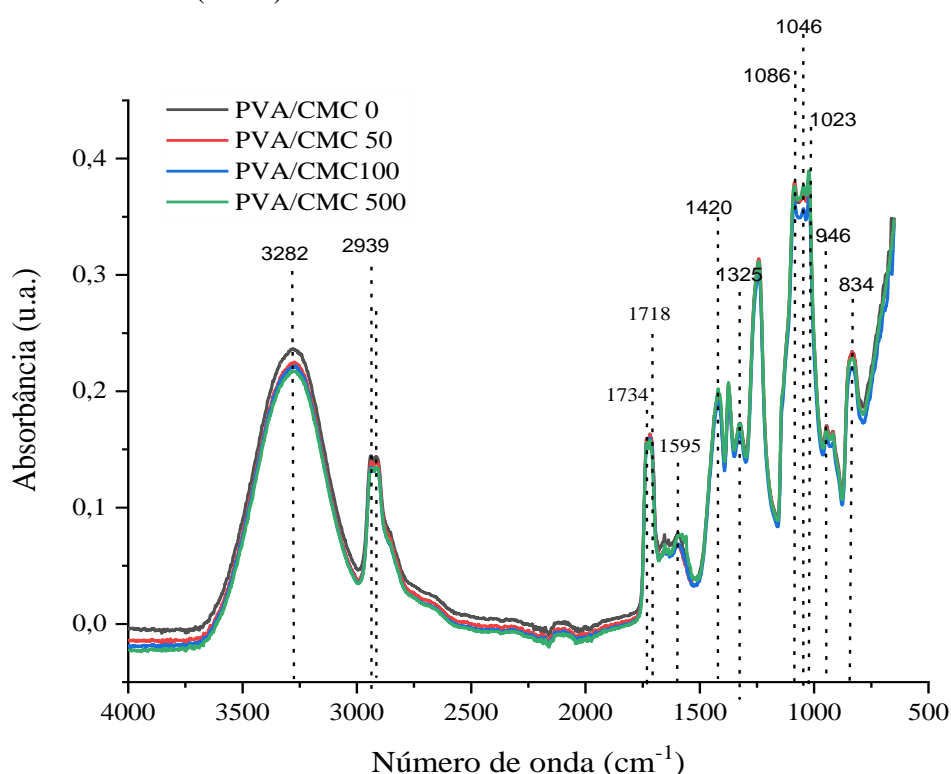
Cano et al. (2015) relataram resistência à tração de 31 MPa; alongamento de 170% e módulo de elasticidade: 430 MPa em filmes de PVA. Akhtar et al. (2018) observaram resistência a tração de 15,80 MPa e alongamento de 11,62% em filmes de CMC. Percebe-se que o PVA tem melhores propriedades mecânicas e quando misturado com o CMC melhora essa propriedade que é baixa no filme de CMC. Melhorar as propriedades mecânicas diz sobre resistir ao armazenamento e transporte, podendo ser utilizados de forma comercial ao invés dos polímeros sintéticos (Riaz et al., 2020).

3.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O resultado da análise de FTIR está apresentado na Figura 2. Os picos em 3282 cm^{-1} e 2939 cm^{-1} são atribuídas à vibração de alongamento do grupo livre de O–H e C–H, respectivamente, do filme de CMC e do PVA (Zabihollahi et al., 2020; Annu et al., 2021). Em 1595 cm^{-1} refere-se a banda COO da CMC (Liu et al., 2021). Em 1046 e 1023 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de alongamento C–O–C, que são características do esqueleto de polissacarídeo CMC (Zahedi et al., 2018). Os picos provenientes do PVA estão atribuídos em 1734 e 1718 cm^{-1} devido ao grupo carbonila (C=O) dos grupos acetato, que são resíduos a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila) após a fabricação do PVA (Silva et al., 2016). Em 1420 cm^{-1} e 1325 cm^{-1} são confirmados a vibração de estiramento de CH-CH₂ e CH₂ do esqueleto da cadeia do PVA (Zhang et al., 2020). Em 1088 cm^{-1} é o pico da vibração de alongamento do C–O do PVA. Os picos em 946 cm^{-1} e 834 cm^{-1} são atribuídos ao grupo alcoxila (C–O–C) do glicerol (Ballesteros et al., 2018). A não identificação de picos de NaNO₂ pode ser devido o composto ter sido adicionado em pequena quantidade, não sendo significativo para surgimento de picos (Merino et al., 2018).

Não foi observado alteração ou novos picos depois de adicionado o NaNO_2 , indicando que a estrutura química dos filmes não foi alterada após a incorporação do composto ativo. Observou-se apenas pequena mudança na intensidade dos picos, podendo ser devido a interações químicas como ligações de hidrogênio entre o NaNO_2 e as matrizes poliméricas (Roy & Rhim, 2020; Ballesteros et al., 2018). Essas interações químicas podem ter acontecido entre os grupos hidroxila do plastificante e das matrizes poliméricas (CMC/PVA) interagindo entre si formando ligações de hidrogênio (Liu et al., 2021), e o NaNO_2 interagindo com o COO^- da CMC e hidroxila do glicerol.

Figura 2 - Comportamento de filme de álcool polivinílico/carboximetilcelulose com 0, 50, 100 e 500 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO_2) em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

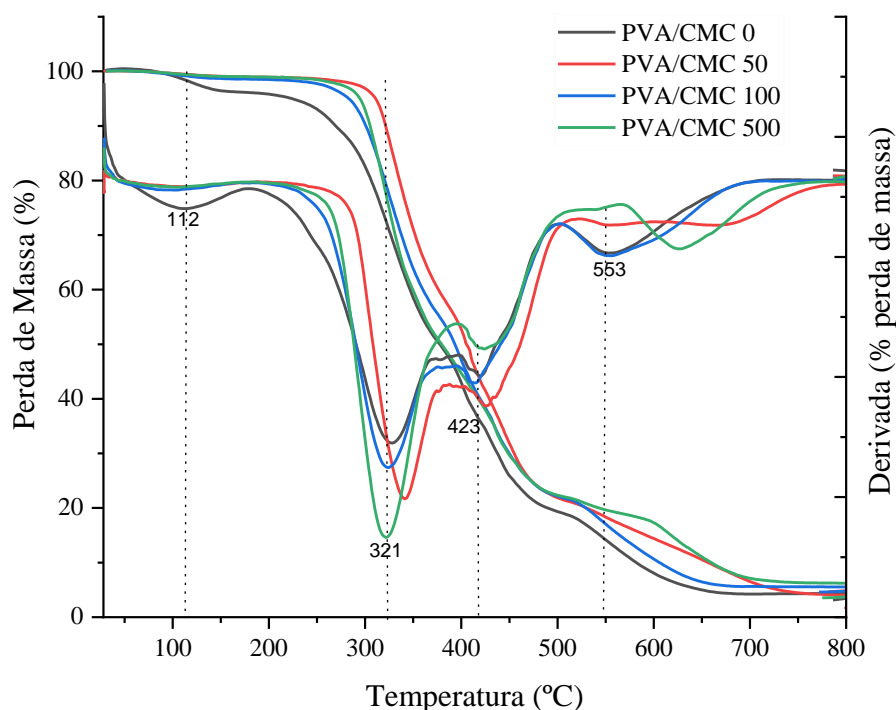


3.5. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

As curvas de perda de peso (TG) de filmes de PVA/CMC adicionados de NaNO_2 são apresentados na Figura 3. Foi observado que o filme controle obteve a primeira perda de massa na temperatura entre 40-175 (pico máximo em 112 °C) que está relacionado a evaporação da água (Ballesteros et al., 2018), enquanto que nessa faixa de temperatura os filmes que foram adicionados NaNO_2 permaneceram estáveis até a próxima perda de peso, sugerindo que a perda de água ocorreu mais lentamente nos filmes contendo nitrito. A segunda perda de peso do filme controle foi observado na temperatura em torno de 193-374 °C (pico máximo em 321 °C), enquanto os filmes contendo nitrito apresentaram a primeira perda de massa nessa faixa de temperatura, o que pode ser atribuído a saída da água ligada,

degradação do glicerol e do CMC (Roy & Rhim, 2020). Observou-se ainda que o filme CMC/PVA 50 NaNO₂ apresentou maior temperatura para degradar, quando comparados aos demais filmes. A outra perda de peso de todos os filmes variou em torno de 398-454 °C (pico máximo em 423 °C), atribuído à degradação de resíduos de polieno do PVA. E por último a perda de massa do filme controle e PVA/CMC 0 NaNO₂ ocorreu na temperatura de 505-611 (pico máximo em 553 °C) e nos demais filmes a perda de massa ocorreu em temperaturas mais altas, essa perda é atribuído à decomposição da cadeia principal de PVA (Mallakpour & Motirasoul, 2017). Sendo assim, os filmes contendo NaNO₂ apresentaram maior estabilidade térmica, pois apresentaram maior temperatura de degradação.

Figura 3 - Comportamento de filme de álcool polivinílico/carboximetilcelulose com 0, 50, 100 e 500 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO₂) em análise termogravimétrica (TGA).

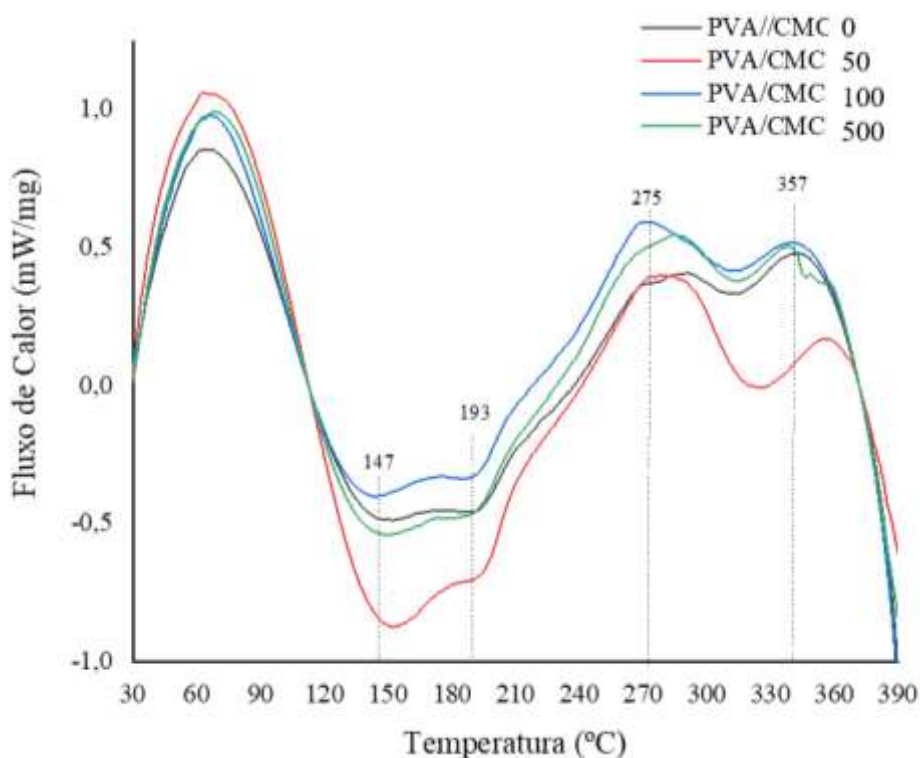


3.6. Análise térmica diferencial (DTA)

O resultado da análise de DTA de filmes de PVA/CMC adicionado de NaNO₂ está apresentado na Figura 4. Houve dois picos endotérmicos, no primeiro pico em torno de 147 °C, foi atribuído à evaporação da umidade absorvida e água ligada dos filmes (Li et al., 2020). O segundo pico, em torno de 193 °C, pode ser a temperatura de fusão dos polímeros de PVA e CMC (Ghanbarzadeh & Almasi, 2011; Akhtar et al., 2018). Os picos exotérmicos em torno de 275 °C e 357 °C correspondem a quebra, degradação e despolimerização dos polissacarídeos (Su et al., 2010; Akhtar et al., 2018; Riaz, et al., 2020) o que pode ser confirmado na análise de TGA. Segundo Marvdashti et al. (2017), maior interação através de

ligações de hidrogênio apresenta maior temperatura de degradação, no presente estudo os filmes com a adição do NaNO_2 apresentaram essa característica, indicando que houve interações de ligações de hidrogênio dos polímeros com o NaNO_2 . Contudo, essas interações não alterou as propriedades de espessura, permeabilidade ao vapor d'água, cor e propriedades mecânicas dos filmes.

Figura 4 - Comportamento de filme de álcool polivinílico/carboximetilcelulose com 0, 50, 100 e 500 mg/kg de nitrito de sódio (NaNO_2) em Análise térmica diferencial (DTA).



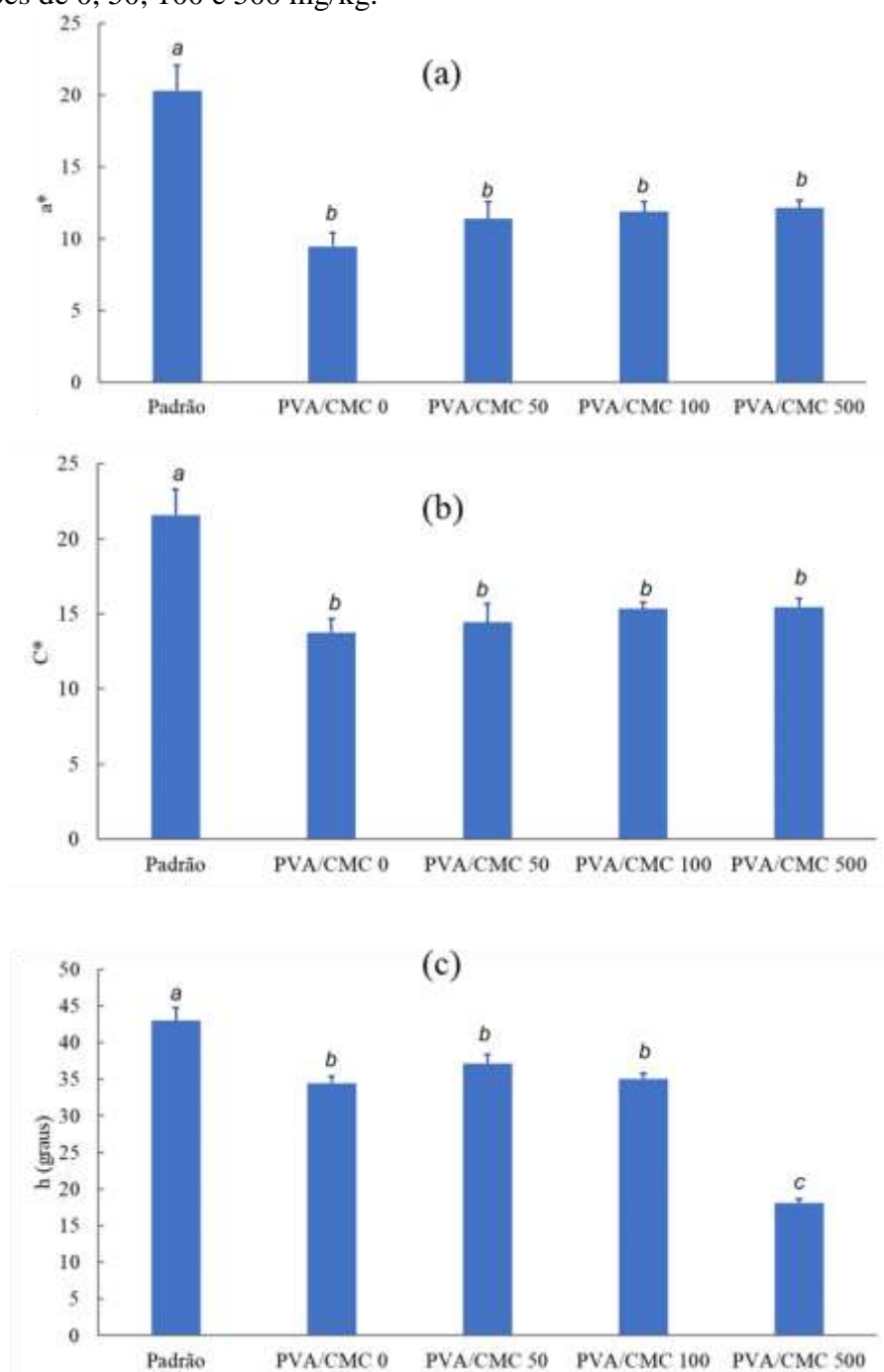
3.7. Aplicação dos filmes na carne

3.7.1. Cor

Os resultados de cor (L^* , a^* , b^* , C^* e h^*) das amostras de carne embaladas estão apresentados nas Figuras 5 e 6.

Os valores de índice de vermelho (a^*) e saturação (C^*) não alteraram com o tempo. Conforme Figura 5 (a e b), a amostra padrão mostrou maiores valores de a^* e C^* indicando que a carne embalada com o filme padrão apresentou cores mais viva do que embalada com os filmes ativos. Enquanto a tonalidade (h) (Figura 5 (c)) foi maior para carne embalada com amostra padrão e menor para as carnes embaladas com os filmes ativos, sendo a menor média para a carne com o filme PVA/CMC 500. Segundo Guimarães et al. (2021), maiores valores de h indicam tonalidade amarela, ou seja, menos vermelha.

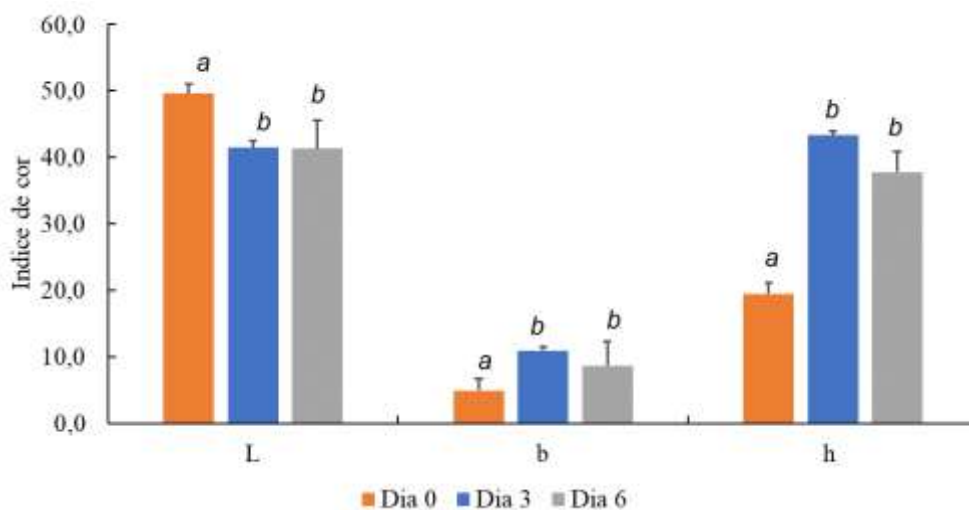
Figura 5 - Propriedades de cor: índice de vermelho (a), saturação (b) e tonalidade (c) de carnes embaladas com filmes de polivinil cloreto (PVC) e álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.



Nota: a^* (índice de vermelho), C^* (saturação) e tonalidade (h); as barras representam o desvio padrão; PVA/CMC: álcool polivinílico/carboximetilcelulose incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.

Os valores de luminosidade (L^*) e índice de amarelo (b^*) não foram afetadas pelos filmes. Conforme Figura 6, com o tempo de armazenamento as carnes diminuíram a L^* indicando carnes mais escuras. Já o b^* e h aumentou no terceiro dia e permaneceu constante ate o sexto dia.

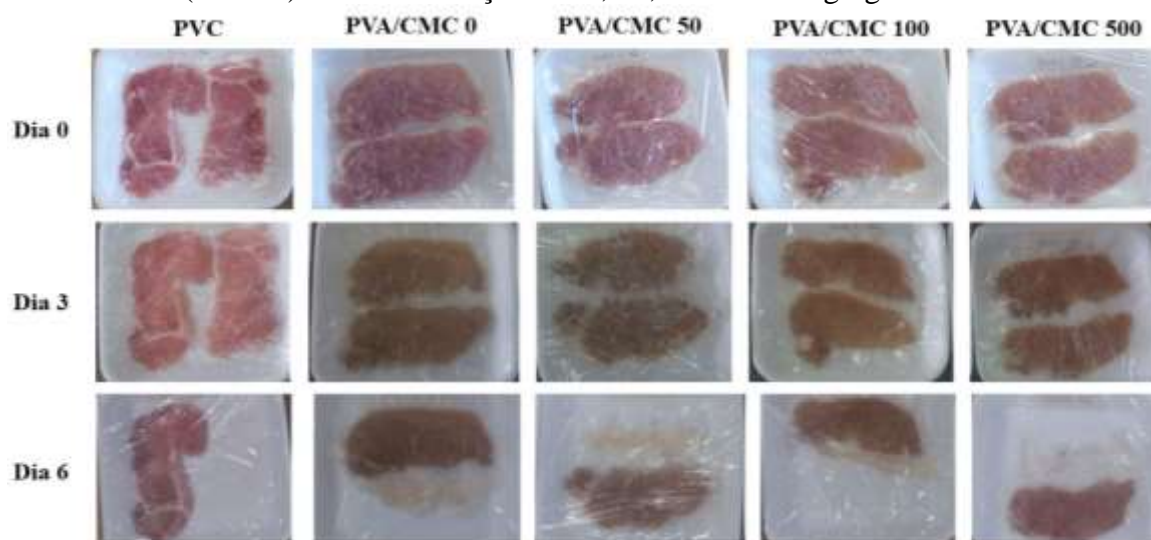
Figura 6 - Propriedades de cor: luminosidade, índice de amarelo e tonalidade de carnes embaladas com filmes de polivinil cloreto (PVC) e álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.



Nota: L^* (luminosidade), b^* (índice de amarelo), e tonalidade (h); as barras representam o desvio padrão.

Diminuição nos valores dos parâmetros de C^* e a^* e aumento de b^* são indicativos de oxidação da forma química da mioglobina, a metamioglobina (Ning et al., 2019; Hernández-Hernández et al., 2009). Sendo assim, os resultados colorimétricos indicam que o filme ativo de PVA/CMC, contendo ou não o NaNO_2 , promoveu a oxidação da mioglobina. Característica não desejável em carnes pois com essa coloração marrom (Figura 7) existe rejeição de compra por parte dos consumidores.

Figura 7 - Armazenamento de carnes nos dias 0, 3 e 6 embaladas com filmes de polivinil cloreto (PVC) e álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.



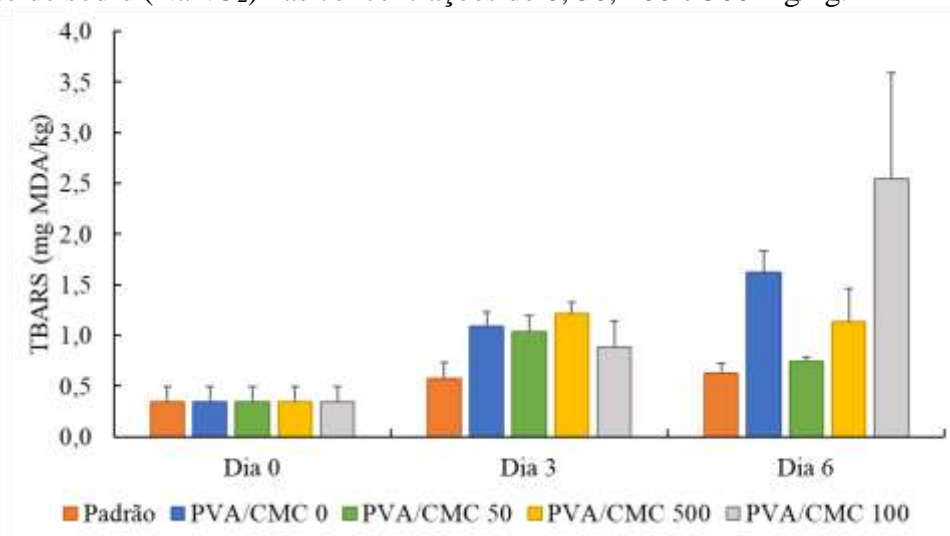
Esperava-se como resultado final uma coloração vermelha rosada (nitrosomioglobina) na carne, porém não foi observado, pode ser devido concentração de oxigênio residual dentro

da embalagem ativa, uma vez que em ambientes com presença de oxigênio residual ocorre a oxidação da mioglobina (Ramos & Gomide, 2017). Autores fizeram o uso do NaNO_2 em outras matrizes poliméricas e observaram formação de nitrosomioglobina, mostrando a eficiência da adição indireta do NaNO_2 na carne (Chatkitanan & Harnkarnsujarit, 2020, 2021; Katekhong et al., 2022) contudo nestes experimentos utilizou-se vácuo nas embalagens.

3.7.2. Oxidação dos lipídeos e Nitrito residual

A oxidação lipídica, como mostrado na Figura 8, aumentou com o tempo de armazenamento para todos os tipos de embalagem. Percebe-se que a carne embalada com a embalagem padrão foi a que teve menor oxidação, enquanto as carnes embaladas com a embalagem PVA/CMC tiveram maior oxidação. De acordo Marvdashti et al. (2017) o filme de PVA possui permeabilidade ao oxigênio, sendo assim níveis residuais de oxigênio dentro da embalagem ativa pode ter favorecido a oxidação lipídica da carne. A oxidação lipídica reduz a vida útil de carne e produtos cárneos (de Carvalho et al., 2019), além de desenvolver coloração mais escura (Hernández-Hernández et al., 2009), o que foi confirmado na análise colorimétrica. Chatkitanan & Harnkarnsujarit (2020) embalsaram carne suína com filmes de mistura de amido termoplástico composto de nitrito (1% e 5%) e polietileno linear de baixa densidade, os resultados mostraram que o filme sem nitrito e com 1% nitrito teve aumento do TBARS após 3 dias de armazenamento; já o filme com 5% de nitrito preveniu a oxidação lipídica em 6 dias, resultados diferentes do presente trabalho na qual foi verificado aumento da oxidação lipídica.

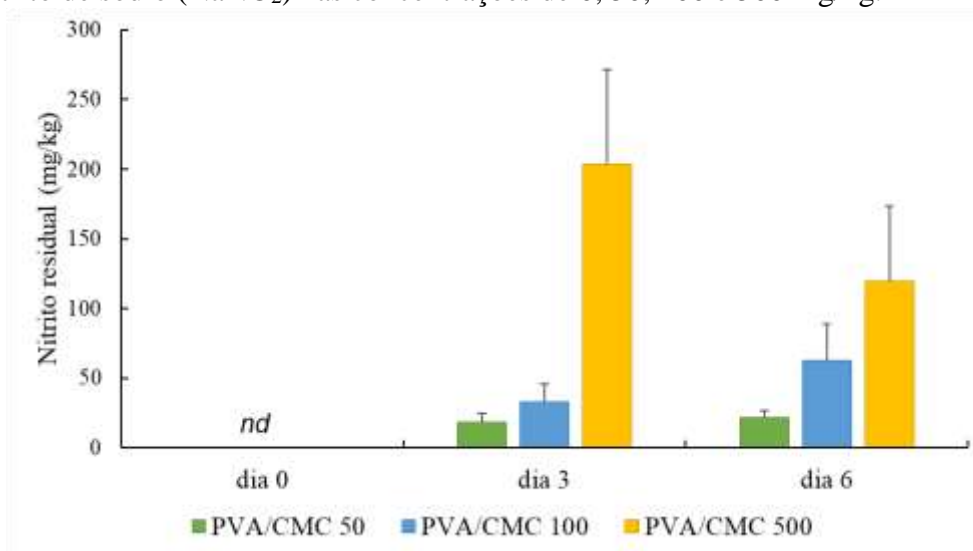
Figura 8 - Resultado da análise de oxidação lipídica de carnes embaladas com filmes de polivinil cloreto (PVC) e álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.



Nota: as barras representam o desvio padrão; PVA/CMC: álcool polivinílico/carboximetilcelulose incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg; substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS).

A análise de nitrito residual está apresentada na Figura 9. A medida que a concentração de nitrito aumentou no filme, também aumentou a concentração de nitrito residual na carne, indicando que houve grande migração do nitrito da embalagem para a carne. Foi observado grande quantidade de nitrito residual nos filmes PVA/CMC 100 e PVA/CMC 500 por apresentarem maior quantidade do aditivo incorporado na matriz polimérica. Essa quantidade de nitrito residual da carne embalada com o filme PVA/CMC 500 ultrapassou as recomendações que a legislação brasileira que determina um limite máximo residual de 150 mg/kg (BRASIL, 2019), já os demais estavam dentro do exigido pela legislação.

Figura 9 - Resultado da análise de nitrito residual de carnes embaladas com filmes de polivinil cloreto (PVC) e álcool polivinílico/carboximetilcelulose (PVA/CMC) incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.



Nota: as barras representam o desvio padrão; PVA/CMC: álcool polivinílico/carboximetilcelulose incorporadas com nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações de 0, 50, 100 e 500 mg/kg.

4. CONCLUSÃO

O filme de álcool polivinílico/ carboximetilcelulose pode ser preparado com a incorporação de nitrito de sódio sendo que, para as concentrações de nitrito estudadas, não houve interferência deste aditivo nas características do filme. Houve a migração do nitrito de sódio do filme para a carne, contudo essa migração promoveu carnes mais escuras e menos vermelha, promovendo maior oxidação com o tempo. Os filmes de álcool polivinílico/ carboximetilcelulose incorporados com nitrito de sódio apresentaram características adequadas para desenvolver embalagens ativas para uso em produtos cárneos, mas são necessários mais estudos para sua aplicação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdollahi, M., Damirchi, S., Shafafi, M., Rezaei, M., & Ariaii, P. (2019). Carboxymethyl cellulose-agar biocomposite film activated with summer savory essential oil as an antimicrobial agent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.115>
- Akhtar, H. M. S., Riaz, A., Hamed, Y. S., Abdin, M., Chen, G., Wan, P., & Zeng, X. (2018). Production and characterization of CMC-based antioxidant and antimicrobial films enriched with chickpea hull polysaccharides. *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.090>
- Annu, Ali, A., & Ahmed, S. (2021). Eco-friendly natural extract loaded antioxidative chitosan/polyvinyl alcohol based active films for food packaging. *Heliyon*, 7(3), e06550. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06550>
- ASMT- American Society for Testing and Materials. (2012). D882-12: *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*. <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD0882-12%7Cen-US>
- ASTM. - American Society for Testing and Materials. (2000). E96-00: *Standard test methods for water vapour transmission of material*. <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CE0096-00%7Cen-US>
- Ashrafi, A., Jokar, M., & Mohammadi Nafchi, A. (2018). Preparation and characterization of biocomposite film based on chitosan and kombucha tea as active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 444–454. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.028>
- Ballesteros, L. F., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2018). Production and physicochemical properties of carboxymethyl cellulose films enriched with spent coffee grounds polysaccharides. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.060>
- BRASIL. (2019). Anvisa. RDC n° 272, 14 de março de 2019. Dispõe sobre os aditivos alimentares autorizados para uso em carnes e produtos cárneos. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. <http://antigo.anvisa.gov.br/legislacao#/visualizar/392901>. Acesso em 19 mar. 2020.
- Cano, A., Fortunati, E., Cháfer, M., Kenny, J. M., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2015). Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly(vinyl alcohol). *Food Hydrocolloids*, 48, 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.01.008>
- Chatkitanan, T., & Harnkarnsujarit, N. (2020a). Development of nitrite compounded starch-based films to improve color and quality of vacuum-packaged pork. *Food Packaging and Shelf Life*, 25(May), 100521. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100521>
- Chatkitanan, T., & Harnkarnsujarit, N. (2021). Effects of nitrite incorporated active films on quality of pork. *Meat Science*, 172(June 2020), 108367. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2020.108367>
- de Carvalho, F. A. L., Lorenzo, J. M., Pateiro, M., Bermúdez, R., Purriños, L., & Trindade, M. A. (2019). Effect of guarana (*Paullinia cupana*) seed and pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaf extracts on lamb burgers with fat replacement by chia oil emulsion during shelf life storage at

Ghanbarzadeh, B., & Almasi, H. (2011). Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(1), 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.09.014>

Guimarães, A. S., Guimarães, J. S., Araújo, A. B. S., Rodrigues, L. M., Carvalho, E. E. N., Ramos, A. de L. S., & Ramos, E. M. (2021). Characterization of natural curing agents from Japanese radish (*Raphanus sativus* L.) for their use in clean label restructured cooked meat products. *Lwt*, 150(March). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111970>

Hernández-Hernández, E., Ponce-Alquicira, E., Jaramillo-Flores, M. E., & Guerrero Legarreta, I. (2009). Antioxidant effect rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) extracts on TBARS and colour of model raw pork batters. *Meat Science*, 81(2), 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2008.09.004>

Hu, D., Qiang, T., & Wang, L. (2017). Quaternized chitosan/polyvinyl alcohol/sodium carboxymethylcellulose blend film for potential wound dressing application. *Wound Medicine*, 16, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.wndm.2016.12.003>

Huang, S., Xiong, Y., Zou, Y., Dong, Q., Ding, F., Liu, X., & Li, H. (2019). A novel colorimetric indicator based on agar incorporated with *Arnebia euchroma* root extracts for monitoring fish freshness. *Food Hydrocolloids*, 90(December 2018), 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.009>

Hunt, M & King, A. (2012). Association Meat Color Measurement Guidelines. *American Meat Science Association - AMSA*. <https://meatscience.org/publications-resources/printed-publications/amsa-meat-color-measurement-guidelines>

Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W., & Tanaka, M. (2008). Antioxidative activity and properties of fish skin gelatin films incorporated with BHT and α -tocopherol. *Food Hydrocolloids*, 22(3), 449–458. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.01.002>

Katekhong, W., Wongphan, P., Klinmalai, P., & Harnkarnsujarit, N. (2022). Thermoplastic starch blown films functionalized by plasticized nitrite blended with PBAT for superior oxygen barrier and active biodegradable meat packaging. *Food Chemistry*, 374(December 2021), 131709. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131709>

Li, H., Shi, H., He, Y., Fei, X., & Peng, L. (2020). Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose-based composite films reinforced by cellulose nanocrystals derived from pea hull waste for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4104–4112. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.010>

Liu, D., Cui, Z., Shang, M., & Zhong, Y. (2021). A colorimetric film based on polyvinyl alcohol/sodium carboxymethyl cellulose incorporated with red cabbage anthocyanin for monitoring pork freshness. *Food Packaging and Shelf Life*, 28(July 2020), 100641. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100641>

Luchese, C. L., Spada, J. C., & Tessaro, I. C. (2017). Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. *Industrial Crops and Products*, 109(May), 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.020>

Mallakpour, S., & Motirasoul, F. (2017). Preparation of PVA/ α -MnO₂-KH550 nanocomposite films and study of their morphology, thermal, mechanical and Pb(II) adsorption properties. *Progress in Organic Coatings*, 103, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.029>

- Marvdashti, L. M., Koocheki, A., & Yavarmanesh, M. (2017). Alyssum homolocarpum seed gum-polyvinyl alcohol biodegradable composite film: Physicochemical, mechanical, thermal and barrier properties. *Carbohydrate Polymers*, 155, 280–293. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.123>
- Merino, D., Mansilla, A. Y., Gutiérrez, T. J., Casalengué, C. A., & Alvarez, V. A. (2018). Chitosan coated-phosphorylated starch films: Water interaction, transparency and antibacterial properties. *Reactive and Functional Polymers*, 131(April), 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.08.012>
- Merino, L. (2009). Development and validation of a method for determination of residual nitrite/nitrate in foodstuffs and water after zinc reduction. *Food Analytical Methods*, 2(3), 212–220. <https://doi.org/10.1007/s12161-008-9052-1>
- Merz, B., Capello, C., Leandro, G. C., Moritz, D. E., Monteiro, A. R., & Valencia, G. A. (2020). A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.048>
- Nguyen, T. T., Thi Dao, U. T., Thi Bui, Q. P., Bach, G. L., Ha Thuc, C. N., & Ha Thuc, H. (2020). Enhanced antimicrobial activities and physicochemical properties of edible film based on chitosan incorporated with *Sonneratia caseolaris* (L.) Engl. leaf extract. *Progress in Organic Coatings*, 140(October 2019), 105487. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105487>
- Nguyen, S. Van, & Lee, B. K. (2022). Polyvinyl alcohol/alkyl ketene dimer films with excellent water resistance and water vapor barrier properties. *Materials Letters*, 307(August 2021), 131045. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131045>
- Ning, C., Li, L., Fang, H., Ma, F., Tang, Y., & Zhou, C. (2019). L-Lysine/L-arginine/L-cysteine synergistically improves the color of cured sausage with NaNO₂ by hindering myoglobin oxidation and promoting nitrosylmyoglobin formation. *Food Chemistry*, 284(November 2018), 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.116>
- Nur Hanani, Z. A., & Aelma Husna, A. B. (2018). Effect of different types and concentrations of emulsifier on the characteristics of kappa-carrageenan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 710–716. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.163>
- Pourjavaher, S., Almasi, H., Meshkini, S., Pirsá, S., & Parandi, E. (2017). Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleracea*) extract. *Carbohydrate Polymers*, 156, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.027>
- Raharjo, S., Sofos, J. N., & Schmidt, G. R. (1992). Improved Speed, Specificity, and Limit of Determination of an Aqueous Acid Extraction Thiobarbituric Acid-C18 Method for Measuring Lipid Peroxidation in Beef. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(11), 2182–2185. <https://doi.org/10.1021/jf00023a027>
- Ramos, E. M., & Gomide, L. A. de M. (2017). Avaliação da qualidade de carnes: fundamentos e metodologias, 2. ed. Viçosa, MG, 2017.
- Riaz, A., Lagnika, C., Luo, H., Nie, M., Dai, Z., Liu, C., Abdin, M., Hashim, M. M., Li, D., & Song, J. (2020). Effect of Chinese chives (*Allium tuberosum*) addition to carboxymethyl cellulose based food packaging films. *Carbohydrate Polymers*, 235(February), 115944. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115944>

- Roy, S., & Rhim, J. W. (2020). Carboxymethyl cellulose-based antioxidant and antimicrobial active packaging film incorporated with curcumin and zinc oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.204>
- Silva, P. L. da, Gomes, A. M. M., Ricardo, N. M. P. S., & Machado, T. F. (2016). Elaboração e caracterização de blendas de amido fosforilado com quitosana e PVA. *Química Nova*, 39(4), 450–455.
- Su, C., Zhang, X., Ge, X., Shen, H., Zhang, Q., Lu, Y., Sun, X., Sun, Z., & Li, W. (2022). Structural, physical and degradation characteristics of polyvinyl alcohol/esterified mung bean starch/gliadin ternary composite plastic. *Industrial Crops and Products*, 176(August 2021), 114365. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114365>
- Su, J. F., Huang, Z., Yuan, X. Y., Wang, X. Y., & Li, M. (2010). Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. *Carbohydrate Polymers*, 79(1), 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.035>
- Sun, L., Sun, J., Chen, L., Niu, P., Yang, X., & Guo, Y. (2017). Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. *Carbohydrate Polymers*, 163, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.016>
- Yao, X., Qin, Y., Zhang, M., Zhang, J., Qian, C., & Liu, J. (2021). Development of active and smart packaging films based on starch, polyvinyl alcohol and betacyanins from different plant sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.152>
- Zabihollahi, N., Alizadeh, A., Almasi, H., Hanifian, S., & Hamishekar, H. (2020). Development and characterization of carboxymethyl cellulose based probiotic nanocomposite film containing cellulose nanofiber and inulin for chicken fillet shelf life extension. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 409–417. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.066>
- Zahedi, Y., Fathi-Achachlouei, B., & Yousefi, A. R. (2018). Physical and mechanical properties of hybrid montmorillonite/zinc oxide reinforced carboxymethyl cellulose nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 863–873. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.185>
- Zhang, K., Huang, T. S., Yan, H., Hu, X., & Ren, T. (2020). Novel pH-sensitive films based on starch/polyvinyl alcohol and food anthocyanins as a visual indicator of shrimp deterioration. *International Journal of Biological Macromolecules*, 145, 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.159>
- Zheng, K., Xiao, S., Li, W., Wang, W., Chen, H., Yang, F., & Qin, C. (2019). Chitosan-acorn starch-eugenol edible film: Physico-chemical, barrier, antimicrobial, antioxidant and structural properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.151>