

Abstract

In recent years, increasing interest in biodegradable materials has developed mainly due to concern over the disposal of conventional synthetic plastic materials derived from petroleum. Degradation of plastics requires a long time and most of them end up overburdening the environment. In terms of end-use applications, packaging remains one of the major uses of plastics in the world. Food packaging has become a central focus of waste reduction efforts, because it is in most cases based on a variety of petroleum-derived plastic materials, due to their availability in large quantities at low cost and favourable functional characteristics.

Edible and biodegradable natural polymer films offer alternative packaging with lower environmental costs. The main renewable and natural biopolymer films are obtained from polysaccharides, lipids and proteins. An intense search for new renewable sources to produce edible and biodegradable materials is observed, targeting in particular underexploited organisms and biological residues. Of great interest are unique carbohydrates found in marine organisms and crops, largely underexploited, that may become valuable source of new biomaterials.

The objective of this work was the production, characterization and optimization of biodegradable films and coatings for food obtained from biopolymers extracted from the macroalgae *Mastocarpus stellatus* and from a non-conventional starch source, the acorn from cork oak (*Quercus suber* L.).

The biopolymers carrageenan and starch extracted from *Mastocarpus stellatus* and cork oak's acorn (*Quercus suber* L.) were characterized for its subsequent utilization in new formulations for the production of films and coatings. Carrageenan biopolymer extracted from *Mastocarpus stellatus* seaweeds was shown to be a κ/ι -hybrid carrageenan with gel properties comparable to commercial κ -carrageenan gel formers. This gelling ability of carrageenan imparts excellent film forming properties. Cork oak's acorn, containing about 80% of carbohydrates, presents an important potential to be used as source of starch for films and edible coatings. The starch obtained in the laboratory was similar to other acorn varieties in terms of nutritional composition and gelatinization temperature range reported in the literature.

For the film production, two methods were investigated: casting and knife coating. Casting is a simple method to produce films, but has the disadvantage of being a batch procedure only used for the production of films in a very small-scale. To overcome such limitation, a semi-continuous knife-coating process was developed. This method allows an effective control of the thickness and application speed over a suitable support that can be chosen for each biopolymer solution used. Films produced by both methods presented very similar properties. The important advantage of films produced by knife coating results from their improved uniformity due to a strict thickness control, leading to a better property reproducibility, mainly in the tensile tests. Another advantage of the films produced by knife coating is the important reduction of drying time from 24 – 48 hours for casting to just 2 hours. Based on the results obtained, their good reproducibility and the ready possibility to turn it into a continuous industrial procedure, knife coating positions itself as a good alternative to produce films in a large scale.

Films produced with κ /I-hybrid carrageenan extracted from *Mastocarpus stellatus* showed excellent properties in general. The films presented good optical properties in terms of transparency and UV-light barrier, in spite of its yellowness appearance. Water vapour permeability in carrageenan based films has an intermediate value among other protein and polysaccharide based films as reported in literature. Tensile strength of these films is excellent, reaching values around 60 MPa for pure carrageenan films.

However, they showed poor elongation properties and to be very brittle. These drawbacks could be overcome with the addition of a plasticizer. Hydrophilic and hydrophobic plasticizers were studied. The best results were obtained with glycerol, improving almost all properties. Films with glycerol became more deformable and easier to work; in spite of an increase of their hygroscopicity. On the other hand, films with hydrophobic plasticizers looked very poor due to moisture exudation. Only the barrier to UV-light improved with respect to those plasticized with glycerol.

Films produced from starch extracted from cork oak acorns (*Quercus suber* L.) were very brittle and difficult to remove from the support without breaking. To overcome such drawback, they were mixed with carrageenan. The results obtained were good in terms of mechanical properties, comparable with the mixture of rice starch and carrageenan. The acorn starch-carrageenan films showed a yellowness appearance and opacity, due

to the use of non-purified starch, pale yellow in colour. In general, acorn starch showed to be an interesting alternative to produce films with good properties, but further studies are necessary to improve the extraction procedure and to include its purification.

A study of practical application for the carrageenan extracted from *Mastocarpus stellatus* for fruit coating was conducted. Cherries were coated with an aqueous solution of carrageenan, with and without the addition of a plasticizer (glycerol) and stored at 5°C. The results indicate that with the coating application, the fruits lost about 30% less weight than the uncoated fruits. The coating application was also effective in retaining the firmness of the refrigerated cherries. External color change was not evident in this study, but the uncoated fruits lost their gloss whereas the coated fruits kept the brightness until the day 20 of storage. Coating based in κ/ι -hybrid carrageenan solution showed to be an interesting alternative to protect and extend shelf life of these fruits.

As a final conclusion, both biopolymers extracted from non-conventional low value renewable sources considered in this study proved to be promising materials for the production of edible coatings and biodegradable films, with good properties. The new semi-continuous technique to produce films was able to produce homogeneous and uniform films, with an effective control over their thickness and opening sound perspectives for its scale up to an industrial scale.

Resumo

Nos últimos anos tem havido um interesse crescente no desenvolvimento de materiais biodegradáveis devido à preocupação sobre a eliminação dos resíduos de materiais plásticos sintéticos convencionais derivados do petróleo. A degradação natural dos plásticos requer muito tempo e a maioria deles acaba causando uma sobrecarga do ambiente. As embalagens constituem uma das principais utilizações dos plásticos consumidos no mundo. As embalagens para alimentos tornaram-se pois um foco no esforço para a redução do lixo, pois são também produzidos a partir de materiais plásticos derivados do petróleo, devido à sua fácil disponibilidade, a baixo custo e com características funcionais favoráveis.

Os filmes comestíveis e biodegradáveis são uma alternativa de embalagem com menores custos ambientais. Os principais biopolímeros naturais e renováveis utilizados para a obtenção de filmes são os polissacáridos, os lípidos e as proteínas. Observa-se uma intensificação da procura de novas fontes renováveis de materiais biodegradáveis, nomeadamente de organismos marinhos, produtos vegetais e resíduos biológicos naturais subaproveitados susceptíveis de se tornarem fonte de novos biomateriais.

O objectivo deste trabalho foi a produção, caracterização e optimização de filmes e revestimentos biodegradáveis para alimentos obtidos a partir de biopolímeros extraídos da macroalga *Mastocarpus stellatus* e a partir de uma fonte não convencional de amido, a bolota de sobreiro (*Quercus suber* L.).

Os biopolímeros extraídos das fontes indicadas, o carragenato e o amido respectivamente foram caracterizados para a sua subsequente utilização na formulação e produção de filmes e revestimentos. O carragenato extraído das algas de *Mastocarpus stellatus* foi um híbrido κ/ι -carragenato que apresenta propriedades gelificantes comparáveis às do κ -carragenato natural. Constatou-se que as características gelificantes do carragenato são excelentes para a formação de filmes. A bolota de sobreiro contém aproximadamente 80% de carboidratos e por isso importante potencial como fonte de amido para filmes ou revestimentos comestíveis. O amido de bolota de sobreiro obtido em laboratório mostrou-se semelhante ao obtido a partir de outras variedades de bolota, em termos de composição nutricional e faixa de temperatura de gelatinização, de acordo com a informação reportada na literatura.

Foram investigados dois métodos para a produção de filmes: moldagem “*casting*” e aplicação sobre suporte com uma lâmina “*knife coating*”. A técnica de “*casting*” é um método simples de produção de filmes, mas tem a desvantagem de ser descontínuo e somente permitir o fabrico em muito pequena escala. Para contornar esta limitação, foi desenvolvido um processo semi-contínuo que utiliza a técnica de “*knife coating*”. Este método permite um controle efectivo da espessura e da velocidade de aplicação sobre um suporte adequado a cada solução de biopolímero utilizada. Os filmes produzidos pelos dois métodos têm propriedades semelhantes. A principal vantagem dos filmes produzidos pela técnica de “*knife coating*” reside na maior uniformidade resultante de um controlo estrito da sua espessura, que conduz a uma maior reprodutibilidade das

propriedades principalmente nos testes de tracção. Outra grande vantagem da técnica de “*knife coating*” reside na redução do tempo de secagem que passou de 24 a 48 horas nos filmes obtidos por “*casting*” para cerca de 2 horas. Com base nos resultados obtidos, na sua boa reprodutibilidade e na possibilidade de ser facilmente transformado num processo contínuo, a técnica de “*knife coating*” posiciona-se como uma boa alternativa para a produção de filmes em maior escala.

Os filmes produzidos com o híbrido κ/ι-carragenato extraído de *Mastocarpus stellatus* apresentaram em geral excelentes propriedades. Os filmes mostraram ter boas propriedades ópticas em termos de transparência e de barreira à luz ultra-violeta, apesar de sua aparência amarelada. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes de carragenato situou-se num valor intermediário, comparável à de outros filmes descritos na literatura, obtidos de proteínas e de polissacáridos. As suas propriedades mecânicas mostraram ser excelentes em termos de resistência à tracção, com valores próximos a 60 MPa para os filmes de carragenato puro. Apresentaram, contudo, um fraco comportamento à deformação, sendo muito quebradiços. Estas deficiências foram ultrapassadas pela adição de plastificantes. Foram estudados plastificantes hidrofílicos e hidrofóbicos. Os melhores resultados foram obtidos com o glicerol, que melhorou quase todas as propriedades estudadas. Os filmes plastificados com glicerol tornaram-se mais deformáveis e mais fáceis de se trabalhar, apesar da sua higroscopicidade ter aumentado. Os filmes produzidos com plastificantes hidrofóbicos apresentaram um aspecto bastante pobre devido à exudação de humidade. Somente as propriedades de barreira à luz ultravioleta foram melhores do que as dos filmes plastificados com glicerol.

Os filmes produzidos a partir do amido extraído da bolota de sobreiro (*Quercus suber* L.) mostraram-se muito quebradiços, sendo difícil destacá-los do suporte sem quebrar. A alternativa estudada foi misturar carragenato ao amido de bolota. Os resultados obtidos foram claramente melhores em termos de propriedades mecânicas, sendo semelhantes aos dos filmes produzidos a partir da mistura de amido de arroz com carragenato. Os filmes da mistura de amido de bolota e carragenato apresentaram maior opacidade e uma coloração amarelada, devido ao facto do amido não ter sido purificado e apresentar ele próprio uma coloração amarelada. Em termos gerais, o amido de bolota

mostrou ser uma alternativa interessante para a produção de filmes com boas propriedades. São necessários todavia estudos complementares no sentido de otimizar a técnica de extracção e de introduzir um passo de purificação.

Como exemplo prático de aplicação do carragenato extraído de *Mastocarpus stellatus* foi estudado a aplicação de um revestimento na protecção de frutas frescas. Foram revestidas cerejas frescas com uma solução aquosa de carragenato, com e sem a adição de glicerol, que foram a seguir armazenadas a uma temperatura de 5°C. Os resultados indicaram que com a aplicação do revestimento, a perda de peso das frutas foi reduzida em cerca de 30% relativamente às frutas não revestidas. A aplicação do revestimento também foi eficaz na manutenção da textura das cerejas. Não foi observada mudança na coloração externa das cerejas. Numa apreciação visual observou-se que as frutas não revestidas perderam o brilho enquanto que as frutas revestidas mantiveram o brilho até o vigésimo dia de armazenamento. Este revestimento obtido a partir de soluções aquosas do híbrido κ/ι -carragenato mostrou pois ser uma boa alternativa para a protecção e aumento da vida útil destes frutos.

Como conclusão final pode dizer-se que os novos biopolímeros estudados mostraram ser materiais promissores para a produção de filmes biodegradáveis e de revestimentos comestíveis, com boas propriedades em geral. A nova técnica desenvolvida para a produção de filmes de aplicação com uma lâmina sobre um suporte de maneira semi-contínua mostrou ser uma boa alternativa para a produção de filmes homogéneos e uniformes, que permite um eficaz controle da espessura e abre perspectivas para a produção contínua de filmes numa escala industrial.