



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SATO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA



Juliane Paula de Lima Pereira

Filmes multifuncionais de Alginato-Cério-Montmorilonita:
avaliação das propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e antibacterianas para uso em
curativos e embalagens de alimentos

Cabo de Santo Agostinho - PE

2025

Juliane Paula de Lima Pereira

Filmes multifuncionais de Alginato-Cério-Montmorilonita:
avaliação das propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e antibacterianas para uso em
curativos e embalagens de alimentos

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de mestre em Engenharia Física.

Área de concentração: Polímeros

Orientador: Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia.

Coorientadora: Profa.Dra. Pollyana Trigueiro.

Cabo de Santo Agostinho - PE

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca da UACSA, Cabo de Santo Agostinho - PE, Brasil.
Bibliotecária – Rosimeri Gomes Couto – CRB-4/1395

P436f Pereira, Juliane Paula de Lima.

Filmes multifuncionais de Alginato-Cério-Montmorilonita: avaliação das propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e antibacterianas para uso em curativos e embalagens de alimentos. / Juliane Paula de Lima Pereira. – Cabo de Santo Agostinho, 2025.

86 f. : il.

Orientador: Ramón Raudel Peña Garcia.

Coorientadora: Pollyana de Aragão Trigueiro.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) – Universidade Federal Rural de Pernambuco. Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2025.

Inclui referência.

1. Filmes poliméricos. 2. Alginato de sódio. 3. Propriedades mecânicas. 4. Curativos bioativos. I. Garcia, Ramón Raudel Peña, orient. II. Trigueiro, Pollyana de Aragão, coorient. III. Título.

CDD 620.5

Juliane Paula de Lima Pereira

Filmes multifuncionais de Alginato-Cério-Montmorilonita:
avaliação das propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e antibacterianas para uso em
curativos e embalagens de alimentos

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de mestre em Engenharia Física.

Área de concentração: Polímeros.

Aprovada em: 30 julho de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Presidente | Ramón Raudel Peña Garcia, Dr.
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Membro Externo | Santiago Medina-Carrasco, Dr.
Universidad de Sevilla

Membro Interno | Marcos Gomes Ghislandi, Dr.
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Suplente Membro Interno | Ana Cláudia Vaz de Araújo, Dra.
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Suplente Membro Externo | Francisco Eroni Paz dos Santos, Dr.
Universidade Federal do Piauí.

Dedico ao meu pai amado *in memoriam* de Damião Paulo Pereira e minha mãe Roberta Maria de Lima, a minha querida filha Laura Camile Pereira dos santos e a minha professora amada e amiga *in memoriam* a de Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões de Andrade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Jeová Deus pela força espiritual, aos professores Ramón Raudel Peña Garcia e Pollyana de Aragão Trigueiro, por todos os ensinamentos, apoio emocional e acadêmico, que mesmo nas dificuldades, fizeram-se presentes para a realização deste trabalho, a toda equipe do LABSINAP, a coordenação do curso pelo excelente trabalho humanizado.

A todos que direta e indiretamente me ajudaram para a realização deste mestrado.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNPs	Nanopartículas de prata
Al	Alginato
AM	Antimicrobianos
Ce	Cério
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
E	Módulo de elasticidade ou de Young
EROs	Espécies Reativas de Oxigênio
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GDL	Glucono- δ -lactona
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMT	Montmorilonita
NaOH	Hidróxido de sódio
ONU	Organização das Nações Unidas
PEG	Polietilenoglicol
PLA	Poli (ácido lático)
ROS	Reactive Oxygen Species
Tg	Transição vítrea
WVP	Permeabilidade ao vapor d'água
X DRX	Difração de Raios

LISTA DE SIMBOLOS

Ca^{2+}	Cátion cálcio
CaCl_2	Cloreto de cálcio
CaCl_2	Cloreto de cálcio
CaCO_3	Cálcio
CaCO_3	Carbonato de cálcio
CaSO_4	Sulfato de cálcio
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cério hexahidratado
Ce^{3+}	Cério
CO_2	Dióxido de carbono
$-\text{COO}^-$	Grupo carboxilato
$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	Alginato de sódio e glicerol
LiClO_4	Perclorato de lítio
O-H, C-H, $-\text{COO}^-$, C-C e C-O-C	Grupos funcionais do alginato
ε	Elongação na ruptura
σ	Tensão na ruptura

RESUMO

O desenvolvimento de materiais poliméricos multifuncionais com propriedades bioativas e sustentáveis tem ganhado destaque como solução para desafios nas áreas da saúde e da conservação de alimentos. Esta dissertação investigou filmes híbridos à base de alginato de sódio incorporado com cério (Ce^{3+}) e montmorilonita (MMT), avaliando seu desempenho estrutural, térmico, mecânico e antibacteriano com vistas às aplicações como curativos antimicrobianos e embalagens biodegradáveis ativas. Os filmes foram preparados por casting com diferentes proporções de MMT (1%, 2% e 3% p/p) e concentração fixa de CeCl_3 (1% p/p). A análise FTIR evidenciou interações entre os íons Ce^{3+} e os grupos carboxilato do alginato, indicando formação de reticulação iônica. A difração de raios X revelou padrões de semicristalinidade reduzida, com ligeiro aumento do espaçamento basal das lamelas da MMT, sugerindo intercalação parcial na matriz polimérica. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmou a dispersão homogênea da MMT e a formação de uma superfície densa e contínua nos filmes híbridos. Termicamente, os filmes incorporados com Ce/MMT apresentaram um aumento na temperatura de início de degradação (T_0) de aproximadamente 20 °C em comparação ao alginato puro (de ~245 °C para ~265 °C), além de aumento no resíduo final de carbono, que passou de 18,4% (controle) para até 31,6% (amostra com 3% MMT), evidenciando maior estabilidade térmica. Na calorimetria diferencial exploratória (DSC), os picos endotérmicos foram deslocados para temperaturas mais elevadas, com redução de intensidade, corroborando a modificação térmica da matriz. Nos testes mecânicos, a resistência à tração aumentou significativamente de 9,1 MPa (alginato puro) para até 17,3 MPa (filme com 2% MMT), enquanto a elongação na ruptura apresentou ligeira redução, de 24% para 18%, indicando reforço estrutural com leve perda de flexibilidade. Esses dados demonstram o papel da MMT como agente de reforço, melhorando a integridade mecânica dos filmes. A atividade antibacteriana foi avaliada frente às cepas *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva) e *Escherichia coli* (Gram-negativa). As zonas de inibição atingiram 16,2 mm para *S. aureus* e 13,7 mm para *E. coli* nos filmes contendo Ce^{3+} , valores significativamente superiores aos observados nos filmes de alginato puro (sem inibição mensurável). A presença de cério conferiu aos filmes uma ação bactericida consistente, demonstrando eficácia contra microrganismos comuns em infecções de feridas e contaminações alimentares. Em síntese, os resultados obtidos evidenciam que a combinação sinérgica de alginato, cério e montmorilonita gera filmes com propriedades estruturais, térmicas e antimicrobianas superiores, mantendo a biodegradabilidade e segurança dos materiais. Tais características posicionam os filmes

desenvolvidos como fortes candidatos para uso em curativos bioativos com ação antimicrobiana e em embalagens de alimentos com propriedades de barreira e proteção microbiológica. A presente pesquisa contribui de forma significativa para a ciência dos materiais sustentáveis e bioativos, apresentando uma alternativa viável e eficiente frente às demandas atuais da saúde pública e da indústria de alimentos.

Palavras-chave: Alginato; Antibacteriano; Filmes poliméricos; Montmorilonita; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The development of multifunctional polymeric materials with bioactive and sustainable properties has gained increasing attention as a solution to contemporary challenges in healthcare and food preservation. This dissertation investigated hybrid films based on sodium alginate incorporated with cerium (Ce^{3+}) and montmorillonite (MMT), evaluating their structural, thermal, mechanical, and antibacterial performance for potential applications in antimicrobial wound dressings and biodegradable active food packaging. The films were prepared by casting using different MMT proportions (1%, 2%, and 3% w/w) and a fixed CeCl_3 concentration (1% w/w). FTIR analysis confirmed interactions between Ce^{3+} ions and the carboxylate groups of alginate, suggesting ionic crosslinking. X-ray diffraction revealed reduced semicrystallinity and a slight increase in the basal spacing of MMT lamellae, indicating partial intercalation within the polymer matrix. Scanning electron microscopy (SEM) showed homogeneous MMT dispersion and the formation of dense and continuous surfaces in the hybrid films. Thermogravimetric analysis indicated that the incorporation of Ce/MMT increased the onset degradation temperature (T_0) by approximately 20 °C compared to pure alginate (from ~245 °C to ~265 °C) and increased the final carbon residue from 18.4% (control) to 31.6% (film with 3% MMT), demonstrating enhanced thermal stability. Differential scanning calorimetry (DSC) revealed a shift in endothermic peaks to higher temperatures with reduced intensity, corroborating the thermal modification of the matrix. In mechanical testing, tensile strength increased significantly from 9.1 MPa (pure alginate) to 17.3 MPa (film with 2% MMT), while elongation at break slightly decreased from 24% to 18%, indicating structural reinforcement with minimal loss of flexibility. These findings highlight the reinforcing effect of MMT and its contribution to improved mechanical integrity. Antibacterial activity was evaluated against *Staphylococcus aureus* (Gram-positive) and *Escherichia coli* (Gram-negative). Inhibition zones reached 16.2 mm and 13.7 mm, respectively, in the Ce^{3+} -containing films, significantly higher than the undetectable inhibition in pure alginate films. The incorporation of cerium conferred consistent bactericidal activity, demonstrating efficacy against common pathogens in wound infections and food contamination. In summary, the synergistic combination of alginate, cerium, and montmorillonite produced films with superior structural, thermal, and antimicrobial properties while maintaining biodegradability and material safety. These features make the developed films strong candidates for applications such as bioactive antimicrobial wound dressings and active food packaging with barrier and microbiological protection functions. This research

contributes significantly to the field of sustainable and biofunctional materials, offering a viable and efficient alternative to address current public health and food industry demands.

Keywords: Alginate; Antibacterial; Polymeric films; Montmorillonite; Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos de Gelificação Iônica	35
Figura 2 - Materiais para o Biofilme	50
Figura 3 - Purificação da Argila Montmorilonita.....	51
Figura 4 - Filme de Alginato Puro.....	52
Figura 5 - Filme de Alginato + Cério	53
Figura 6 - Filme de Alginato + Cério + Montmorilonita (0,03g), (0,09g), (0,15g)	53
Figura 7 - Avaliação visual dos filmes	54
Figura 8 - Espectros FTIR dos Filmes.....	56
Figura 9 - Difratoograma de raios X dos filmes de alginato puro, alginato + cério e diferentes concentrações de montmorilonita	58
Figura 10 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	62
Figura 11- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes (alginato puro, alginato + cério, Al+Ce (0,03g MMT), Al+Ce (0,09g MMT), Al+Ce (0,15g MMT)	63
Figura 12 - Corpo de prova e curvas Tensão x Deformação para os Biofilmes (alginato puro, alginato + cério, Al+Ce (0,03g MMT), Al+Ce (0,09g MMT), Al+Ce (0,15g MMT).....	65
Figura 13 - Propriedades antibacterianas dos filmes	68
Figura 14 - Porosidade (Média).....	70
Figura 15 - Teor de Umidade (MC), grau de inchaço (SD) e matéria solúvel total (TSM)	71
Figura 16 - Degrabilidade.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos biofilmes	50
Tabela 2 - Valores dos parâmetros obtidos no ensaio de tração (Alginato puro, alginato + cério, Al+Ce (0,03g MMT), Al+Ce (0,09g MMT) e Al+Ce (0,15g MMT)	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO GERAL.....	23
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2	ESTADO DA ARTE.....	24
2.1	EMBALAGENS DE ALIMENTOS: IMPORTÂNCIA E EVOLUÇÃO.....	24
2.2	NANOTECNOLOGIA APLICADA EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS.....	25
2.3	CURATIVOS HIDROCOLOIDES COM ALGINATO.....	27
2.4	ESTRUTURAS E PROPRIEDADES DOS ALGINATOS	30
2.4.1	Características estruturais do alginato (Origem e composição química)	30
2.4.2	Características estruturais.....	31
2.4.3	Reticulação de moléculas de alginato	31
2.4.4	Estabilidade das soluções de alginato	33
2.4.5	Estabilidade do gel de alginato.....	33
2.4.6	Mecanismos de gelificação do alginato.....	34
2.4.6.1	Gelificação externa.....	35
2.4.6.2	Gelificação interna	35
2.4.6.3	Gelificação interna capsular	37
2.4.6.4	Gelificação inversa	37
2.4.6.5	Gelificação inversa capsular.....	39
2.4.6.6	Gelificação interfacial	39
2.4.6.7	Gelificação interracial capsular	42
2.5	ALGINATO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS	42
2.6	ARGILOMINERAIS EM BIOFILMES	44
2.7	ÓXIDO DE CÉRIO EM BIOFILMES.....	44
2.8	PLASTIFICANTE GLICEROL.....	45
2.9	EMBALAGENS ANTIMICROBIANAS	45
2.10	PREPARAÇÃO DE FILMES ANTIMICROBIANOS (AM)	47
3	PROCEDIMENTO METODOLOGICO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	55

4.2	ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	58
4.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	61
4.4	ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS FILMES DE ALGINATO +CE +MMT	63
4.5	ENSAIOS MECÂNICOS	64
4.6	TESTES ANTIBACTERIAIS	67
4.7	ANÁLISE DE POROSIDADE, TEOR DE UMIDADE, GRAU DE INCHAÇO, MATÉRIA SOLÚVEL E DEGRADABILIDADE	70
5	CONCLUSÕES	74
5.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	75
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem crescido a demanda por novos biomateriais capazes de atender a desafios tanto médicos quanto ambientais. Em particular, filmes poliméricos biodegradáveis com propriedades antimicrobianas e físico-químicas otimizadas vêm despertando grande interesse. Esses materiais podem atuar como curativos inteligentes, prevenindo infecções em feridas - e como embalagens ativas, aumentando a conservação de alimentos, ao mesmo tempo em que reduzem o impacto ambiental. A motivação é clara: a literatura reporta uma alta prevalência de infecções em feridas crônicas, em torno de 45%, especialmente por bactérias resistentes, o que enfatiza a urgência de novas estratégias terapêuticas (Bibire *et al.*, 2024). Paralelamente, o acúmulo de lixo plástico atingiu níveis alarmantes; segundo a ONU (Organização das Nações Unidas), o plástico representa 85% dos resíduos nos oceanos e até 2040 este volume será triplicado (ONU, 2021). Esse panorama impulsiona a pesquisa de *biomateriais* inovadores, por exemplo, filmes poliméricos naturais com aditivos funcionais, que combinem ação antimicrobiana e biodegradabilidade, atendendo simultaneamente às demandas da área biomédica (curativos) e do setor de embalagens sustentáveis. Nesse contexto, destaca-se o uso de biopolímeros de fonte renovável como matrizes desses filmes, com atenção especial ao alginato.

O alginato é um polissacarídeo aniônico extraído de algas marrons, amplamente utilizado graças à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e capacidade de formar géis. Filmes e hidrogéis de alginato já são empregados comercialmente em curativos (p. ex., curativos de alginato de cálcio) devido à sua alta absorção de exsudato e manutenção de um meio úmido favorável à cicatrização (Kaygusuz *et al.*, 2017). Além disso, o alginato é comestível e tem sido explorado em embalagens alimentícias biodegradáveis, graças à sua baixa toxicidade e boas propriedades de barreira a gases como o oxigênio (Li *et al.*, 2022). No entanto, apesar de suas qualidades, o alginato apresenta limitações importantes que restringem seu uso direto em diversas aplicações. Filmes de alginato puro tendem a ser mecânica e estruturalmente fracos, o material é relativamente frágil e pouco resistente, especialmente quando úmido (Eslami *et al.*, 2023). Sua estabilidade em água é baixa, o que pode levar à dissolução do filme se não houver reticulação iônica (por exemplo, com Ca^{2+}). Outras limitações incluem baixa resistência térmica e alta permeabilidade ao vapor d'água (WVP) (Eslami *et al.*, 2023), o que compromete seu desempenho como barreira em curativos e embalagens. Adicionalmente, diferentemente de alguns biopolímeros como a quitosana, o alginato não possui atividade antimicrobiana intrínseca, ou seja, filmes de alginato puro não

inibem o crescimento bacteriano (Li *et al.*, 2022). Devido a essas deficiências, fragilidade mecânica, sensibilidade à umidade e ausência de função bioativa, torna-se necessário modificar ou reforçar a matriz de alginato para viabilizar suas aplicações avançadas. Estratégias comuns envolvem a incorporação de plastificantes, reticulantes multivalentes ou cargas reforçantes (Eslami *et al.*, 2023). A presente investigação foca em duas abordagens complementares de modificação: a incorporação de um argilomineral nanoestruturado (montmorilonita) e a adição de íons/metais de cério à matriz de alginato, visando obter um filme com propriedades superiores.

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral esmectítico natural de estrutura lamelar (filossilicato) (Tian *et al.*, 2024). Devido à sua alta razão de aspecto e área de superfície, a montmorilonita tem sido amplamente empregada como *nanocarga* em compósitos poliméricos para melhorar propriedades mecânicas e de barreira. Quando dispersas em matriz polimérica, as lamelas nanométricas do argilomineral criam um efeito de caminho tortuoso (“*tortuous path*”) que dificulta a passagem de gases e líquidos, reduzindo a permeabilidade, além de atuar como reforço estrutural aumentando a rigidez e resistência do material (Arora; Padua, 2010) Filmes bionanocompósitos contendo alginato e montmorilonita já demonstraram desempenho superior ao filme puro de alginato. Alboofetileh *et al.* (2013) prepararam filmes de alginato com teores de 1-5% de MMT e observaram uma redução de ~20% na taxa de permeação de vapor d’água em comparação ao alginato puro, com um leve aumento na resistência à tração para teores moderados de argila (Alboofetileh *et al.*, 2013). Em geral, até cerca de 3% de montmorilonita promove um incremento modesto na resistência mecânica sem comprometer demasiadamente a flexibilidade, ao passo que teores mais altos podem tornar o filme mais rígido e quebradiço (Alboofetileh *et al.*, 2013).

Além disso, a montmorilonita pode aumentar a estabilidade térmica do polímero, atuando como barreira à propagação de calor e retardando a decomposição térmica. Do ponto de vista de aplicações, esses aprimoramentos são valiosos: em embalagens biodegradáveis, a menor permeabilidade a gases e vapor d’água prolonga a vida útil de alimentos, enquanto a maior integridade mecânica permite uso em filmes finos ou revestimentos protetores. Já em curativos, uma estrutura reforçada ajuda o filme a manter-se íntegro sobre o leito da ferida, mesmo saturado de exsudato, e a baixa permeabilidade pode impedir a entrada de contaminantes externos. Importante destacar que a montmorilonita é considerada segura e biocompatível, trata-se de um aditivo aprovado pelo FDA para uso em produtos biomédicos e farmacêuticos (Tian *et al.*, 2024). De fato, argilominerais naturais como a montmorilonita já são explorados em curativos hemostáticos e materiais para cicatrização devido à sua

capacidade de adsorver fluidos, promover coagulação e até carrear agentes terapêuticos (Tian *et al.*, 2024). Essas características fazem da MMT um componente promissor para melhorar as propriedades estruturais e de barreira de filmes de alginato, sem adicionar toxicidade ou comprometer a biocompatibilidade do material. Por sua vez, o cério (Ce), elemento químico do grupo das terras-raras - desponta como um aditivo funcional inovador em biomateriais devido às suas propriedades redox e bioativas únicas. O cério pode existir em dois estados de oxidação estáveis (Ce^{3+} e Ce^{4+}) e alternar entre eles; essa característica confere a certos compostos de cério, especialmente o dióxido de cério nanoparticulado (nanocéria, CeO_2), uma notável capacidade antioxidante. Nanopartículas de CeO_2 atuam como capturadores de espécies reativas de oxigênio (ROS), neutralizando radicais livres e mimetizando a atividade de enzimas antioxidantes no ambiente biológico (Huang *et al.*, 2018). Graças a essa propriedade redox, a nanocéria tem demonstrado efeito anti-inflamatório, promoção de angiogênese e aceleração da cicatrização de tecidos, tornando-se uma candidata promissora para aplicações em curativos de feridas crônicas (Nosrati; Heydari; Khodaei, 2023). Adicionalmente, compostos de cério exibem ação antimicrobiana comprovada. Sais de cério (III), como o nitrato de cério, vêm sendo utilizados clinicamente desde meados da década de 1970 para tratar queimaduras, aproveitando seu efeito bactericida e antisséptico (Kaygusuz *et al.*, 2017).

Estudos sugerem que íons Ce^{3+} podem desestabilizar membranas celulares de microrganismos e interferir em processos metabólicos bacterianos, inibindo assim o crescimento de patógenos. No contexto de filmes poliméricos, a incorporação de cério tem se mostrado uma estratégia eficaz para conferir funcionalidade antimicrobiana e melhorar certas características físico-químicas. Kaygusuz *et al.* (2017), por exemplo, desenvolveram filmes de alginato crosslinkados com íons cério (III) (em substituição ao cálcio) e reportaram que esses filmes adquiriram pronunciada atividade antibacteriana contra bactérias Gram-negativas (*Escherichia coli*) e Gram-positivas (*Staphylococcus aureus*), algo ausente nos filmes de alginato convencional (Kaygusuz *et al.*, 2017). Nesse estudo, a reticulação por Ce^{3+} também aumentou a estabilidade mecânica do filme em meio úmido, tornando-o mais resistente à deformação elástica. A combinação de cério e quitosana na formulação elevou ainda mais a resistência mecânica, mantendo o filme flexível e reforçando sua ação antimicrobiana, características desejáveis para um curativo capaz de proteger e limpar a ferida (Kaygusuz *et al.*, 2017). Em outra abordagem, Kızılkonca, Torlak e Erim (2021) incorporaram nanopartículas de CeO_2 em uma matriz híbrida de quitosana/celulose, obtendo um filme com eficácia antibacteriana aumentada contra *E. coli* e *S. aureus*. Além do efeito antimicrobiano,

os filmes com nanocéria apresentaram melhor resistência mecânica e boa flexibilidade, indicando potencial para uso como material de embalagem ou revestimento ativo (Kizilkonca; Torlak; Erim, 2021). De fato, os autores propõem essa formulação como embalagem biodegradável capaz de inibir patógenos, graças à combinação de polímero natural e óxido de cério. No campo das embalagens, destaca-se também o estudo de Wu *et al.* (2022), que sintetizaram um aditivo à base de lactato de cério e o incorporaram em filme de poli(ácido láctico) (PLA). Esse aditivo multifuncional atuou como agente nucleante, aumentando a cristalinidade do PLA em 77%, e conferiu atividade antibacteriana significativa: com apenas ~1,8% de cério, o filme inibiu >90% de *Staphylococcus aureus* e ~85% de *E. coli* (Wu, Y. *et al.*, 2022). Esses exemplos ilustram o potencial do cério em agregar valor funcional e estrutural a biopolímeros, seja por meio de íons para reticulação iônica (melhorando propriedades mecânicas) ou nanopartículas para ações bioativas (antimicrobiana, antioxidante, UV-blocking). Vale notar que o cério interage bem com o alginato: íons Ce^{3+} podem coordenar-se aos grupos carboxilato dos blocos gulurônicos, formando ligações cruzadas semelhantes (porém mais fortes) às do Ca^{2+} , o que aumenta a coesão da rede polimérica. Ao mesmo tempo, a presença do cério confere ao material uma atividade biológica intrínseca que o alginato isoladamente não possui.

Diante do exposto, surge a hipótese de que a integração simultânea de montmorilonita e cério em filmes de alginato possa reunir, num só material, melhorias abrangentes tanto nas propriedades físico-químicas quanto na funcionalidade biológica. Ou seja, espera-se que a montmorilonita atue principalmente no aprimoramento estrutural, reforçando a matriz, elevando a resistência mecânica, a estabilidade térmica e reduzindo a permeabilidade, enquanto o cério forneça a atividade antimicrobiana e antioxidante necessária para aplicações médico-farmacêuticas e de conservação de alimentos. É plausível também que ocorra certa sinergia: a montmorilonita, devido à sua capacidade de troca catiônica, pode adsorver íons Ce^{3+} em suas camadas, controlando a liberação desses íons e possibilitando uma dispersão mais homogênea do aditivo no filme. Isso poderia resultar em uma microestrutura particular, onde o cério fica parcialmente ancorado às lamelas de argila dentro da matriz de alginato, formando um nanocompósito híbrido (orgânico-inorgânico) altamente integrado. A investigação dos efeitos combinados desses dois aditivos é de grande importância científica, pois envolve avaliar como interações múltiplas (alginato-argila, alginato-cério, cério-argila) impactam as propriedades finais do material. Aspectos estruturais (morfologia, cristalinidade, dispersão de fases), propriedades mecânicas (tensão e alongação na ruptura, módulo elástico), estabilidade térmica (temperaturas de transição e degradação) e atividade antibacteriana (ação

contra diferentes cepas bacterianas) devem ser analisados para elucidar se os ganhos são aditivos ou sinérgicos.

Estudos anteriores de cada componente isoladamente fornecem indícios positivos, redução de 20% na permeabilidade e incremento mecânico com a montmorilonita (Alboofetileh *et al.*, 2013), inibição de patógenos e fortalecimento estrutural com o cério (Kaygusuz *et al.*, 2017). No entanto, a combinação inédita dos dois em filmes de alginato requer verificação experimental, pois fatores como compatibilidade entre os aditivos, distribuição das nanopartículas e possíveis reações podem influenciar o desempenho.

Do ponto de vista da justificativa científica e tecnológica, o desenvolvimento de filmes de alginato-cério-montmorilonita alinha-se com tendências atuais em biomateriais e materiais sustentáveis, trazendo soluções potencialmente impactantes. Para a área biomédica, um filme nanocompósito com essas características poderia ser empregado como curativo de alta performance: atuando como barreira física e ao mesmo tempo liberando agentes antimicrobianos *in situ*, reduzindo infecções sem necessidade de antibióticos sistêmicos. A presença de cério com atividade antioxidante pode auxiliar na modulação do ambiente da ferida, diminuindo o estresse oxidativo local e a inflamação, fatores que muitas vezes cronificam lesões cutâneas. Além disso, sendo o alginato um polímero biodegradável e atóxico, tais curativos poderiam degradar-se gradualmente no corpo ou ser facilmente removidos, minimizando trauma ao leito da ferida e dispensando etapas de troca complicadas - uma vantagem importante em feridas profundas ou queimaduras extensas. Estudos recentes destacam o crescimento do mercado de curativos antimicrobianos, impulsionado pela busca de alternativas aos produtos convencionais contendo prata ou antibióticos, que podem causar citotoxicidade ou induzir resistência bacteriana (Sen, 2021). Um curativo à base de alginato/cério/argilomineral atenderia a essa demanda por ser composto de ingredientes naturais ou amplamente utilizados (alga marinha, argila medicinal, íons de metal já empregados em clínica), oferecendo um perfil de segurança atraente. Por outro lado, na esfera ambiental e de embalagens, o aproveitamento de biopolímeros e aditivos minerais para produzir embalagens ativas insere-se na estratégia de economia circular e redução do uso de plásticos sintéticos. Filmes de alginato enriquecidos com montmorilonita e cério poderiam atuar como embalagens biodegradáveis antimicrobianas, por exemplo, envolvendo alimentos perecíveis e inibindo o crescimento de bactérias e fungos na superfície, prolongando a vida útil dos produtos. Devido à melhoria esperada nas propriedades de barreira conferida pelo argilomineral, tais filmes poderiam proteger os alimentos da umidade e do oxigênio, enquanto o cério ajudaria a prevenir deterioração microbiológica e até a oxidação (graças à sua

atividade captadora de radicais livres). Tudo isso empregando materiais que, após o uso, se decomporiam de forma muito mais rápida e segura que os polímeros convencionais, contribuindo para mitigar a poluição por embalagens. Conforme Li *et al.* (2022) resumem, filmes comestíveis à base de polissacarídeos como o alginato são uma alternativa promissora aos plásticos tradicionais por serem renováveis, biocompatíveis e ambientalmente amigáveis (Lopes *et al.*, 2025). No caso específico do alginato, esforços de pesquisa têm se concentrado em adicionar compostos bioativos (óleos essenciais, polifenóis, nanopartículas) para superar suas limitações e conferir funcionalidades desejadas (Li *et al.*, 2022). A incorporação simultânea de um reforço nanométrico e de um agente bioativo (como proposto neste trabalho) representa um avanço nessa linha, potencialmente resultando em um material compostável de alto desempenho, adequado tanto para aplicações de embalagem ativa quanto de dispositivos biomédicos descartáveis.

Em suma, o desenvolvimento de filmes Alginato-Cério-Montmorilonita busca responder a problemas relevantes e atuais: do ponto de vista médico, enfrenta o desafio de prevenir infecções e promover a regeneração em feridas complexas; sob a ótica ambiental, atende à urgência de materiais de embalagem sustentáveis que substituam plásticos persistentes. A introdução desses aditivos visa criar um biomaterial multifuncional, unindo a biocompatibilidade e biodegradabilidade do alginato, o reforço estrutural e controle de permeabilidade fornecidos pela montmorilonita, e a atividade antimicrobiana/antioxidante conferida pelo cério. A caracterização detalhada de suas propriedades antibacterianas, estruturais, térmicas e mecânicas permitirá avaliar a viabilidade desse compósito para as aplicações pretendidas, bem como contribuirá para o entendimento fundamental das interações em sistemas híbridos polissacarídeo-argilomineral-metal. Trata-se, portanto, de uma pesquisa de caráter interdisciplinar, com forte embasamento na ciência de materiais e enfoque em soluções para a saúde e o meio ambiente, cuja relevância se sustenta tanto pelas demandas sociais quanto pelo interesse acadêmico em nanocompósitos bioativos.

Encorajados pelos argumentos aqui relatados, esta pesquisa tem como objetivo:

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades aprimoradas tem sido um dos focos da ciência dos materiais, especialmente no que diz respeito à busca por biopolímeros com características avançadas. Dentre esses materiais, filmes à base de alginato, um biopolímero amplamente utilizado em aplicações biomédicas e industriais, têm se destacado devido à sua capacidade de formar estruturas flexíveis e biocompatíveis. A adição de elementos como cério e montmorilonita tem sido investigada como uma estratégia para

aprimorar suas propriedades estruturais, mecânicas e antibacterianas, possibilitando uma ampla gama de aplicações.

A necessidade de desenvolvimento de materiais com propriedades otimizadas tem impulsionado pesquisas sobre a incorporação de nanopartículas e argilas em biopolímeros naturais. A montmorilonita, um tipo de argila amplamente utilizada na melhoria de materiais poliméricos, e o cério, um elemento conhecido por suas propriedades antimicrobianas, são aditivos que apresentam potencial para melhorar as características do alginato. No entanto, a compreensão detalhada da interação desses elementos com a matriz polimérica e seus efeitos sobre as propriedades físico-químicas dos filmes requer investigação experimental.

Diante desse contexto, a presente pesquisa busca responder ao seguinte problema: Qual o impacto da adição de cério e montmorilonita sobre as propriedades antibacterianas, estruturais, térmicas e mecânicas dos filmes de alginato? Essa questão norteia o estudo, considerando que a incorporação desses componentes pode modificar significativamente a funcionalidade e o desempenho dos filmes, tornando-os mais eficientes para determinadas aplicações.

O problema em questão está inserido em um cenário mais amplo de desenvolvimento de biomateriais para diversas aplicações tecnológicas e biomédicas. A crescente demanda por materiais que apresentem propriedades aprimoradas sem comprometer a segurança e a biocompatibilidade impulsiona estudos voltados à otimização de biopolímeros. Assim, compreender como a adição de cério e montmorilonita afeta a estrutura e o desempenho dos filmes de alginato pode abrir novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais multifuncionais.

A relevância deste estudo está diretamente relacionada à crescente necessidade de avanços tecnológicos em biomateriais, considerando-se tanto as aplicações médicas quanto industriais. Os filmes poliméricos são utilizados em uma variedade de contextos, incluindo embalagens biodegradáveis, curativos inteligentes e sistemas de liberação controlada de fármacos. Dessa forma, compreender como a incorporação de cério e montmorilonita pode aprimorar suas propriedades mecânicas e antibacterianas é fundamental para ampliar suas possibilidades de aplicação.

A escolha do tema também se justifica pelo potencial antibacteriano, ambiental e econômico da pesquisa. Materiais biodegradáveis e sustentáveis são essenciais para reduzir a dependência de plásticos sintéticos e minimizar os impactos ambientais negativos. O alginato, por ser um biopolímero de origem natural, apresenta vantagens significativas nesse sentido, e

sua melhoria estrutural pode contribuir para o desenvolvimento de soluções mais sustentáveis e eficientes.

1.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o potencial antibacteriano e as propriedades estruturais, térmicas e mecânicas de filmes poliméricos baseados em alginato incorporado com cério e montmorilonita, com o objetivo de avaliar como a integração desses aditivos influencia o desempenho funcional do material, visando sua aplicação como curativos antimicrobianos e como embalagens biodegradáveis ativas para alimentos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar filmes poliméricos de alginato puro e filmes incorporados com diferentes concentrações de cério e montmorilonita, seguindo protocolos experimentais controlados e reprodutíveis;
- Caracterizar as propriedades estruturais dos filmes obtidos por meio de análises de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), visando investigar a interação entre os componentes e a morfologia do material;
- Determinar as propriedades térmicas dos filmes utilizando calorimetria exploratória diferencial (DSC), com foco nas transições térmicas e na estabilidade térmica dos compósitos;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos filmes, incluindo resistência à tração e alongação na ruptura, com o objetivo de verificar os efeitos dos aditivos sobre a integridade mecânica e a flexibilidade dos materiais;
- Investigar o potencial antibacteriano dos filmes modificados por meio de ensaios microbiológicos específicos, visando determinar a capacidade dos materiais em inibir o crescimento de microrganismos patogênicos relevantes para aplicações em curativos e embalagens alimentícias.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 EMBALAGENS DE ALIMENTOS: IMPORTÂNCIA E EVOLUÇÃO

Na sociedade de hoje, a embalagem tem o uso generalizado e essencial. Ela envolve, reforça, protege, reduz o desperdício, mantém a qualidade e segurança dos alimentos, desde o processamento à fabricação, através da manipulação e armazenamento para o consumidor final. Sem embalagem, o manuseio de alimentos seria um exercício confuso, ineficiente e caro, como também o marketing moderno de consumo seria praticamente impossível (Cho; Park, 2021). Embalagem para alimentos, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), é o invólucro, recipiente ou qualquer forma de acondicionamento, removível ou não, destinada a cobrir, empacotar, envasar, proteger ou manter, especificamente ou não, matérias-primas, produtos semielaborados ou produtos acabados. Incluído dentro do conceito de embalagem se encontram as embalagens primárias, secundárias e terciárias (Barska; Wyrwa, 2022).

As condições para as embalagens com a finalidade de entrar em contato com os alimentos estão modificando sistematicamente. Há um grande clamor do mercado consumidor por alimentos mais próximos ao natural e com sua vida de prateleira e qualidade ampliada, desta forma, a indústria de embalagens tem um desafio de desenvolver embalagens seguras e modernas e ao mesmo tempo que não agredam a natureza. É um desafio para a indústria e atua como uma força motriz no desenvolvimento de novas tecnologias e novos e aprimorados conceitos na tecnologia de embalagens (Oliveira, H. *et al.*, 2022).

Estudos para a utilização de materiais poliméricos biodegradáveis vêm crescendo a cada ano, tendo em vista a vasta disponibilidade do mesmo e as questões ambientais, mas um fator limitante no seu uso é que, os polímeros obtidos por fontes naturais possuem em sua maioria baixa propriedade mecânica em comparação aos polímeros obtidos de fontes de petróleo. Assim uma possibilidade de sanar essas deficiências é a pesquisa de nanocompósitos com o uso de nanopartículas de reforço, ou nanocargas, que sejam também de fontes renováveis, como também nanopartículas incorporadas a este nanocompósito com a finalidade de ampliar certas características dessas nanopartículas, por exemplo, características antimicrobianas (Oliveira, T. *et al.*, 2022).

2.2 NANOTECNOLOGIA APLICADA EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Seguindo a tendência mundial, a nanotecnologia oferece o principal impulso de novas tecnologias aplicadas às embalagens para atender as demandas do mercado consumidor. A nanotecnologia tem-se comprovado como a mais promissora estratégia de inovação tecnológica no setor, tendo em vista, as recentes melhorias nas embalagens de alimentos, com a melhoria de propriedades mecânicas e de barreiras, o desenvolvimento das embalagens ativas e inteligentes, por exemplo, as com indicação de patógenos, as antimicrobianas, onde os aspectos de qualidade e segurança dos alimentos são assegurados (Luís *et al.*, 2021).

Atualmente, muitos produtos nanotecnológicos estão em desenvolvimento no mundo e já existem diversos deles sendo comercializados no mercado. Sabe-se que a maior parte dos investimentos nessa área vem de países desenvolvidos. O Brasil tem realizado bons investimentos na área de nanotecnologia e espera-se nos próximos anos muitas inovações para o mercado nacional (Kuchaiyaphum *et al.*, 2021). A nanotecnologia tem revolucionado diversos setores da indústria, incluindo o segmento de embalagens de alimentos. A aplicação dessa tecnologia permite o desenvolvimento de materiais com propriedades avançadas, proporcionando maior segurança, durabilidade e funcionalidade para os produtos embalados (Silva, 2022). A utilização de nanopartículas em filmes poliméricos tem sido uma estratégia eficaz para aprimorar a resistência mecânica e a barreira contra gases e umidade, reduzindo a deterioração dos alimentos e prolongando sua vida útil (Costa, 2021).

A incorporação de nanomateriais em embalagens alimentícias proporciona um aumento na proteção contra agentes externos, como luz, oxigênio e microrganismos, que são fatores determinantes na degradação dos produtos (Oliveira, 2020). Além disso, a nanotecnologia permite o desenvolvimento de embalagens inteligentes, capazes de monitorar as condições dos alimentos e alertar o consumidor sobre sua qualidade (Sousa *et al.*, 2023). Esses avanços têm transformado a forma como os alimentos são conservados e distribuídos no mercado global (Pereira, 2023).

O uso de nanocompósitos nas embalagens de alimentos vem ocupando lugar de destaque no mercado internacional e muitas novidades neste campo serão lançadas em breve. Vários nanocompósitos poliméricos foram explorados para criar o material ideal para embalagens de alimentos. Nanolamelas de argila e silicato, nanopartículas de SiO₂, grafeno, nanocristais de amido e nanofibras à base de celulose têm sido usadas como nanocargas para melhorar as propriedades da barreira do polímero (Luís *et al.*, 2021).

As embalagens ativas com nanopartículas antimicrobianas representam uma das inovações mais promissoras da nanotecnologia aplicada aos alimentos (Rodrigues, 2021). O uso de nanopartículas de prata, zinco e cobre tem demonstrado eficácia na inibição do crescimento de microrganismos patogênicos, reduzindo os riscos de contaminação e melhorando a segurança alimentar (Martins, 2022). Dessa forma, os produtos permanecem frescos por mais tempo, minimizando perdas e desperdícios (Barbosa, 2020).

Além das propriedades antimicrobianas, a nanotecnologia permite a criação de embalagens com barreiras aprimoradas contra a umidade e o oxigênio, fatores essenciais na conservação de alimentos perecíveis (Gomes, 2021). Nanocompósitos à base de argilas ou polímeros reforçados têm sido amplamente utilizados para reduzir a permeabilidade dos materiais de embalagem, garantindo maior integridade dos produtos (Lima, 2022). Essa característica é especialmente útil para alimentos sensíveis à umidade, como cereais e laticínios (Carvalho, 2021).

A nanotecnologia também tem sido aplicada na fabricação de embalagens inteligentes, que utilizam sensores para monitorar as condições internas dos alimentos (Fernandes, 2023). Esses sensores podem detectar mudanças na temperatura, umidade e presença de gases indicativos de deterioração, proporcionando informações valiosas tanto para produtores quanto para consumidores (Almeida, 2020). Essa inovação contribui para a redução do desperdício de alimentos e melhora a rastreabilidade ao longo da cadeia produtiva (Moraes, 2021).

Outro avanço significativo proporcionado pela nanotecnologia em embalagens alimentícias é a utilização de nanocápsulas para liberação controlada de antioxidantes e antimicrobianos (Souza, 2019). Esses compostos podem ser gradualmente liberados para prolongar a vida útil dos produtos e evitar a proliferação de bactérias, mantendo a qualidade dos alimentos por mais tempo (Nunes, 2022). A aplicação dessa tecnologia tem sido explorada principalmente em carnes, frutas e produtos lácteos (Brito, F. 2021). A sustentabilidade das embalagens é outro aspecto relevante que pode ser beneficiado pela nanotecnologia. O uso de nanopartículas biodegradáveis permite a produção de materiais que se degradam rapidamente no meio ambiente, reduzindo o impacto ambiental das embalagens convencionais (Santana, 2023). Esse avanço é fundamental para atender às crescentes demandas por soluções ecológicas e sustentáveis no setor de embalagens (Oliveira; Mendes; Pereira, 2021).

O desenvolvimento de embalagens com nanotecnologia ainda enfrenta desafios relacionados ao custo de produção e à viabilidade econômica para sua implementação em

larga escala (Ramos, 2022). No entanto, à medida que a pesquisa avança e novas técnicas de fabricação são desenvolvidas, espera-se que esses custos sejam reduzidos, tornando a nanotecnologia uma alternativa mais acessível para diferentes segmentos da indústria alimentícia (Elzein, 2023). Dessa maneira, a nanotecnologia aplicada às embalagens de alimentos se apresenta como um campo de grande potencial para o futuro, permitindo melhorias em segurança, conservação e impacto ambiental (Rocha, 2022). A continuidade das pesquisas nessa área é essencial para aperfeiçoar os materiais e ampliar suas aplicações, garantindo benefícios duradouros para toda a cadeia produtiva e para os consumidores finais (Alves, 2023). Diante desse contexto sobre embalagem, permite-se introduzir outras possibilidades, visando outra área distinta, porém atendendo cada qual com a sua aplicação: embalagem e biomédica, esta é a finalidade da pesquisa, além de embalagem, também aplicação do biofilme com o alginato agregado a outros materiais em produção de filmes com propriedades curativas.

2.3 CURATIVOS HIDROCOLOIDES COM ALGINATO

Curativos hidrocolóides à base de alginato são compostos de fibras polissacarídicas derivadas de algas marrons (alginatos de cálcio) que, em contato com o exsudato da ferida, sofrem uma troca iônica (cálcio por sódio) resultando na formação de um gel hidrofílico (Aderibigbe; Buyana, 2018). Esse gel conforma-se ao leito da ferida, preenchendo irregularidades, e mantém um ambiente úmido controlado que favorece a cicatrização. O ambiente úmido propiciado pelos alginatos promove o desbridamento autolítico, amolecendo e facilitando a remoção de tecido necrótico de forma natural. Além disso, a liberação de íons cálcio do alginato durante a formação do gel pode ativar fatores de coagulação no leito da lesão, conferindo ao curativo uma ação hemostática útil em feridas com sangramento leve (Aderibigbe; Buyana, 2018). Em suma, ao formar um gel úmido e interativo, o alginato controla a umidade da ferida e cria condições ideais para reparo tecidual, ao mesmo tempo em que ajuda a estancar pequenas hemorragias (Aderibigbe; Buyana, 2018; Sood; Granick; Tomaselli, 2014).

Os alginatos destacam-se por sua alta capacidade de absorção, podendo reter até 20 vezes seu peso em exsudato, e por serem biomateriais biocompatíveis, biodegradáveis, não tóxicos e não antigênicos (Aderibigbe; Buyana, 2018). Essas características reduzem o risco de reação adversa ou alergias e tornam o alginato seguro para uso prolongado em contato com

tecidos vivos (Aderibigbe; Buyana, 2018). A conformabilidade do curativo de alginato também é uma vantagem: ele é macio e facilmente moldável, podendo ser embalado em cavidades ou aplicado sobre superfícies irregulares, adaptando-se ao contorno da lesão. Diferentemente de curativos tradicionais secos, os curativos de alginato não aderem firmemente à ferida; com isso, a sua remoção tende a ser atraumática, minimizando danos ao tecido recém-formado e reduzindo a dor no momento da troca. Estudos indicam que curativos de alginato podem acelerar a cicatrização ao manter o leito da ferida úmido e protegido: por exemplo, uma revisão sistemática relatou que alginatos favorecem a angiogênese e a formação de tecido de granulação, contribuindo para um fechamento mais rápido da ferida (Franco; Gonçalves, 2008; Mazurek *et al.*, 2025). Adicionalmente, por serem derivados de polissacarídeos naturais, os alginatos podem atuar como matrizes para liberação de fármacos ou fatores de crescimento diretamente no leito da lesão, funcionando simultaneamente como cobertura protetora e veículo terapêutico (Aderibigbe; Buyana, 2018). Essas propriedades fazem do alginato uma base atraente para curativos avançados no tratamento de feridas complexas.

Por outro lado, Devido à sua alta absorção e formação de gel, os curativos de alginato são indicados principalmente para feridas moderada a altamente exsudativas. Isso inclui úlceras por pressão em estágios III-IV, úlceras venosas de perna, úlceras diabéticas e feridas cirúrgicas deiscidas, bem como sítios doadores de enxerto de pele e trajetos sinuosos ou cavitários que liberam secreção. Em feridas crônicas com grande volume de exsudato, como úlceras venosas, o alginato ajuda a manejar o excesso de fluido e a proteger a pele ao redor contra maceração, ao mesmo tempo em que mantém o leito úmido para otimizar a granulação. No caso de queimaduras de espessura parcial (segundo grau), os alginatos têm sido empregados com sucesso: Stynes *et al.* (2022) relataram reepitelização completa de queimaduras superficiais em até 14 dias utilizando curativos de alginato sem trocas frequentes, e sem complicações como infecção ou necessidade de enxerto (Stynes *et al.*, 2022). Os pacientes experimentaram mínima dor durante o tratamento, atribuída ao efeito do gel de alginato em proteger terminações nervosas e manter um ambiente úmido favorável. Evidências clínicas mais amplas também apoiam os benefícios dos alginatos: uma meta-análise recente de 15 ensaios randomizados em cuidados de queimaduras concluiu que os curativos de alginato promovem uma cicatrização significativamente mais rápida, reduzindo em cerca de 1 dia o tempo médio de fechamento das feridas comparado a tratamentos convencionais ($p < 0,001$), além de diminuir a intensidade da dor reportada pelos pacientes (Lou *et al.*, 2025). Nessa análise, os alginatos mostraram perfil de segurança semelhante aos

curativos tradicionais, porém com vantagens em conforto e necessidade menos frequentes de trocas. Em úlceras de pressão, já foi observado que alginatos podem levar a taxas mais rápidas de granulação se comparados a outros agentes (como pastas de dextrano), melhorando potencialmente a evolução dessas lesões crônicas (Stynes *et al.*, 2022). Embora resultados possam variar conforme o contexto (por exemplo, em úlceras de pé diabético não se evidenciou superioridade clara dos alginatos isoladamente (Dumville *et al.*, 2013), de modo geral os curativos de alginato são valorizados pela eficácia no manejo de feridas altamente exsudativas e de difícil cicatrização, com benefícios tangíveis em termos de aceleração da cura e melhora da qualidade de vida dos pacientes.

Apesar de suas qualidades, os curativos de alginato apresentam limitações importantes quando usados isoladamente. Uma das restrições é a ausência de atividade antimicrobiana intrínseca: o alginato em si não possui efeito antiséptico significativo, de modo que não combate ativamente infecções no leito da ferida (Froelich *et al.*, 2023). Em feridas colonizadas por bactérias, o uso de alginato puro pode ser insuficiente para controlar a carga microbiana, motivo pelo qual frequentemente se associa prata, zinco ou outros agentes antimicrobianos aos curativos de alginato comerciais (Froelich *et al.*, 2023). Outra limitação é sua baixa resistência mecânica quando saturado: o gel de alginato pode perder integridade e se fragmentar com facilidade. Devido à baixa resistência tensil das fibras de alginato, há risco de o curativo romper-se durante a remoção ou de deixar resíduos fibrosos no leito da ferida, especialmente se o exsudato for insuficiente para gelificá-lo completamente. Esse fenômeno pode dificultar a troca e até atrasar a cicatrização caso fragmentos permaneçam aderidos ao tecido neoformado. Além disso, curativos de alginato não são indicados para feridas secas ou com baixo exsudato, pois podem desidratar o leito da lesão e aderir ao tecido desvitalizado, causando dor e trauma na remoção. Eles também não são adequados para hemorragias intensas ou feridas arteriais de alto sangramento, já que sua ação hemostática é limitada a sangramentos leves. Tais limitações justificam a busca por curativos compósitos, nos quais o alginato é combinado a outros materiais para aprimorar seu desempenho. Em particular, a incorporação de aditivos inorgânicos como o composto de prata, cobre e zinco, tem sido explorada como estratégia para conferir propriedades antimicrobianas e aumentar a estabilidade estrutural dos curativos de alginato (Froelich *et al.*, 2023).

Os biofilmes funcionais são estudados e usados como curativos eficientes para substituir plásticos, reduzindo impactos ambientais e protegendo a pele lesionada com biocompatibilidade antibacteriana. As propriedades hidrocoloides dos curativos criam um ambiente úmido de proteção que facilita a cicatrização de feridas, reduzindo dor e cicatrizes.

Esses curativos com o alginato são projetados para manter a adesão da pele e fornecer uma barreira contra infecções, tornando-os eficazes para vários tipos de feridas. São curativos modernos e promissores, a sua funcionalidade é quando está em contato com o exsudato (líquido) da ferida, ocorre uma absorção desse líquido e se transformam em um gel. Esse gel mantém a ferida úmida, transferindo as propriedades curativas o que é fundamental para a cicatrização e a remoção natural do tecido morto e estancamento de pequenos sangramentos. Não pode ser usado em grandes lesões, mas em pequenos curativos, a escolha do alginato como a matriz principal é devido as suas característica e propriedades excelentes para esta aplicação de acordo com a literatura, potencializando com outras combinações de materiais como os argilominerais a montmorilonita abundante na natureza e o óxido de Cério, um elemento de terra rara com poder antibacteriano eficiente (Putri *et al.*, 2024).

2.4 ESTRUTURAS E PROPRIEDADES DOS ALGINATOS

2.4.1 Características Estruturais do Alginato (Origem e composição química)

O alginato é um polissacarídeo natural de origem marinha, extraído principalmente das paredes celulares de algas marrons (Phaeophyceae) por meio de extração alcalina (Makarova *et al.*, 2023). Quimicamente, trata-se de um copolímero linear constituído por unidades repetitivas de dois ácidos urônicos: o ácido β -D-manurônico (M) e o α -L-gulurônico (G), ligados entre si por ligações glicosídicas 1 \rightarrow 4 ao longo da cadeia (Pournaki *et al.*, 2024). Essas unidades M e G distribuem-se de forma não regular, formando *blocos* homopoliméricos de resíduos M consecutivos (“blocos M”) ou G consecutivos (“blocos G”), bem como segmentos alternados MG (unidades M e G intercaladas) (Pournaki *et al.*, 2024). O alginato não possui ramificações, apresentando conformação linear e uma alta densidade de grupos carboxilato e hidroxila ionizáveis, o que lhe confere caráter aniônico em pH neutro e a capacidade de interagir fortemente com água e cátions (Zhang *et al.*, 2023). A proporção entre resíduos mannurônicos e gulurônicos (razão M/G) varia amplamente de acordo com a espécie de alga de origem e os métodos de extração empregados, influenciando significativamente as propriedades físico-químicas do alginato (Zhang *et al.*, 2023). Por exemplo, alginatos extraídos de diferentes algas apresentam razões M/G distintas; fatores ambientais (como local de crescimento da alga e época de colheita) e condições de processamento podem alterar a composição relativa de M e G nas cadeias. Essa variação estrutural reflete-se no comportamento do polímero: blocos G longos tendem a conferir maior rigidez e força de gel

ao material, enquanto blocos M longos aumentam a flexibilidade e elasticidade das cadeias. Alginatos com alto teor de G formam géis mais rígidos e até quebradiços, ao passo que aqueles ricos em M produzem géis mais macios e deformáveis (Zhang *et al.*, 2023). Já os blocos mistos MG, por apresentarem sequência alternada, não participam diretamente das junções de gel (não formam cavidades de coordenação eficientes para íons multivalentes) e atuam principalmente como segmentos *flexíveis* ou *elásticos* dentro da rede polimérica (Pournaki *et al.*, 2024).

2.4.2 Características estruturais

O alginato é um polissacarídeo natural extraído de algas marrons. É composto por ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G), que estão ligados por 1-4 ligações. As unidades de alginato são dispostas aleatoriamente em uma cadeia linear, com níveis variados de ácido L-gulurônico e β -D-manurônico, dependendo da fonte e do tratamento.

Na formação do gel por íons de cálcio, quatro cadeias poli de ácido L-glucurônico e quatro moléculas de água são conectadas em uma coordenação octaédrica introduzida como um modelo de caixa de ovo, portanto, a dureza da água usada para fazer uma solução de alginato é importante.

O alginato tem três tipos diferentes de blocos: G, M e MG. O valor médio de pKa do alginato é 3,5, o que explica que, à medida que o valor do pH diminui, a solubilidade do alginato diminui. Isso se deve à redução da ionização causada pela precipitação de ácidos carboxílicos nas moléculas devido à perda da carga negativa do colóide (Sousa, 2012).

2.4.3 Reticulação de moléculas de alginato

De acordo com as baixas características mecânicas dos estudos de alginato de hidrogéis estáveis, novos métodos (reticulação e reticuladores) foram desenvolvidos nos últimos anos. Uma molécula de alginato tem seções - ácidos urônicos, especificamente o ácido gulurônico, que libera H_3O em solventes à base de água, levando-os a fazer a conexão com íons Ca entre duas partes da molécula de alginato (modelo de caixa de ovo).

A segunda seção, que é manurônica, é responsável pela viscosidade das soluções à base de água. Nesse sentido, o recurso de reticulação ajuda a usar o alginato como composto de entrega, pois pode ser formado em torno de um agente destinado a ser transportado e salvo. Essas propriedades podem ser seguidas para proteger compostos bioativos e valiosos de

aquecimento, flutuação de pH, oxidação e reações de redução (as reações que diminuem a bioatividade dos compostos). Além disso, devido à sua natureza ácida, o alginato destrói as condições alcalinas dos enxertos e pode levar a um transportador aceitável para administração de medicamentos no estômago (Fechine, 2023).

Os polímeros que possuem as mesmas características de alginato, como celulose nanocristalina (devido ao aumento da ligação O-H), quitosana, goma de alfarroba, pectina, xantana e gelatina, que possuem boa biocompatibilidade e ajudam a formar um hidrogel, aumentam a reação hidrofóbica, o que amplifica a gelificação. A combinação de polímeros de celulose e gelatina se forma por dois íons carregados positivamente como Zn^{2+} (todo cátion divalente poderia ser possível, por exemplo, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , e principalmente cálcio Ca^{2+}), que atua como um amplificador intermolecular que reduz e corresponde aos polímeros de ligação. Então, o hidrogel parecia homogêneo-disperso e continha altos níveis de água.

O uso de glicerol é examinado, indicando que o alginato pode interagir efetivamente com grupos O-H de moléculas de poliálcool. Além disso, as microesferas de montmorilonita, que compreendem materiais inorgânicos, possuem folhas de sílica tetraédrica entre as camadas de alumina, que foram observadas por sua formação de grânulos de alginato. Este material libera cátions, auxiliando na formação de reticulação.

A mistura de pectina com alginato depende do grau de metoxilação; se for baixo, os géis de pectina se formam em uma textura viscosa e dura, que não é adequada para ligar Ca^{2+} e cobrança negativa. O alginato é reticulado por Ca^{2+} , formando em dois métodos, difusão e presa interna. No primeiro método, os íons são adicionados à solução de fora e, no segundo, os íons existem na estrutura. Os géis de difusão são feitos com $CaCl_2$ e Na-alginato; conseqüentemente, os géis internos são formados por $CaCO_3$ como íons de cálcio (Sousa, 2012).

Além disso, alginatos fundidos com propilamina foram desenvolvidos, o que significa que grupos carboxílicos de alginato ($-COOH$) e amina ($-NH_2$) grupos de propilamina ($C_3H_7NH_2$) interagem perfeitamente (o grupo funcional do NH da propilamina faz a ligação com $-COO^-$ partes) e formam um composto hidrofóbico, que pode abraçar agentes hidrofóbicos como transportadores. As proteínas têm impactos especiais no processo de propriedades de gelificação dos géis de cálcio-alginato. Além disso, proteínas carregadas positivamente (proteínas de soja e soro de leite) têm diferentes interações com o alginato, como ligações de hidrogênio e absorções eletrostáticas de seções catiônicas (Fechine, 2023).

2.4.4 Estabilidade das soluções de alginato

O pó de alginato de sódio puro pode ter uma vida útil de vários meses se armazenado em local seco e fresco, sem exposição à luz solar. O alginato congelado pode até ser preservado por vários anos sem reduzir significativamente o peso molecular. Em contraste, o ácido algínico seco tem estabilidade limitada em temperaturas normais devido ao seu fraco estado ácido, o que catalisa sua degradação. Em relação às soluções aquosas de alginato, sua força é limitada por várias causas de degradação. Por exemplo, em um pH muito ácido ou alcalino, ocorre uma redução severa na viscosidade, o que também é observado com a presença de radicais que oxidam o polímero (Brito, F. *et al.*, 2021).

Além disso, como os alginatos são produtos alimentícios naturais, os microrganismos podem atacá-los para a digestão. O uso de tratamentos térmicos e de esterilização também promove o processo de despolimerização, o que fica evidente não só na redução da viscosidade relativa, mas também na perda da resistência do gel caso tenha havido gelificação. Soluções de alginato neutro de viscosidade baixa a média pode ser armazenada a 25 °C por muitos anos sem perda de viscosidade, desde que seja adicionado um agente antimicrobiano.

A adição de pequenas quantidades de cálcio pode aumentar a estabilidade das soluções de alginato de sódio. Uma combinação com ácido forte pode causar precipitação de ácido algínico, enquanto a presença de álcalis fortes facilita a quebra da cadeia polimérica, degradando-a. As soluções de alginato de propilenoglicol são estáveis à temperatura ambiente em níveis de pH entre 3 e 4. Eles perdem viscosidade rapidamente em níveis de pH abaixo de 2 e acima de 6 (Fechine, 2023).

2.4.5 Estabilidade do gel de alginato

Em contraste com a maioria dos polissacarídeos gelificantes, os géis de alginato têm a característica particular de serem preparados a frio. Além disso, os géis de alginato são termo irreversíveis. No entanto, eles resistem bem a temperaturas relativamente altas (≈ 100 °C). Essa resistência à temperatura, poder de espessamento e gelificação rápida permitiram seu amplo uso na produção de produtos alimentícios, como cremes de panificação, doces, sobremesas congeladas e geleias. Os alginatos estão sujeitos a processos de degradação química. O tratamento térmico prolongado em pH baixo ou alto pode desestabilizar o gel (Fechine, 2023).

Por outro lado, como o gel retém água por meio de ligações de hidrogênio, uma vez que se contrai, ele expelle água. Esse efeito, chamado sinérese, é comumente observado em vários sistemas de gel obtidos a partir de biopolímeros. Em géis de alginato, a sinérese depende de parâmetros como a relação ácido manurônico/gulurônico (M/G), concentração de cálcio, mecanismo de gelificação e peso molecular.

O controle desses fatores é essencial para evitar ou reduzir um fenômeno de sinérese indesejável. Os géis preparados a partir de alginatos de menor peso molecular apresentam menos sinérese do que os géis de maior peso molecular. Isso provavelmente se deve a um menor número de segmentos elásticos intactos entre as zonas de junção, resultando em uma menor capacidade da rede de se reorganizar e contrair durante o processo de gelificação. Alginatos com altos níveis de bloco de MG exibem mais sinérese porque têm segmentos elásticos mais flexíveis.

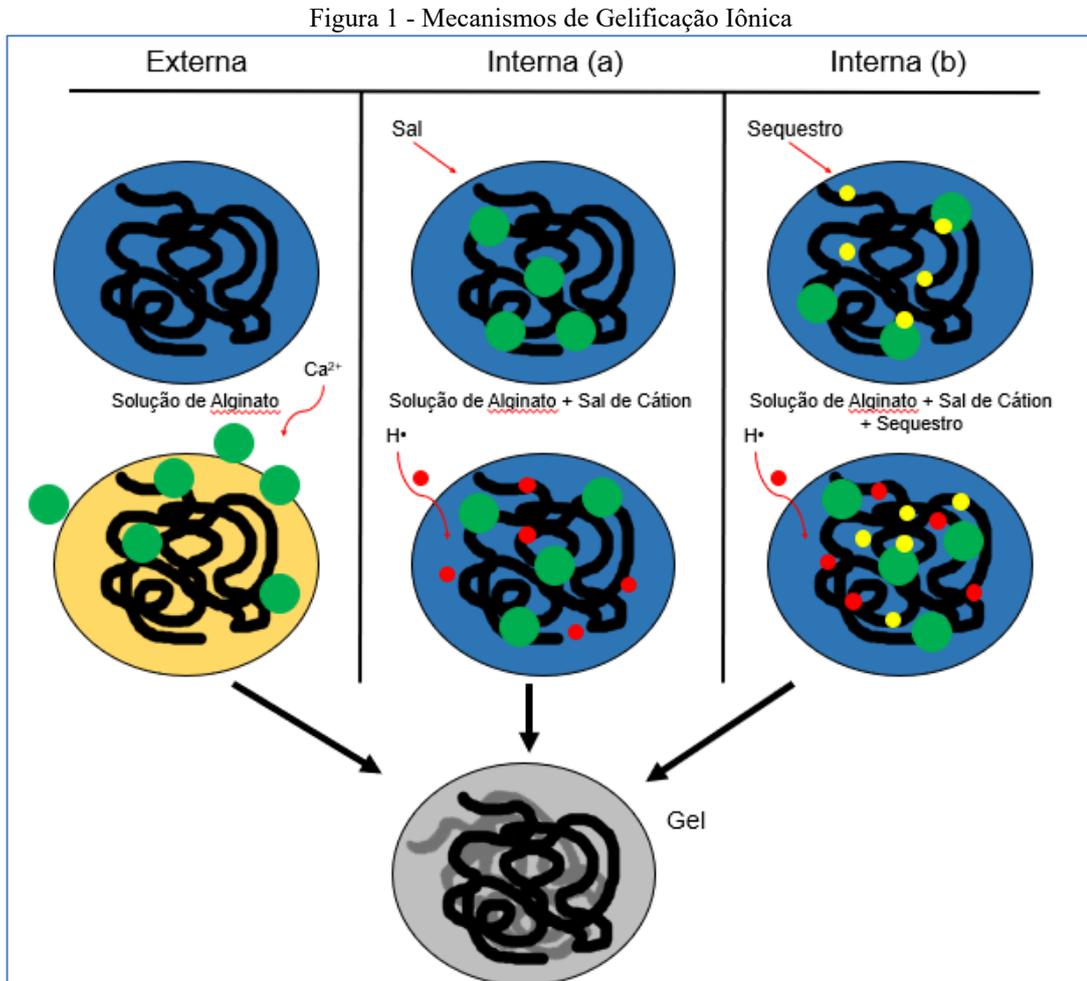
A sinérese é geralmente insignificante em uma formulação balanceada (cálcio/alginato) com cálcio suficiente para saturar todos os blocos G, enquanto o excesso de cálcio pode agravar o fenômeno. O mecanismo interno de gelificação tende a dar géis com menos sinérese do que aqueles preparados externamente, principalmente porque a relação cálcio/alginato é mais fácil de distribuir de forma mais homogênea (Pires *et al.*, 2022).

2.4.6 Mecanismos de Gelificação do Alginato

Após a dispersão do sol de alginato dentro das gotículas, o próximo passo é a gelificação por cátions divalentes. As bivalências unem os blocos guluronato para formar a estrutura chamada "caixa de ovos". O grau de afinidade do alginato em relação aos cátions divalentes varia da seguinte forma: Pb, Cd, Ba, Sr, Ca e Co. No entanto, o cátion cálcio (Ca^{2+}) é o mais utilizado devido à sua baixa toxicidade em comparação com os outros cátions. Diferentes tipos de sais de cálcio podem ser usados para obter gel de alginato; esses sais são divididos em três categorias: solúveis, parcialmente solúveis e insolúveis. Cloreto de cálcio (CaCl_2) é solúvel em água (74,5 g/100 mL) e causa gelificação instantânea. Por outro lado, o sulfato de cálcio (CaSO_4), que é parcialmente solúvel (0,205 g/100 mL de água), permite a dissociação lenta do Ca^{2+} íons, mas o controle da cinética de gelificação é difícil; por último, carbonato de cálcio (CaCO_3) é praticamente insolúvel (0,00066 g/100 mL de água), por isso é usado quando você deseja reticulação gradual (Sousa, 2012).

2.4.6.1 Gelificação externa

A gelificação externa é o processo clássico e mais amplamente utilizado para a formação de hidrogéis de alginato como mostra a Figura 1.



Fonte: elaborado pela própria autora.

Nesse processo, Ca^{2+} Os íons são introduzidos nas gotas de alginato formadas por métodos de dispersão líquida ou ar-líquido. Ca^{2+} os íons se difundem para dentro nos espaços intersticiais entre as cadeias poliméricas de alginato para iniciar a reticulação (Heath; Cooper, 2023).

2.4.6.2 Gelificação interna

Na gelificação interna do alginato, os íons reticulantes (normalmente cálcio) são gerados dentro da própria solução de alginato, em vez de difundirem de um meio externo. Em

termos práticos, incorpora-se à solução de alginato um sal de cálcio de baixa solubilidade (por exemplo, carbonato de cálcio, CaCO_3), criando uma “reserva” interna de Ca^{2+} (Pournaki *et al.*, 2024). A gelificação é então induzida pela adição de um agente acidificante que reduza o pH do meio, comumente ácido orgânico ou glucono- δ -lactona (GDL), o qual dissolve gradualmente o sal insolúvel, liberando íons Ca^{2+} de forma controlada *in situ*. Esses íons difundem-se no interior da matriz de alginato e ligam-se aos blocos de guluronato das cadeias poliméricas conforme o modelo “caixa de ovo”, promovendo ligações cruzadas (reticulação iônica) homogêneas por todo o volume da gota ou do gel (Pournaki *et al.*, 2024). Em suma, o cálcio é liberado de dentro para fora da estrutura, iniciando a reticulação primeiro no núcleo da partícula e avançando em direção à periferia - daí o nome gelificação interna. Uma consequência importante desse mecanismo é a formação de géis com distribuição mais uniforme de íons cálcio e, portanto, uma estrutura mais homogênea. Estudos indicam que géis de alginato obtidos por gelificação interna apresentam **menor sinérese** (exsudação de água) em comparação aos géis formados por métodos externos, pois a razão Ca^{2+} /alginato pode ser equilibrada de modo homogêneo durante a gelificação (Pournaki *et al.*, 2024). Além disso, as micropartículas produzidas internamente tendem a ser mais simétricas e porosas, com matriz de menor densidade relativa, já que a reticulação lenta permite a incorporação de mais água e a formação de poros maiores no interior (Łętocha; Miastkowska; Sikora, 2022). As características podem ser vantajosas em aplicações que demandam alta capacidade de absorção ou difusão (porosidade elevada), a exemplo de curativos e hidrogéis biomédicos absorventes. De fato, a gelificação interna é amplamente empregada na preparação de partículas e hidrogéis para liberação controlada de fármacos e imobilização de células, justamente por proporcionar condições mais brandas e controladas de gelificação. A introdução gradual do cálcio evita gradientes extremos de concentração, como os presentes na gelificação externa instantânea, e, assim, minimiza tensões osmóticas e choques iônicos que poderiam desnaturar biomoléculas sensíveis ou reduzir a viabilidade de células encapsuladas (Pournaki *et al.*, 2024).

Entretanto, a gelificação interna também possui limitações. O processo requer etapas adicionais de preparação e formulação, como a pré-dispersão do sal de cálcio insolúvel e a adição do agente acidulante no momento adequado. O controle fino do pH é crítico: uma acidificação muito rápida pode liberar cálcio de forma abrupta, produzindo uma gelificação não homogênea ou formando agregados; por outro lado, acidificação insuficiente pode resultar em gel incompleto ou estruturalmente fraco. A liberação de CO_2 (subproduto da dissolução de carbonatos em meio ácido) pode originar bolhas ou poros excessivos no gel,

exigindo cuidado para evitar a formação de espuma indesejada. Adicionalmente, a taxa de gelificação mais lenta, embora benéfica para uniformidade, pode ser desvantajosa em termos de produtividade industrial, prolongando o tempo de processamento. Por fim, deve-se garantir a distribuição uniforme do sal de cálcio na solução de alginato; caso contrário, regiões com deficiência de CaCO_3 podem não gelificar adequadamente, comprometendo a integridade mecânica do material. Apesar desses pontos de atenção, a gelificação interna permanece como uma técnica valiosa quando se busca obter hidrogéis de alginato com alta uniformidade estrutural e condições de processamento suaves, características desejáveis em aplicações biomédicas e de embalagens biodegradáveis.

2.4.6.3 Gelificação interna capsular

No método de gelificação interna, um sal de cálcio insolúvel, como CaCO_3 é usado, um sol de alginato contendo carbonato de cálcio é emulsionado em uma fase oleosa. Em seguida, o ácido acético é adicionado para reduzir o pH e, assim, induzir a dissociação do CaCO_3 em Ca^{2+} e dióxido de carbono. É carbono e água com os quais a gelificação começa. Como a reticulação e a gelificação começam dentro da gota, o método é chamado de gelificação interna (Pires *et al.*, 2022).

2.4.6.4 Gelificação inversa

A gelificação inversa do alginato, às vezes referida como *esferificação inversa*, inverte os papéis da fase polimérica e do agente gelificante em relação ao método externo convencional. Em vez de se adicionar alginato num banho de cálcio, aqui gota é que contém os íons Ca^{2+} e é introduzida em uma solução de alginato. Tipicamente, prepara-se uma solução aquosa contendo uma fonte solúvel de cálcio (como cloreto de cálcio) e goteja-se essa solução, gota a gota, em um banho contendo alginato de sódio dissolvido (Pournaki *et al.*, 2024). Imediatamente ao contato, os íons Ca^{2+} começam a difundir da periferia da gota para a solução de alginato circundante. O cálcio difundido reticula instantaneamente as cadeias de alginato na interface, formando uma membrana de gel de alginato de cálcio ao redor da gota em questão de segundos (Pournaki *et al.*, 2024). À medida que o processo prossegue, a membrana semipermeável resultante atua como barreira parcial, porém mais Ca^{2+} continua a migrar para fora enquanto houver excedente dentro da gota, espessando a casca de gel até esgotarem-se os íons disponíveis. O resultado é uma cápsula esférica consistindo em uma

casca firme de alginato reticulado envolvendo um núcleo líquido (a porção remanescente da gota original rica em cálcio). Em outras palavras, obtém-se uma esfera de “gel-coa” com interior ainda fluido, característica que distingue a gelificação inversa.

Uma das principais vantagens desse método é sua simplicidade experimental. Não há necessidade de equipamentos complexos ou bicos coaxiais especiais para co-extrusão de duas fases; basta um meio de gotejamento controlado da solução de cálcio sobre o banho polimérico (Pournaki *et al.*, 2024). Isso facilita a produção de cápsulas de alginato com núcleo líquido inclusive em escala industrial, já que diversas gotas podem ser formadas simultaneamente em um reator contendo alginato. A técnica de gelificação inversa é bastante conhecida no setor alimentício, empregada, por exemplo, na gastronomia molecular para criar esferas gelatinosas de sucos ou molhos (“caviar” artificial) - adicionando-se uma solução de cálcio (geralmente lactato de cálcio) em um banho de alginato, formam-se esferas com casca de gel e interior líquido palatável. Em contexto de *delivery* de ativos e embalagens, essa metodologia permite encapsular soluções aquosas de interesse dentro de casulas de alginato. Exemplificando, pesquisadores demonstraram a encapsulação de óleos através de gelificação inversa: uma emulsão água-em-óleo contendo CaCl_2 disperso foi gotejada em banho de alginato, formando cápsulas de alginato com núcleo oleoso líquido. As cápsulas obtidas apresentaram formato aproximadamente esférico (diâmetro ~ 7 mm no estado úmido) e altíssima taxa de encapsulamento de óleo, retendo praticamente *todo* o volume de óleo inicial, correspondendo a cerca de 23% v/v de óleo nos hidrogéis úmidos, valor que se elevou a $\sim 68\%$ v/v após secagem das cápsulas (Martins *et al.*, 2017). Esse resultado evidencia a eficiência do método inverso em envolver completamente fases hidrofóbicas ou hidrofílicas no interior de membranas de alginato, o que pode ser útil para proteger compostos sensíveis (vitaminas, flavorizantes, fármacos líquidos) até o momento de uso.

Apesar de suas vantagens, a gelificação inversa possui algumas limitações importantes. A formação das cápsulas depende da gravidade e da tensão superficial: gotas maiores de solução de cálcio podem deformar-se ao impactar o fundo do recipiente ou colidir umas com as outras antes da formação completa da casca, resultando em cápsulas não perfeitamente esféricas ou de tamanho irregular (Pournaki *et al.*, 2024). O controle do tempo de residência da gota no banho de alginato é crítico para definir a espessura da membrana e manter o núcleo líquido - se as cápsulas permanecerem tempo excessivo no meio de alginato, o cálcio difundir-se-á até esgotamento, podendo gelificar totalmente o interior e eliminar a liquidez central. Portanto, para aplicações que exigem núcleo líquido permanente, costuma-se remover e enxaguar as cápsulas após um período ótimo de gelificação, interrompendo a

difusão contínua de Ca^{2+} . Outra restrição é que apenas soluções compatíveis com íons cálcio pode ser encapsuladas dessa forma. Por exemplo, se a substância aquosa a encapsular reage com cálcio (formando precipitados ou complexos indesejados) ou se a presença de alta concentração de Ca^{2+} no núcleo é prejudicial ao ativo (caso de algumas proteínas ou células), a gelificação inversa direta torna-se inviável. Nesses casos, pode-se contornar parcialmente o problema formulando o núcleo em emulsão oleosa (encapsulando uma microfase aquosa de CaCl_2 dispersa em óleo, como no exemplo acima) em vez de solução aquosa pura, porém isso adiciona complexidade ao sistema. Em resumo, a gelificação inversa oferece simplicidade e eficácia na formação de cápsulas de alginato com núcleo líquido, mas exige controle cuidadoso do processo e adequação à química do núcleo para garantir cápsulas estáveis e funcionais.

2.4.6.5 Gelificação inversa capsular

No método de gelificação inversa, uma solução aquosa ou água/óleo contendo Ca^{2+} íons é extrudado gota a gota em uma solução de alginato. Após o contato, o Ca^{2+} Os íons se difundem para fora da periferia da gotícula e se reticulam com as camadas de polímero de alginato ao redor da gota. O processo de gelificação ionotrópica continua até que o Ca^{2+} íons livre estão esgotados; no final, a membrana semipermeável de Ca-alginato engole a gota de solução de Ca^{2+} Íons.

Este método só é usado quando gotículas de núcleo líquido (aquoso ou óleo) são geradas pelo método ar-líquido. A principal característica desse método é o uso de um aparelho simples para produzir as cápsulas. Um bico concêntrico não é necessário. No entanto, as cápsulas produzidas nem sempre obtêm a forma esférica devido à deformação que sofrem ao colidir com o fundo da cápsula (Fechine, 2023).

2.4.6.6 Gelificação interfacial

A gelificação interfacial do alginato caracteriza-se por ocorrer predominantemente na fronteira entre duas fases, formando um gel confinado à interface. Essa técnica é particularmente empregada para produzir cápsulas de núcleo líquido (geralmente óleo) envoltas por uma casca de alginato, aproveitando fenômenos interfaciais para gerar uma membrana uniforme. Um método reportado na literatura consiste em combinar emulsão estabilizada por partículas (tipo Pickering) com gelificação *in situ* controlada: primeiro,

prepara-se uma emulsão óleo-em-água na qual minúsculas partículas de CaCO_3 dispersas na fase aquosa adsorvem-se na superfície das gotículas de óleo, formando um filme particulado na interface (Leong *et al.*, 2015). Essas nanopartículas de carbonato de cálcio atuam duplamente como estabilizante da emulsão (impedindo coalescência das gotas, de forma similar a um surfactante sólido) e como fonte local de íons cálcio. Em seguida, introduz-se o alginato de sódio na fase contínua (ou transfere-se as gotas para uma solução de alginato) e reduz-se o pH do meio, por exemplo, adicionando-se lentamente um ácido orgânico, de modo a dissolver as nanopartículas de CaCO_3 aderidas em torno das gotas (Leong *et al.*, 2015). A acidificação controlada libera íons Ca^{2+} exatamente na interface das gotas oleosas, onde estão presentes as cadeias de alginato; imediatamente ocorre a reticulação iônica do alginato na superfície das gotas, formando uma casca sólida de alginato de cálcio em torno de cada gotícula de óleo (Leong *et al.*, 2015).

Desse modo, cada partícula de óleo inicialmente estabilizada por CaCO_3 se converte em uma microcápsula de óleo com parede polimérica: o gel forma-se interfacialmente e confina o núcleo oleoso no interior. Após a gelificação, as microcápsulas podem ser coletadas, lavadas e, se desejado, secas, retendo o óleo encapsulado. Esse processo ocorre de maneira quase simultânea para todas as gotas dispersas, resultando em cápsulas de tamanho relativamente uniforme, definidas originalmente pelo tamanho das gotas da emulsão inicial.

Uma das grandes vantagens da gelificação interfacial é a obtenção de cápsulas núcleo-óleo de forma eficiente e controlada, muitas vezes superior aos métodos tradicionais de gota-a-gota. Como a reticulação acontece *in situ* em torno de cada gotícula (via liberação local de Ca^{2+}), a formação da casca de alginato é muito uniforme, envolvendo completamente o núcleo oleoso. Estudos comparativos mostram que a técnica interfacial produz cápsulas de alginato com núcleo de óleo de maneira mais eficaz do que os processos inverso e externo convencionais (Pournaki *et al.*, 2024). Adicionalmente, o método dispensa o uso de bicos de extrusão, pois a emulsão pode ser preparada por agitação convencional ou microfluídica, e pode gerar microcápsulas de tamanho bastante reduzido (da ordem de dezenas de micrômetros) dependendo do regime de emulsificação adotado. Por exemplo, Leong *et al.* (2015) relataram a fabricação bem-sucedida de microcápsulas de alginato, pectina e gelatina com diversos núcleos hidrofóbicos (óleo de palma, solventes orgânicos) utilizando gelificação interfacial via emulsão Pickering. O método mostrou-se versátil, permitindo encapsular diferentes líquidos imiscíveis em água e formar cápsulas estáveis de diâmetro médio inferior a 100 μm , sem necessidade de surfactantes convencionais e sem obstrução de bicos (Leong *et al.*, 2015). A simplicidade e robustez dessa abordagem abrem caminho para aplicações

variadas: no setor alimentício, pode-se encapsular aromas e nutrientes lipossolúveis em micropartículas secas (por exemplo, protegendo compostos voláteis como o d-limoneno em pó encapsulado), no âmbito de embalagens ativas, é viável incorporar microcápsulas de óleo essencial em filmes biodegradáveis para liberação controlada de agentes antimicrobianos; e na área biomédica, a técnica pode produzir sistemas de liberação de fármacos hidrofóbicos ou veículos de doseamento de vitaminas lipossolúveis, tirando proveito da alta carga de núcleo que as cápsulas interfaciais conseguem acomodar. Em todos esses casos, a gelificação interfacial oferece excelente encapsulamento do núcleo oleoso, pois a casca se forma exatamente onde é necessária (em torno do núcleo) e no momento desejado, maximizando a eficiência de aprisionamento do ativo (Pournaki *et al.*, 2024).

Como qualquer método, a gelificação interfacial também apresenta desafios e limitações. Uma etapa essencial é a formação da emulsão Pickering inicial com estabilidade adequada - requer-se controle sobre o tamanho das gotículas e a quantidade de partículas sólidas na interface para garantir cápsulas uniformes. Emulsões muito instáveis (gotas coalescendo) antes da gelificação podem resultar em cápsulas defeituosas ou irregularidades na espessura da casca. O controle do pH durante a dissolução das partículas de CaCO_3 é igualmente crítico: se a acidificação for muito rápida ou excessiva, a liberação súbita de Ca^{2+} na interface pode gerar uma casca dura e pouco permeável de imediato, dificultando a saída do CO_2 formado e levando à possível formação de microfissuras ou deformações na cápsula. Por isso, normalmente opta-se por ácidos de liberação gradual (como a GDL, em algumas formulações) ou adiciona-se o ácido em etapas, a fim de garantir uma gelificação progressiva e evitar tensões internas na membrana em formação. Outra consideração é que as partículas de CaCO_3 devem ser suficientemente pequenas (nano/micrométricas) para aderir bem à interface e não sedimentar rapidamente; a qualidade do carbonato de cálcio usado pode influenciar o resultado. Em termos de complexidade de processo, embora não se usem bicos, a gelificação interfacial envolve múltiplas etapas (preparar emulsão, adicionar alginato, acidificar, etc.), o que pode demandar otimização para escalonamento industrial e aumento de produtividade. Ainda assim, os benefícios obtidos, cápsulas de alta carga interna, tamanho controlado e boa estabilidade, muitas vezes compensam a complexidade adicional. De fato, este método emergiu como uma alternativa inovadora para encapsular líquidos hidrofóbicos em matrizes de alginato, superando limitações das gelificações interna e inversa quando o objetivo é reter grandes frações de fase oleosa em sistemas poliméricos (Pournaki *et al.*, 2024). Conforme a literatura, a gelificação interfacial proporciona cápsulas de alginato de melhor desempenho para núcleos oleosos, oferecendo membranas bem distribuídas e maior eficiência de

encapsulamento em comparação com os métodos convencionais (Pournaki *et al.*, 2024). Assim, para o desenvolvimento de curativos com liberação de óleos terapêuticos ou embalagens ativas com compostos voláteis, a técnica de gelificação interfacial surge como uma abordagem promissora, aliando conceitos de química de coloides (emulsões Pickering) à química de polímeros naturais (alginato) para gerar materiais funcionalizados de forma controlada e eficaz.

2.4.6.7 Gelificação interracial capsular

No processo de gelificação interfacial, o óleo é emulsionado em uma dispersão aquosa de CaCO_3 nanopartículas. As nanopartículas podem se auto-montar na interface para formar uma emulsão de água/óleo de Pickering. A emulsão de Pickering se separa antes de ser coletada (rica em gotículas de óleo) e dispersa em solil de alginato.

O ácido acético é subsequentemente adicionado ao sistema de emulsão para induzir a dissolução do CaCO_3 nanopartículas na interface água/óleo. Após a dissolução, o Ca^{2+} Os íons são liberados e reticulados com os polímeros de alginato na interface água / óleo para formar a membrana de gel. A gelificação interfacial é melhor para formar cápsulas de alginato com núcleo de óleo do que outros processos (Sousa, 2012).

2.5 ALGINATO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Devido à tendência ascendente no uso de plástico, os cientistas estão tentando encontrar ingredientes compatíveis e biodegradáveis para alterar os materiais de embalagem. O alginato pode formar filmes resistentes à água, antimicrobianos e diminuir o crescimento bacteriano. A embalagem bioativa pode melhorar a qualidade do produto e a duração da vida útil sem a adição direta de aditivos.

De acordo com diferentes experimentos, peptídeos após hidrólise enzimática de diferentes fontes liberados para matrizes de filme, como hidrolisado de proteína de carpa prateada e subprodutos de semente de algodão em filmes à base de alginato. Em outra pesquisa, a mistura de ácido ascórbico, ácido cítrico e alginato foi introduzida e controlada pelos níveis de glicerol (36,6, 54,8 e 109,6 g / 100 g de alginato); O resultado ilustra que os níveis de ácido cítrico não variaram durante a vida útil do filme, embora tenham sido observadas reações de escurecimento do filme e mudanças de cor associadas à degradação do ácido ascórbico. Em diferentes resultados, celulose (como barreira de transição hídrica) e

nanopartículas de óxido de cobre (como antimicrobiano) foram aplicadas em um filme combinado de alginato, que forneceu atividades antimicrobianas e antioxidantes promissoras.

Além disso, o bioplástico biodegradável desenvolvido a partir do composto de alginato, amido, carboximetilcelulose, sorbitol e polietilenoglicol impediu a migração de aditivos para um sistema alimentar aquático simulado por 10 dias. Esses filmes foram completamente decompostos em 14 dias e tiveram melhor permeação de oxigênio e maior permeação de vapor de água (Arruda *et al.*, 2021).

Nos últimos anos, muitos relatórios afirmaram que as doenças transmitidas por alimentos estão associadas à *Salmonella* e à *Listeria*. Embora o método de revestimento não seja uma técnica de preservação adequada para erradicar essas bactérias, a combinação de revestimentos e outros agentes antimicrobianos, como óleos essenciais e conservantes bioquímicos, pode ser mais eficaz. A combinação de alginato com proteína de ervilha e ésteres de poliglicerol de cobertura de ácidos graxos na secagem de linguiça fermentada não foi bem-sucedida o suficiente para controlar as propriedades do revestimento de alginato.

Em tentativas recentes, revestimentos comestíveis para preservação foram amplamente observados. As frutas e hortaliças são um importante grupo de alimentos para consumo humano. No entanto, criar barreiras seguras para reduzir as perdas e suas características desejadas é um desafio. A este respeito, os revestimentos de alginato à base de quitosana se formam na interação de $-NH_3^+$ em moléculas de quitosana e $-COO^-$ em alginato, que é uma camada multicamadas. Este tipo de revestimento controla a difusão do vapor de água e o intercâmbio de gases tem uma aparência estética.

Outros agentes antimicrobianos que têm sido usados em revestimentos e filmes são ácidos ascórbicos, óleos essenciais de melaleuca, tomilho e muitos outros (Arruda *et al.*, 2021). Além disso, os efeitos do ácido tânico e do tanino quebracho combinados com alginato como espinha dorsal do revestimento foram aplicados em trutas arco-íris para armazenamento refrigerado, mostrando diminuição da contagem microbiana e oxidação lipídica (Arruda *et al.*, 2021).

Atualmente, há uma grande motivação através do desejo de um ambiente sustentável para adotar novas abordagens verdes para proibir a produção de sacolas plásticas e outros polímeros plásticos. Portanto, embalagens biodegradáveis e comestíveis são muito consideráveis. Os polissacarídeos estão associados à matéria-prima de embalagens verdes e filmes comestíveis.

Entre outros, o alginato desempenha um papel dominante na indústria de embalagens. Além disso, alguns aditivos diferentes são aplicados em embalagens comestíveis, por

exemplo, antioxidantes, óleos essenciais, compostos antimicrobianos e muitos outros, para melhorar as propriedades desejáveis. Uma combinação de alginato e pectina da casca do abacaxi foi modificada com ácidos orgânicos como ácido cítrico e tartárico, o que melhorou a estabilidade química e a resistividade térmica. Os filmes de alginato são comestíveis (comprovados por observações de alimentação de ratos) e ambientalmente seguros (é jogado no solo para testemunhar o crescimento das plantas), e são usados como material de embalagem para chocolate e folhado de vegetais indianos (Barska; Wyrwa, 2022).

2.6 ARGILOMINERAIS EM BIOFILMES

Um argilomineral importante para biofilmes que é amplamente utilizado em compostos poliméricos é a montmorilonita é um material nanoestruturado de aluminossilicato em camadas com funções amplamente utilizadas nas indústrias e pesquisas científicas, devido suas propriedades de capacidade de troca catiônica, dispersão, absorção de água, dentre outras. Porém, é grande a sua polaridade da superfície e baixa compatibilidade com o polímero, segundo a literatura, por isso necessita de modificações para ter uma melhor dispersão na matriz polimérica (Olszewski *et al.*, 2023).

Neste trabalho, foi usado métodos para obter a dispersão necessária para atender a aplicabilidade para embalagens e curativos.

Os argilominerais influenciam diretamente na estrutura e formação do biofilme como local de adesão, elevando as propriedades mecânicas, barreira, proteção contra microorganismo (agentes externos), atividades antimicrobiana. A escolha da montmorilonita para este trabalho é devido as suas características versátil, tornando-se um componente importante que corrobora para um resultado satisfatório.

2.7 ÓXIDO DE CÉRIO EM BIOFILMES

Os óxidos metálicos apresentam atividades antimicrobianas em fungos, bactérias, microorganismos, vírus, resultados comprovados na literatura. Alguns óxidos tendem a liberar íons metálicos tóxicos que se ligam a proteínas e enzimas microbianas, interagindo com o DNA, interrompendo a sua função metabólica, causando a inibição e propagação da bactéria. Propriedade que desperta interesse na indústria para diversas aplicações. O óxido de cério (CeO_2) possui um mecanismo que faz com que ocorra um oxidação e danificação da parede

celular da bactéria, encontramos combinado a matrizes polimérica, hidrogéis sendo eficiente a microorganismos nocivos a saúde humana, o nitrato de cério também apresenta atividade antimicrobiana combatendo microorganismo associado a infecções (Putri *et al.*, 2024).

2.8 PLASTIFICANTE GLICEROL

Plastificantes são compostos não voláteis geralmente de baixa massa molar. A baixa massa molar de um plastificante permite que o mesmo ocupe espaços entre cadeias poliméricas. Isso altera a organização molecular tridimensional, reduzindo a energia necessária para o movimento molecular e a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias, dependendo do tipo de plastificante utilizado. Como consequência, observa-se um aumento no volume livre e na mobilidade molecular (Azarbani; Shiravand, 2020).

Os plastificantes mais comuns incluem diferentes tipos de polióis, trióis, sorbitol, lipídios, oligossacarídeos, ftalatos e sacarose. Entre estes, o glicerol é dos plastificantes eficientes e bastante utilizado. Porque, ele tem uma natureza mais hidrofílica em comparação com o sorbitol e as moléculas de glicerol são menores. O glicerol é um composto líquido de alto ponto de ebulição, solúvel em água e de sabor doce. É uma boa escolha para os filmes de embalagens de alimentos devido à propriedade não tóxica (Sonker *et al.*, 2016).

O glicerol é o mais simples dos álcoois e é conhecido por propano-1,2,3-triol de acordo com a IUPAC. Também é conhecido comercialmente como glicerina, 1,2,3-propanotriol, tri-hidroxipropano, glicerol ou álcool glicídico. O glicerol é um líquido oleoso; é viscoso, inodoro, incolor e tem um sabor adocicado. O glicerol é um líquido que contém três grupos hidroxila hidrofílicos. A glicerina é muito viscosa: a temperaturas normais, permanece um líquido viscoso mesmo a 100% de concentração sem cristalizar. A baixas temperaturas, as soluções concentradas de glicerina tendem a super esfriar como fluido de alta viscosidade. A viscosidade aumenta no início até se tornar rapidamente vítrea em torno de -89 °C. Soluções aquosas de glicerina (em diferentes concentrações) tendem a ter viscosidade mais baixa (Vadivelu *et al.*, 2020).

2.9 EMBALAGENS ANTIMICROBIANAS

O crescimento microbiano é a principal fonte de deterioração dos alimentos, o que gera uma grande preocupação devido ao facto de diversos microorganismos serem potencialmente patogénicos.

Escherichia coli e *Staphylococcus aureus* são dois patógenos bacterianos responsáveis por várias infecções que incluem ambientes comunitários quanto hospitalares. *E. coli* é responsável por causar infecções do trato urinário, enquanto *S. aureus* pode desencadear mortalidade severas devido à sua resistência a antibióticos. Ou seja, essas bactérias representam desafios para a saúde pública, por isso a necessidade de pesquisas contínuas.

Portanto, a composição dos alimentos pode determinar o crescimento e a proliferação dos microrganismos, pois estes requerem água, fontes de carbono (como açúcares e álcoois), fontes de azoto (como os aminoácidos), vitaminas do complexo B, minerais, entre muitos outros.

Portanto, de forma a inibir o crescimento de patógenos alimentares surge o sistema de embalagens antimicrobianas, assim como são uma tecnologia alternativa aos processos não térmicos, que não impedem o crescimento dos microrganismos resistentes ao calor e aos seus esporos. Nesta tecnologia, no sistema das embalagens ou até mesmo nos polímeros utilizados para a sua formação, são incorporados agentes AM (antimicrobianos) de origem natural ou sintética. Deste modo, quando os sistemas de embalagem possuem atividade antimicrobiana limitam ou previnem o crescimento de microrganismos, estendendo a fase lag e reduzindo a taxa de crescimento, ou diminuindo a contagem de microrganismos viáveis (Arruda *et al.*, 2021).

A escolha do agente AM a ser incorporado na matriz das embalagens depende de alguns fatores, tais como: o microrganismo alvo; a eficácia deste contra esse microrganismo e das possíveis interações entre o agente AM; o polímero formador do filme; e outros componentes presentes nos alimentos. Estes fatores são bastante relevantes para o desenvolvimento de filmes, pois estas interações podem modificar a atividade antimicrobiana e as características dos filmes. Nas embalagens alimentares de plástico, têm sido incorporados diferentes agentes AM de origem sintética, como por exemplo, ácidos orgânicos e inorgânicos, metais, álcoois, compostos de amônio ou aminas, entre outros.

Contudo, as restrições impostas pelas agências reguladoras e pela indústria alimentar à utilização de aditivos alimentares de origem sintética, e o fato de os agentes AM de origem natural terem uma melhor aceitação por parte dos consumidores, a incorporação destes agentes em embalagens alimentares tem sido cada vez maior. Os agentes AM naturais incorporados em embalagens antimicrobianas mais descritos são: ácidos orgânicos (acético, láctico, málico e cítrico); óleos essenciais (tomilho, alecrim, sálvia, cravo-da-índia, orégãos, manjeriço e cássia) assim como os seus componentes maioritários (eugenol, linalool, timol e geraniol); enzimas obtidas a partir de fontes animais (lisozima e lactoferrina); bacteriocinas

(nisina, natamicina e pediocina); polímeros com atividade antimicrobiana (como por exemplo, o quitosana); e por fim os compostos fenólicos (Barska; Wyrwa, 2022).

A incorporação de compostos fenólicos nas embalagens ativas apresenta um elevado potencial de atividade antimicrobiana e antioxidante nos alimentos, tendo sido já demonstrada a eficácia deste tipo de compostos em *C. jejuni*. Por exemplo, no estudo desenvolvido por Mousavi *et al.* (2023). foram desenvolvidos filmes de zeína com incorporação de diferentes concentrações de ácido gálico, contra diferentes estirpes de *C. jejuni*. Neste estudo, concluiu-se que os filmes foram eficazes nas estirpes testadas, dependendo, contudo, das concentrações utilizadas. Outra evidência experimental foi o trabalho desenvolvido por Yan *et al.* (2022), no qual a eficácia de diferentes extratos de plantas e de compostos fenólicos foi testada, nomeadamente o ácido carnósico e rosmarínico, em diferentes bactérias. Estes autores concluíram, que entre as bactérias testadas a mais sensível aos compostos fenólicos foi *C. jejuni*.

Por fim, o estudo de Trache *et al.* (2022) demonstrou a eficácia de filmes com incorporação de quercetina (composto fenólico) e óleo essencial de citral contra *C. jejuni*, *L. monocytogenes* e *Pseudomonas fluorescens*. De acordo com os resultados destes estudos, existe um elevado potencial do uso de compostos fenólicos em materiais de embalagens antimicrobianas contra *Campylobacter*.

2.10 PREPARAÇÃO DE FILMES ANTIMICROBIANOS (AM)

As principais técnicas utilizadas na preparação de filmes AM biodegradáveis são semelhantes às utilizadas na preparação de plásticos sintéticos e compreendem métodos de processamento a húmido e a seco. O método de processamento a húmido consiste na evaporação do solvente; esta técnica é a mais utilizada à escala laboratorial para a preparação deste tipo de filmes. As técnicas de processamento a seco englobam os métodos de compressão e de extrusão dos biopolímeros, os quais foram modificados de forma a tornarem-se termoplásticos (Trache *et al.*, 2022).

A água, o etanol ou a combinação de ambos são os principais solventes utilizados na preparação de filmes. Durante o processo de secagem dos filmes o controle da temperatura é um fator importante, pois elevadas temperaturas aumentam a evaporação do solvente, produzindo assim uma estrutura não suficientemente contínua e coesiva. Após a seleção dos polímeros e o método de preparação a usar há ainda outros componentes que têm que ser

adicionados para a preparação dos filmes nomeadamente plastificantes e surfatantes (Yan *et al.*, 2022).

Na maioria dos casos, para a formação de filmes com base em polissacáridos é necessária a presença de plastificantes. Os plastificantes são agentes de baixo peso molecular que quando incorporados num filme polimérico, se posicionam entre as moléculas do polímero. Deste modo, os plastificantes interferem nas interações polímero-polímero originando filmes mais flexíveis e conseqüentemente melhoram o seu manuseamento. Filmes de polissacáridos sem plastificante tornam-se rígidos e frágeis, podendo apresentar microfissuras que aumentam a permeabilidade ao vapor de água.

Contudo, a adição de plastificantes pode conferir desvantagens, pois devido à sua estrutura hidrofílica promovem uma maior afinidade dos filmes à água, aumentando desta forma a permeabilidade ao vapor de água. Diversos estudos demonstraram a aplicação de plastificantes biodegradáveis em filmes de polímeros naturais tais como: polióis (como o glicerol, sorbitol, manitol e o polietilenoglicol (PEG), ácidos gordos (como o ácido cítrico, oleico, málico e linoleico), lecitinas, monossacáridos (como a glucose, manose, frutose e sacarose) e ceras.

No entanto a água também pode atuar como um plastificante, sendo a humidade relativa (HR) um dos parâmetros mais analisados, pois este influencia a estrutura dos filmes. Contudo, em filmes de biopolímeros o glicerol é o plastificante mais utilizado, devido à sua melhor estabilidade e compatibilidade com as cadeias dos biopolímeros hidrofílicos, comparativamente com outros plastificantes (Trache *et al.*, 2022).

As propriedades hidrofílicas dos filmes de polissacáridos são uma das suas maiores desvantagens, pois apresentam elevada permeabilidade ao vapor de água, o que de certo modo pode ser uma possível origem de contaminação microbiana. Como tal, de modo a diminuir a permeabilidade ao vapor de água, poderão ser adicionados lípidos, de forma a utilizar as suas características hidrofóbicas. Vários são os tipos de lípidos adicionados: ácidos gordos, ceras e resinas (Trache *et al.*, 2022).

Os surfatantes ou emulsionantes são agentes de atividade superficial de natureza anfipática, devido às suas propriedades simultâneas de hidrofobicidade e hidrofílicidade, os quais são adicionados de forma a aumentar a estabilidade da emulsão na formulação dos filmes. Os mais utilizados na preparação de filmes são: os polisorbatos (Tween), lecitinas, glicerol, ácidos gordos, ésteres de ácidos gordos, monoestearato de etilenoglicol, monoestearato de glicerol e ésteres de sacarose (Yan *et al.*, 2022).

3 PROCEDIMENTO METODOLOGICO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Este trabalho caracteriza-se por investigar o potencial antibacteriano, bem como as propriedades estruturais, térmicas e mecânicas de filmes à base de alginato, cério e montmorilonita. A pesquisa experimental permite a manipulação de variáveis para observar efeitos específicos, sendo amplamente utilizada na área de ciências dos materiais para a obtenção de dados quantitativos e qualitativos sobre novas formulações e composições (Gil, 2002). Neste contexto, os experimentos foram conduzidos em laboratório, seguindo um protocolo para garantir a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados.

A coleta de dados foi realizada por meio de experimentos laboratoriais conduzidos em diferentes etapas, cada uma com uma metodologia específica para garantir a obtenção de informações precisas e confiáveis. o procedimento seguiu as seguintes etapas usando o método *solvente casting*: purificação da argila montmorilonita: para assegurar a remoção de impurezas e garantir a qualidade do material incorporado aos filmes; preparação dos filmes de alginato puro, cério e com diferentes composições de montmorilonita: os filmes foram preparados seguindo protocolos padronizados para garantir a uniformidade das amostras; imersão dos filmes na solução de nitrato de cério: processo essencial para garantir a interação do cério com a matriz polimérica; secagem e obtenção dos filmes para caracterização: a secagem foi realizada sob condições controladas para garantir a estabilidade dos filmes e evitar deformações estruturais que comprometam a análise posterior.

A coleta de dados seguiu um controle de qualidade, assegurando que todas as variáveis fossem devidamente monitoradas e registradas para posterior análise estatística e representação gráfica dos resultados. A definição dos critérios de inclusão e exclusão foi essencial para garantir a confiabilidade e reprodutibilidade dos experimentos. Esses critérios foram estabelecidos com base na integridade estrutural dos filmes e na eficiência dos processos de fabricação e caracterização.

Os critérios de inclusão foram: filmes preparados conforme os procedimentos estabelecidos na metodologia, seguindo rigorosamente as proporções e condições descritas, filmes que apresentaram integridade estrutural adequada, sem defeitos que comprometam a análise, amostras que passaram por todas as etapas de purificação, imersão e secagem sem desvios significativos, filmes com espessura uniforme e homogeneidade na dispersão dos componentes.

Já os critérios de exclusão contemplaram: filmes com defeitos estruturais visíveis, como bolhas, rasgos ou irregularidades na espessura, amostras que apresentaram contaminação por partículas externas durante o processo de secagem, filmes que não atingiram as propriedades mecânicas mínimas para a caracterização, amostras que, por erro de manipulação, apresentaram variações excessivas na formulação. Esses critérios foram adotados para garantir que apenas amostras viáveis fossem consideradas na análise final, evitando vieses nos resultados.

Materiais para o biofilme: Nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de sódio (NaOH), alginato de sódio e glicerol ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$), Sigma Aldrich, água destilada e o argilomineral natural montmorilonita.

Figura 2 - Materiais para o Biofilme



Fonte: elaborado pela própria autora.

As amostras foram enumeradas de 1 a 5 com a finalidade de comparação, as concentrações das amostras foram baseadas em testes realizados no laboratório, a amostra 1 é o alginato puro, amostra 2 temos o alginato + cério e as amostras seguintes a inclusão da montmorilonita (MMT) com diferentes concentrações de acordo com a Tabela 1, o glicerol a concentração 0,09ml fixa para todas as amostras como função de plastificante.

Tabela 1 - Composição dos biofilmes

Amostra	Alginato	Montmorilonita(MMT)	Nitrato de cério
1	3g	-	-
2	3g	-	0,076 mol L ⁻¹
3	3g	0,03g	0,076 mol L ⁻¹
4	3g	0,09g	0,076 mol L ⁻¹
5	3g	0,15g	0,076 mol L ⁻¹

Fonte: elaborado pela própria autora.

A análise dos dados foi conduzida de forma quantitativa e qualitativa, com o objetivo de interpretar os efeitos da incorporação do cério e da montmorilonita nas propriedades dos

filmes. Os dados obtidos foram organizados em tabelas e representados graficamente para facilitar a compreensão das variações observadas nos diferentes ensaios.

Todos os métodos de caracterização foram gerados para permitir uma melhor visualização dos efeitos estudados, comparando as diferentes formulações dos filmes.

Realizou-se a purificação da argila, foi pesado 50g da montmorilonita, o material foi dividido em 10 tubos falcon 5g cada, adicionado água destilada até a marca padrão, centrifugado três vezes, lavado o material, foi colocado na estufa 40°C/48h, após esse tempo, o material estava pronto para o uso. A demonstração do procedimento encontra-se na Figura 3 abaixo:

Figura 3 - Purificação da Argila Montmorilonita



Fonte: elaborado pela própria autora.

Após a purificação da argila, foi desenvolvido o filme puro de alginato a Figura 4, apresenta a estrutura do filme puro, sem adição de cério ou montmorilonita. Solução alginato puro: Foi pesado 3g de alginato em 150ml de água destilada em forte agitação magnética por 30min, em seguida aquecido em 80°C até a homogeneização, foi adicionado 0,9ml do plastificante glicerol, até a homogeneização completa, após isso a solução é vertida em placas de petri de vidro e levada para secar na estufa por 40°C/48h. A observação visual demonstra a formação homogênea do filme, com superfície relativamente lisa, transparente e uniforme, porém frágil (facilidade de rasgo). Esse filme serve como referência para comparação com as demais formulações, permitindo avaliar os efeitos da incorporação de cério e montmorilonita em suas propriedades estruturais, térmicas e mecânicas.

Figura 4 - Filme de Alginato Puro



Fonte: elaborado pela própria autora.

Na terceira etapa do processo foi pesado 3g de alginato em 150ml de água destilada em forte agitação magnética por 30min, em seguida aquecido em 80°C até a homogeneização, foi adicionado 0,9ml do plastificante glicerol, até a homogeneização completa, após isso a solução é vertida em placas de petri de vidro e levada para secar na estufa por 40°C/48h. Foi pesado 0,99g de nitrato de cério em 30ml de água destilada em agitação sem aquecimento até a completa homogeneização. Passada as 48h o filme foi retirado da placa de petri e imerso na solução de nitrato de cério por 8h (obteve-se melhores resultados pelo método de imersão do nitrato, em vez de incorporar na formação do filme), depois desse tempo, foi realizada a secagem em temperatura ambiente. Na Figura 5 observa-se o filme produzido com alginato e cério, onde a incorporação do nitrato de cério pode ter influenciado a coloração antes transparente e depois esbranquiçado, a textura do material também mudou, tornando-se mais rígido (difícil de rasgar). A imagem destaca possíveis diferenças na estrutura em relação ao filme puro, indicando mudanças físicas e coloração, devido à presença do cério, o que pode impactar diretamente suas propriedades mecânicas e antibacterianas.

Figura 5 - Filme de Alginato + Cério



Fonte: elaborado pela própria autora.

Por fim, na quarta etapa o processo é registrado na Figura 6, foi feito filmes com a adição progressiva de montmorilonita em três concentrações diferentes (0,03g, 0,09g e 0,15g).

Figura 6 - Filme de Alginato + Cério + Montmorilonita (0,03g), (0,09g), (0,15g)



Fonte: elaborado pela própria autora.

Foi pesado 3g de alginato para cada concentração de montmorilonita, realizando a dispersão da argila em 150ml de água destilada em forte agitação magnética por cerca de

30min, em seguida, o sistema foi aquecido até 80°C permanecendo essa temperatura até o final do processo, adicionou-se 0,9ml de glicerol e depois o alginato até a sua completa homogeneização, mantida em agitação por 4h, após esse tempo a solução é vertida em placas de petri de vidro e levada para secar na estufa 40°C/48h, por fim, o filme é retirado da placa e imerso na solução de nitrato de cério por 8h e realizada a última secagem em temperatura ambiente.

Na Figura 7 temos a avaliação visual dos filmes produzidos, observa-se possíveis variações na transparência, espessura e uniformidade da amostra. Tornando-se filmes mais rígidos e opacos. Vale salientar que todos os filmes produzidos ficaram aproximadamente 1,25mm de espessura, com erro $\pm 0,05$.

Figura 7 - Avaliação visual dos filmes



Fonte: elaborado pela própria autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos resultados experimentais é fundamental para avaliar os efeitos da incorporação de cério e montmorilonita sobre as propriedades físico-químicas e funcionais dos filmes de alginato. A presença desses aditivos pode impactar significativamente parâmetros estruturais, térmicos, mecânicos e antibacterianos, influenciando diretamente a performance e a aplicabilidade dos materiais em sistemas de liberação controlada, curativos e embalagens biodegradáveis.

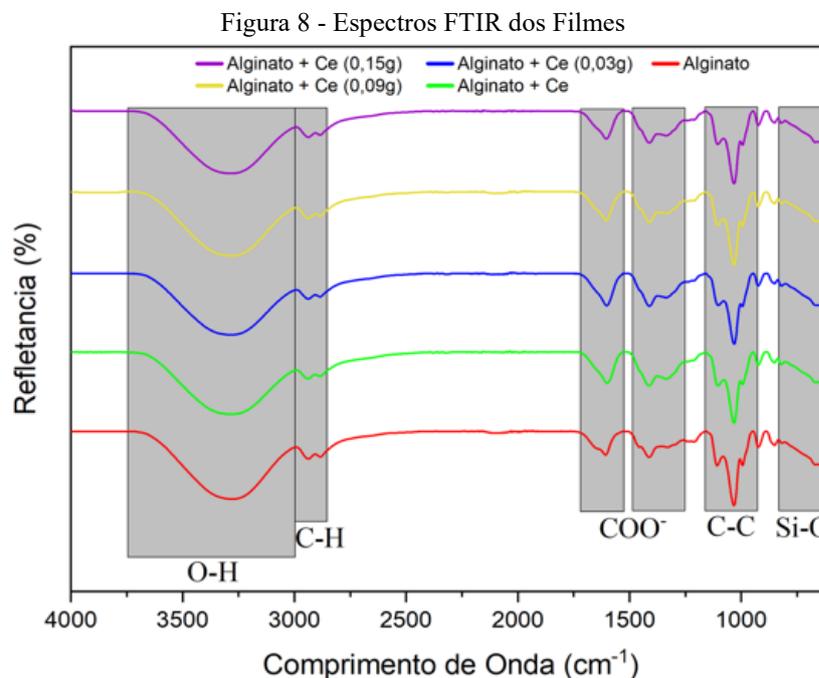
Os dados obtidos foram sistematicamente organizados e interpretados, permitindo estabelecer relações claras entre as variáveis de formulação e as propriedades finais dos filmes. A análise comparativa entre as diferentes composições possibilita identificar tendências, vantagens e limitações associadas a cada sistema, fornecendo subsídios técnicos para aplicações específicas. Para fins de clareza e profundidade, os resultados serão discutidos em subtópicos dedicados, abordando aspectos como estrutura cristalina, interação molecular, comportamento térmico, desempenho mecânico, atividade antibacteriana e morfologia superficial.

4.1 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada com o objetivo de identificar os grupos funcionais e avaliar as interações químicas presentes nas amostras de filmes de alginato modificadas com cério e montmorilonita. Essa técnica é amplamente empregada na caracterização estrutural de biopolímeros por permitir a identificação de bandas vibracionais associadas a ligações específicas, possibilitando inferências sobre possíveis interações entre os constituintes do sistema e alterações na rede polimérica (Huang *et al.*, 2018). Os espectros foram obtidos em equipamento Shimadzu IRXross, utilizando o módulo de refletância total atenuada (ATR), com 45 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} e faixa espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Núcleo de Controle de Qualidade de Medicamentos e Correlatos do Departamento de Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Pernambuco.

A Figura 8 apresenta os espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) para os filmes de alginato puro e seus compósitos incorporados com diferentes proporções de cério (Ce^{3+}) e montmorilonita. Nos espectros de todas as amostras, observa-se uma larga banda entre 3200 - 3500 cm^{-1} atribuída à vibração de

estiramento O-H, relacionada à presença de hidroxilas e moléculas de água ligadas por ponte de hidrogênio à matriz do alginato. Este comportamento é típico de biopolímeros hidrofílicos, como demonstrado por Karabiyik, Cihanoğlu e Ebil (2023; Zhang *et al.*, 2023) e reforça a higroscopicidade natural do alginato de sódio, mesmo após a incorporação de cério. A banda em torno de 2925-2935 cm^{-1} refere-se às vibrações C-H de grupos alifáticos presentes nas unidades manurônicas e gulurônicas do alginato, e manteve-se relativamente inalterada com o aumento da concentração de Ce^{3+} . Por sua vez, os picos localizados próximos a 1600 e 1410 cm^{-1} correspondem às vibrações assimétrica e simétrica do grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$), sendo estas bandas características fundamentais do alginato e suas interações com íons metálicos multivalentes. Pequenos deslocamentos e variações na intensidade dessas bandas foram detectados à medida que se aumentava a concentração de cério, sugerindo interações eletrostáticas entre os íons Ce^{3+} e os grupos carboxilato da matriz polimérica - comportamento semelhante foi relatado por Kaygusuz *et al.* (2017) ao estudar filmes de alginato modificados com cério para aplicação em curativos antimicrobianos (Oliveira *et al.*, 2022; Zhang; Chen, 2023).



Apesar da ausência de bandas novas ou de grandes deslocamentos, a leve modificação nas intensidades relativas de algumas absorções indica possíveis interações intermoleculares entre os grupos funcionais do alginato, as camadas silicatadas da montmorilonita e os íons Ce^{3+} . Portanto, os espectros FTIR obtidos nesta pesquisa confirmam a presença dos principais

grupos funcionais do alginato (O-H, C-H, -COO^- , C-C e C-O-C) e demonstram que a incorporação de cério e montmorilonita não promoveu modificações estruturais drásticas na matriz polimérica. A ausência de novas bandas indica que não houve formação de novas ligações covalentes, sendo as interações entre os componentes majoritariamente de natureza física ou iônica. Esses resultados são consistentes com a literatura para filmes poliméricos híbridos.

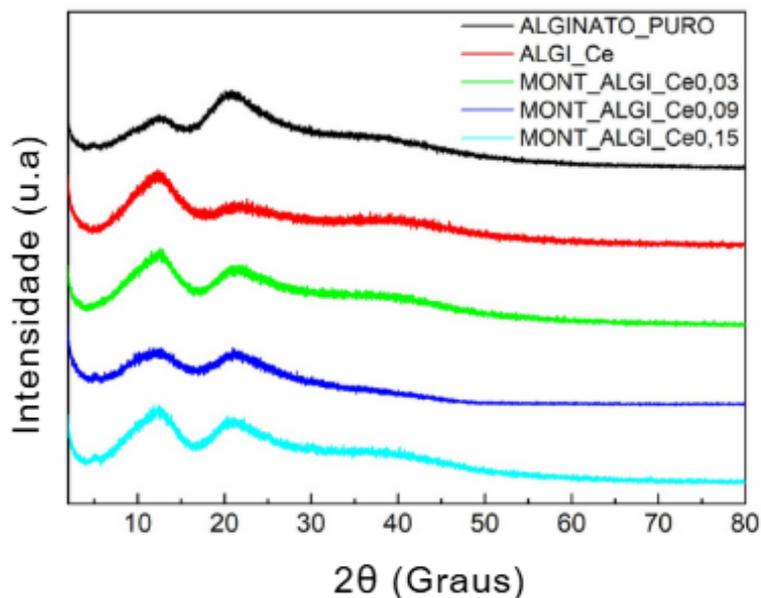
E outros estudos da literatura tem sido observado a interação entre os óxidos e o filme de alginato, bem como surgimento de novas bandas. Por exemplo, Petrova *et al.* (2022) estudaram compósitos biomateriais contendo nanopartículas de óxido de cério (CeO_2) incorporadas em uma matriz de celulose bacteriana com alginato e quitosana. A análise FTIR forneceu evidências claras da interação entre o alginato e as nanopartículas de cério. As bandas características do alginato (O-H amplo em $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ e carboxilatos em ~ 1600 e 1420 cm^{-1}) foram observadas nos compósitos (Petrova *et al.*, 2022). Entretanto, com a introdução das CeO_2 nanoparticuladas (pré-sintetizadas com citrato como estabilizante), surgiu uma nova banda em $\sim 1728\text{ cm}^{-1}$ no espectro FTIR, atribuída à vibração C=O de ácido cítrico liberado da superfície das nanopartículas. De modo análogo ao cério, outros íons metálicos e nanopartículas têm sido incorporados a filmes de alginato para conferir propriedades antimicrobianas ou funcionais, com análises FTIR demonstrando interações principalmente via grupos carboxilato. Motelica *et al.* (2021) desenvolveram filmes ativos para embalagens com alginato contendo nanopartículas de prata (AgNPs) estabilizadas por PVP e óleo essencial de capim-limão. Os espectros FTIR desses filmes exibiram todas as bandas típicas do alginato e dos aditivos: uma banda larga de O-H em $\sim 3270\text{-}3280\text{ cm}^{-1}$, bandas de C-H alifático em $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$, a banda C=O do óleo essencial em $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$, além das bandas de ponte glicosídica (C-O-C) em $\sim 1027\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$ e das vibrações assimétrica ($\sim 1596\text{ cm}^{-1}$) e simétrica ($\sim 1410\text{ cm}^{-1}$) de -COO^- do alginato.

Comparando-se o filme puro de alginato com os compósitos contendo prata, observaram-se deslocamentos pequenos, porém consistentes nessas bandas, por exemplo, a banda C-O (glicosídica) deslocou de ~ 1031 para $\sim 1027\text{ cm}^{-1}$, e a banda de estiramento simétrico -COO^- de ~ 1416 para $\sim 1408\text{ cm}^{-1}$. Segundo os autores, esses deslocamentos sutis sugerem interação entre os grupos funcionais do alginato (especialmente carboxilatos) e as superfícies das nanopartículas de prata (Motelica *et al.*, 2021).

4.2 Análises por difração de raio X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos filmes de alginato contendo íons de cério (Ce^{3+}) e montmorilonita estão apresentados na Figura 9, revelando um perfil predominantemente amorfo, caracterizado por picos largos e difusos em vez de picos cristalinos. Isso indica que, apesar da presença de componentes com potencial cristalino (o argilomineral montmorilonita e o sal nitrato de cério), a estrutura do compósito permanece essencialmente desordenada. De fato, o alginato de sódio puro já tende a apresentar estrutura semi-cristalina limitada, manifestando-se por um amplo ombro de difração em torno de $2\theta \approx 13\text{-}14^\circ$, típico de biopolímeros amorfos (Snehasis *et al.*, 2015). Estudos também mostram que alginatos secos exibem apenas picos muito largos e fracos (por exemplo, $\sim 13,6^\circ$ e $21,6^\circ$) associados a arranjos de curto alcance, refletindo seu caráter altamente amorfo (Snehasis *et al.*, 2015).

Figura 9 - Difratograma de raios X dos filmes de alginato puro, alginato + cério e diferentes concentrações de montmorilonita



Fonte: elaborado pela própria autora.

Quando o alginato forma complexos com íons metálicos, essa amorfia persiste ou até se acentua, por exemplo, foi observado que um complexo de alginato reticulado com cério (IV) permanece completamente amorfo segundo a análise de DRX (Zaafarany *et al.*, 2015). Assim, a incorporação da montmorilonita e do sal de Cério não introduziu novas fases cristalinas detectáveis nos padrões de DRX dos filmes, sugerindo que ambos se dispersam na matriz polimérica sem formar estruturas cristalinas de longo alcance. Um fator-chave para a persistência da amorfia é a forte interação interfacial entre o biopolímero alginato, as camadas

de montmorilonita e os íons de cério. O alginato possui grupos carboxilato que podem coordenar cátions multivalentes; no presente caso, os íons Ce^{3+} atuam como pontos de ligação entre cadeias de alginato (reticulação iônica) e podem também se intercalar nas camadas da montmorilonita em substituição aos cátions sódio. Esse vínculo químico/físico intenso entre as fases impede a organização cristalina individual de cada componente. Por exemplo, a montmorilonita na forma pura exibe um pico basal (reflexão d_{001}) em baixos ângulos (tipicamente $2\theta \approx 5-7^\circ$, correspondendo a espaçamento interlamelar $\sim 1,2-1,5$ nm) (Musa *et al.*, 2023) Nos nanocompósitos poliméricos, entretanto, frequentemente esse pico basal desaparece, indicando que as lamelas de argila foram separadas (exfoliadas) ou desordenadas (Olszewski *et al.*, 2023). Isso foi verificado em nanocompósitos de montmorilonita com várias matrizes poliméricas, nos quais os picos característicos da argila somem completamente, evidenciando a ruptura da estrutura lamelar e excelente dispersão da argila na matriz (Olszewski *et al.*, 2023). Além disso, a própria presença de montmorilonita nas misturas pode perturbar a organização das macromoléculas de alginato. Estudos com outros polímeros relatam que as nanopartículas lamelares de argila podem se alinhar entre as cadeias poliméricas, causando impedimentos estéricos que aumentam a distância intermolecular e dificultam a formação de regiões cristalinas (Olszewski *et al.*, 2023). De forma análoga, nos filmes de alginato aqui, a montmorilonita intercalada/exfoliada age como um espaçador que evita o empacotamento ordenado das cadeias de alginato, reforçando a amorfia. Simultaneamente, os íons Ce^{3+} coordenados ao alginato perturbam qualquer ordenamento periódico que pudesse surgir (por exemplo, zonas de "caixa de ovos" típicas de alginato reticulado por Ca^{2+}). Em suma, as interações interfaciais alginato-montmorilonita-cério geram um híbrido intimamente misturado, no qual nenhuma das fases consegue organizar-se em um retículo cristalino extenso.

Outra razão pela qual os picos cristalinos esperados não são observados é a possível formação de nanodomínios cristalinos muito pequenos, cuja difração não é detectada pelo DRX de pó convencional. O limite de detecção do DRX para estruturas ordenadas requer que estas tenham certo tamanho e periodicidade (tipicamente alguns nanômetros de domínio coerente); cristalitos ultrapequenos produzem picos muito alargados e de baixa intensidade, muitas vezes indistinguíveis do fundo amorfo. É provável que, se alguma porção da montmorilonita permaneceu cristalina (por exemplo, pilhas de poucas lamelas) ou se pequenos aglomerados de compostos de cério se formaram, eles existem apenas nessa escala nanométrica. Nessas condições, os reflexos de difração resultantes seriam extremamente largos e fracos, sendo ofuscados pelos halos amorfos do polímero. Evidências análogas são

encontradas em eletrólitos poliméricos dopados com sais: por exemplo, filmes de gelatina contendo LiClO_4 não exibem nenhum pico cristalino de sal, apenas um halo amplo em $\sim 22^\circ$, indicando que tanto o polímero quanto o sal estão em estado amorfo ou altamente disperso (Viera; Avellaneda; Pawlicka, 2011). De modo semelhante, nos filmes de alginato/cério, não há picos correspondentes ao nitrato de cério cristalino, o que sugere que os íons Ce^{3+} e seus contra-íons nitrato estão distribuídos molecular ou nanometricamente na matriz em vez de precipitar como cristais separados. Mesmo a montmorilonita, que mantém ordem cristalina dentro de cada lamela, ao ser separada em tácticas nanoscópicas perde a coerência necessária para gerar picos bem definidos. Portanto, qualquer microcristal presente está abaixo do limiar de detecção do DRX convencional, contribuindo apenas para a difração difusa de fundo.

Adicionalmente, o confinamento físico das possíveis fases cristalinas dentro da matriz polimérica amorfa impede seu crescimento e reconhecimento estrutural por DRX. O alginato forma uma matriz contínua que, ao solidificar (por evaporação do solvente na preparação dos filmes), aprisiona os componentes inorgânicos em uma rede desordenada. Se a montmorilonita ou o sal de cério tentam cristalizar durante a secagem, seu crescimento é imediatamente limitado pelo ambiente polimérico viscoelástico, resultando em partículas muito pequenas ou em estado amorfo. A matriz de alginato (particularmente quando reticulada por cério) possui mobilidade molecular reduzida e alto grau de desordem, o que dificulta a nucleação e o alongamento de cristalitos inorgânicos. Do ponto de vista físico-químico, a energia livre do sistema pode até favorecer a formação de núcleos cristalinos de montmorilonita (re-empilhamento lamelar) ou de sal hidratado de cério, mas o confinamento espacial e a forte interação com o polímero elevam a barreira cinética para a cristalização dessas fases. Assim, quaisquer núcleos que se formem permanecem diminutos e dispersos, impossibilitando o desenvolvimento de picos nitidamente observáveis. Em resumo, a matriz polimérica amorfa atua como um meio confinante que mantém as fases montmorilonita e cério em um estado essencialmente amorfo ou de cristalização frustrada dentro do compósito.

Os padrões de DRX obtidos estão em concordância com relatos da literatura para sistemas similares, e podem ser explicados por princípios físico-químicos bem estabelecidos. Filmes e hidrogéis de alginato, mesmo sem cargas inorgânicas, já exibem baixa cristalinidade, aparecendo apenas halos difusos em seus difratogramas (Snehasis *et al.*, 2015). A adição de argilas lamelares frequentemente leva à exfoliação destas na matriz polimérica, eliminando os picos característicos da argila. Por exemplo, em nanocompósitos de poliuretano/MMT, observou-se o desaparecimento completo dos picos de montmorilonita no material final, evidenciando que as camadas de argila foram totalmente dispersas e a estrutura cristalina

original foi destruída (Olszewski *et al.*, 2023). Esse comportamento é atribuído à forte interação polímero-argila, que é análoga à interação alginato-montmorilonita neste trabalho. De fato, estudos apontam que tanto o alginato quanto a montmorilonita tendem a aumentar a fração amorfa em membranas mistas, devido às suas propriedades hidrofílicas e à maneira como se ligam, prejudicando a formação de fases ordenadas (Musa *et al.*, 2023).

Em síntese, a persistência da amorfia nos filmes de alginato-Ce³⁺-montmorilonita é explicada pela sinergia entre a química de coordenação (ligação dos íons de cério às cadeias poliméricas e às superfícies da argila), a dispersão/exfoliação da argila em escala nanométrica e o aprisionamento físico de quaisquer núcleos cristalinos dentro de uma matriz alginato altamente desordenada. Esses fatores, amplamente corroborados pela literatura, justificam os padrões de DRX observados e evidenciam a natureza essencialmente amorfa desses compósitos híbridos.

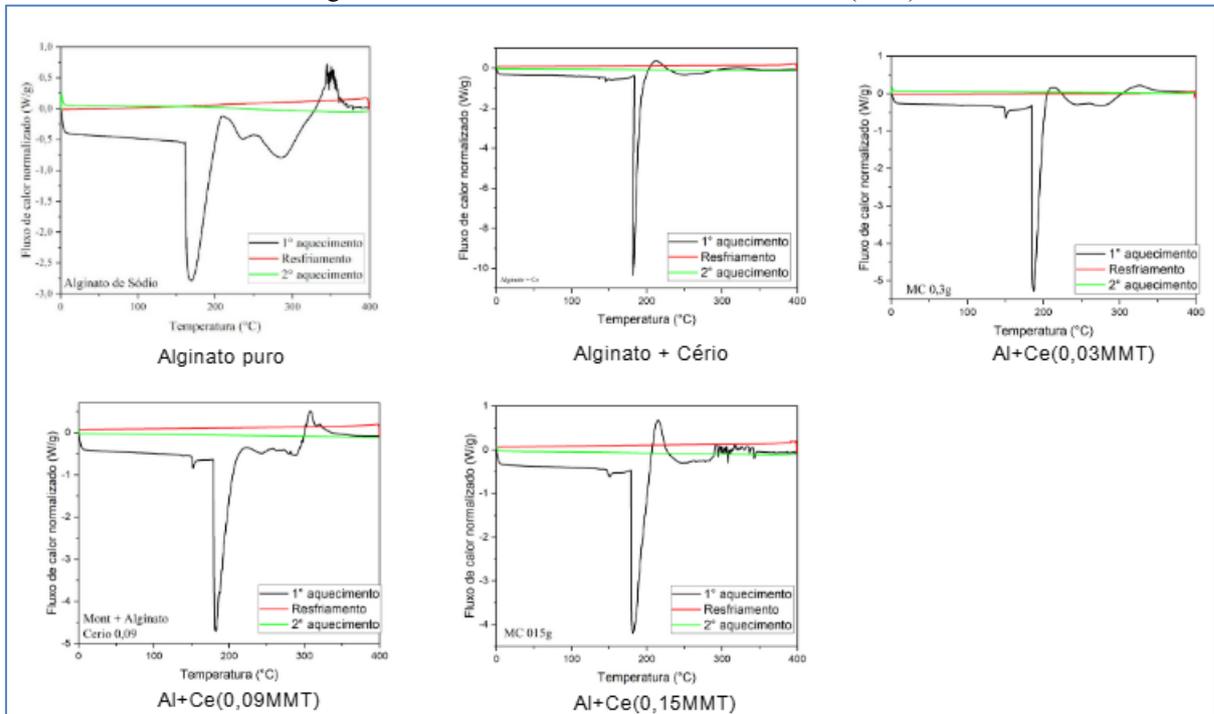
4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A Figura 10 apresenta as curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para os filmes de alginato puro e modificados com cério e montmorilonita. Todas as amostras apresentam um pico endotérmico pronunciado em torno de 180 °C, cuja forma e intensidade variam de acordo com a composição. No filme de alginato puro, esse pico é mais amplo, sugerindo uma superposição entre a transição vítrea (T_g) e a liberação gradual de água fortemente ligada à matriz polimérica. Em contrapartida, nos compósitos contendo cério e montmorilonita, o mesmo evento térmico se apresenta mais estreito e definido, indicando uma maior organização estrutural e possível elevação da T_g, além de menor teor de água livre aprisionada.

A literatura descreve que transições térmicas nessa faixa de temperatura (~160-190 °C) podem corresponder tanto à T_g quanto à liberação de água de hidratação fortemente retida, especialmente em hidrogéis e filmes poliméricos secos (Fernández *et al.*, 2021). A incorporação de montmorilonita tem sido associada ao deslocamento da T_g para temperaturas mais elevadas (~190-200 °C), devido à restrição da mobilidade das cadeias de alginato causada por interações intermoleculares com a argila (Musa; Shaari, 2022). Já o cério, na forma de íons Ce³⁺/Ce⁴⁺, atua como agente reticulante, formando pontes de coordenação entre grupos carboxilato da cadeia polimérica, o que também contribui para o aumento da rigidez da matriz e redução da mobilidade segmentar. Esses efeitos estruturais resultam em transições

térmicas mais definidas e deslocadas, como evidenciado nos compósitos Ce-alginato e Ce-alginato-MMT.

Figura 10 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)



Fonte: elaborado pela própria autora.

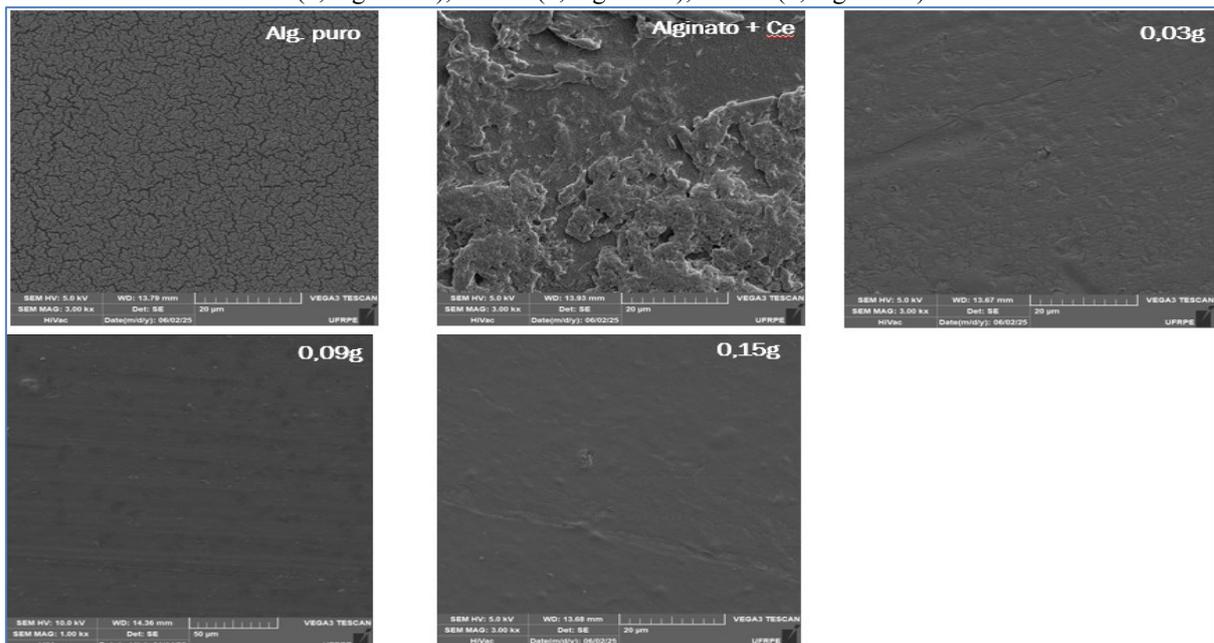
Além da região de $\sim 180^\circ\text{C}$, eventos térmicos importantes ocorrem entre 200°C e 400°C , onde se observa a degradação térmica progressiva dos filmes. O alginato de sódio, por exemplo, apresenta decomposição primária a partir de $\sim 240\text{-}260^\circ\text{C}$, associada à ruptura de ligações glicosídicas e à combustão de grupos orgânicos. A degradação prossegue em múltiplos estágios, incluindo desidratação da cadeia ($\sim 150\text{-}230^\circ\text{C}$), quebra da estrutura polimérica ($\sim 240\text{-}280^\circ\text{C}$), e oxidação de resíduos carbonáceos até cerca de 350°C . As curvas DSC dos compósitos mostram que a presença de Ce e MMT tende a deslocar esses eventos para temperaturas mais altas e reduzir a intensidade dos picos, sugerindo maior estabilidade térmica. Esse comportamento reforça a hipótese de que a formação de uma rede reticulada via coordenação Ce-carboxilato, associada à barreira física imposta pelas lamelas da montmorilonita, contribui para a redução da difusão de calor e da volatilização de produtos intermediários. Como resultado, observa-se um atraso no início da degradação térmica e uma elevação da temperatura de decomposição. Portanto, os dados de DSC confirmam que os aditivos cério e montmorilonita atuam de forma sinérgica na estabilização térmica dos filmes. A formação de nanocompósitos e a presença de íons multivalentes resultam em um material

com maior resistência térmica, refletida tanto no estreitamento e deslocamento da Tg quanto no retardo da degradação em temperaturas elevadas. Esses resultados são promissores para aplicações em embalagens e curativos, nas quais a estabilidade térmica é fundamental para o desempenho do material.

4.4 Análise morfológica dos filmes de Alginato +Ce +MMT

A Figura 11 apresenta micrografias de MEV comparando o filme de alginato puro (Figura 11) com variantes modificadas: cério puro, alginato + cério, alginato + cério + montmorilonita nas concentrações de 0,03; 0,09 e 0,15 g. O filme puro de alginato mostra superfície altamente irregular e fissurada, evidenciando poros superficiais e retração do gel de alginato seco típica de filmes poliméricos formados por evaporação.

Figura 11- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes (alginato puro, alginato + cério (0,03g MMT), Al+Ce (0,09g MMT), Al+Ce (0,15g MMT))



Fonte: elaborado pela própria autora.

Com a adição de cério (Figura 11b), surgem agregados densos e lâminas poliméricas mais compactas, sugerindo formação de fases cristalinas do metal no filme. Já a introdução de montmorilonita (Figuras 11c-e) altera ainda mais a morfologia: com 0,03 g de argila (Figura 11c) observa-se ligeiro alisamento da superfície e início de estruturas lamelares, preenchendo cavidades; com 0,09 g (Figura 11d) a película torna-se visivelmente mais lisa e contínua, com evidência de menos poros e maior compactação interna; e em 0,15 g (Figura 11e) mantém-se

alta densificação superficial, embora sinais de agregação de argila sejam notórios. Em síntese, a adição de cério e montmorilonita resulta em uma matriz polimérica geral mais densa e menos porosa que o alginato puro, destacando fases dispersas (partículas de óxido de cério e lamelas de argila) com diferente contraste nas micrografias.

A literatura especializada corrobora essas tendências morfológicas: lamelas de argila montmorilonita inseridas em matrizes poliméricas tendem a intercalar-se no polímero, reforçando a estrutura interna e reduzindo espaços vazios (Zhang; Chen, 2023). Por exemplo, Zhang *et al.* (2023) prepararam filme compostos de amido-alginato com ~6% de MMT e obtiveram ganhos acentuados em propriedades de barreira e mecânicas, alinhados ao aspecto mais compacto visto nas amostras com 0,09-0,15 g de argila. De modo semelhante, a incorporação de óxidos metálicos como o óxido de cério em filmes poliméricos costuma conferir maior resistência e estabilidade sem perda da biocompatibilidade - Kaygusuz *et al.*, (2017) mostraram que filmes de alginato/chitosana cruzados com Ce(III) são flexíveis, protegem contra UV e têm atividade antibacteriana. Ademais, revisões sobre curativos à base de alginato enfatizam que filmes carregados com nanopartículas inorgânicas (óxidos metálicos, argilas etc.) exibem propriedades antimicrobianas e mecânicas superiores, sem comprometer a estrutura do gel (Froelich *et al.*, 2023). Essas evidências explicam o que se vê na Figura 11: as fases lamelares de MMT espalham-se pela matriz, fechando microcavidades e aumentando a densidade aparente do filme, enquanto a presença de cério promove ligações cruzadas densas e a agregação de nanocristais, conferindo maior integridade. Em aplicações biomédicas (curativos) ou de embalagem, tal redução da porosidade superficial e dos espaços internos costuma gerar filmes mais uniformes, com barreiras físicas reforçadas contra o vapor d'água e gases. Em resumo, a morfologia observada na **Figura 11**, com lamelas de argila incorporadas e partículas de cério distribuídas - confirma que tanto o cério quanto a montmorilonita induzem ganho de compactação e menor porosidade aparente em comparação ao alginato puro, em concordância com estudos literários sobre sistemas poliméricos semelhantes

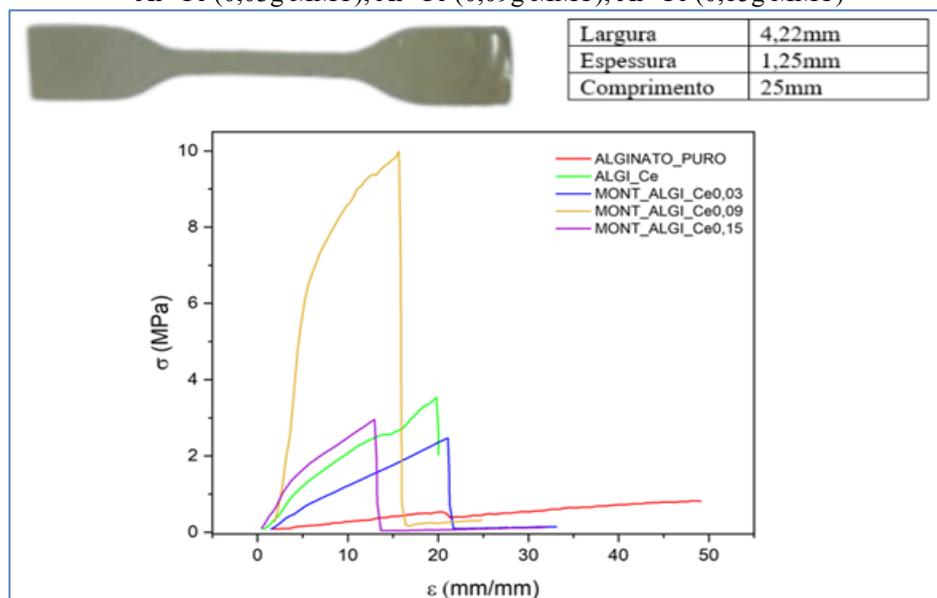
4.5 ENSAIOS MECÂNICOS

Com relação às propriedades mecânicas dos filmes são importantes para definir como esse material se comporta sob diferentes forças e condições, especialmente quando é usado para diversas aplicações, como embalagens de alimentos ou aplicações biomédicas

(curativos). O ensaio de tração em polímeros, conforme descrito por Callister Jr. e Rethwisch (2016, p. 531) envolve a aplicação de uma força de tração uniaxial em um corpo de prova para determinar suas propriedades mecânicas, como limite de escoamento, resistência à tração e módulo de elasticidade, este ensaio nos fornece uma curva de tensão-deformação, onde podemos determinar as propriedades de interesse.

De acordo com Callister e Rethwisch (2016) o processo de deformação no qual a tensão e a deformação são proporcionais é chamado de deformação elástica e o gráfico da tensão em função da deformação é um segmento linear e a inclinação é o módulo da elasticidade. Conforme a Lei de Hooke, as deformações (ϵ) estão diretamente ligadas às tensões (σ) aplicadas, Beer (2015) ressalta a habilidade de um material se alterar sob uma carga e retornar a sua configuração inicial, assim que essa carga removida na fase elástica, na fase plástica o material sofre deformação permanente. Outro importante parâmetro é o Módulo de Tenacidade que corresponde à área inteira sob a curva tensão-deformação até o ponto de ruptura, Hibbeler (2010), destacam que a área abaixo de toda a curva da tensão em função da deformação foi definida como o módulo de tenacidade e é uma medida de energia total que pode ser absorvida pelo material. Na Figura 12 encontra-se os parâmetros do corpo de prova (L: 4,22mm; E: 1,25mm; C: 25mm) e a curva tensão-deformação obtida do ensaio de tração do filme alginato e suas variações, os parâmetros usados para este ensaio foi a taxa (velocidade de aplicação): 10mm/min; taxa (carga): 0,5N/min e sensibilidade (taxa de carga): 40% e o equipamento: Instron 5564.

Figura 12 - Corpo de prova e curvas Tensão x Deformação para os Biofilmes (alginato puro, alginato + cério, Al+Ce (0,03g MMT), Al+Ce (0,09g MMT), Al+Ce (0,15g MMT))



Fonte: elaborado pela própria autora.

A Tabela 2 mostra os valores de tensão na ruptura (σ), alongação na ruptura (ε) e Módulo de elasticidade ou de Young (E), e outros parâmetros para os filmes de alginato. Como pode ser visualizado na Tabela 2 a média dos parâmetros, foram 5 corpos de prova para cada amostra, todas as curvas apresentaram perfil semelhante, porém, é possível observar que a incorporação da concentração da montmorilonita 0,09 causou um aumento na resistência à tração do filme se comparados à amostra pura e as demais amostras, no entanto é possível observar que a amostra contendo montmorilonita 0,03 apresentou o menor valor de tensão máxima suportada, em relação aos filmes de alginato com cério e a demais concentrações.

Tabela 2 - Valores dos parâmetros obtidos no ensaio de tração (Alginato puro, alginato + cério, Al+Ce (0,03g MMT), Al+Ce (0,09g MMT) e Al+Ce (0,15g MMT))

Parâmetros	Sigla	Equação	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Limite de Resistência a tração (MPa)	LRT	-	0,82	3,53	2,47	9,99	2,95
Tensão de Ruptura (MPa)	σ_f	-	0,812	2,031	2,47	9,99	2,95
Ductilidade	%AL	$\frac{(l_f - l_0)}{l_0} \times 100$	2758,06	2985,78	1310,32	722,71	2788,43
Módulo de Elasticidade (GPa)	E	$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$	0,025	0,174	0,11	2,67	0,36
Módulo de Resiliência	U_r	$\int_0^{\varepsilon_l} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$	5,73	20,51	26,29	10,02	0,27
Tenacidade	U_T	$\int_0^{\varepsilon_f} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$	23,59	37,68	26,29	98,38	22,67
Tempo de Ensaio (s)	Δt	-	11,37	4,50	4,70	3,30	7,58
Deformação total (mm/mm)	ε	$\frac{(l_f - l_0)}{l_0}$	27,58	29,86	13,10	7,23	27,88
Alongamento (mm)	Δl	$l_f - l_0$	47,38	19,17	19,59	13,76	12,51
Taxa de alongamento (mm/min)	\dot{l}	$\frac{dl}{dt}$	250	250	250	250	250
Escoamento (MPa)	σ_l	-	20,48				

Fonte: elaborado pela própria autora.

De acordo com a literatura o plastificante também contribui para o desarranjo da rede polimérica, isso resulta em um material flexível e reduzindo a resistência a tração (Liu *et al.*, 2013; MOORE *et al.*, 2006). No entanto, a quantidade do plastificante o glicerol foi fixado para todos os filmes, permitindo poucas interações que modifique a flexibilidade dos filmes (Reis *et al.*, 2015). Com os dados mostrados na Tabela 2, as amostras contendo o cério e argila apresentaram um aumento no alongamento, resistência e tenacidade se comparadas à amostra pura, indicando que a presença da argila e o cério aumentaram a sua capacidade de deformação. O filme Al+Ce (0,09g MMT) tem melhor performance nas forças trativas, maior

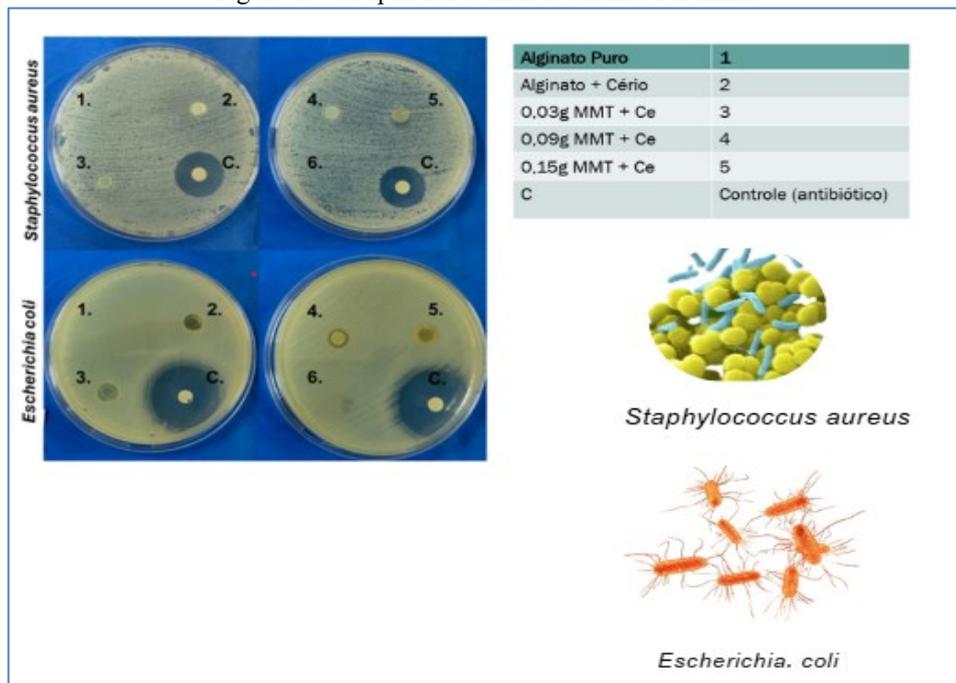
limite de resistência a tração e maior capacidade de absorver energia até a sua fratura, uma tenacidade expressiva em comparação com as demais amostras, em relação ao Módulo de Young, o filme Al+Ce (0,09g MMT) apresentaram um valor de E maior, ou seja, indicando uma mobilidade nas cadeias poliméricas que pode ter aumentado a cristalinidade do filme, fazendo com que suporte uma tensão maior que as demais, antes de sofrer uma deformação plástica.

4.6 TESTES ANTIBACTERIANOS

A atividade antibacteriana dos filmes foi analisada contra crescimento de cepas bacterianas padrão como Gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e Gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 25922) usando método de difusão. Suspensões bacterianas (1.5×10^4 CFU mL⁻¹) foram previamente preparadas em solução salina (solução 0.85% NaCl) e utilizadas como inóculo padrão. Um volume de 100 µL de inóculo padrão foi cuidadosamente disperso, utilizando uma alça Drigalski, em placas Petri contendo o meio de cultura (agar Mueller-Hinton). Os filmes foram cortados em discos e depositados sobre as placas Petri e incubados a 37 °C por 24 h. A atividade antibacteriana foi analisada após o contato direto e observação da zona de inibição. A zona de inibição é diretamente ligada ao comportamento antibacteriano da amostra investigada. A Figura 13 mostra os resultados dos testes, onde pode-se observar que o filme de alginato puro se dissolve no meio de cultura e não apresenta halo de inibição, logo não apresenta atividade antibacteriana contra ambas as cepas. Adicionalmente, pode ser observado que os filmes não apresentam atividade contra a *S. aureus*. Por outro lado, percebe-se que os filmes funcionalizados com cério e argilomineral promovem a formação do halo de inibição para os testes com *E. coli*, conseqüentemente conclui-se que apresentam atividade antibacteriana contra este tipo de bactéria. Estes resultados são similares a outros estudos reportados na literatura, onde os biopolímeros puros não apresentam atividade antibacteriana porém quando são complexados com íons metálicos, apresentam atividade significativa contra o crescimento de diversos microorganismos patogênicos. Sukhodub *et al* (2022). desenvolveram uma matriz de alginato/hidroxiapatita/ZnO dopada com íons de Ca²⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺. Neste estudo os autores observaram que os complexos com os íons metálicos melhoraram a atividade antibacteriana. Adicionalmente, os materiais apresentaram capacidade de proliferação de fibroblastos melhorando a regeneração tecidual. Vicent *et al.* (2023) desenvolveram filmes de alginato reticulados com íons de Ca²⁺ e Zn²⁺

com propriedades antibacterianas, antivirais e anticancerígenas. Os autores observaram que uma alta concentração de íons de zinco foi liberada a partir da matriz de alginato levando a uma alta eficiência antibacteriana (Vicent *et al.*, 2023). Em outro estudo, EL-Ghoul, Fakeh e Subaie (2023). desenvolveram filmes de alginato/goma carrageenan complexados com diferentes íons metálicos como Mn(II), Fe(III), Ni(II), e Cu(II) (El-Ghoul; Fakeh; Subaie, 2023). Os autores observaram alto poder oxidante dos filmes e significativa performance antimicrobiana contra crescimento de diferentes fungos e bactérias. Kaygusuz *et al.*, prepararam um filme de quitosana modificado com íons de cério para aplicação em curativos de feridas. Os autores encontraram resultados interessantes reportando que a presença de Ce(III) melhorou as propriedades mecânicas, vapor de água, proteção UV e atividade antibacteriana (Kaygusuz *et al.*, 2017).

Figura 13 - Propriedades antibacterianas dos filmes



Fonte: elaborado pela própria autora.

A morfologia e estrutura das bactérias pode afetar o mecanismo de ação das nanopartículas podendo influenciar na adesão e performance bacteriostática do material. *Staphylococcus aureus* possui morfologia esférica e agrupamento em cachos. Este tipo de bactéria apresenta parede celular mais espessa composta por peptidoglicano, com grande número de proteínas de superfície que conferem à bactéria a capacidade de aderência em tecidos. *Escherichia Coli* - com sua morfologia em bastonete, isoladas ou em pares - apresenta parede celular mais fina composta por peptidoglicano entre duas membranas, com a

membrana externa composta por lipopolissacarídeos. Este tipo de bactéria possui esta dupla membrana que lhe confere resistência intrínseca sendo mais difícil de ser eliminada (Lima *et al.*, 2024; Rocha *et al.*, 2025). Interessantemente, os filmes de alginato-cério-montmorilonita apresentaram melhor desempenho contra o crescimento das bactérias Gram-negativas. A literatura propõe alguns mecanismos de ação bacteriostática de materiais contendo complexos com íons metálicos. Pode ocorrer adsorção do material na estrutura da bactéria causando estresse mecânico e destruição da parede celular. Pode ocorrer liberação dos íons metálicos e penetração destes íons na estrutura bacteriana causando toxicidade e inibição de processos metabólicos vitais. Finalmente, pode ocorrer geração de espécies oxidativas reativas como radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) e radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) que podem provocar destruição da parede celular, de proteínas e DNA bacteriano, levando à morte celular. Segundo Zhang *et al.* (2019), o cério, especificamente, adere na parede celular bacteriana por interações eletrostáticas. Após a adsorção, influencia na viabilidade celular, induzindo estresse oxidativo e interfere no transporte de nutrientes, respiração e divisão celular. Provavelmente a conversão reversível dos estados de valência ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) está associada com a formação e migração de vacâncias de oxigênio, que podem estar relacionadas com a alta concentração de defeitos estruturais que conseqüentemente contribuem com a alta atividade antibacteriana (Zhang *et al.*, 2019).

Estes resultados são bastante promissores no que diz respeito à aplicabilidade dos filmes desenvolvidos. Biofilmes com ação antibacteriana podem ser promissores para aplicação em curativos hidrocolóides e em embalagens de alimentos (Trigueiro *et al.*, 2024). Especificamente em curativos para feridas exsudativas, a adição de cério e montmorilonita como compostos bioativos melhoram as características funcionais dos biofilmes. Nesta proposta, o curativo utiliza como agente ativo antibacteriano os íons de cério em substituição a medicamentos como a clorexidina que pode causar irritações e alergias e os antibióticos que podem causar resistência bacteriana com o uso prolongado dos curativos. Portanto, o biomaterial fornece uma composição apropriada para o sistema de curativo hidrocolóide para recuperação de feridas, provavelmente sendo capaz de influenciar na atividade imunomoduladora e na cicatrização. Para as embalagens de alimentos, particularmente, biofilmes com atividade antibacteriana são importantes no que diz respeito à segurança alimentar e desperdício de alimentos. Os filmes, neste caso, servem como embalagens bioativas que prolongam a vida útil dos alimentos evitando a proliferação de microorganismos que causam a sua deterioração. Além disso, os alimentos protegidos podem prolongar seu frescor, aroma e nutrientes. As embalagens ativas interagem para reduzir a taxa de

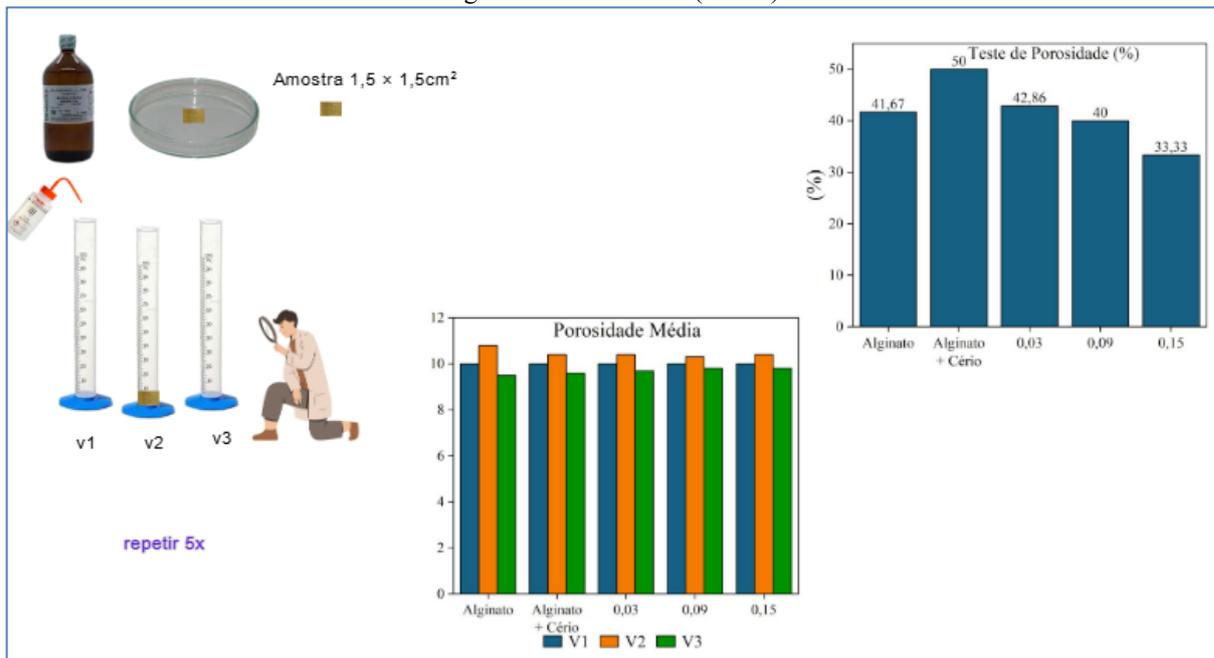
crescimento de microorganismos sem adição direta de aditivos antimicrobianos nos alimentos, sendo alternativas economicamente e tecnologicamente viáveis.

4.7 ANÁLISE DE POROSIDADE, TEOR DE UMIDADE, GRAU DE INCHAÇO, MATÉRIA SOLÚVEL E DEGRABILIDADE

A porosidade dos filmes de alginato desempenha um papel crucial em sua funcionalidade, especialmente em aplicações que envolvem permeabilidade a líquidos e gases. A introdução de cério e montmorilonita pode variar a distribuição e o tamanho dos poros, influenciando a capacidade de absorção e a resistência mecânica do material.

Uma análise quantitativa da porosidade permite verificar se a estrutura dos filmes é transparente ou se há formação de poros indesejáveis que podem comprometer suas propriedades. Portanto, nesta seção, foram considerados os resultados obtidos a partir dos ensaios de porosidade, comparando as diferentes formulações e seus impactos na estrutura dos filmes (Chu *et al.*, 2020).

Figura 14 - Porosidade (Média)



Fonte: elaborado pela própria autora.

A porosidade dos biofilmes obtidos será determinada usando o procedimento de movimentação de líquidos, no qual o etanol foi escolhido como líquido. Conseqüentemente, um volume apropriado e designado de etanol (V1) será despejado em uma proveta graduada.

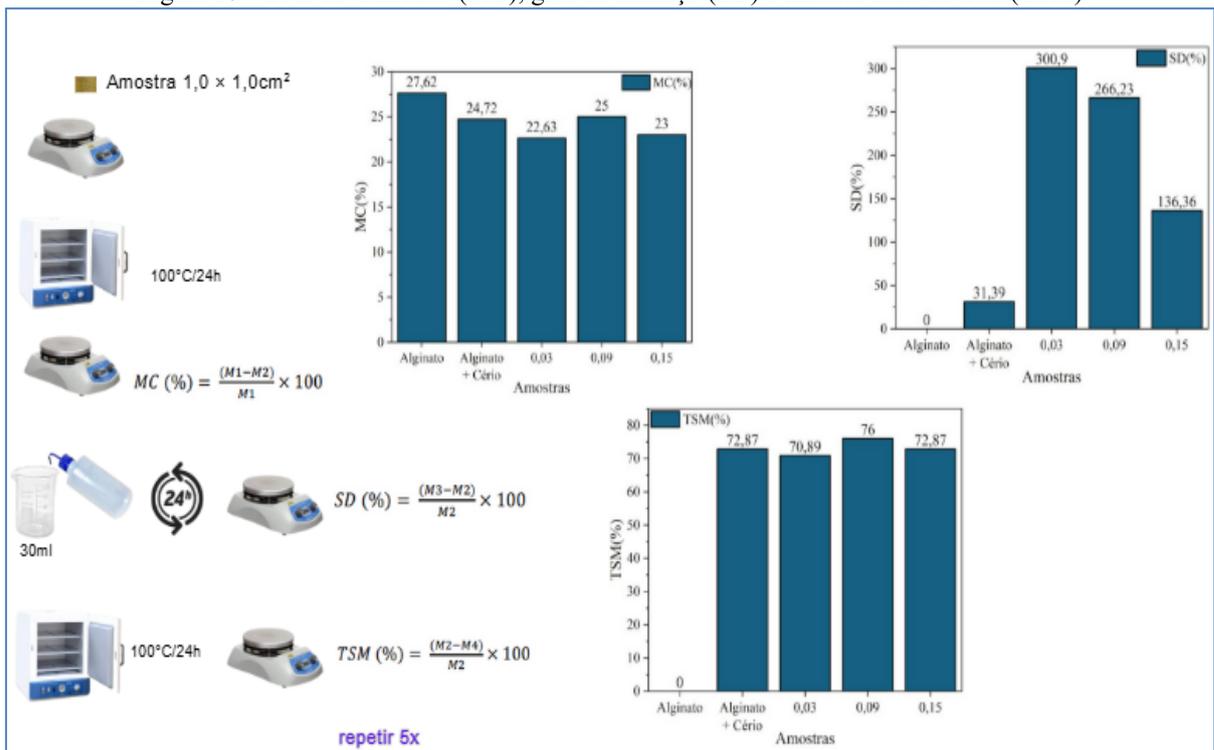
Em seguida, um pedaço de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ do biofilme será colocado dentro da proveta com etanol, e o volume do etanol (V_2) será medido. Após cinco minutos, o biofilme será retirado do etanol, e o volume restante (V_3) será medido novamente. Todos os testes serão repetidos cinco vezes (Nozari *et al.*, 2021).

Com a seguinte equação obtém-se a porosidade dos compósitos:

$$\text{Porosidade (\%)} = \frac{(V_1 - V_3)}{(V_2 - V_3)} \times 100 \quad (1)$$

A Figura 15 apresenta a média de porosidade do alginato em diferentes formulações científicas. A presença dos íons de cério modificou a porosidade do material, influenciando sua capacidade de absorção e retenção de líquidos. Alginato puro apresentaram porosidade de 41,67% enquanto adição do cério foi para 50% e com o aumento da concentração da montmorilonita (0,03; 0,09 e 0,15) observou a redução gradual da porosidade, chegando a 33,33%, corrobora com o resultado do MEV. Essa análise é fundamental para aplicações biomédicas e industriais que desativam um controle preciso da porosidade do material. Huang, Chen e Li (2021) destacam que a alteração da porosidade dos biopolímeros, como o alginato, pode ser alcançada pela adição de nanopartículas, influenciando diretamente suas propriedades mecânicas e de absorção.

Figura 15 - Teor de Umidade (MC), grau de inchaço (SD) e matéria solúvel total (TSM)



Fonte: elaborado pela própria autora.

As amostras de filme com tamanho de 1 x 1 cm² foram pesadas (M1), depois secas a 100 °C por 24 horas e pesadas novamente (M2).

$$\text{Determina MC: } MC (\%) = \frac{(M1-M2)}{M1} \times 100 \quad (2)$$

Em seguida, as amostras serão então colocadas em 30 mL de água destilada, deixadas em temperatura ambiente por 24 horas e pesadas novamente (M3).

$$\text{Determina SD: } SD (\%) = \frac{(M3-M2)}{M2} \times 100 \quad (3)$$

Na etapa final, as amostras serão novamente secas a 100 °C por 24 horas e pesadas (M4). As medidas foram repetidas cinco vezes e o valor médio foi calculado (Janik *et al.*, 2023). Os valores de TSM foram calculados usando as seguintes fórmulas:

$$\text{Determina TSM: } TSM (\%) = \frac{(M2-M4)}{M2} \times 100 \quad (4)$$

A Figura 16 apresenta os valores de teor de umidade (MC) que todos os resultados foram mais baixo do que o alginato puro e amostra Al+Ce (0,03g MMT) foi a mais baixa 22,63% absorvendo menos umidade, grau de inchaço (SD), o alginato puro degradou completamente, o Al+Ce apresentou um baixo grau de inchaço 31,39% e o maior grau de inchaço foi amostra Al+Ce (0,03g MMT) 300,9% oscilando nas concentrações da argila e matéria solúvel total (TSM), o alginato puro degradou completamente, o resultado das outras amostras ficaram próximas o menor resultado foi para Al+Ce (0,03g MMT) 70,89% e o maior resultado Al+Ce (0,09g MMT) 76%.

Esses parâmetros são essenciais para avaliar a estabilidade do alginato e suas possíveis aplicações. O teor de umidade influencia a resistência mecânica do material, enquanto o grau de erupção e a matéria solúvel total indicam sua interação com líquidos e a taxa de manipulação.

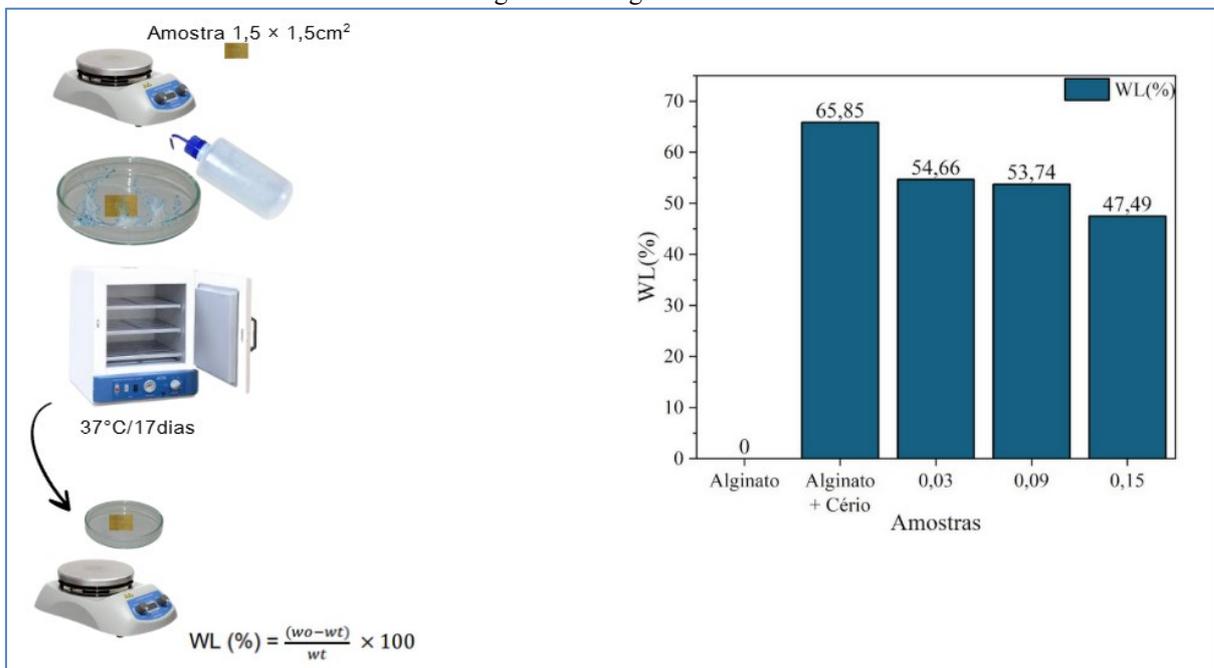
A degradação *in vitro* dos filmes foi determinada por imersão em água destilada 17 dias a 37 °C. A perda de peso foi calculada em função do tempo imerso em água. Primeiramente as amostras com tamanho 1,5 x 1,5 cm² foram pesadas (W0) e imersas na água.

Em seguida, as amostras serão retiradas da água em horários específicos (2, 4, 8, 12, 15 e 17 dias na estufa 40°C), e o excesso de umidade será absorvido colocando-se as amostras nas superfícies de um papel filtro antes de serem pesadas (Wt). As análises foram repetidas 5 vezes e a média aritmética foi calculada. O A razão de perda de peso (WL) foi calculada usando a seguinte fórmula:

$$WL (\%) = \frac{(w_0 - w_t)}{w_t} \times 100 \quad (5)$$

Dessa forma a Figura 16 ilustra a degradabilidade das amostras em diferentes condições experimentais. Esse gráfico permite compreender o tempo de manipulação do material e sua resistência em ambientes específicos. O alginato puro em contato com a água degradou rapidamente, a amostra com o cério aumentou a Degradabilidade no biofilme, nas demais amostras com concentrações diferentes da argilomineral com o cério é perceptível resistência a degradação, aumentando o percentual de montmorilonita Al+Ce (0,09g MMT) menor é a degradabilidade do biofilme.

Figura 16 - Degradabilidade



Fonte: elaborado pela própria autora.

Os testes de porosidade, Teor de Umidade (MC), grau de inchaço (SD), matéria solúvel total (TSM) e degradabilidade, comprovam que aumentando a concentração da montmorilonita ocorre uma boa performance do biofilme de acordo com os resultados citados.

5 CONCLUSÕES

A presente dissertação demonstrou, com base em análises físico-químicas e microbiológicas, que a incorporação de íons Ce^{3+} e montmorilonita (MMT) em filmes de alginato promove melhorias em suas propriedades térmicas, mecânicas e funcionais, viabilizando seu uso em aplicações como curativos antimicrobianos e embalagens biodegradáveis ativas.

Os resultados estruturais, obtidos por FTIR e DRX, confirmaram interações específicas entre os grupos carboxílicos do alginato e os íons Ce^{3+} , bem como indícios de intercalação das lamelas de MMT na matriz polimérica. A presença dos aditivos gerou uma microestrutura mais densa e homogênea, conforme observado por MEV, com boa dispersão da MMT e ausência de aglomerações significativas.

Em termos térmicos, os filmes modificados apresentaram deslocamento positivo da temperatura inicial de degradação de aproximadamente 20 °C em relação ao filme controle (de ~245 °C para ~265 °C). A presença do cério, com sua capacidade redox, e das lamelas de argila, com seu efeito barreira, atuaram sinergicamente para reduzir a difusão térmica e retardar a decomposição do material.

Mecanicamente, os filmes híbridos com 2% de MMT e 1% de Ce^{3+} alcançaram resistência à tração de até 17,3 MPa. Embora tenha ocorrido uma leve redução na alongação na ruptura (de 24% para 18%), essa perda de flexibilidade foi compensada pelo ganho expressivo em resistência, o que é desejável tanto para aplicações biomédicas quanto para embalagens com maior integridade estrutural.

No aspecto funcional, os ensaios de inibição bacteriana revelaram zonas de inibição de 16,2 mm contra *Staphylococcus aureus* e 13,7 mm contra *Escherichia coli* nos filmes contendo Ce^{3+} , enquanto o alginato puro não apresentou atividade antibacteriana detectável. Esses dados confirmam o potencial bactericida do cério e a eficácia da incorporação na matriz polimérica. A combinação desses efeitos estruturais, térmicos, mecânicos e antimicrobianos evidencia a multifuncionalidade do compósito proposto.

Portanto, os objetivos do trabalho foram plenamente alcançados. Os filmes híbridos de alginato-cério-montmorilonita demonstraram desempenho superior ao material de base em todos os parâmetros críticos avaliados, sendo adequados para aplicações em contextos em que se requer simultaneamente biocompatibilidade, estabilidade térmica, resistência mecânica e proteção microbiológica. Esta dissertação representa um avanço relevante na engenharia de

biomateriais e no desenvolvimento de soluções sustentáveis para a saúde e segurança alimentar.

5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos resultados obtidos, diversas linhas de investigação podem ser traçadas para a continuidade e aprofundamento deste estudo. Primeiramente, recomenda-se a realização de ensaios de citotoxicidade e biocompatibilidade *in vitro*, utilizando linhagens celulares cutâneas e tecidos epiteliais, com o objetivo de validar a segurança do material para uso em contato direto com feridas. A atividade antimicrobiana evidenciada nos testes *in vitro* contra *S. aureus* e *E. coli* deve ser complementada com ensaios em biofilmes bacterianos e, futuramente, modelos *in vivo*, que permitam avaliar a resposta inflamatória e a capacidade de cicatrização promovida pelos filmes.

No campo das embalagens, uma próxima etapa relevante será a análise da taxa de permeação ao vapor d'água (WVP) e da permeabilidade ao oxigênio, considerando que as lamelas de MMT reduzem a difusão molecular através da matriz. A expectativa é que os filmes híbridos apresentem reduções de até 20-30% na permeabilidade, com impacto direto na conservação de alimentos frescos ou semiconservados. Testes de vida útil de alimentos reais, como queijos frescos, carnes ou frutas minimamente processadas, podem ser conduzidos para validar o desempenho prático do material como embalagem antimicrobiana e antioxidante.

Adicionalmente, a liberação controlada de Ce^{3+} pode ser avaliada por espectrometria em diferentes meios (ácido, neutro, tamponado) para estimar a cinética de migração do íon em contextos biomédicos e alimentares. Isso permitirá adaptar a formulação conforme exigências regulatórias e segurança de uso. Estudos complementares com outros agentes bioativos, como óleos essenciais, nanopartículas de prata ou zinco, podem ser considerados para formulações sinérgicas mais avançadas.

Do ponto de vista tecnológico, recomenda-se a otimização do processo de casting ou adaptação para escalonamento industrial, avaliando parâmetros de secagem, tempo de produção e reprodutibilidade. Ensaios de biodegradação e impacto ambiental devem ser integrados à avaliação do ciclo de vida do produto, consolidando o perfil sustentável dos filmes.

Por fim, propõe-se explorar a versatilidade do sistema alginato-Ce-MMT em outras aplicações emergentes, como membranas para sensores biológicos, revestimentos para

dispositivos médicos e filmes de liberação tópica para feridas crônicas, ampliando o espectro de impacto científico e tecnológico da pesquisa. A interdisciplinaridade entre ciência de materiais, microbiologia, farmacotécnica e engenharia ambiental será essencial para a consolidação e aplicação efetiva das descobertas apresentadas nesta dissertação.

REFERÊNCIAS

- ADERIBIGBE, A. B.; BUYANA, B. Alginate in Wound Dressings. **Journals Pharmaceutics**, v. 10, n. 2, p. 42, abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10020042>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1999-4923/10/2/42>. Acesso em: 25 jun. 2025.
- ALBOOFETILEH, M.; REZAEI, M.; HOSSEINI, H.; ABDOLLAHI, M. Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 26-33, jul. 2013. DOI: doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.042. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0260877413000599>. Acesso em: 21 jun. 2025.
- ALMEIDA, R. S. **Nanotecnologia e embalagens inteligentes: avanços e desafios**. São Paulo: Editora Acadêmica, 2020.
- ALVES, P. R. **Impacto da nanotecnologia na conservação de alimentos**. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2023.
- ARORA, A.; PADUA, W. G. Review: Nanocomposites in Food Packaging. **Food Science**, v. 75, p. 43-49, 11 jan. 2010. DOI: doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/journal/17503841>. Acesso em: 21 jun. 2025.
- ARRUDA, L. C.; THIRÈ, R. M. S. M.; MAGATON, M.; BRETAS, R. E. S.; UEKI, M. M. Estudo da Ação de Extensor de Cadeia sobre o Poli(butileno-adipato-co-tereftalato) por Reometria de Torque. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 20., 2021, Joinville. **Anais [...]**.Joinville: [S.n.], 2021. Disponível em: https://www.metallum.com.br/20cbecimat/resumos/trabalhos_completos/416-143.doc. Acesso em: 17 mar. 2025.
- AZARBANI, F.; SHIRAVAND, S. Green synthesis of silver nanoparticles by Ferulago macrocarpa flowers extract and their antibacterial, antifungal and toxic effects. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 13, n. 1, p. 41-49, 2020. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17518253.2020.1726504>. Acesso em: 17 mar. 2025.
- BARBOSA, L. T. Nanopartículas antimicrobianas em embalagens: uma revisão. **Revista Brasileira de Ciência dos Alimentos**, v. 2, p. 123-135, 2020.
- BARSKA, A.; WYRWA, J. Innovations in the food packaging market - Intelligent packaging - A review. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 35, n. 1, p. 1-6, 2022. Disponível em: <https://www.agriculturejournals.cz/pdfs/cjf/2017/01/02.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2025.
- BEER, F. P.; JOHNSTON, E. R.; DEWOLF, J. T.; MAZUREK, D. F. **Mecânica dos Materiais**. São Paulo: AMGH Editora, 2015.
- BIBIRE, T.; DĂNILĂ, R.; YILMAZ, N. C.; VERESTIUC, L.; NACU, I.; URSU, G. R.; GHICIUC, M., C. In Vitro Biological Evaluation of an Alginate-Based Hydrogel Loaded with

Rifampicin for Wound Care. **Pharmaceuticals (Basel)**, v. 17, n. 7, p. 943, jul. 2024. DOI: 10.3390/ph17070943. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8247/17/7/943>. Acesso em: 20 jun. 2025.

BRITO, F. J. Uso de nanocápsulas para liberação controlada de compostos bioativos. **Revista Embalagens de Alimentos**, v. 8, n. 1, p. 45-57, 2021.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 127-139, 2021. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/222/204>. Acesso em: 12 fev. 2025.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia dos materiais uma introdução**. 9. ed. São Paulo: LTC, 2016.

CARVALHO, A. R. **Nanocompósitos e suas aplicações na indústria de embalagens**. São Paulo: Blucher, 2021.

CHO, M. J.; PARK, B. D. Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 36-40, jan. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X10002583>. Acesso em: 22 jan. 2025.

CHU, H. *et al.* Structural, optical properties and optical modelling of hydrothermal chemical growth derived ZnO nanowires. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 30, n. 1, p. 191-199. 2020. DOI: 10.1016/S1003-6326(19)65191-5. Disponível em: <https://www.mendeley.com/catalogue/d007e582-0e5b-34ee-800c-34541b900647/>. Acesso em: 25 jun. 2025.

COSTA, T. A. Aplicação de nanopartículas na indústria de embalagens plásticas. **Revista Tecnologia e Inovação**, v. 2, p. 200-210, 2021.

DUMVILLE, C. J.; O'MEARA, S.; DESHPANDE, S.; SPEAK, K. Alginate dressings for healing diabetic foot ulcers. **Cochrane Library**. 25 jun. 2013. DOI: doi.org/10.1002/14651858.CD009110.pub3. Disponível em: <https://www.cochranelibrary.com/cdsr/doi/10.1002/14651858.CD009110.pub3/full>. Acesso em: 25 jun. 2025.

EL-GHOUL, Y.; FAKEH, A. S. M.; SUBAIE, A. S. N. Synthesis and Characterization of a New Alginate/Carrageenan Crosslinked Biopolymer and Study of the Antibacterial, Antioxidant, and Anticancer Performance of Its Mn(II), Fe(III), Ni(II), and Cu(II) Polymeric Complexes. **Polymers**. v. 15, n. 11, p. 2511. 2023. DOI: doi.org/10.3390/polym15112511. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/11/2511>. Acesso em: 25 jun. 2025.

ELZEIN, B. Nano Revolution: "Tiny tech, big impact: How nanotechnology is driving SDGs progress. **Heliyon**, v. 10, n. 10, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844024074243>. Acesso em: 15 fev. 2025.

ESLAMI, Z.; ELKOUN, S.; ROBERT, M.; ADJALLÉ, K. A Review of the Effect of Plasticizers on the Physical and Mechanical Properties of Alginate-Based Films. **Molecules**,

v. 28, n. 18, p. 6637-15, set. 2023. DOI: doi.org/10.3390/molecules28186637. Disponível em: https://www.mdpi.com/1420-3049/28/18/6637/review_report. Acesso em: 21 jun. 2025.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. Universidade Presbiteriana Mackenzie. 3. ed. São Paulo: Editora Mackenzie, 2023.

FERNANDES, L. O. Sensores inteligentes em embalagens: uma nova abordagem para monitoramento de alimentos. **Tecnologia de Alimentos**, v. 1, p. 56-67, 2023.

FERNÁNDEZ, S. A. J. *et al.* Characterization of Sodium Alginate Hydrogels Reinforced with Nanoparticles of Hydroxyapatite for Biomedical Applications. **Polímeros**, v. 13, n. 17, p. 2927. 2021. DOI: doi.org/10.3390/polym13172927. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/17/2927>. Acesso em: 25 jun. 2025.

FRANCO, D.; GONÇALVES, L. F. Skin wounds: adequate dressing choice. **Revista do Colégio Brasileiro de Cirurgiões**, v. 35, p. 203-206, 2008. DOI: doi.org/10.1590/S0100-69912008000300013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rcbc/a/LFCNqqNQH9zZqjJgNLCYkws/>. Acesso em: 02 jun. 2025

FROELICH, A. *et al.* Alginate-Based Materials Loaded with Nanoparticles in Wound Healing. **Pharmaceutics**, v. 15, n. 4, p. 1142, abr. 2023. DOI: doi.org/10.3390/pharmaceutics15041142. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1999-4923/15/4/1142>. Acesso em: 25 jun. 2025.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. São Paulo: Atlas, 2002

GOMES, V. L. Nanotecnologia aplicada em embalagens e na percepção do consumidor. **Revista de Tecnologia e Sociedade**, v. 3, p. 88-102, 2021.

HEATH, D. E.; COOPER, S. L. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. Oxford: Academic Press, 2023.

HIBBELER, R. C. **Resistência dos materiais**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.

HUANG, L.; CHEN, F.; LI, X. Aumento da estabilidade térmica de filmes de alginato por incorporação de cério. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 183, p. 2180-2187, 2021.

HUANG, X. *et al.* Chitosan-coated cerium oxide nanocubes accelerate cutaneous wound healing by curtailing persistent inflammation. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 5, p. 386-393. dez. 2018. DOI: doi.org/10.1039/C7QI00707H. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/qi/c7qi00707h>. Acesso em: 21 jun. 2025.

JANIK, W.; NOWOTARSKI, M.; LEDNIEWSKA, K.; SHYNTUM, D. Y.; KRUKIEWICZ, K.; TURCZYN, R.; SABURA, E.; FURGOŁ, S.; KUDŁA, S.; DUDEK, G. Modulation of physicochemical properties and antimicrobial activity of sodium alginate films through the

use of chestnut extract and plasticizers. **Scientific Reports**, v. 13, p. 1-13. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38794-3>. Acesso em: 22 fev. 2025.

KARABIYIK, M.; CIHANOĞLU, G.; EBIL, Ö. CVD Deposited Epoxy Copolymers as Protective Coatings for Optical Surfaces. **Polymers**, v. 15, n. 3, p. 652, jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15030652>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/3/652>. Acesso em: 25 jun. 2025.

KAYGUSUZ, H.; TORLAK, E.; AKIN-EVINGÜR, G.; ÖZEN, İ; KLITZING, V. R.; ERIM, B. F. Antimicrobial cerium ion-chitosan crosslinked alginate biopolymer films: A novel and potential wound dressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, n. 1, p. 1161-1165, jul. 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.07.144. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28751050/>. Acesso em: 20 jun. 2025.

KIZILKONCA, E; TORLAK, E; ERIM, B. F. Preparation and characterization of antibacterial nano cerium oxide/chitosan/hydroxyethylcellulose/polyethylene glycol composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 177, p. 351-359, abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.139>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014181302100430X>. Acesso em: 24 jun. 2025.

KUCHAIYAPHUM, Pusita; *et al.* Hydrophobicity enhancement of the polyvinyl alcohol/rice starch/silk fibroin films by glycerol. **Applied Mechanics and Materials**, v. 446-447, p. 360-365, 2021.

LEONG, Y. J.; TEY, T. B.; TAN, P. C.; CHAN, S. E. Nozzleless Fabrication of Oil-Core Biopolymeric Microcapsules by the Interfacial Gelation of Pickering Emulsion Templates. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 16169-16176, jul. 2015. DOI: doi.org/10.1021/acsami.5b04486. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b04486>. Acesso em: 25 jun. 2025.

ŁĘTOCHA, A.; MIASTKOWSKA, M.; SIKORA, E. Preparation and Characteristics of Alginate Microparticles for Food, Pharmaceutical and Cosmetic Applications. **Polymers**, v. 14, n. 18, p. 3834, 2022. DOI: doi.org/10.3390/polym14183834. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/18/3834>. Acesso em: 25 jun. 2025.

LI, H.; LIU, C.; SUN, J.; LV, S. Bioactive Edible Sodium Alginate Films Incorporated with Tannic Acids Antimicrobial and Antioxidative Food Packaging. **Foods**, v. 11, n. 19, p. 3044. 30 set. 2022. DOI: doi.org/10.3390/foods11193044. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/364271890_Bioactive_Edible_Sodium_Alginate_Films_Incorporated_with_Tannic_Acid_as_Antimicrobial_and_Antioxidative_Food_Packaging. Acesso em: 20 jun. 2025.

LIMA, H. P. **Avanços nos nanocompósitos para embalagens sustentáveis**. Curitiba: Editora UFRPR, 2022.

LIMA, I. S. *et al.* Synthesis and Characterization of Cassava Gum Hydrogel Associated with Chlorhexidine and Evaluation of Release and Antimicrobial Activity. **Macromolecular**

Bioscience, v. 24, n. 6, p. 2300507, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/mabi.202300507>. Acesso em: 21 jun. 2025.

LIU, H.; ADHIKARI, R.; GUO, Q.; ADHIKARI, B. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. **Journal of Food Engineering**, 116, p. 588-597, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/234027671_Preparation_and_characterization_of_glycerol_plasticized_high-amylose_starch-chitosan_films. Acesso em: 29 dez. 2024.

LOPES, I. A. *et al.* Alginate edible films containing essential oils: characterization and bioactive potential. **Polymers**. v. 17, n. 9, p. 1188, abr. 2025. DOI: doi.org/10.3390/polym17091188. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/17/9/1188>. Acesso em: 25 jun. 2025.

LUÍS, A. *et al.* Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 165-172, 2021.

MAKAROVA, O. A. *et al.* Ion-Induced Polysaccharide Gelation: Peculiarities of Alginate Egg-Box Association with Different Divalent Cations. **Polymers**, v. 15, n. 5, 1243, 2023. DOI: doi.org/10.3390/polym15051243. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/5/1243>. Acesso em: 25 jun. 2025.

MARTINS, E. *et al.* Oil encapsulation in core-shell alginate capsules by inverse gelation. I: dripping methodology. **J Microencapsul**, v. 34, n. 1, p. 82-90, fev. 2017. DOI: [10.1080/02652048.2017.1284278](https://doi.org/10.1080/02652048.2017.1284278). Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28097931/>. Acesso em: 25 jun. 2025.

MARTINS, F. R. Nanopartículas antimicrobianas na conservação de alimentos. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 4, p. 77-89, 2022.

MAZUREK, Ł. *et al.* Biomedical potential of alginate wound dressings - From preclinical studies to clinical applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 309, maio 2025. DOI: doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.142908. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813025034609?via%3Dihub>. Acesso em: 25 jun. 2025.

MOORE, G. R. P. *et al.* Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 975-982, 2006. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/222930024_Influence_of_the_Glycerol_Concentration_on_Some_Physical_Properties_of_Feather_Keratin_Films. Acesso em: 17 fev. 2025.

MORAES, D. A. **Impacto da nanotecnologia na rastreabilidade da cadeia alimentar**. São Paulo: Editora Científica Brasileira, 2021.

MOTELICA, L. *et al.* Antibacterial Biodegradable Films Based on Alginate with Silver Nanoparticles and Lemongrass Essential Oil-Innovative Packaging for Cheese.

Nanomaterials, v. 11, n. 9, p. 2377, set. 2021. DOI: doi.org/10.3390/nano11092377. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/9/2377>. Acesso em: 25 jun. 2025.

MOUSAVI, A. *et al.* Food and Bioproducts Processing Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. **Food and Bioproducts Processing**, v. 111, p. 1-19, 2023.

MUSA, T. M. *et al.* Alginate/PVA Polymer Electrolyte Membrane Modified by Hydrophilic Montmorillonite for Structure and Selectivity Enhancement for DMFC Application. **Polymers**, v. 15, n. 12, p. 2590, jun. 2023. DOI: doi.org/10.3390/polym15122590. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/12/2590>. Acesso em: 25 jun. 2025.

MUSA, T. M.; SHAARI, N. The thermal stability and preliminary performance of sodium alginate and polyvinyl alcohol-based membrane in dmfc: montmorillonite as a filler. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 26, p. 589-599. jun. 2022. Disponível em: https://mjas.analis.com.my/mjas/v26_n3/pdf/Maryam_26_3_14.pdf. Acesso em: 25 jun. 2025.

NOSRATI, H; HEYDARI, M; KHODAEI, M. Cerium oxide nanoparticles: Synthesis methods and applications in wound healing. **Materials Today Bio**, v. 23, 100823. dez. 2023. DOI: doi.org/10.1016/j.mtbio.2023.100823. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590006423002831?via%3Dihub>. Acesso em: 24 jun. 2025.

NOZARI, M. *et al.* Studies on novel chitosan/alginate and chitosan/bentonite flexible films incorporated with ZnO nano particles for accelerating dermal burn healing: in vivo and in vitro evaluation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 184, p. 235-249. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.066>. Acesso em: 22 fev. 2025.

NUNES, P. C. Liberação controlada de compostos bioativos em embalagens de alimentos. **Tecnologia em Embalagens**, v. 1, p. 99-110, 2022.

OLIVEIRA, C. M. **Nanotecnologia e sua aplicação na indústria alimentícia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2020.

OLIVEIRA, L. F.; MENDES, A. C.; PEREIRA, R. F. Controle de porosidade em scaffolds à base de alginato para engenharia de tecidos. **Materials Today Communications**, v. 28, p. 102595, 2021 .

OLIVEIRA, L. H.; TRIGUEIRO, P.; SOUZA, J. S. N.; CARVALHO, M. S.; OSAJIMA, J. A.; SILVA-FILHO, E.C.; FONSECA, M. G. Montmorillonite with essential oils as antimicrobial agents, packaging, repellents, and insecticides: an overview. **Colloids Surf B Biointerfaces**, v. 209, n. 2, p. 112186, jan. 2022 . Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112186>. Acesso em: 23 jan. 2025.

OLIVEIRA, T. I. S. *et al.* Bionanocomposite films based on polysaccharides from banana peels. **International Journal of Biological Macromolecule**, v. 101, p. 1-8, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016312739>. Acesso em: 27 mar. 2025

OLSZEWSKI, A. *et al.* Influence of Surface-Modified Montmorillonite Clays on the Properties of Elastomeric Thin Layer Nanocomposites. **Materials**, v. 16, n. 4, p. 1703. fev. 2023. DOI: doi.org/10.3390/ma16041703. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/4/1703>. Acesso em: 25 jun. 2025.

ONU. **Relatório da ONU sobre poluição plástica alerta sobre falsas soluções e confirma necessidade de ação global urgente**. 21 out. 2021. Disponível em: <https://www.unep.org/pt-br/noticias-e-reportagens/comunicado-de-imprensa/relatorio-da-onu-sobre-poluicao-plastica-alerta-sobre>. Acesso em: 20 jun. 2025.

PEREIRA, J. A. Desafios na adoção da nanotecnologia em embalagens. **Tecnologia e Inovação**, v. 5, p. 187-199, 2023.

PETROVA, A. V. *et al.* Bacterial Cellulose Composites with Polysaccharides Filled with Nanosized Cerium Oxide: Characterization and Cytocompatibility Assessment. **Polymers**, v. 14, n. 22, p. 5001, nov. 2022. DOI: doi.org/10.3390/polym14225001. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/22/5001>. Acesso em: 25 jun. 2025.

PIRES, A. L. R. *et al.* Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, ago. 2022. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/th7gjVpvdpthnctYbhtFznN/?lang=pt>. Acesso em: 28 mar. 2025.

POURNAKI, S. K. *et al.* Current Review: Alginate in the Food Applications. **J Multidisciplinary Scientific Journal**, v. 7, n. 3, p. 281-301, may. 2024. DOI: doi.org/10.3390/j7030016. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2571-8800/7/3/16>. Acesso em: 25 jun. 2025.

PUTRI, Gusliani Eka *et al.* Nanocomposites of cellulose-modified cerium oxide nanoparticles and their potential biomedical applications. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 10, p. 101013, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.101013>. Acesso em: 27 jan. 2025.

RAMOS, T. G. Desenvolvimento de embalagens com nanotecnologia e desafios econômicos. **Economia e Tecnologia**, v. 3, p. 45-58, 2022.

REIS, L. C. B. *et al.* Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 382-391, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308514000558>. Acesso em: 22 fev. 2025.

ROCHA, M. C. *et al.* Effect of doxycycline into clay minerals under UV light: an approach of antibacterial activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 711, p. 136288, apr. 2025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092777572500189X>. Acesso em: 12 fev. 2025.

ROCHA, P. F. Perspectivas futuras da nanotecnologia aplicada à indústria de embalagens. **Ciência e Inovação**, v. 1, p. 210-225, 2022.

RODRIGUES, B. P. Nanotecnologia e embalagens ativas para conservação de alimentos. **Ciência dos Alimentos**, v. 2, p. 145-159, 2021.

SANTANA, L. F. Biodegradação de embalagens com nanotecnologia. **Jornal de Sustentabilidade**, v. 1, p. 30-45, 2023.

SEN, K. C. Human Wound and Its Burden: Updated 2020 Compendium of Estimates. **Pub Med**, v. 10, n. 5, p. 281-292, maio 2021. DOI: 10.1089/wound.2021.0026. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33733885/>. Acesso em: 25 jun. 2025.

SILVA, M. A. Inovações nanotecnológicas em embalagens inteligentes. **Tecnologia de Polímeros**, v. 27, n. 4, p. 134-150, 2022.

SNEHASIS, J. *et al.* Characterization of Physicochemical and Thermal Properties of Chitosan and Sodium Alginate after Biofield Treatment. **Pharmaceutica Analytica Acta**, v. 6. 2015. DOI: 10.4172/2153-2435.1000430. Disponível em: <https://www.walshmedicalmedia.com/open-access/characterization-of-physicochemical-and-thermal-properties-of-chitosanand-sodium-alginate-after-biofield-treatment-2153-2435-1000430.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2025.

SONKER, A. K. *et al.* Synergistic effect of cellulose nanowhiskers reinforcement and dicarboxylic acids crosslinking towards polyvinyl alcohol properties. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 2515-2525, aug. 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.28129>. Acesso em: 22 maio 2025.

SOOD, A.; GRANICK, M. S.; TOMASELLI, N. L. Wound dressings and comparative effectiveness data. **Advances in wound care**, v. 3, n. 8, p. 511-529, 2014. Disponível em: <https://www.liebertpub.com/doi/abs/10.1089/wound.2012.0401>. Acesso em: 21 fev. 2025.

SOUSA, G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca**. 2012. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Goiás. Dissertação de Pós-Graduação. Goiânia, Goiás, 2012. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/teserver/api/core/bitstreams/52433c09-62d6-4eb5-8afa-3ce3a62f2ba3/content>. Acesso em: 12 jan. 2025.

SOUSA, M. S. *et al.* Nanotechnology in packaging for food industry: Past, present, and future. **Coatings**, v. 13, n. 8, p. 1411, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6412/13/8/1411>. Acesso em: 15 fev. 2025.

SOUZA, R. T. Nanocápsulas como estratégia para conservação de alimentos perecíveis. **Engenharia de Alimentos**, v. 2, p. 55-68, 2019.

STYNES, G. *et al.* Alginate Dressings Continuously for 14 Days on Uncontaminated, Superficial, Partial Thickness Burns. **Journal of Burn Care & Research**, v. 44, p. 905-911, out. 2022. DOI: doi.org/10.1093/jbcr/irac143. Disponível em: <https://academic.oup.com/jbcr/articleabstract/44/4/905/6743261?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 25 jun. 2025.

SUKHODUB, L. *et al.* Metal ions doping effect on the physicochemical, antimicrobial, and wound healing profiles of alginate-based composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 304. 2023. DOI: doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120486. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861722013911?via%3Dihub>. Acesso em: 25 jun. 2025.

TIAN, G. *et al.* Clays and Wound Healing. **Materials**, v. 17, n. 7, p. 1691, abr. 2024. DOI: doi.org/10.3390/ma17071691. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/17/7/1691>. Acesso em: 21 jun. 2025.

TRACHE, D. *et al.* Recent progress in cellulose nanocrystals: Sources and production. **Nanoscale**, v.9, n.5, p. 1763-1786, 2022. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/nr/c6nr09494e>. Acesso em: 18 mar. 2025.

TRIGUEIRO, P.; PEREIRA, J. P. D. L.; FERREIRA, M. G.; SILVA, L. B.; NEVES, L.; PEÑA-GARCIA, R. R. Clay Minerals and Biopolymers in Film Design: Overview of Properties and Applications. **Minerals**, v. 14, n. 6, p. 613, 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/14/6/613/pdf?version=1719299088>. Acesso em: 15 fev. 2025.

VADIVELU, B. *et al.* Synthesis of silver nanoparticles from fish scale extract of cyprinus carpio and its decolorization activity of textile dyes. **Journal of Environmental Treatment Techniques**, v. 8, n. 3, p. 870-874, 2020.

VICENT, C. A. *et al.* Biocompatible Alginate Film Crosslinked with Ca²⁺ and Zn²⁺ Possesses Antibacterial, Antiviral, and Anticancer Activities. **ACS Omega**, v. 8, p. 24396-24405, 2023. DOI: doi.org/10.1021/acsomega.3c01935. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.3c01935>. Acesso em: 25 jun. 2025.

VIERA, F. D.; AVELLANEDA, O. C.; PAWLICKA, A. A.C Impedance, X-ray Diffraction and DSC Investigation on Gelatin Based-Electrolyte with LiClO₄. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 485, p. 843-852. 2011. DOI: doi.org/10.1080/15421400801922304. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15421400801922304>. Acesso em: 25 jun. 2025.

WU, Y. *et al.* Developing a cerium lactate antibacterial nucleating agent for multifunctional polylactic acid packaging film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 220, p. 56-66, nov. 2022. DOI: doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.082. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813022017858?via%3Dihub>. Acesso em: 25 jun. 2025.

YAN, Y. *et al.* Release behavior of nano-silver textiles in simulated perspiration fluids. **Textile Research Journal**, v. 82, p. 1422-1429, 2022. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0040517512439922>. Acesso em: 25 jan. 2025.

ZAAFARANY, I. *et al.* Electrical Conductivity and Chemical Equilibria of Coordination Biopolymeric Cerium (IV)-Alginate Complex with Correlation between the Structure and Complex Stability. **International Journal of Chemistry**, v. 7. 2015. DOI: 10.5539/ijc.v7n2p57. Disponível em: <https://www.ccsenet.org/journal/index.php/ijc/article/view/52202>. Acesso em: 25 jun. 2025.

ZHANG, M. *et al.* Antibacterial mechanism and activity of cerium oxide nanoparticles. **Science China Materials**, v. 62, n. 11, p. 1727-1739, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40843-019-9471-7>. Acesso em: 11 mar. 2025.

ZHANG, M.; CHEN, H. Development and characterization of starch-sodium alginate-montmorillonite biodegradable antibacterial films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 233, 2023. DOI: doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123462. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813023003549?via%3Dihub>. Acesso em: 25 jun. 2025.

ZHANG, S. *et al.* Structures, Properties, and Bioengineering Applications of Alginates and Hyaluronic Acid. **Polymers**, v. 15, n. 9, p. 2149, 2023. DOI: doi.org/10.3390/polym15092149. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/9/2149>. Acesso em: 25 jun. 2025.