

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS COMESTÍVEIS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS**

Caio Gomide Otoni

São Carlos

2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS COMESTÍVEIS REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS**

Caio Gomide Otoni

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Coorientadora: Dra. Márcia Regina de Moura Aouada

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2017

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Lúcia e Wagner,
à minha amada, Ana Paula,
de todo coração,
dedico.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Alimentos pela Universidade Federal de Viçosa (2013).

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água
no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”

(Anjezë Gonxhe Bojaxhiu)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Caio Gomide Ottoni, realizada em 19/05/2017:

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Emoraga

Prof. Dr. José Donato Ambrósio
UFSCar

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar

Profa. Dra. Flôrencina Cecília Menegalli
UNISAM

Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral
USP

AGRADECIMENTOS

Foi-me dito que “o todo é maior que a soma de suas partes”. Tenho, porém, uma ressalva: fosse esta contribuição para a literatura o “todo” e, caso não houvesse sequer uma das seguintes “partes”, não haveria “todo”. Expresso minha gratidão:

a Deus, pela dádiva da vida;

aos meus pais, irmãos e demais familiares, por me inspirarem e ministrarem em mim doses diárias de força e coragem para mover adiante;

à Ana Paula, por todo amor, companheirismo, compreensão e incentivo; e à sua querida família, pelo carinho e suporte essenciais, além dos fins de semana renovadores;

ao Dr. Luiz Mattoso, grande conselheiro, incentivador e amigo. Um exemplo não só de orientador, mas de mestre – da ciência e da vida;

à Dra. Márcia Aouada, pela parceria de longa data, inclusive na concepção desta pesquisa;

aos pesquisadores e analistas da Embrapa Instrumentação, pelos conselhos e recorrente apoio – de forma especial a Alice Raabe, Caue Ribeiro, Colnago, Daniel Correa, Edilson Gabriel, Elaine Paris, Jacqueline Barreiro, Marconcini, Marcos David, Maria Alice, Milene Foschini, Silviane Hubinger e Suzane Bertoloni;

aos muitos amigos que fiz em São Carlos – em especial ao André Carvalho, verdadeiro irmão;

aos colegas da Embrapa, de forma especial ao Marcos Lorevice – parceiro fiel –, Adriana Campos, Adriel Bortolin, Alfredo Sena, Anny Manrich, Beatriz Lodi, Camila Florêncio, Crocodilo, Davi Munhoz, Delne Parize, Francys, José Alexandre, Juliana Reghine, Juliano Elvis, Letícia Vitorazi, Luiza

Mercante, Murilo Facure, Rafaela André, Rafaela Takehara, Rodrigo Schneider e Vanessa Scagion;

aos professores e secretários do PPG-CEM/UFSCar, de modo especial a Alessandra Lucas, Donato, Geraldo Biason, Marcelo Cavallaro e Silvia Bettini;

aos colegas especialistas em RMN: Marcus Cangussu, Oigres Bernardinelli e, novamente, Colnago e André;

aos colegas da Embrapa CNPAT – Ette, Renato Leitão e Marília Oliveira – pela colaboração nos ensaios de biodegradação;

aos colegas do *ARS/USDA* – Roberto Avena-Bustillos, Rebecca Milczarek e Tara McHugh – pelas colaboração nas análises de *DVS* e na obtenção dos resíduos do processamento de cenoura;

aos colegas do LABEM/UFV – Cícero Pola, Eber Medeiros, Luciano Rusciollelli e Profa. Nilda Soares – pela colaboração nos ensaios de permeabilidade;

à Profa. Elisabete Frollini e Marcia Zambon (EESC/USP), pela parceria nas análises de *GPC*;

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão das bolsas de Mestrado (processo 2013/14366-7) e Doutorado Direto (processo 2014/23098-9).

RESUMO

A crescente preocupação ambiental desencadeada pela exploração exacerbada de matérias-primas fósseis para a produção de grandes volumes de materiais não biodegradáveis, impulsionada pelo crescimento acelerado da população mundial e da demanda por alimentos, motiva a pesquisa em materiais alternativos oriundos de fontes renováveis. Neste trabalho, biocompósitos comestíveis baseados em polpa de pêssigo ou resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC) foram produzidos. Para tal, hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e fibras de celulose foram adicionados como agentes ligante e de reforço, respectivamente. Antes, porém, os componentes filmogênicos foram extensivamente estudados de forma isolada. Investigaram-se os efeitos da estrutura química da HPMC de modo a selecionar um *grade* adequado – Methocel[®] E4M – do ponto de vista de desempenho físico-mecânico. As fibras de celulose foram cominuídas por microfluidização a alta pressão – 138 MPa –, sendo sua dispersão na matriz de HPMC otimizada através de delineamento composto central rotacional (DCCR). Concluiu-se que sete é o número de ciclos de microfluidização ideal para o reforçamento mecânico da matriz. Após compreender os efeitos isolados das fibras de celulose cominuídas, da polpa de pêssigo e do RPMC na matriz de HPMC, experimentos de mistura ternários foram conduzidos para estabelecer correlações entre as formulações de biocompósitos e suas propriedades mecânicas. Formulações otimizadas foram selecionadas para produzir (i) biocompósitos biodegradáveis com desempenhos físico-mecânicos adequados à aplicações em embalagens, utilizando RPMC, HPMC e fibras de celulose, e (ii) bioplásticos comestíveis com propriedades nutricionais e sensoriais únicas através da combinação de polpa de pêssigo e HPMC. Por fim, a produção de ambos os materiais foi escalonada com sucesso para a escala piloto por meio de uma abordagem contínua de *casting*, sendo a influência do processamento nas propriedades dos materiais finais estudada.

Palavras-chave: Filmes comestíveis; Polímeros biodegradáveis; Compósitos poliméricos; Resíduos agroindustriais; Nanocelulose.

STUDY AND OPTIMIZATION OF EDIBLE POLYMERIC BIOCOMPOSITES REINFORCED WITH CELLULOSE FIBERS

ABSTRACT

The ever-growing environmental concern arising from the unrestricted exploitation of fossil raw materials for the massive production of non-biodegradable materials, guided by the rapid increase in the world population as well as in the demand for foodstuffs, encourages research on alternative materials from renewable sources. Herein, edible biocomposites based on peach puree or carrot processing waste (CPW) were produced. Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) and cellulose fibers were added to play ligand and mechanical reinforcement roles, respectively. Previously, the film-forming components were comprehensively studied separately. The effects of HPMC chemical structure were investigated in order to choose a grade – Methocel[®] E4M – that leads to suitable physical-mechanical performance. Cellulose fibers were miniaturized by high-pressure microfluidization and its dispersion within the HPMC matrix was optimized through a central composite design (CCD). Seven microfluidization cycles were found to be ideal for the mechanical reinforcement of the matrix. Once the behaviors of miniaturized cellulose fibers, peach puree, and CPW in the HPMC matrix were elucidated, ternary mixture designs were carried out to set up correlations among biocomposites' formulations and their mechanical properties. Optimized formulations were used to produce (i) biodegradable biocomposites featuring suitable physical-mechanical properties for packaging applications – using CPW, HPMC, and cellulose fibers – and (ii) edible bioplastics having unique sensory and nutritional characteristics by means of combining peach puree and HPMC. Finally, the production protocols of both materials were successfully scaled-up towards a pilot scale through a continuous casting approach, being the influence of the processing protocols on materials' properties investigated.

Keywords: Edible films; Biodegradable polymers; Polymer composites; Agroindustrial waste; Nanocellulose.

PUBLICAÇÕES

Artigos científicos publicados em revistas especializadas

OTONI, C. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; AZEREDO, H. M. C.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; MCHUGH, T. H. Recent advances on fruit and vegetable edible films – A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 5, p. 1151-1169, 2017,

OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. On the effects of hydroxyl substitution degree and molecular weight on mechanical and water barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 185, p. 105-111, 2018.

OTONI, C. G.; LODI, B. D.; LOREVICE, M. V.; LEITÃO, R. C.; FERREIRA, M. D.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Optimized and scaled-up production of cellulose-reinforced biodegradable composite films made up of carrot processing waste. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 66-72, 2018.

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Effect of hydroxyl substitution and viscosity on thermal and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose films. In: LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON POLYMERS, 14., 2014. **Anais...** Porto de Galinhas – PE. Outubro, 2014.

OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; SOUZA, J. R.; FOSCHINI, M. M.; MATTOSO, L. H. C. Influência da composição e das condições de secagem nas propriedades mecânicas e colorimétricas de filmes comestíveis à base de hidroxipropilmetilcelulose e polpa de pêssego. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21., 2014. **Anais...** Cuiabá – MT. Novembro, 2014.

OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; CORREA, D. S.; MATTOSO, L. H. C. Physical-mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose films as affected by molecular weight and methoxyl content. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION ON BIOPOLYMERS AND BIOPLASTICS. **Proceesings...** San Francisco – CA, EUA. Agosto, 2015.

OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; CORREA, D. S.; MATTOSO, L. H. C. Efeito plastificante de polpa de pêsego em bioplásticos comestíveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13., 2015. **Anais...** Natal – RN. Outubro, 2015.

MATTOSO, L. H. C.; MOREIRA, F. K. V.; LOREVICE, M. V.; OTONI, C. G.; MOURA, M. R.; AZEREDO, H. M. C.; MCHUGH, T. H. Bioplastics made up of fruit puree. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13., 2015. **Anais...** Natal – RN. Outubro, 2015.

OTONI, C. G.; LODI, B. D.; LOREVICE, M. V.; OLSON, D. A.; MILCZAREK, R. R.; MATTOSO, L. H. C. Bioplásticos comestíveis baseados em resíduos do processamento de cenoura: efeito da composição nos desempenhos mecânico, térmico e de barreira. In: ENCONTRO NORDESTE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS, 3., 2016. **Anais...** Fortaleza – CE. Novembro, 2016.

OTONI, C. G.; CARVALHO, A. S.; COLNAGO, L. A.; MATTOSO, L. H. C. Viscosity control in cellulose suspensions through high-pressure microfluidization. In: WORLD CHEMISTRY CONGRESS, 46., 2017. **Proceesings...** São Paulo – SP. Julho, 2017.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	I
AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
ÍNDICE DE TABELAS.....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIX
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XXIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 Embalagens comestíveis.....	5
2.2 Biopolímeros.....	6
2.3 Celulose.....	9
2.4 Derivados de celulose.....	10
2.5 Fibras lignocelulósicas.....	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	23
4.1 Hidroxipropilmetilcelulose como matriz filmogênica.....	23
4.1.1 Material.....	23
4.1.2 Massa molar e distribuição de massa molar.....	24
4.1.3 Aspectos reológicos das soluções.....	24
4.1.4 Conformação em filmes.....	25
4.1.5 Aspectos térmicos dos filmes.....	25
4.1.6 Aspectos estruturais dos filmes.....	25
4.1.7 Aspectos mecânicos dos filmes.....	26
4.1.8 Aspectos de barreira dos filmes.....	26
4.1.9 Análise estatística dos dados.....	27
4.2 Cominuição de fibras de celulose e otimização de sua dispersão em matriz de hidroxipropilmetilcelulose.....	28
4.2.1 Material.....	28

4.2.2	Efeito das fibras de celulose no desempenho de filmes de HPMC....	28
4.2.3	Microfluidização a altas pressões	28
4.2.4	Aspectos estruturais das fibras de celulose.....	29
4.2.5	Aspectos reológicos das suspensões.....	31
4.2.6	Aspectos morfológicos das fibras de celulose	31
4.2.7	Otimização da dispersão de fibras de celulose em matriz de HPMC	31
4.2.8	Aspectos mecânicos dos filmes.....	32
4.2.9	Aspectos morfológicos dos filmes.....	33
4.2.10	Análise estatística dos dados	33
4.3	Produção escalonada de biocompósito biodegradável baseado nos resíduos do processamento de cenoura	34
4.3.1	Material.....	34
4.3.2	Processamento mínimo das cenouras.....	34
4.3.3	Efeito do RPMC na matriz de HPMC.....	36
4.3.4	Otimização da formulação de biocompósitos	37
4.3.5	Escalonamento da produção do biocompósito otimizado	38
4.3.6	Biodegradabilidade do biocompósito otimizado escalonado.....	39
4.3.7	Aspectos físico-mecânicos do biocompósito otimizado escalonado..	40
4.3.8	Análise estatística dos dados	41
4.4	Produção escalonada de bioplástico comestível utilizando polpa de pêssego.....	41
4.4.1	Material.....	41
4.2.2	Efeito da polpa de pêssego na matriz de HPMC	42
4.4.3	Otimização da formulação de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de pêssego	42
4.4.4	Escalonamento da produção do bioplástico otimizado	44
4.4.5	Efeito do escalonamento nas propriedades do bioplástico	44
4.4.6	Análise estatística dos dados	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Hidroxipropilmetilcelulose como matriz filmogênica.....	47
5.1.1	Massa molar e distribuição de massa molar.....	47
5.1.2	Aspectos reológicos das soluções.....	48

5.1.3	Propriedades estruturais dos filmes	51
5.1.4	Aspectos mecânicos dos filmes	52
5.1.5	Aspectos térmicos dos filmes	55
5.1.6	Aspectos de barreira dos filmes	60
5.1.7	Considerações parciais	65
5.2	Cominuição de fibras de celulose e otimização de sua dispersão em matriz de hidroxipropilmetilcelulose	66
5.2.1	Efeito das fibras de celulose no desempenho de filmes de HPMC ...	66
5.2.2	Aspectos estruturais das fibras de celulose	67
5.2.3	Aspectos reológicos das suspensões	78
5.2.4	Aspectos morfológicos das fibras de celulose.....	80
5.2.5	Otimização da dispersão de fibras de celulose em matriz de HPMC	82
5.2.6	Aspectos morfológicos dos filmes	84
5.2.7	Considerações parciais	87
5.3	Produção escalonada de biocompósito biodegradável baseado nos resíduos do processamento de cenoura	87
5.3.1	Processamento mínimo das cenouras	87
5.3.2	Aspectos físico-mecânicos dos filmes.....	89
5.3.3	Otimização da formulação dos biocompósitos	91
5.3.4	Biodegradabilidade do biocompósito otimizado escalonado	93
5.3.5	Escalonamento da produção do biocompósito otimizado	96
5.4	Produção escalonada de bioplástico comestível utilizando polpa de pêssego	101
5.4.1	Efeito da polpa de pêssego na matriz de HPMC.....	101
5.4.2	Otimização da formulação de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de pêssego.....	103
5.4.3	Escalonamento da produção do bioplástico otimizado.....	105
6	CONCLUSÕES.....	111
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
	APÊNDICE A	135
	APÊNDICE B	137

APÊNDICE C.....	139
APÊNDICE D.....	141
APÊNDICE E.....	143

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Exemplos de derivados de celulose e seus grupos substituintes...	10
Tabela 3.1 Polpas e resíduos do processamento de frutas e hortaliças utilizados na formulação de filmes comestíveis.	14
Tabela 3.2 Biopolímeros adicionados como agentes ligantes a polpas de frutas e hortaliças para a produção de bioplásticos comestíveis.	17
Tabela 3.3 Resistência à tração (σ_T), módulo de Young (E), alongação na ruptura (ϵ_R) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de bioplásticos comestíveis baseados em frutas e hortaliças.....	18
Tabela 4.1 Grau de substituição (GS), substituição molar (SM), teores de grupos metoxila e hidroxipropila e viscosidade de <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), informados pelo fabricante.	23
Tabela 4.2 Níveis das variáveis teor de fibra de celulose (X_{FC} ; em relação à massa da matriz) e número de ciclos de microfluidização calculados em função dos níveis codificados do DRRC.....	32
Tabela 4.3 Composições de formulações filmogênicas de base aquosa contendo resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).	36
Tabela 4.4 Proporções mássicas (X) dos componentes resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC), fibras de celulose (FC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) nos biocompósitos e suas massas (m) em 100 mL de formulação filmogênica.	37
Tabela 4.5 Proporções mássicas (X) dos componentes polpa de pêsego (PP), fibras de celulose (FC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) nos biocompósitos e suas massas (m) em 100 mL de formulação filmogênica.	43
Tabela 5.1 Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e índice de polidispersividade (M_w/M_n) de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).	48
Tabela 5.2 Espessura, resistência à tração (σ_T), alongação na ruptura (ϵ_R) e módulo de Young (E) de filmes à base de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).	53

Tabela 5.3 Temperaturas nas quais ocorrem os máximos de fluxo de calor ($T_{m\acute{a}x}$) e áreas dos picos endotérmicos em filmes à base de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).....	58
Tabela 5.4 Permeabilidades ao vapor de água (PVA) e umidades relativas (UR) abaixo de filmes à base de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).....	60
Tabela 5.5 Parâmetros dos modelos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) ajustados a filmes à base de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).....	63
Tabela 5.6 Permeabilidades ao oxigênio (PO_2) de filmes à base de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e polímeros comerciais.	64
Tabela 5.7 Resistência à tração (σ_T), alongação na ruptura (ϵ_R) e módulo de Young (E) de filmes de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) adicionados de fibras de celulose.	66
Tabela 5.8 Resistência à tração (σ_T) e módulo de Young (E) de filmes à base de HPMC Methocel [®] E4M adicionados de diferentes teores de fibras de celulose (X_{FC}) submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização a alta pressão.	82
Tabela 5.9 Rendimentos das porções obtidas no processamento mínimo.	88
Tabela 5.10 Demanda química de oxigênio (DQO) e produção de CO_2 durante a biodegradação aeróbia de amido em pó, filme de amido termoplástico (TPS) e biocompósito otimizado e escalonado.....	94
Tabela 5.11 Resistência à tração (σ_T), módulo de Young (E), alongação na ruptura (ϵ_R) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de biocompósitos produzidos em escalas laboratorial e piloto.....	98
Tabela 5.12 Atributos colorimétricos de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de pêssigo produzidos em escalas laboratorial e piloto.....	107
Tabela 5.13 Teores de minerais, suas ingestões diárias recomendadas (IDR) e capacidade antioxidante (CA) de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de pêssigo produzidos em escalas laboratorial e piloto.	108

Tabela C1 Memória de cálculo utilizada para o estimar o volume de CO ₂ produzido durante a biodegradação aeróbia dos materiais com base na análise elementar destes.....	139
Tabela E1 Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de pêssego produzidos em escalas laboratorial e piloto.....	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Classes de polímeros biodegradáveis de origens renováveis (quadros verdes) e fósseis (quadros alaranjados) – classificação adaptada de [27].	7
Figura 2.2 Exemplos de materiais poliméricos de fontes petroquímicas (abaixo) e renováveis (acima), biodegradáveis (à direita) ou não (à esquerda) – classificação adaptada de [29].	8
Figura 2.3 Unidade de repetição da macromolécula celulósica.	9
Figura 2.4 Esquema da estrutura de microfibrilas celulósicas [40].	12
Figura 2.5 Estrutura das microfibrilas de celulose que formam as paredes celulares de vegetais superiores [41].	12
Figura 4.1 Etapas do processamento mínimo de cenoura: A) recepção e seleção; B) descontaminação por sanitização e enxague; C) câmara fria na qual o procedimento fora realizado; D) descascamento e corte; E) refrigeração; e F) centrifugação.	35
Figura 4.2 Imagens do sistema contínuo de laminação [116].	39
Figura 5.1 Cromatogramas de exclusão por tamanho de alta eficiência (HPSEC) de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).	47
Figura 5.2 Curvas reológicas de soluções aquosas contendo 1 (■), 2 (●) ou 3% (►) (m v^{-1}) de cada <i>grade</i> de hidroxipropilmetilcelulose.	49
Figura 5.3 Viscosidades de soluções aquosas contendo 1 (■), 2 (●) ou 3% (►) (m v^{-1}) de cada <i>grade</i> de hidroxipropilmetilcelulose.	49
Figura 5.4 Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes à base de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose.	51
Figura 5.5 Comportamentos mecânicos sob tração representativos de filmes à base de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose.	54
Figura 5.6 Curvas termogravimétrica (TG) e TG derivada (DTG) de filmes à base de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).	55
Figura 5.7 Curvas de calorimetria exploratória diferencial de filmes à base de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose.	57

Figura 5.8 Adsorção (●) e dessorção (○) de vapor de água aos/dos filmes à base de diferentes <i>grades</i> de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), indicadas pela variações de suas massas, em base seca.	62
Figura 5.9 a) Espectros <i>MultiCP</i> , b) zoom espectral da região entre 80 e 95 ppm dos espectros de <i>MultiCP</i> e c) índices de cristalinidade de fibras de celulose submetidas a 0 (0C), 1 (1C), 5 (5C), 10 (10C), 15 (15C) ou 20 (20C) ciclos de microfluidização.	68
Figura 5.10 Difratoograma de raios-X de fibras de celulosas submetidas a 0 (0C), 1 (1C), 5 (5C), 10 (10C), 15 (15C) ou (20) ciclos de microfluidização.	69
Figura 5.11 a) exemplos de difratogramas de raios-X deconvoluídos por Gaussianas para o cálculo do b) índice de cristalinidade de fibras de celulose submetidas a 0 (0C), 1 (1C), 5 (5C), 10 (10C), 15 (15C) ou 20 (20C) ciclos de microfluidização.	70
Figura 5.12 Potencial zeta de fibras de celulose submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização em suspensão aquosa.	71
Figura 5.13 Esquema do mecanismo proposto para a cominuição gradativa das microfibrilas celulósicas. A exposição de grupamentos hidroxila predomina até 10 ciclos de microfluidização a alta pressão, a partir do qual passa a predominar reticulação através de ligações de hidrogênio.	72
Figura 5.14 Dispersão da relaxação transversal ($R_2 = 1/T_2$) em função de $\nu_{CP} = 1/\tau_{CP}$, para água pura (◆) e fibras de celulose submetidas a 0 (■), 1 (●), 5 (▲), 10 (◀), 15 (▶) ou 20 (◆) ciclos de microfluidização.	74
Figura 5.15 Dispersão de $R_2 - R_{2,H_2O}$ em função de $1/\tau_{CP}$ para suspensões de fibras de celulose submetidas a 0 (■), 1 (●), 5 (▲), 10 (▼), 15 (◀) ou 20 (▶) ciclos de microfluidização.	75
Figura 5.16 Produto $p_b R_{2b}$ associado à fração e à taxa de relaxação transversal intrínseca dos prótons das fibras de celulose em função do número de ciclos de microfluidização.	77
Figura 5.17 Variação da tensão em função da taxa de cisalhamento de suspensões de fibras de celulose submetidas a 0 (0C), 1 (1C), 5 (5C), 10 (10C), 15 (15C) ou 20 (20C) ciclos de microfluidização.	78

Figura 5.18 Viscosidade de fibras de celulose em suspensão após 0 (0C), 1 (1C), 5 (5C), 10 (10C), 15 (15C) ou 20 (20C) ciclos de microfluidização.	79
Figura 5.19 MEV de fibras de celulose submetidas a 0 (A), 1 (B), 5 (C) ou 10 (D) ciclos de microfluidização (magnificação de 600 vezes; barra = 20 µm)....	80
Figura 5.20 Avaliação qualitativa do tamanho de fibras de celulose submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização, realizada por espalhamento dinâmico de luz em suspensões aquosas diluídas.	81
Figura 5.21 Superfícies de resposta construídas a partir das propriedades mecânicas resistência à tração (acima) e módulo de Young (abaixo) de filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose adicionados de diferentes teores de fibra de celulose submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização.....	83
Figura 5.22 MEV de filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose puros (Aa) ou adicionados de fibras de celulose submetidas a 0 (Bb), 5 (Cc) ou 10 (Dd) ciclos de microfluidização (letras maiúsculas: magnificação de 200 vezes – barra = 100 µm; letras minúsculas: magnificação de 500 vezes – barra = 50 µm).....	85
Figura 5.23 MEV de fraturas de filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose puros (Aa) ou adicionados de fibras de celulose submetidas a 0 (Bb), 5 (Cc) ou 10 (Dd) ciclos de microfluidização (letras maiúsculas: magnificação de 1000 vezes – barra = 10 µm; letras minúsculas: magnificação de 2000 vezes – barra = 10 µm).....	86
Figura 5.24 Porções obtidas no processamento mínimo de cenoura: cubos prontos para consumo (A), refugo (B) e resíduo (C).	88
Figura 5.25 Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de bioplásticos comestíveis baseados em diferentes proporções de hidroxipropilmetilcelulose e resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC).	89
Figura 5.26 Propriedades mecânicas de biocompósitos compreendendo diferentes proporções mássicas de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), fibras de celulose e resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC).	92
Figura 5.27 Produção de CO ₂ durante a biodegradação aeróbia em solo do biocompósito otimizado e escalonado. Amido e filme de amido termoplástico (TPS) foram utilizados como controles positivos.....	94

Figura 5.28 Ângulo de contato entre uma gota de água e as superfícies dos biocompósitos (imagens à esquerda: 0 s; à direita: 180 s).....	97
Figura 5.29 Biocompósitos baseados em resíduo do processamento de cenoura e processados em escalas laboratorial e piloto, com destaque para a formação de bolhas de vapor nestes últimos.	100
Figura 5.30 Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de hidroxipropilmetilcelulose adicionados de diferentes teores de polpa de pêsego.	101
Figura 5.31 Propriedades mecânicas de biocompósitos comestíveis em função das proporções mássicas de fibras de celulose, polpa de pêsego e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).....	104
Figura 5.32 Bioplásticos baseados em polpa de pêsego produzidos em escala laboratorial (<i>casting</i> descontínuo) e piloto (<i>casting</i> contínuo).....	105
Figura B1 Suspensões aquosas (1% w v ⁻¹) de fibras de celulose submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização a alta pressão.	137
Figura D1 Cinéticas de secagem, a 25 e 120 °C, das formulações filmogênicas otimizadas contendo resíduo do processamento mínimo de cenoura (padrões traço-ponto e ponto-ponto, respectivamente) e polpa de pêsego (padrões traço-traço e contínuo, respectivamente).	141

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_0	área da seção transversal inicial do corpo de prova
L_0	distância entre as garras no início do ensaio de tração
B_0	módulo campo magnético estático externo
M_0	magnetização no equilíbrio
R_{2,H_2O}	taxa de relaxação transversal da água
R_2	taxa de relaxação transversal
R_{2b}	taxa de relaxação transversal intrínseca
T_1	tempo de relaxação longitudinal
T_2	tempo de relaxação transversal
p_a	fração de spins ocupando os sítios OH das hidroxilas da água
p_b	fração de spins ocupando os sítios OH das hidroxilas das fibras de celulose
a^*	parâmetro de cromaticidade vermelho-verde
a_w	atividade de água
b^*	parâmetro de cromaticidade amarelo-azul
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	capacidade antioxidante
C_{BET}	constante do modelo Brunauer-Emmett-Teller
C_{GAB}	constante do modelo Guggenheim-Anderson-de Boer
CMC	carboximetilcelulose
CP	polarização cruzada
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
DCCR	delineamento composto central rotacional
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
DRX	difração de raios-X
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTG	curva termogravimétrica derivada
E	módulo de Young
F	força máxima suportada no ensaio de tração

<i>FTIR</i>	espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GAB	Guggenheim-Anderson-de Boer
<i>GRAS</i>	<i>generally recognized as safe</i>
GS	grau de substituição
HPMC	hidroxipropilmetilcelulose
<i>HP-SEC</i>	cromatografia de exclusão por tamanho de alta eficiência
IDR	ingestão diária recomendada
k	constante relacionada ao calor de sorção da multicamada
L	distância entre as garras no momento da ruptura sob tração
L*	luminosidade
MC	metilcelulose
MEV	microscopia eletrônica de varredura
M_n	massa molar numérica média
M_w	massa molar ponderal média
M_w/M_n	índice de polidispersividade
m_{FC}	massa de fibras de celulose
m_{HPMC}	massa de hidroxipropilmetilcelulose
m_{PP}	massa de polpa de pêsego
m_{RPMC}	massa de resíduo do processamento mínimo de cenoura
PEAD	polietileno de alta densidade
PEBD	polietileno de baixa densidade
PET	poli(tereftalato de etileno)
PLA	poli(ácido láctico)
PO_2	permeabilidade ao oxigênio
PVA	permeabilidade ao vapor de água
R^2	coeficiente de correlação
RMN	ressonância magnética nuclear
RPMC	resíduo do processamento mínimo de cenoura
SM	substituição molar
<i>SPEMAS</i>	<i>single-pulse excitation with magic angle spinning</i>
<i>SSNMR</i>	ressonância magnética nuclear do estado sólido

t	tempo
$TD-NMR$	ressonância magnética nuclear no domínio do tempo
T_g	temperatura de transição vítrea
TG	termogravimetria
UR	umidade relativa
$US\ FDA$	<i>United States Food and Drug Administration</i>
UV	ultravioleta
WI	índice de alvura
X_{FC}	teor mássico de fibras de celulose
X_{HPMC}	teor mássico de hidroxipropilmetilcelulose
X_m	monocamada
X_{PP}	teor mássico de polpa de pêsego
X_{RPMC}	teor mássico de resíduo do processamento mínimo de cenoura
YI	amarelecimento
$I(t)$	intensidade dos ecos de spin no tempo t
τ_{CP}	intervalo interpulsos
ΔE	diferença de cor total
Δm	variação da massa
ε_R	elongação na ruptura
θ	ângulo de difração
ρ	resistividade
σ_T	resistência à tração
μ	dipolos magnéticos dos spins nucleares

1 INTRODUÇÃO

Aliadas ao crescimento acelerado da população mundial encontram-se o aumento da demanda por alimentos e a mudança no perfil de seu consumo. Antigamente, a maioria do alimento advinha diretamente da natureza e era consumida pouco tempo após a colheita, a ordenha ou o abate. Os adventos da globalização e da industrialização exigem, contudo, sistemas de distribuição cada vez mais complexos, os quais requerem transporte e armazenamento prolongados de produtos alimentícios. Assim, um tempo maior é demandado para que os alimentos cheguem à mesa do consumidor uma vez colhidos, processados e/ou produzidos. Enquanto isto, as matrizes alimentícias ficam sujeitas à desidratação, à deterioração e à perda de qualidade estética, sensorial e/ou nutricional, consequências indesejáveis e que ocorrem dentro de poucas horas ou dias, ainda que não sejam percebidas de imediato.

O prolongamento da vida de prateleira de alimentos e demais produtos agropecuários envolve as embalagens, que são tradicionalmente utilizadas para acondicioná-los e protegê-los contra agentes externos indesejáveis e/ou deterioradores. Desta forma, além dos aspectos publicitários e legislatórios, as embalagens devem proporcionar características físico-químicas específicas para cada tipo de produto. Além do custo de produção, as propriedades mecânicas e de barreira a gases e ao vapor de água são as principais exigências para a aplicabilidade comercial de embalagens de alimentos.

Os principais materiais empregados na produção de embalagens podem ser ranqueados quanto à fatia do mercado mundial que ocupam: plásticos, 37%; celulósicos, 34%; metálicos, 15%; vidros, 11%; outros, 3% [1]. Diante do montante de US\$ 477 bilhões estimados para a comercialização de embalagens em 2016 no mundo, observa-se o papel preponderante que os polímeros exercem ao movimentarem mais de US\$ 330 bilhões anuais, valor este que cresce vigorosamente ano a ano [1].

Os polímeros obtidos por rotas petroquímicas são tradicionalmente os mais utilizados devido à vantajosa relação entre custo e benefício e à facilidade

de manipulação das suas propriedades. No entanto, a iminente limitação e a incerteza sobre as fontes de combustíveis fósseis, assim como a crescente preocupação ambiental com relação ao descarte de materiais não biodegradáveis, motivam o estudo de polímeros biodegradáveis e/ou obtidos a partir de matérias-primas renováveis. Muitos polipeptídeos e polissacarídeos apresentam ambas características e são especialmente explorados pela comunidade científica quando aplicações comestíveis estão envolvidas. Dentre os polissacarídeos, a celulose destaca-se por tratar-se do biopolímero mais abundante da terra [2].

Frutas e hortaliças têm sido exploradas como bases filmogênicas para a produção de bioplásticos comestíveis. Esta estratégia é interessante por combinar suas propriedades sensoriais e nutricionais únicas às possibilidades de utilização de vegetais sobremaduros [3] ou mesmo dos resíduos de seus processamentos [4], até então subutilizados devido ao baixo valor de mercado. O rendimento do processamento mínimo de cenoura pode ser consideravelmente baixo, gerando resíduo com alto potencial de aproveitamento. Há, contudo, escassez de literatura acerca da formulação de bioplásticos comestíveis utilizando as porções subutilizadas de vegetais, como a cenoura e o pêssego. O consumo de ambos está associado à ingestão de carotenoides pró-vitâmicos A, minerais, compostos fenólicos antioxidantes e fibras alimentares.

Bioplásticos comestíveis baseados em frutas e hortaliças apresentam, em geral, propriedades físico-mecânicas insatisfatórias, o que guia a elaboração de biocompósitos a partir da adição de agentes ligantes e de reforço. A hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) é um derivado de celulose com boas propriedades filmogênicas e que tem sido explorado como agente ligante. Esta matriz *per si* forma filmes com boas características tecnológicas por evaporação de solvente – *casting* [5, 6], mas quando combinada a polpas de goiaba [7] ou mamão [8] apresentaram baixa resistência mecânica e alta permeabilidade à umidade. Para superar estas limitações, a capacidade de reforço mecânico das fibras vegetais tem sido amplamente estudada, incluindo em sistemas que envolvem matrizes de HPMC puras [9, 10] e polpas de

vegetais também isoladamente [11], mas não em combinações entre estes componentes.

A depender das características morfológicas e superficiais, fibras vegetais podem sofrer agregação e apresentar baixa dispersão em matrizes poliméricas, implicando em defeitos e em comportamento oposto àquele que motiva o seu uso como agente de reforço [9]. Este problema pode ser resolvido pela cominuição e otimização da dispersão na matriz polimérica. Desta forma, minimiza-se a ocorrência de aglomerados – que podem agir como pontos concentradores de tensão – e maximiza-se a área superficial, melhorando o nível de interação entre a matriz e o agente de reforço. As vantagens de fibras vegetais cominuídas são consensuais na comunidade científica, mas a maioria dos métodos utilizados para tal envolve o uso de solventes incompatíveis com aplicações comestíveis [2, 12, 13]. Destaca-se como alternativa a microfluidização a altas pressões, um método puramente físico de cominuição de partículas pela imposição de forças cisalhantes e de impacto, exigindo baixo custo e curto tempo operacional [14, 15].

Diante do exposto, torna-se evidente o potencial dos biocompósitos comestíveis na solução das limitações relacionadas à origem fóssil e à não biodegradabilidade dos polímeros convencionais. Faz-se necessário, contudo, que os desempenhos físico-mecânicos dos materiais tradicionais e inovadores sejam comparáveis, o que motiva a contínua pesquisa por materiais oriundos de fontes renováveis e por combinações originais entre eles, tais como os biocompósitos comestíveis reforçados com fibras vegetais que motivaram o trabalho de pesquisa aqui apresentado.

Esta breve introdução é acompanhada do material e das metodologias (Cap. 4) e dos resultados e das discussões (Cap. 5) referentes a quatro etapas experimentais principais, da síntese dos conceitos fundamentais necessários para compreendê-las (Cap. 2), de uma revisão bibliográfica atual para situá-las frente ao estado da arte no contexto de bioplásticos comestíveis (Cap. 3), das conclusões delas resultantes (Cap. 6), de sugestões para trabalhos futuros em linhas de pesquisa correlatas (Cap. 7) e da bibliografia que subsidiou suas concepções, execuções e interpretações (Cap. 8).

De modo geral, objetivou-se a produção de biocompósitos comestíveis inovadores utilizando polpa de pêsego ou resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC), HPMC como agente ligante e fibras de celulose como agentes de reforço. A concepção da pesquisa envolveu enfoques *científico*, através da correlação entre composição, estrutura, propriedade e desempenho dos materiais por meio de técnicas de caracterização em níveis micro e macroscópicos; *prático*, pela utilização de delineamentos estatísticos objetivando a otimização das propriedades destes materiais; e *tecnológico*, através do escalonamento de suas produções desde a escala laboratorial para uma escala piloto. De modo específico, objetivou-se:

- Aprofundar o entendimento da HPMC como matriz filmogênica, investigando a influência das estruturas químicas de diferentes *grades* nas propriedades e no desempenho dos filmes deles resultantes, de modo a selecionar um *grade* para ser usado como agente ligante no material final;
- Compreender o efeito da microfluidização a altas pressões na estrutura e nas propriedades de fibras de celulose, assim como otimizar a dispersão destas em matriz de HPMC de modo a estabelecer uma condição para que sejam adicionadas como agentes de reforço no material final;
- Investigar o comportamento do RPMC em matriz de HPMC, obter um biocompósito biodegradável com propriedades físico-mecânicas adequadas a partir de uma formulação otimizada de RPMC, HPMC e fibras de celulose e, por fim, escalonar sua produção;
- Compreender o efeito da polpa de pêsego nas propriedades de filmes de HPMC, obter um bioplástico comestível com propriedades sensoriais e nutricionais adequadas a partir de uma formulação otimizada de polpa de pêsego, HPMC e fibras de celulose, assim como escalonar sua produção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Embalagens comestíveis

Embalagens comestíveis foram definidas, no contexto de alimentos, como quaisquer materiais usados para recobri-los desde que possam ser ingeridos com ou sem a remoção das camadas aplicadas [16]. Outros autores definiram embalagens poliméricas comestíveis como aquelas que podem ser facilmente consumidas por via oral, em partes ou em sua totalidade, por seres humanos ou animais inferiores, sendo inofensivas à saúde destes [17]. A propósito, um polímero foi definido como uma macromolécula formada por reações de polimerização e constituída basicamente de unidades estruturais repetitivas [18]. As embalagens comestíveis podem ser aplicadas a alimentos em dois mecanismos principais: revestimentos e filmes. Líquidos viscosos aplicados – por pulverização, imersão ou outro método conveniente – diretamente sobre a superfície da matriz alimentícia, onde são secos e permanecem para desempenharem suas funções, são conhecidos como revestimentos [16, 19, 20]. Já os filmes são materiais de manipulação independente, produzidos em outra superfície para posterior aplicação em alimentos, tanto para revesti-los quanto para separar seus diferentes componentes, quando for o caso [16, 19]. Ambos os mecanismos podem apresentar funções ativas, carreando compostos de interesse para o produto.

Embora os filmes comestíveis apresentem várias vantagens sobre as embalagens convencionais, suas propriedades físico-mecânicas são, em geral, inferiores às das embalagens à base de polímeros sintéticos. Tais propriedades são as principais viabilizadoras da aplicabilidade, funcionalidade e desempenho de embalagens de alimentos, e refletem a composição química e o processo de produção [17]. Filmes à base de polissacarídeos – quitosana, amido, pectina e derivados da celulose, para mencionar alguns – apresentam caráter predominantemente hidrofílico e, como há fortes interações intermoleculares

secundárias entre cadeias adjacentes, apresentam boas propriedades de barreira ao oxigênio, mas não à umidade [21]. A maioria dos filmes proteicos também é hidrofílica devido à predominância de aminoácidos residuais com forte caráter hidrofílico, logo permite alta permeabilidade de vapor de água. No entanto, destaca-se por apresentar resistência mecânica elevada [22]. Filmes lipídicos, devido às suas características hidrofóbicas, são boas barreiras à umidade, mas apresentam baixa resistência mecânica [23]. Desta forma, para que as propriedades sejam manipuladas e adequadas para aplicações específicas, filmes biocompósitos comestíveis têm sido amplamente estudados através da mistura destes dois componentes biopoliméricos e de lipídeos, assim como da adição de outras fases comestíveis, como fibras vegetais [24].

2.2 Biopolímeros

A norma ABNT NBR 15448-1 [25] define biopolímeros e bioplásticos como “polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis” [25]. Esta definição contempla somente a origem dos materiais, podendo estes ser biodegradáveis ou não. Algumas poliolefinas – como o polietileno e o polipropileno – podem ser polimerizadas a partir de monômeros oriundos de fontes renováveis – como o etanol – em detrimento das fósseis. Independente da origem, estes materiais não atendem o critério de biodegradabilidade previsto na norma ASTM D6400 – 12 [26], que exige a conversão de pelo menos 90% de seu teor de carbono orgânico em gás carbônico em até 180 dias – em solo com condições específicas de matéria orgânica, microbiota e umidade. Esta norma define, ainda, plásticos biodegradáveis como aqueles que “sofrem degradação resultante da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas” [26]. As várias classes de polímeros biodegradáveis estão elencadas na Figura 2.1.

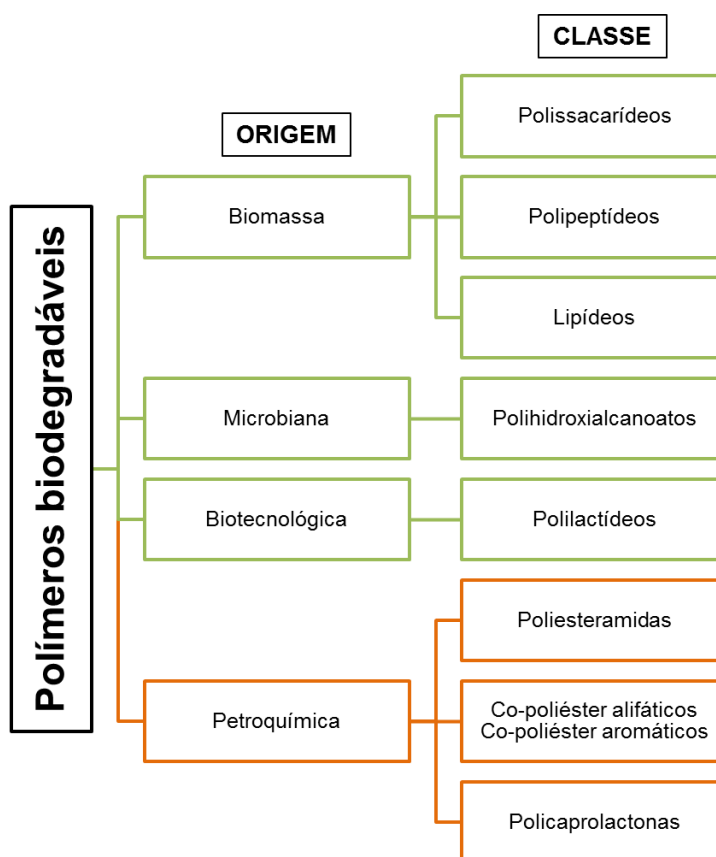


Figura 2.1 Classes de polímeros biodegradáveis de origens renováveis (quadros verdes) e fósseis (quadros alaranjados) – classificação adaptada de [27].

Há polímeros de origem petroquímica – como o poli(butileno adipato-co-butileno tereftalato) e a poli(ϵ -caprolactona) – que são biodegradáveis e, embora possam substituir parcialmente polímeros convencionais para aplicações de curta duração de modo a minimizar o impacto ambiental gerado pelos seus descartes excessivos [28], não são classificados pela ABNT como biopolímeros. Diante deste cenário, vários países já sinalizam na tendência de considerarem biopolímeros aqueles obtidos a partir de matérias-primas renováveis, aqueles que são biodegradáveis e os casos comuns a ambos os grupos [29]. Esta classificação reflete-se nos quadrantes verdes da Figura 2.2.

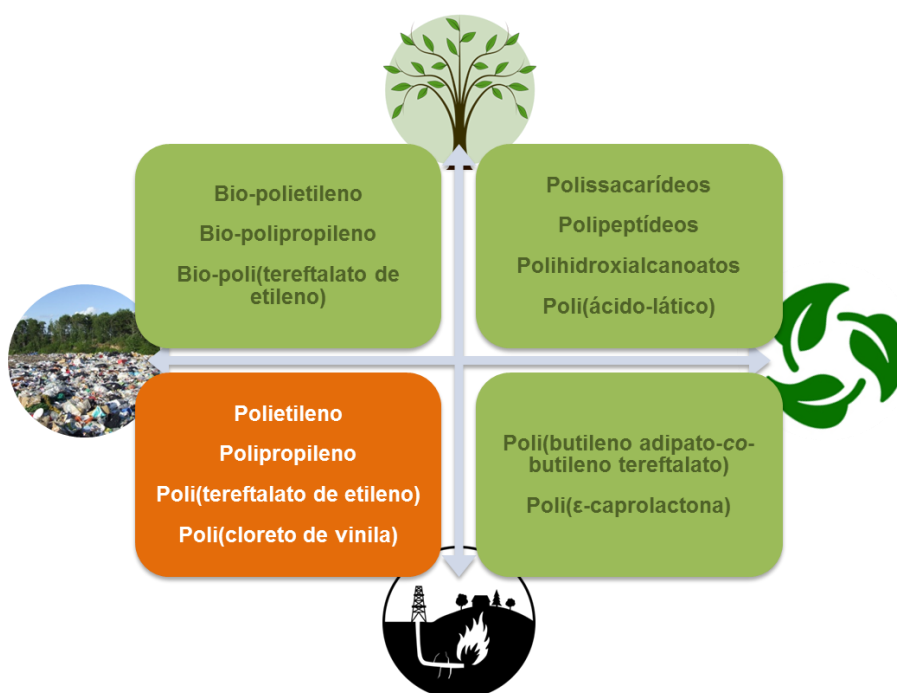


Figura 2.2 Exemplos de materiais poliméricos de fontes petroquímicas (abaixo) e renováveis (acima), biodegradáveis (à direita) ou não (à esquerda) – classificação adaptada de [29].

Há polímeros que podem receber o prefixo bio independente dos critérios levados em consideração. É o caso daqueles exemplificados no quadrante superior à direita da Figura 2.2, que engloba polihidroxicanoatos – como o poli(3-hidroxitirato) e o poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) [28] –, poli(ácido láctico), proteínas – gelatina, caseinato de sódio e proteínas da soja e do soro de leite, como exemplos [30] – e polissacarídeos – incluindo pectina [31], amido [27, 28], quitosana [30] e celulose [28]. Esta última será abordada com maior detalhamento nesta contribuição.

2.3 Celulose

A celulose é um homopolissacarídeo composto por unidades de β -D-glucopiranosose unidas por ligações 1,4-glicosídicas e que arranja-se na forma de cadeias longas, lineares e não-ramificadas (Figura 2.3).

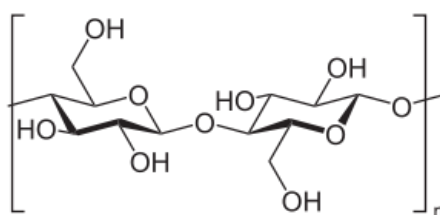


Figura 2.3 Unidade de repetição da macromolécula celulósica.

Trata-se do biopolímero mais abundante na natureza, podendo ser considerado praticamente inesgotável [2]. Plantas superiores representam a principal fonte de extração de estruturas celulósicas, nas quais estas exercem função estrutural. A celulose pode ser isolada numa abordagem *top-down* de fontes vegetais – madeira (de árvores coníferas e folhosas), bagaço de cana-de-açúcar, bambu, palhas (de trigo e de arroz, como exemplos), folhas (tais como de sisal e de curauá), cânhamo, frutos (como o coco) e sementes (algodão, por exemplo) – e animais – como os tunicados – ou sintetizada por micro-organismos em uma abordagem *bottom-up* [2, 32, 33]. Dentre estas fontes, o algodão destaca-se em função de sua ampla disponibilidade, boa uniformidade e alto teor de celulose – até 94% [34].

Em função da linearidade da cadeia da celulose, que é uma consequência das interações glicosídicas, os grupamentos hidroxilas – três por anel de anidroglicose – apresentam-se uniformemente distribuídos no exterior de cada cadeia e podem formar fortes ligações de hidrogênio entre cadeias adjacentes, conferindo à celulose rigidez, infusibilidade, insolubilidade em água e caráter fibroso, características indesejáveis para o processamento deste polímero como matriz filmogênica, porém ideais para agir como constituinte estrutural na parede celular de vegetais e como agente de reforço mecânico em compósitos poliméricos [35, 36].

2.4 Derivados de celulose

De modo a aumentar a processabilidade da celulose, os grupamentos hidroxila presentes em cada unidade de repetição podem ser parcialmente substituídos por grupamentos menos reativos e mais volumosos. No caso dos éteres de celulose, exemplificados na Tabela 2.1, a substituição se dá por meio de reações de eterificação com grupos substituintes específicos [35, 37].

Tabela 2.1 Exemplos de derivados de celulose e seus grupos substituintes.

Éter de celulose	Grupo substituinte
Metilcelulose (MC)	-CH ₃
Hidroxipropilcelulose (HPC)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
Hidroxietilcelulose (HEC)	-CH ₂ CH ₂ OH
Etil-hidroxietilcelulose (EHEC)	-C ₂ H ₅ e -CH ₂ CH ₂ OH
Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)	-CH ₃ e -CH ₂ CH(OH)CH ₃

A HPMC (CAS No. 9004-65-3; EU No. E464; INS No. 464; NAS No. 0534), especificamente, é um éter de celulose hidrossolúvel, inodoro, insípido [38], classificado como *GRAS – generally recognized as safe* – pela US FDA (GRAS Notice No. GRN 000213, 2007) e permitido para aplicações diretas e indiretas como aditivo em alimentos pela US FDA (21 CFR 172.874, 2011) e pela União Europeia (EPCD No. 95/2/EC, 1995), inclusive como matriz filmogênica. Dentre suas aplicações, destacam-se as cosméticas, farmacêuticas e alimentícias. Na molécula da HPMC, onde havia grupamentos hidroxila na celulose, passa a haver – em menor teor – grupamentos metoxila (-OCH₃) e hidroxipropila (-OCH₂CH(OH)CH₃). O grupamento metoxila é oriundo da reação entre celulose alcalina – fios de algodão ou polpas de madeira tratados com solução de hidróxido de sódio – e cloreto de metila,

enquanto o grupamento hidroxipropila é resultante da reação desta com óxido de propileno [37, 38]. O número médio de grupamentos hidroxila por anel de anidroglicose que são substituídas por grupos metoxila é conhecido como grau de substituição (GS), enquanto a substituição molar (SM) indica o número de moles de óxido de propileno reagidos por anel de anidroglicose [39].

2.5 Fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas são materiais constituídos majoritariamente de microfibrilas de celulose empacotadas por uma matriz de lignina e hemicelulose. Há também baixos teores de extrativos – gorduras, proteínas e sais – e pectina. As fibras de celulose propriamente ditas (Figura 2.5) são basicamente constituídas de uma fina parede primária que envolve uma parede secundária, que por sua vez envolve o lúmen (Figura 2.4). A parede secundária é composta por três camadas: S1, S2 e S3. A camada S2, responsável pela resistência mecânica, é composta por uma série de microfibrilas celulósicas helicoidalmente orientadas no sentido da fibra e formando um ângulo microfibrilar com o eixo vertical. Este ângulo é característico de cada fibra e tem uma grande influência na rigidez dos materiais [40].

Estas fibras são, em geral, resistentes, leves, de baixo custo e extraídas de recursos naturais renováveis [2]. Representam, portanto, excelentes candidatos para atuarem como agentes de reforço mecânico em biocompósitos de base polimérica.

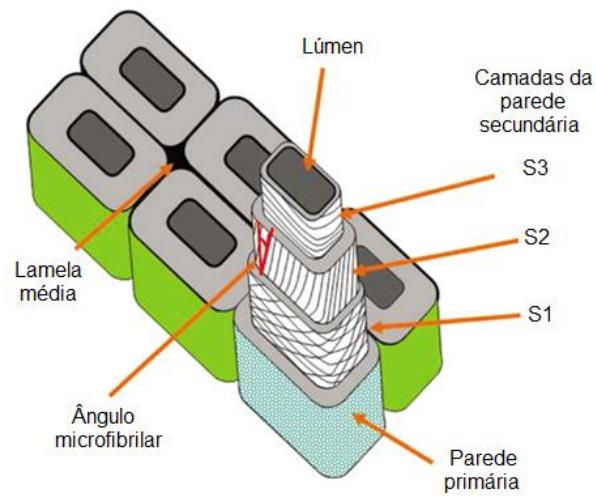


Figura 2.4 Esquema da estrutura de microfibrilas celulósicas [40].

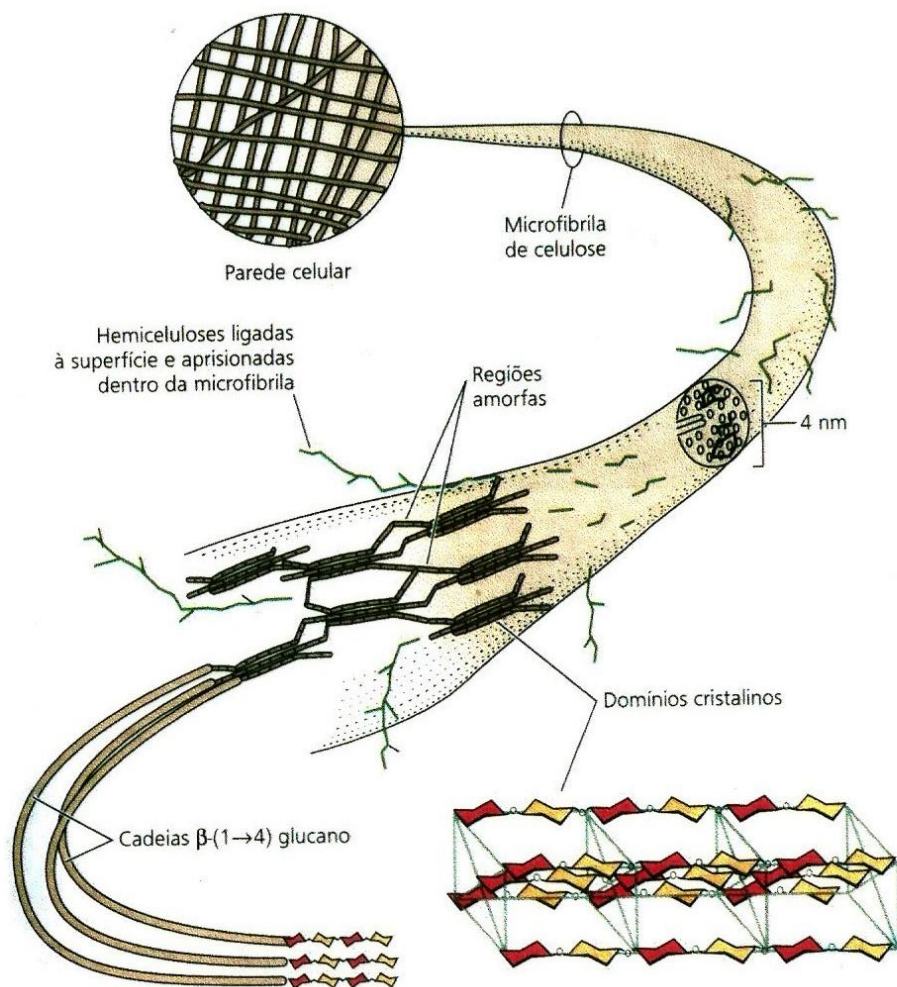


Figura 2.5 Estrutura das microfibrilas de celulose que formam as paredes celulares de vegetais superiores [41].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As embalagens de alimentos convencionais contribuem para a grande geração de resíduo doméstico. O fato de polímeros comestíveis poderem ser consumidos sem restrições junto com os alimentos fora apontado como a principal vantagem sobre os polímeros sintéticos tradicionais, uma vez que não há embalagens a serem descartadas [17]. Ainda que, por opção do consumidor, as embalagens comestíveis não sejam ingeridas, elas contribuem para a redução do impacto ambiental por serem produzidas a partir de matérias-primas renováveis – como polipeptídeos [22, 42], polissacarídeos [21, 43] e lipídeos [23] – e por serem degradadas mais rapidamente que as embalagens convencionais, retornando ao ciclo biológico logo após desempenharem suas funções [17].

O conceito de embalagens comestíveis não é tão recente como se imagina, afinal ceras têm sido utilizadas há séculos para prevenir a perda de umidade – e, conseqüentemente, de massa – em frutas, assim como para melhorar a estética destas por meio de uma camada brilhante que remete a um produto fresco e de qualidade [16]. Filmes e revestimentos comestíveis têm sido usados como barreiras a gases e à umidade com os objetivos de melhorar as características sensoriais, assim como de prolongar a vida de prateleira de produtos alimentícios através da proteção contra agentes externos deterioradores. Eles podem ter funções ativas, agindo como carreadores de compostos nutricionais [44], antimicrobianos [45-47], antioxidantes [48], probióticos [49] e sensoriais [17].

Para fins legislatórios e de aplicabilidade prática, os filmes comestíveis devem ser encarados tanto como embalagem de contato direto com alimentos quanto como um componente do próprio alimento. Logo, devem atender as exigências de ambos: ter propriedades físico-mecânicas satisfatórias; ter boas estabilidades bioquímica, físico-química e microbiológica; e ser atóxico, não poluente e de baixo custo [50]. Via de regra, espera-se que os filmes comestíveis sejam transparentes e isentos de sabor de modo a não exercerem

influência nas propriedades sensoriais dos alimentos embalados. Contudo, pode ser desejável que esses materiais apresentem cor, sabor e textura diferenciados. Neste contexto, McHugh e colaboradores [51] produziram os primeiros filmes comestíveis tendo polpas, purês ou tortas – referidos como polpas neste texto – de frutas como ingredientes principais. Desde então, filmes comestíveis baseados em polpas e resíduos do processamento de diversas frutas e hortaliças foram produzidos. Uma compilação dos materiais utilizados para esta finalidade é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Polpas e resíduos do processamento de frutas e hortaliças utilizados na formulação de filmes comestíveis.

Vegetal	Nomes científicos	Referências	
		Polpa	Resíduo
Abobrinha	<i>Cucurbita pepo</i> L.		[4]
Açaí	<i>Euterpe oleracea</i> Mart.	[52, 53]	
Acerola	<i>Malpighia emarginata</i> DC., <i>M. glabra</i> L., <i>M. puniceifolia</i> L.	[54-60]	
Aipo	<i>Apium graveolens</i> L.	[61]	
Alface	<i>Lactuca sativa</i> L.		[4]
Banana	<i>Musa x paradisiaca</i> L., <i>M. cavendishii</i> Lamb.	[62-64]	[3]
Cenoura	<i>Daucus carota</i> L.	[65-68]	
Ciriguela	<i>Spondias purpurea</i> L.	[54]	
Damasco	<i>Prunus armeniaca</i> L.	[51]	
Espinafre	<i>Spinacea oleracea</i> L.		[4, 69]
Funcho	<i>Foeniculum vulgare</i> Mill.		[70]
Goiaba	<i>Psidium guajava</i> L.	[7, 71]	

Groselha	<i>Ribes uva-crispa</i> L.	[72]	
Hibisco	<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.	[65, 68]	
Laranja	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck		[4]
Maça	<i>Malus domestica</i> Borkh., <i>M. pumila</i> Mill., <i>Pyrus malus</i> L.	[51, 65, 68, 73-79]	[80]
Mamão	<i>Carica papaya</i> L.	[8, 46]	
Manga	<i>Mangifera indica</i> L.	[11, 54, 58-60, 81-83]	
Maracujá	<i>Passiflora edulis</i> Sims.	[71]	[4]
Melancia	<i>Citrullus lanatus</i> (Thunb.)	[71]	[4]
Menta	<i>Mentha</i> sp		[4]
Morango	<i>Fragaria x ananassa</i> Duch., <i>F. vesca</i> L.	[84]	
Oxicoco	<i>Vaccinium macrocarpon</i> Aiton		[85]
Pepino	<i>Cucumis sativus</i> L.		[4]
Pera	<i>Pyrus communis</i> L.	[51]	
Pêssego	<i>Prunus persica</i> (L.) Batsch	[51, 86]	
Rúcula	<i>Eruca sativa</i> Mill.		[4]
Taro	<i>Colocasia esculenta</i> (L.) Schott		[4]
Tomate	<i>Solanum lycopersicum</i> L.	[76, 87-89]	
Uva	<i>Vitis vinifera</i> L.		[69, 90]

A cenoura (*Daucus carota* L.), de maneira específica, é uma hortaliça amplamente cultivada, não sazonal e economicamente acessível, cujo consumo popular está diretamente associado ao seu sabor e seus benefícios à saúde humana, que por sua vez se devem a compostos fenólicos, carotenoides – β -caroteno, em especial –, vitaminas, minerais e fibras alimentares [91]. Entre

70 e 75% das cenouras colhidas são comercializadas após processamento mínimo nas formas de minicenouras (Cenouretes[®] ou *Baby Carrots*[™]), *chips*, raladas, em palitos ou em rodela [92]. O rendimento do processamento mínimo desta raiz tuberosa, no entanto, é baixo: cerca de 40% da massa inicial das raízes é descartada nas etapas de descascamento, modelagem, polimento e classificação durante a produção de minicenouras [93]. Este resíduo, até então subutilizado, contém elevado teor de matéria orgânica – o que implica em descarte difícil – e apresenta grande potencial de aproveitamento, principalmente devido às suas propriedades nutricionais. O pêssego (*Prunus persica*), a exemplo da cenoura, é um vegetal com produção mundial expressiva. Este fruto climatérico é rico em vitaminas, minerais, açúcares, ácidos orgânicos, carotenoides – β -caroteno e β -criptoxantina, principalmente – e compostos fenólicos e voláteis. Juntos, conferem seu aroma agradável e suas características nutricionais.

Como polissacarídeos e polipeptídeos com habilidades filmogênicas são constituintes de várias frutas e hortaliças, há alguns relatos de bioplásticos comestíveis produzidos exclusivamente com polpas de pêssego, damasco, pera, maçã [51], manga [11, 81] e banana [3]. Na maioria dos casos, contudo, purês de frutas e hortaliças isoladamente não são capazes de formar camadas coesas e resistentes o suficiente para serem autossuportáveis. A adição de hidrocoloides comestíveis a estes materiais mostra-se essencial para que eles apresentem níveis desejáveis de desempenho mecânico e de barreira. Vários agentes ligantes têm sido empregados para esta finalidade, os quais estão compilados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Biopolímeros adicionados como agentes ligantes a polpas de frutas e hortaliças para a produção de bioplásticos comestíveis.

Agente ligante	Referência
Alginato de sódio	[55, 56, 79, 90]
Amido de mandioca	[54, 57-60, 69, 94]
Amido de milho	[66, 67]
Carboximetilcelulose	[67]
Faseolina	[70]
Gelatina	[66, 67, 80, 95]
HPMC	[7, 8, 86]
Metilcelulose	[80]
Pectina ^a	[46, 52, 53, 65, 77, 78, 84, 85, 87, 88, 96, 97]
Pectina ^b	[46, 73-75, 85, 90, 98]
Poli(ácido láctico)	[80]
Quitosana	[66]
Ticafilm ^{®c}	[90]

^a pectina de alto grau de metoxilação; ^b pectina de baixo grau de metoxilação;

^c Ticafilm[®]: blenda de alginato de sódio, carragenina e celulose.

No tocante às propriedades mecânicas e de barreira à umidade dos bioplásticos formulados com frutas e hortaliças, seus valores de resistência à tração, módulo de Young, alongação na ruptura e permeabilidade ao vapor de água (PVA) reportados na literatura estão contemplados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Resistência à tração (σ_T), módulo de Young (E), alongação na ruptura (ε_R) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de bioplásticos comestíveis baseados em frutas e hortaliças.

Fruta/hortaliça	Agente ligante	σ_T (MPa)	E (MPa)	ε_R (%) ^e	PVA ^g	Ref.
Açaí	Pectina ^a	0,59-2,74 ^e	3,2-13,4	27,6-114,3	2,56-3,55	[52]
Acerola	Alginato de sódio	3,16-6,10 ^f	15,4-50,6	16,6-28,3	0,68-1,07	[55]
	Amido de mandioca	0,77-3,97	ND ^d	23,1-44,6	0,21-0,27	[57]
Acerola/manga	Amido de mandioca	1,66-4,51	ND ^d	68,7-72,4	ND ^d	[60]
Acerola/caju/mamão/ pequi/morango	Pectina ^b	7,00-10,70	235,0-391,0	6,8-10,8	0,10-0,16	[98]
Banana	–	0,26-0,42	ND ^d	13,0-17,0	3,64-4,31	[3]
	Pectina	2,50-15,00	0,5-10,0	3,0-16,5	ND ^d	[64]
		1,30-6,90 ^f	4,0-120,0	10,0-31,0	1,90-3,03	[63]
		1,30-6,00 ^f	4,0-120,0	10,0-27,0	ND ^d	[62]
Bebida isotônica ^h	–	0,03-0,08 ^e	0,003-0,004	30,5-34,5	2,45-2,78	[4]
Cenoura	CMC/amido/ gelatina	5,06-11,73 ^f	ND ^d	7,1-21,9	1,91-4,62	[67]
	Quitossana/amido/gelatina	3,91-12,68 ^f	ND ^d	17,1-29,0	3,94-9,81	[66]

Damasco	–	ND ^d	ND ^d	ND ^d	4,29	[51]
Funcho	Faseolina	1,90-4,00 ^f	122,0-203,0	7,3-9,0	ND ^d	[70]
Goiaba	HPMC	5,40-12,20 ^f	ND ^d	2,2-8,1	1,58-2,09	[7]
Maçã	–	ND ^d	ND ^d	ND ^d	5,84	[51]
	Alginato de sódio	2,47-2,90 ^f	7,7-7,1	51,1-58,3	4,37-5,25	[79]
	CMC/gelatina/MC/PLA	9,00-20,00 ^e	ND ^d	4,0-5,5	ND ^d	[80]
	Pectina ^a	0,54-0,79 ^f	4,0-5,6	22,6-27,4	6,17-7,48	[78]
		2,96-3,69	4,1-5,3	47,0-49,9	3,51-3,99	[97]
		ND ^d	ND ^d	ND ^d	7,72-13,57	[77]
	Pectina ^b	1,25-1,93	ND ^d	38,1-50,3	3,81-5,05	[75]
		2,85-3,63	3,7-5,2	48,6-54,0	3,43-3,86	[74]
		2,20-2,90 ^f	2,3-9,0	38,2-42,2	3,13-3,96	[73]
Mamão	Gelatina/amido/proteína de soja	5,21-6,80	ND ^d	13,1-28,1	5,55-8,45	[99]
	HPMC	20,10-30,80	ND ^d	2,9-8,4	1,58-2,09	[8]
	Pectina ^{ab}	4,98-8,36	30,0-125,3	13,9-24,6	2,15-3,26	[46]

Manga	–	4,09-8,76	19,8-322,0	31,5-44,1	1,67-2,66	[11]
	–	1,20	8,3	18,5	8,88	[81]
Manga/erva-mate	Amido de mandioca	1,36-4,03	ND ^d	55,1-69,4	ND ^d	[59]
Morango	Pectina ^a	2,07-2,38 ^f	4,3-5,12	56,2-56,7	0,61-0,92	[84]
Oxicoco	Pectina ^{ab}	1,00-8,10 ^f	ND ^d	12,9-47,7	2,85-3,05	[85]
Pera	–	ND ^d	ND ^d	ND ^d	7,77	[51]
Pêssego	–	ND ^d	ND ^d	ND ^d	4,18	[51]
Romã	Pectina ^a	3,37-7,77 ^e	7,6-45,7	8,4-20,1	3,12-10,91	[96]
Tomate	Pectina ^a	8,90-14,80	187,2-465,2	6,0-11,6	2,11-2,68	[87]
		6,61-9,16 ^f	44,8-68,7	29,4-32,2	2,35-2,77	[88]
Uva	Alginato de sódio/pectina /Ticafilm [®] bc	1,12-4,04 ^f	ND ^d	9,9-25,1	ND ^d	[90]
Uva/espinafre	Amido de milho	1,80-4,20	ND ^d	65,0-217,0	ND ^d	[69]

^a pectina de alto grau de metoxilação; ^b pectina de baixo grau de metoxilação; ^c Ticafilm[®]: blenda de alginato de sódio, carragenina e celulose; ^d ND: não determinado; ^e propriedade mecânica determinada na ruptura; ^f tensão máxima suportada durante o ensaio; ^g unidade de PVA: (g mm kPa⁻¹ h⁻¹ m⁻²); ^h foram utilizados os resíduos da produção da bebida isotônica, incluindo laranja, maracujá, melancia, alface, abobrinha, cenoura, espinafre, menta, taro, pepino e rúcula.

Quando as propriedades mecânicas e de barreira à umidade são incompatíveis com uma determinada aplicação, algumas estratégias são utilizadas para incrementá-las. No caso específico de bioplásticos envolvendo a HPMC em suas formulações, biocompósitos têm sido desenvolvidos pela adição de argilas [100, 101], nanopartículas de quitosana [7, 8], nanopartículas de prata [102, 103] e fibras lignocelulósicas/nanocelulose [9, 10, 12, 103]. Alinhada com as preocupações ambientais levantadas anteriormente está a tendência da utilização máxima dos recursos naturais vegetais, motivando adição das fibras lignocelulósicas para fins de reforço mecânico em biocompósitos comestíveis. Além de melhorar as propriedades mecânicas, elas reduziram o coeficiente de difusão de vapor de água em filmes à base de HPMC [104]. O efeito benéfico de fibras de celulose é potencializado quando estas são cominuídas, em especial na forma de nanofibras ou nanocristais. No entanto, a maioria dos métodos de cominuição envolve reações químicas complexas e solventes tóxicos incompatíveis com aplicações comestíveis [2, 12, 13]. A delaminação de fibras de celulose através de microfluidização a altas pressões em suspensões aquosas foi eficiente na cominuição de fibras de celulose e maximização de suas capacidades de reforço [9, 14].

Por fim, destaca-se a evaporação de solvente – *casting* – como o método amplamente difundido de produção de bioplásticos e biocompósitos comestíveis. Até a presente data, não há registros da produção destes materiais, quando baseados em frutas e hortaliças, por outro método que não o *casting*, o que pode ser atribuído à termossensibilidade dos componentes envolvidos. A maior parte dos trabalhos publicados até o momento envolve o *casting* intermitente realizado em escala laboratorial – aqui tratado como *casting* descontínuo. Embora seja bem sucedido na produção de bioplásticos e biocompósitos comestíveis, este protocolo filmogênico envolve pequenos volumes e longos tempos de secagem – de 12 a 48 h –, sendo seu uso em operações industriais inviável [105]. Para superar esta limitação, foi proposto o *casting* contínuo. Este processo permitiu a redução do tempo de secagem de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de tomate para 12 min através do emprego de uma fonte emissora de radiação infravermelha – 4 min – e forno

com circulação de ar forçada a 132 °C – 8 min [87]. Bioplásticos à base de polpa de maçã [75], melancia, goiaba e maracujá [71] foram produzidos através da mesma abordagem, a qual foi também explorada no procedimento experimental aqui apresentado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Hidroxipropilmetilcelulose como matriz filmogênica

4.1.1 Material

Três *grades* de HPMC (Methocel[®] E15, Methocel[®] E4M e Methocel[®] K4M), fornecidos pela *Dow Chemical Company* (Tabela 4.1), foram utilizados a fim de avaliarem-se os efeitos do GS e do tamanho de cadeia – indicado pela massa molar – no desempenho dos materiais deles resultantes. Água ultrapura ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) deionizada em sistema Milli-Q (Barnstead Nanopure Diamond, EUA) foi usada em todos experimentos.

Tabela 4.1 Grau de substituição (GS), substituição molar (SM), teores de grupos metoxila e hidroxipropila e viscosidade de *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), informados pelo fabricante.

HPMC	GS	Metoxila (%)	SM	Hidroxipropila (%)	Viscosidade ^a (mPa s)
Methocel [®] E15	1,9	28-30	0,23	7-12	12-18
Methocel [®] E4M	1,9	28-30	0,23	7-12	3.000-5.600
Methocel [®] K4M	1,4	19-24	0,21	7-12	3.000-5.600

^a Viscosidades de soluções 2% (m v^{-1}) de HPMC em água, medidas a 20 °C.

4.1.2 Massa molar e distribuição de massa molar

As massas molares dos diferentes *grades* de HPMC – não informados pelo fornecedor – foram determinadas por cromatografia de exclusão por tamanho de alta eficiência (*HP-SEC*). A *HP-SEC* foi realizada em um cromatógrafo líquido (modelo SCL-10A, Shimadzu Co., Japão) equipado com detector de índice de refração diferencial (modelo RID-20A, Shimadzu Co.) e detector espectrofotométrico UV-visível (modelo SPD-10AV, Shimadzu Co.). Como eluente foi usada a mistura NaNO_3 0,1M/etileno glicol 0,1%. Foram utilizadas uma pré-coluna Shodex OHPak KB-G (50 mm x 6 mm) (10 μm) e duas colunas Shodex OHPak KB-806M (8 mm DI x 300 mm cada) (13 μm), associadas em série e preenchidas com gel de polihidroximetacrilato. Padrões de hidroxipropilcelulose (American Polymer Standards Co., EUA) foram utilizados para a construção de uma curva analítica. O volume de injeção foi de 20 μL , a temperatura foi de 35 °C e o fluxo foi de 1,0 mL min^{-1} . A aquisição e o tratamento dos dados se deram por meio do software CLASS-LC10 (versão 1.21).

4.1.3 Aspectos reológicos das soluções

Soluções aquosas contendo 1, 2 ou 3% (m v^{-1}) de cada *grade* de HPMC foram analisadas por reometria rotacional em reômetro (modelo MCR 301, Anton Paar GmbH, Áustria) operando com geometria de cilindros concêntricos (DG26.7) e taxas de cisalhamento variando entre 0,01 e 10.000 s^{-1} , a 20 °C.

4.1.4 Conformação em filmes

Os filmes foram conformados através da evaporação do solvente de soluções filmogênicas aquosas contendo 2% (m v⁻¹) de cada *grade* de HPMC, as quais foram degasadas sob vácuo de -500 mmHg até a ausência de bolhas de ar macroscópicas, espalhadas com espessura uniforme sobre uma lâmina de poli(tereftalato de etileno) (PET) e secas a 25 ± 2 °C por 24 h. Este processamento é tratado neste texto como *casting* descontínuo. Antes de todas as caracterizações, os filmes foram equilibrados a UR de 50% por pelo menos 48 h em dessecador contendo solução saturada de nitrato de magnésio.

4.1.5 Aspectos térmicos dos filmes

Cerca de 5 mg dos filmes foram aquecidos a 10 °C min⁻¹ desde 25 até 600 °C, sob atmosfera de ar sintético com vazão de 60 mL min⁻¹, em analisador termogravimétrico (modelo TA Q500, TA Instruments, Inc., EUA), para obterem-se as curvas termogravimétrica (*TG*) e *TG* derivada (*DTG*).

Amostras de aproximadamente 3 mg dos filmes foram alocadas em painéis de alumínio e analisadas em calorímetro exploratório diferencial (modelo DSC Q100, TA Instruments, Inc.), programado com rampa de aquecimento de -80 até 250 °C a uma razão de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹.

4.1.6 Aspectos estruturais dos filmes

Os filmes foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*) e módulo de atenuação por diamante operando em modo de refletância em espectrômetro *FTIR* (modelo

VERTEX 70, Bruker Optik GmbH, Alemanha), na região espectral de 4000 a 600 cm^{-1} e com resolução espectral de 2 cm^{-1} .

4.1.7 Aspectos mecânicos dos filmes

Cada filme foi cortado em pelo menos 6 corpos de prova de acordo com a ASTM D882 – 12 [106]. Estes foram tracionados a 10 mm min^{-1} por duas garras inicialmente separadas por 100 mm (L_0) em máquina universal de ensaios mecânicos (modelo DL3000, EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda., Brasil) equipada com célula de carga de 10 kgf. As propriedades mecânicas resistência à tração (σ_T), alongação na ruptura (ε_R) e módulo de Young (E) foram calculados conforme as equações 4.1 a 4.3, nas quais F , L e A_0 representam a força máxima suportada, a distância entre as garras no momento da ruptura e a área da seção transversal inicial do corpo de prova, respectivamente. A A_0 foi obtida multiplicando-se a largura do corpo de prova por sua espessura, determinados pela média aritmética de cinco medidas realizadas em posições aleatórias nos filmes secos com paquímetro e micrômetro digitais (Mitutoyo Corp., Kanogawa, Japão), respectivamente.

$$\sigma_T = F/A_0 \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_R = [(L - L_0)/L_0] \cdot 100 \quad (4.2)$$

$$E = \lim_{L \rightarrow 0} \sigma/L \quad (4.3)$$

4.1.8 Aspectos de barreira dos filmes

Cada filme foi cortado em pelo menos quatro corpos de prova circulares e afixados às bordas de capsulas de poli(metacrilato de metila) com aberturas circulares de 50,8 mm de diâmetro. Os corpos de prova serviram como

semibarreiras entre o interior das cápsulas – contendo 6 mL de água ultrapura – e uma cabine com temperatura de 30 ± 1 °C e UR de $30 \pm 3\%$. Os conjuntos foram pesados periodicamente durante 24 h para determinar-se a PVA, de acordo com uma modificação da ASTM E96 – 80 [107].

Isotermas de adsorção/dessorção de umidade aos/dos filmes foram obtidas, a 25 °C, em um sistema de sorção dinâmica de vapor (modelo DVS-1, Surface Measurement Systems Ltd., EUA). Antes das análises, as amostras foram desidratadas em dessecador a 25 °C. Aproximadamente 5 mg dos filmes foram posicionados na balança do equipamento, a qual monitorou a variação na massa da amostra enquanto a UR foi variada de 0 a 98% e de 98 a 0% em intervalos de 7%. Esta propriedade termodinâmica foi estudada para suportar as propriedades de barreira ao vapor de água dos filmes de HPMC.

A permeabilidade ao oxigênio (PO_2) dos filmes foi determinada através do procedimento manométrico descrito na norma ASTM D1434 – 2015 [108] em analisador de permeabilidade a gases (modelo VAC-V1, Labthink Instruments Co., Ltd., China) contendo gás oxigênio a alta pressão e UR de 0% numa câmara. A outra câmara foi evacuada por 8 h. A PO_2 foi quantificada pelo incremento na pressão na câmara previamente evacuada no curso do tempo.

4.1.9 Análise estatística dos dados

Os dados quantitativos foram submetidos a análise de variância ao nível de significância de 5%. Quando esta sugeriu que uma variável dependente fosse afetada pelos diferentes tratamentos ($p < 0,05$), seus valores médios foram comparados através de teste de Tukey, ao mesmo nível de significância.

4.2 Cominuição de fibras de celulose e otimização de sua dispersão em matriz de hidroxipropilmetilcelulose

4.2.1 Material

Diante do estudo descrito no item 4.1, o *grade* de HPMC Methocel[®] E4M foi selecionado para esta etapa e todas as subsequentes. Utilizaram-se, ainda, fibras de celulose oriundas de algodão (Sigmacell[®] Type 50, Sigma-Aldrich Brasil Ltda., Brasil) e água ultrapura.

4.2.2 Efeito das fibras de celulose no desempenho de filmes de HPMC

De modo a avaliar o efeito das fibras de celulose no desempenho mecânico de filmes à base de HPMC, uma suspensão aquosa contendo 2% (m v⁻¹) – valor determinado em ensaios preliminares – de HPMC Methocel[®] E4M e 1% (m v⁻¹) de fibras de celulose foi conformada em filmes por *casting* descontínuo, conforme descrito no item 4.1.4. Os filmes foram testados sob tração em máquina universal de ensaios mecânicos de acordo com a metodologia apresentada no item 4.1.7. Filmes consistindo apenas de HPMC Methocel[®] E4M foram utilizados como controle.

4.2.3 Microfluidização a altas pressões

Suspensões aquosas contendo 1% (m v⁻¹) de fibras de celulose foram submetidas a 0, 1, 5, 10, 15 e 20 ciclos de homogeneização a 138 MPa em microfluidizador (modelo Microfluidizer[®] M-110P, Microfluidics Corp., EUA).

4.2.4 Aspectos estruturais das fibras de celulose

Ressonância magnética nuclear do estado sólido (SSNMR)

O índice de cristalinidade das fibras de celulose foi determinado por SSNMR, através do espectro quantitativo obtido utilizando-se uma sequência com vários períodos de polarização cruzada (*CP*) separados por outros períodos (t_z) destinados à recuperação da magnetização ^1H perdida na transferência durante a *CP* [109, 110]. Esta técnica, conhecida como *MultiCP* [109], foi implementada e sua funcionalidade nas fibras de celulose foi verificada por meio da comparação de seus resultados com aqueles obtidos pela técnica quantitativa tradicional *single-pulse excitation with magic angle spinning (SPEMAS)*. As fibras de celulose foram analisadas por SSNMR em espectrômetro de RMN (modelo Avance 400, Bruker Optik GmbH, Alemanha), operando com frequência de 100,25 MHz para o ^{13}C e equipado com uma sonda (4 mm) de dupla ressonância com sistema pneumático de rotação em torno do ângulo mágico. Os seguintes parâmetros foram utilizados: larguras do pulso de 90° para ^1H e ^{13}C iguais a 2,7 e 3 μs , respectivamente; rotação da amostra de 14 kHz; desacoplamento em ^1H com campo da ordem de $\gamma B_1/2\pi = 60 \text{ kHz}$; aplicação de pulso de 180° no ^{13}C de eco de Hahn antes da aquisição de forma a obter um decaimento de indução livre sem distorção; tempo de espera entre experimentos (d_1) de 2 s; 9 blocos de *CP* com tempo de contato igual a 1 ms e um último *CP* com tempo de contato de 0,8 ms; e tempo de separação (t_z) entre os 10 blocos de *CP* igual a 0,9 s, destinado à repolarização da magnetização de ^1H [110, 111].

Difratometria de raios-X (DRX)

As fibras de celulose foram analisadas através do método pó, no modo tempo fixo com passo de $0,02^\circ$ e tempo de permanência de 4,0 s, no intervalo de ângulo de Bragg (2θ) de 5 a 60° , em difratômetro de raios-X (modelo XRD-6000, Shimadzu Co.) operando com radiação monocromática $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15428 \text{ nm}$), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Para o cálculo do índice

de cristalinidade, utilizaram-se Gaussianas para deconvoluir os picos e diferenciar as frações cristalina e amorfa. Este é um dos métodos mais confiáveis para este tipo de determinação por DRX [112, 113]. Quatro Gaussianas foram utilizadas para ajustar as curvas referentes às fases cristalinas da celulose e uma Gaussiana foi usada para a deconvolução da fração amorfa. O índice de cristalinidade foi calculado a partir da razão entre a área de todos os picos cristalinos e a área total.

Potencial zeta (ζ)

Os potenciais ζ das suspensões aquosas de fibras de celulose foram determinadas, a 25 °C e pH de aproximadamente 5,5, em analisador de mobilidade eletroforética (modelo Zetasizer NanoSeries ZS, Malvern Instruments Ltd., Reino Unido).

Relaxometria de RMN no domínio do tempo (TD-NMR)

As suspensões aquosas de fibras de celulose foram vertidas em tubos de ensaio e equilibradas a 33 °C em banho de água com recirculação. Em seguida, foram submetidas a análise relaxométrica via ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-NMR) utilizando um espectrômetro de bancada (modelo SpecFIT, Fine Instruments Technology, Brasil) com campo magnético estático de 0,35 T (frequência de ressonância 14,9 MHz para hidrogênio). O tempo de relaxação transversal (T_2) foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Kock e Colnago [114].

Os valores de T_2 foram medidos a partir do decaimento da intensidade dos ecos de spin num tempo t , $I(t)$, pela intensidade $I(0)$ usando a sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), de acordo com a equação 4.4, na qual $R_2 \equiv 1/T_2$ é a taxa de relaxação transversal.

$$I(t) = I(0) \exp(-t/T_2) \quad (4.4)$$

Para a realização da sequência CPMG, utilizaram-se pulsos de 90 ° de 8 μ s e 180 ° de 16 μ s, *relaxation or delay time* de 10 s e 4 scans com ciclagem

de fases. Foram adquiridos 15 mil ecos para cada curva de decaimento da magnetização transversal. Estes parâmetros foram fixados e, para cada amostra, foram realizados 16 experimentos variando-se o tempo entre os pulsos da CPMG desde 100 até 15.000 μ s. Os valores de R_2 foram medidos em função do intervalo interpulsos (τ_{CP}) na sequência CPMG a fim de obterem-se as curvas de dispersão R_2 em função de $1/\tau_{CP}$.

4.2.5 Aspectos reológicos das suspensões

As suspensões aquosas de fibras de celulose obtidas no item 4.2.3 foram analisadas por reometria rotacional conforme descrito no item 4.1.3.

4.2.6 Aspectos morfológicos das fibras de celulose

As suspensões das fibras de celulose originais e cominuídas foram depositadas em *stubs*, secas à temperatura ambiente, recobertas com ouro através de pulverização catódica e analisadas em microscópio eletrônico de varredura (modelo DSM960, Carl Zeiss, Alemanha) em modo de elétrons secundários e voltagem de aceleração de 20 kV.

4.2.7 Otimização da dispersão de fibras de celulose em matriz de HPMC

Suspensões aquosas contendo 1% ($m v^{-1}$) de fibra de celulose foram microfluidizadas conforme o delineamento composto central rotacional (DCCR) proposto na Tabela 4.2 a fim de estudarem-se os efeitos conjuntos do teor de

fibra de celulose e do número de ciclos de microfluidização no desempenho mecânico do material. Em seguida, as suspensões microfluidizadas foram adicionadas dos respectivos teores de HPMC ($X_{\text{HPMC}} = 100 - X_{\text{FC}}$) – mantendo-se o teor de sólidos em 2% (m v^{-1}) – e conformadas em filme por *casting* descontínuo, conforme descrito anteriormente neste texto. Foram realizados 10 experimentos de maneira aleatória, sendo um fatorial completo 2^2 , quatro ensaios nas condições axiais e duas repetições no ponto central.

Tabela 4.2 Níveis das variáveis teor de fibra de celulose (X_{FC} ; em relação à massa da matriz) e número de ciclos de microfluidização calculados em função dos níveis codificados do DRRC.

Variável independente	Nível codificado				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
X_{FC} (% m m^{-1})	5,0	12,5	27,5	42,5	50,0
Número de ciclos	0	2	6	10	12

4.2.8 Aspectos mecânicos dos filmes

Corpos de prova retangulares ($\sim 50 \text{ mm} \times \sim 5 \text{ mm}$) dos filmes foram equilibrados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e UR de 50% por pelo menos 48 h e ensaiados sob tração em analisador térmico dinâmico-mecânico (modelo DMA Q800, TA Instruments, Inc.) equipado com célula de carga de 18 N. Os filmes foram estirados a $0,1\% \text{ min}^{-1}$. As propriedades mecânicas resistência à tração e módulo de Young foram determinadas pelas equações 4.1 e 4.3, respectivamente.

4.2.9 Aspectos morfológicos dos filmes

Filmes representando o ponto central – $X_{FC} = 27,5\%$ e 6 ciclos de microfluidização – e os extremos da variável número de ciclos – 0 e 12 ciclos, mantendo-se $X_{FC} = 27,5\%$ – do DCCR (Tabela 4.2), assim como um filme composto apenas de HPMC, tiveram suas morfologias investigadas.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes foi realizada de acordo com a metodologia descrita no item 4.2.6. Analisaram-se a superfície do filme que não estava em contato com o substrato durante a secagem e a superfície de fratura. Para a análise das superfícies de fratura, foram utilizadas as seções transversais dos corpos de prova testados e fraturados durante o ensaio de tração (item 4.2.8).

4.2.10 Análise estatística dos dados

Os dados quantitativos foram submetidos a análise de variância a 5% de significância. Quando diferenças significativas ($p < 0,05$) foram sugeridas, teste de Tukey foi utilizado para comparação das médias, também a 5% de significância. Com os dados obtidos após o DCCR, modelos de regressão quadráticos foram ajustados para as propriedades mecânicas do material. A importância dos componentes do modelo foi avaliada por análise de variância e apenas os efeitos significativos foram mantidos. O nível de significância adotado foi de 5%.

4.3 Produção escalonada de biocompósito biodegradável baseado nos resíduos do processamento de cenoura

4.3.1 Material

Cenouras frescas ($26,3 \pm 1,6$ cm de comprimento e $4,2 \pm 0,6$ cm de diâmetro) foram adquiridas no comércio de São Carlos – SP. Assim como na etapa anterior, utilizararam-se HPMC Methocel[®] E4M e fibras de celulose.

4.3.2 Processamento mínimo das cenouras

Cenouras *in natura* (Figura 4.1A) foram submetidas ao processamento mínimo [115], conforme ilustrado na Figura 4.1. Inicialmente, 100 mL de solução de cloreto de benzalcônio a 50% foram diluídos em 20 L de água. Esta solução foi utilizada para a sanitização da câmara fria (Figura 4.1C), superfícies de manipulação e utensílios. As hortaliças foram sanitizadas em solução de hipoclorito de sódio a 200 ppm por 10 min, a 4 ± 1 °C e $\text{pH} \approx 7,5$ (Figura 4.1B). As extremidades das raízes sanitizadas foram removidas previamente ao descascamento e ao corte em cubos com arestas de aproximadamente 1 cm (Figura 4.1D). O refugo – pontas e demais porções visualmente deterioradas – foi descartado e as demais porções foram mantidas por mais 10 min na mesma solução sanitizante (Figura 4.1E) antes de serem centrifugadas (Figura 4.1F). O resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC) – raspas e pedaços desuniformes que não seriam comercializados como produtos minimamente processados – foi triturado em multiprocessador e utilizado.

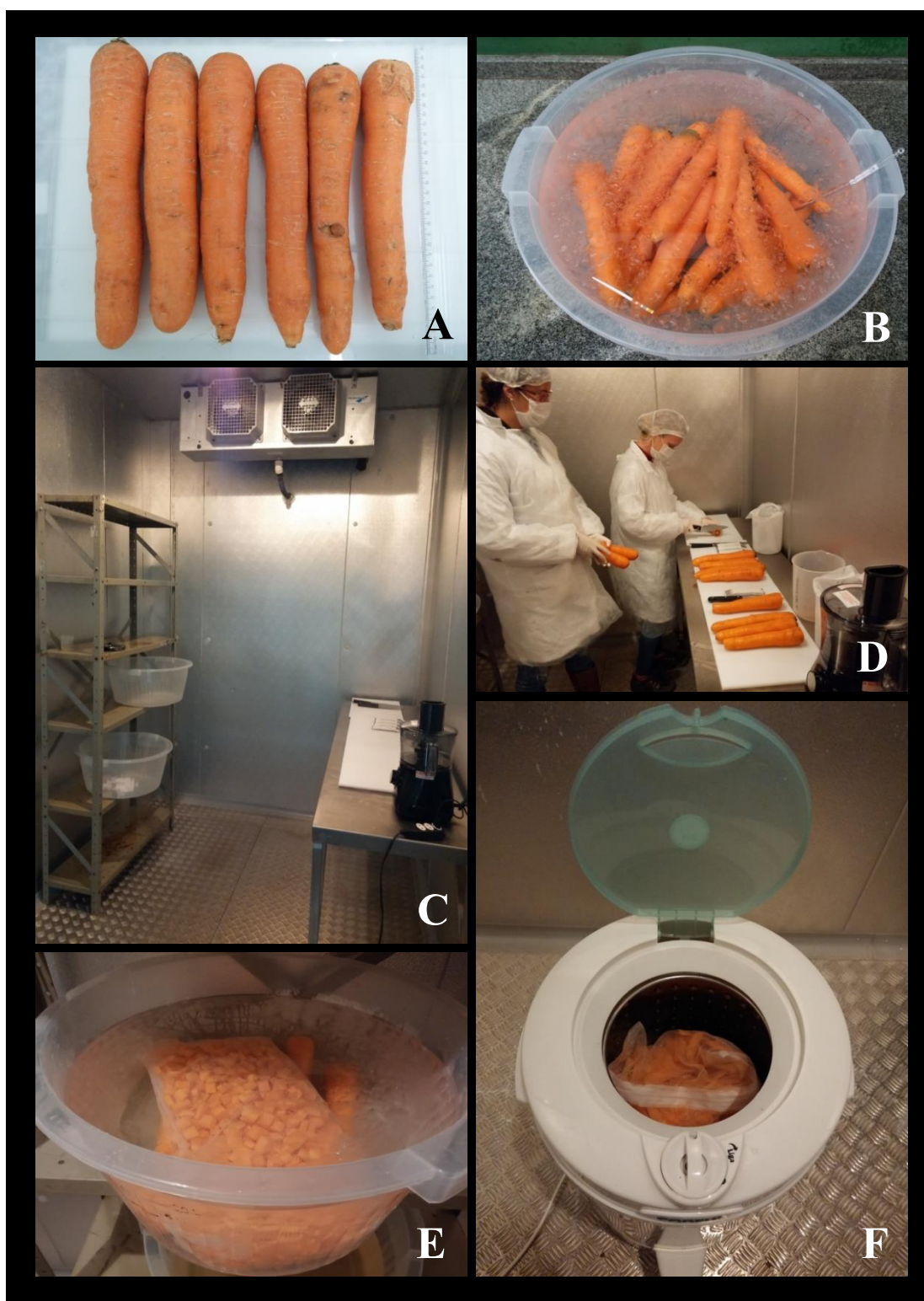


Figura 4.1 Etapas do processamento mínimo de cenoura: A) recepção e seleção; B) descontaminação por sanitização e enxague; C) câmara fria na qual o procedimento fora realizado; D) descascamento e corte; E) refrigeração; e F) centrifugação.

4.3.3 Efeito do RPMC na matriz de HPMC

A fim de entender o comportamento de filmes obtidos a partir de misturas entre RPMC e HPMC Methocel[®] E4M, ambos os componentes foram combinados em formulações de base aquosa em proporções adequadas para obterem-se filmes com as proporções mostradas na primeira coluna da Tabela 4.3. As formulações filmogênicas foram conformadas em filmes por *casting* descontínuo (vide item 4.1.4).

Tabela 4.3 Composições de formulações filmogênicas de base aquosa contendo resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

HPMC:RPMC	HPMC (g)	RPMC (g)	Água (mL)
1:0	1,6	-	80
2:1	1,1	0,5	80
1:1	0,8	0,8	80
2:3	0,6	1,0	80
0:1	-	1,6	80

Uma vez equilibrados a UR de 50%, os filmes produzidos foram ensaiados sob tração em máquina universal de ensaios mecânicos, de acordo com a metodologia descrita no item 4.1.7. As propriedades mecânicas resistência à tração, módulo de Young e alongação na ruptura foram determinadas. Os filmes produzidos a partir das diferentes combinações entre RPMC e HPMC foram, ainda, analisados no tocante às suas barreiras ao vapor de água através do procedimento detalhado no item 4.1.8.

4.3.4 Otimização da formulação de biocompósitos

Uma vez compreendidos os efeitos isolados de fibras de celulose (etapa 4.2) e RPMC (item 4.3.3) no desempenho de filmes de HPMC, os três componentes foram combinados em diferentes proporções por meio de um delineamento de mistura ternária. As concentrações mássicas de HPMC e fibras de celulose foram variadas entre 0 e 100%, enquanto àquela de RPMC foi imposta a restrição de variação entre 0 e 80% – experimentos preliminares indicaram que teores superiores de RPMC não levam à formação de camadas coesas e destacáveis do substrato na forma de filmes autossuportáveis. Somaram-se 15 ensaios, realizados de maneira aleatória, cujas formulações estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Proporções mássicas (X) dos componentes resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC), fibras de celulose (FC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) nos biocompósitos e suas massas (m) em 100 mL de formulação filmogênica.

Ensaio	X_{RPMC}	X_{HPMC}	X_{FC}	m_{RPMC} (g)	m_{HPMC} (g)	m_{FC} (g)
1	0,00	1,00	0,00	0,0	2,0	0,0
2	0,20	0,40	0,40	0,4	0,8	0,8
3	0,40	0,30	0,30	0,8	0,6	0,6
4	0,20	0,15	0,65	0,4	0,3	1,3
5	0,00	0,50	0,50	0,0	1,0	1,0
6	0,40	0,00	0,60	0,8	0,0	1,2
7	0,00	0,00	1,00	0,0	0,0	2,0
8	0,40	0,60	0,00	0,8	1,2	0,0

9	0,80	0,20	0,00	1,6	0,4	0,0
10	0,80	0,00	0,20	1,6	0,0	0,4
11	0,00	0,50	0,50	0,0	1,0	1,0
12	0,00	0,00	1,00	0,0	0,0	2,0
13	0,60	0,25	0,15	1,2	0,5	0,3
14	0,20	0,65	0,15	0,4	1,3	0,3
15	0,00	1,00	0,00	0,0	2,0	0,0

Os filmes, conformados via *casting* descontínuo (item 4.1.4), foram submetidos a ensaio de tração em analisador térmico dinâmico-mecânico por meio do procedimento apresentado no item 4.2.8 deste texto. As propriedades mecânicas resistência à tração, módulo de Young e alongação na ruptura foram utilizadas como variáveis resposta.

4.3.5 Escalonamento da produção do biocompósito otimizado

A formulação considerada ótima ($X_{RPMC} = 0,33$; $X_{HPMC} = 0,14$; $X_{FC} = 0,53$ – discutida na seção 4.3.4) foi conformada em filmes em um sistema contínuo de laminação (modelo KTF-B, Werner Mathis AG, Suíça). A Figura 4.2, embora envolva uma formulação filmogênica distinta da que é abordada neste texto, ilustra as etapas principais deste método de processamento, aqui denominado *casting* contínuo. A formulação filmogênica foi vertida em esteira transportadora feita do poliéster Mylar (DuPont Teijin Films U.S. Ltd., EUA) (Figura 4.2A) e espatulada (Figura 4.2B) a uma lâmina úmida de espessura igual a 1,50 mm. Pás limitadoras impuseram ao filme uma largura de 26 cm. A camada de solução filmogênica foi conduzida a $0,10 \text{ m min}^{-1}$ através de um estágio de pré-secagem com radiação infravermelha – 30 cm a aproximadamente $45 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.2C) – e dois estágios de secagem em forno convectivo a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (92

cm cada). Em seguida, o filme seco (Figura 4.2D) foi destacado do substrato, o qual foi bobinado. A distância percorrida desde a alimentação até o fim do último forno foi de 3,0 m e levou 30 min. A mesma formulação filmogênica foi conformada por *casting* descontínuo (item 4.1.4) para fins de comparação.

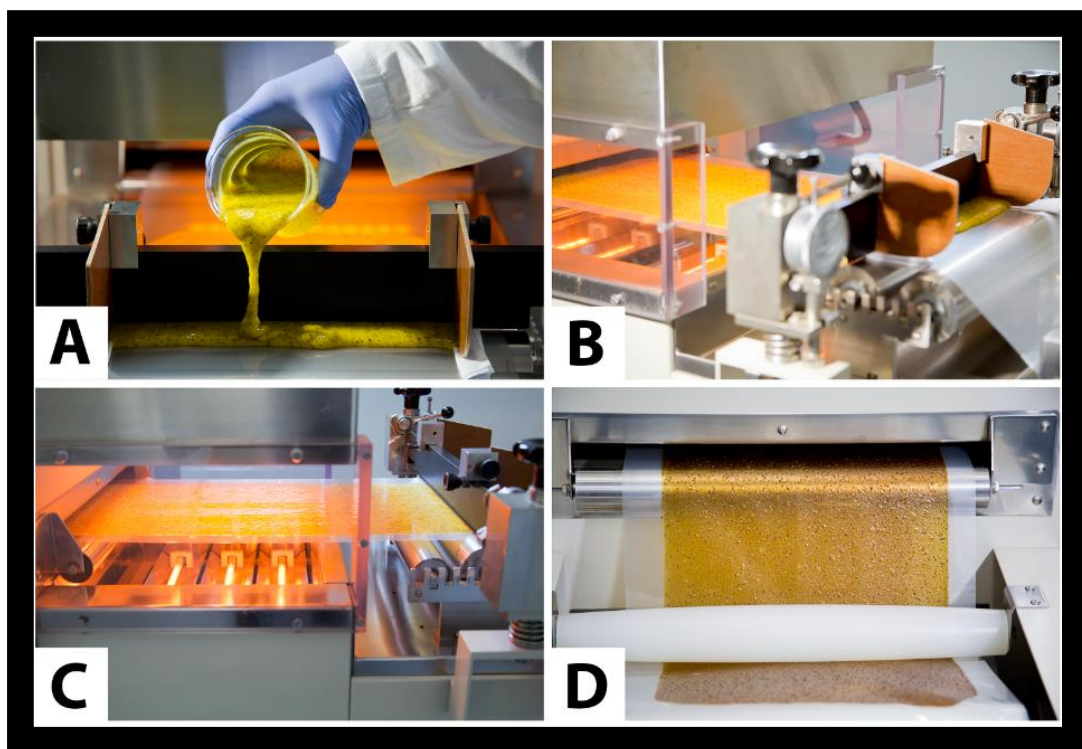


Figura 4.2 Imagens do sistema contínuo de laminação [116].

4.3.6 Biodegradabilidade do biocompósito otimizado escalonado

O comportamento do biocompósito em solo foi avaliado durante 75 dias a 30 °C, sendo a quantidade de gás carbônico produzida em função da biodegradação aeróbia do material quantificado em respirômetro automático (Micro-Oxymax Respirometer System, Columbus Instruments, EUA). O ensaio de biodegradação aeróbia foi realizado em consonância com a norma ASTM D5988 – 12 [117], com algumas adaptações. Como inóculo, utilizaram-se uma mistura contendo 50% ($m\ m^{-1}$, base seca) de composto esterco bovino:bagaço

de cana-de-açúcar (1:2) e 50% (m m⁻¹, base seca) de húmus de minhoca. A umidade do inóculo foi ajustada para 60%. O biocompósito foi triturado em moinho de impacto (modelo A 11, IKA Works Inc., Alemanha), peneirado a 50 mesh – peneira com aberturas de 300 µm – e misturado vigorosamente com o inóculo em frascos de vidro borossilicato com vedação hermética conectados ao sistema de análise respirométrica por meio de um sistema fechado. Cada frasco foi adicionado de 4,95 g de inóculo e 0,05 g de amostra. Frascos contendo 5,00 g de inóculo foram utilizados como branco. Frascos contendo amido solúvel P.A. ACS (Dinâmica Química Contemporânea Ltda., Brasil) ao invés de biocompósito foram utilizados como controle positivo, dado que trata-se de um material de biodegradabilidade conhecida. Para eliminar o efeito do tamanho das partículas – pó *versus* filme triturado –, um filme de amido termoplástico (TPS) – amido plastificado com 30% (m m⁻¹) de glicerol – foi triturado e testado da mesma maneira, servindo como um controle positivo adicional. Cada tratamento foi montado em triplicatas, totalizando 12 frascos. Semanalmente, 0,5 mL de água foi adicionada aos frascos para repor a umidade perdida. Para os cálculos de biodegradação via produção de dióxido de carbono (Tabela C1), moléculas teóricas de carboidratos (C_xH_yO_z) foram construídas a partir de determinações de C, H e O nos materiais em analisador elementar (modelo 2400 CHNS/O Series II, PerkinElmer Inc., EUA).

4.3.7 Aspectos físico-mecânicos do biocompósito otimizado escalonado

Os biocompósitos contendo a formulação otimizada e conformados através de *casting* descontínuo e contínuo foram caracterizados no tocante às suas propriedades mecânicas e de barreira à umidade conforme as metodologias apresentadas nos itens 4.1.7 e 4.1.8, respectivamente, a exceção do ensaio de tração, que foi realizado nas direções paralela e transversal à da laminação. As respostas analisadas foram resistência à tração, módulo de Young, alongação na ruptura e permeabilidade ao vapor de água. Ademais, a

natureza hidrofílica/hidrofóbica destes materiais foi estudada em goniômetro ótico automático (modelo CAM 101, KSV Instruments, Finlândia), o qual monitorou o ângulo entre uma gota (5-7 μL) de água ultrapura e as superfícies dos biocompósitos a cada 3 s durante 180 s. O ângulo de contato médio em cada tempo foi a média aritmética dos ângulos determinados nas extremidades direita e esquerda da gota. Cada filme foi analisado em pelo menos 7 pontos.

4.3.8 Análise estatística dos dados

Os dados quantitativos foram submetidos a análise de variância a 5% de significância seguida de análise de regressão ou teste de Tukey para comparação de médias, quando necessário. Modelos de regressão quadráticos foram ajustados para as propriedades mecânicas do material a partir dos dados gerados no delineamento de mistura. A importância dos componentes do modelo foi avaliada por análise de variância e apenas os efeitos significativos foram mantidos. O nível de significância adotado foi de 5%.

4.4 Produção escalonada de bioplástico comestível utilizando polpa de pêssego

4.4.1 Material

Foram utilizados HPMC Methocel[®] E4M, fibras de celulose Sigmacell[®] Type 50, polpa de pêssego pasteurizada (De Marchi, Brasil) e água ultrapura.

4.2.2 Efeito da polpa de pêssego na matriz de HPMC

Soluções aquosas contendo 2,5%, 5,0% ou 7,5% (m v^{-1}) de polpa de pêssego foram adicionadas de 2% (m v^{-1}) de HPMC Methocel[®] E4M e conformadas em filmes por *casting* descontínuo, conforme descrito no item 4.1.4. Uma solução contendo apenas 7,5% (m v^{-1}) de polpa de pêssego e outra contendo somente 2% (m v^{-1}) de HPMC foram conformadas em filmes de maneira análoga para fins de comparação. Após serem equilibrados a UR de 50%, corpos de prova dos filmes produzidos foram ensaiados sob tração em máquina universal de ensaios mecânicos (item 4.1.7). As propriedades mecânicas resistência à tração, módulo de Young e alongação na ruptura foram determinadas. Ademais, as PVAs dos filmes foram determinadas conforme metodologia descrita no item 4.1.8.

4.4.3 Otimização da formulação de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de pêssego

De posse dos efeitos isolados de fibras de celulose (etapa 4.2) e polpa de pêssego (item 4.4.2) no desempenho de filmes de HPMC, biocompósitos comestíveis foram formulados com estes componentes a partir de um delineamento de mistura ternária. A proporção mássica de cada componente foi variada entre 0 e 1, sendo que em cada experimento o somatório das proporções mássicas dos três componentes igualou-se à unidade. Diferentemente do experimento de mistura proposto na etapa 4.3.4, neste caso não houve restrições de composição uma vez que todos os componentes, ainda que puros, levam à formação de filmes autossuportáveis – constatado em testes preliminares (dados não apresentados). Totalizaram-se 10 ensaios, realizados de maneira aleatória, cujas formulações estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Proporções mássicas (X) dos componentes polpa de pêsego (PP), fibras de celulose (FC) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) nos biocompósitos e suas massas (m) em 100 mL de formulação filmogênica.

Ensaio	X_{PP}	X_{HPMC}	X_{FC}	m_{PP} (g)	m_{HPMC} (g)	m_{FC} (g)
1	1,000	0,000	0,000	2,000	0,000	0,000
2	0,000	1,000	0,000	0,000	2,000	0,000
3	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	2,000
4	0,500	0,500	0,000	1,000	1,000	0,000
5	0,500	0,000	0,500	0,500	0,000	1,000
6	0,000	0,500	0,500	0,000	1,000	1,000
7	0,667	0,167	0,167	1,334	0,334	0,334
8	0,167	0,667	0,167	0,334	1,334	0,334
9	0,167	0,167	0,667	0,334	0,334	1,334
10	0,333	0,333	0,333	0,666	0,666	0,666

Os filmes foram conformados por *casting* descontínuo (item 4.1.4) e submetidos a ensaio de tração em analisador térmico dinâmico-mecânico (item 4.2.8). As propriedades mecânicas resistência à tração, módulo de Young e alongação na ruptura foram utilizadas como variáveis resposta para o ajuste de modelos preditivos e construção de superfícies de respostas.

4.4.4 Escalonamento da produção do bioplástico otimizado

A formulação considerada ótima ($X_{PP} = 0,85$; $X_{HPMC} = 0,15$) foi conformada em filmes por *casting* contínuo a exemplo do que fora reportado no item 4.3.5, nas mesmas condições. De maneira análoga, esta também foi conformada por *casting* descontínuo (item 4.1.4), para comparação.

4.4.5 Efeito do escalonamento nas propriedades do bioplástico

Amostras de massa conhecida (1-2 g) dos bioplásticos produzidos por *casting* descontínuo e contínuo foram homogeneizadas com 20 mL de metanol P.A. e mantidas a 4 °C por 24 h. Após, foram centrifugadas (modelo Rotina 380 R, Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Alemanha) por 10 min a 15 °C e 10.000 rpm. A determinação da capacidade antioxidante (CA) baseou-se na metodologia descrita por Brand-Williams e colaboradores [118]. Para tal, o sobrenadante foi diluído em metanol P.A. em diferentes proporções para obterem-se as diluições 25, 50, 75 e 100%. Alíquotas – 0,1 mL – das soluções produzidas foram misturadas a 3,9 mL de solução 0,0024% ($m\ v^{-1}$) de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH; Sigma-Aldrich Co. LLC, EUA). A mistura foi mantida no escuro à temperatura ambiente e, após 30 min, teve sua absorvância determinada em espectrofotômetro (modelo UV-1601PC, Shimadzu Co., Japão) a 515 nm. Metanol e a solução de DPPH foram usados como branco e controle, respectivamente, ambos na ausência de amostra. Uma curva analítica foi ajustada variando-se as concentrações de ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico (Trolox) – um antioxidante padrão, análogo à vitamina E – de 0 a 800 mg L⁻¹ e foi usada para expressar quantitativamente a CA dos filmes, em $\mu\text{g Trolox g}^{-1}$.

Para a determinação dos minerais presentes nos bioplásticos, uma massa conhecida (1-2 g) destes foi digerida com 10 mL de ácido nítrico P.A., 5

mL de ácido clorídrico P.A. e 3 mL de peróxido de hidrogênio 30 vol em bloco digestor (modelo SL-25/40, Solab Equipamentos para Laboratório Ltda., Brasil) a 140 °C por 24 h. As amostras digeridas foram filtradas com papel de filtro em balões volumétricos de 50 mL, cujos volumes foram completados com água ultrapura. As soluções resultantes foram analisadas em espectrômetro de absorção atômica (modelo PinAAcle 900T, PerkinElmer, Inc., EUA), com chama e fontes de radiações em comprimentos de onda específicos para a determinação dos minerais Fe (248,33 nm), K (766,49 nm), Mg (285,21 nm), Ca (422,67 nm), Mn (279,48 nm) e Na (589,00 nm). Curvas analíticas foram previamente construídas com soluções padrão de cada um destes minerais e usadas para a interpretação quantitativa dos resultados. As análises foram conduzidas em triplicatas.

Medidas colorimétricas diretas dos bioplásticos foram realizadas em colorímetro digital (modelo CR-400, Konica Minolta Sensing, Inc., Japão). A luminosidade (L^*) e os parâmetros de cromaticidade a^* (vermelho-verde) e b^* (amarelo-azul) foram determinados em pelo menos três pontos aleatórios ao longo das superfícies dos filmes. A diferença de cor total (ΔE), tomando-se a formulação filmogênica como referência, foi calculada pela equação 4.5. O amarelecimento (YI) e o índice de alvura (WI) foram calculados pelas equações 4.6 e 4.7, respectivamente. Nestas equações, os índices FF e B referem-se, respectivamente, à formulação filmogênica e ao bioplástico.

$$\Delta E = [(L_B - L_{FF})^2 + (a_B - a_{FF})^2 + (b_B - b_{FF})^2]^{0,5} \quad (4.5)$$

$$YI = 142,86 b_B L_B^{-1} \quad (4.6)$$

$$WI = 100 - [(100 - L_B)^2 + a_B^2 + b_B^2]^{0,5} \quad (4.7)$$

4.4.6 Análise estatística dos dados

Os dados quantitativos foram submetidos a análise de variância a 5% de significância seguida de análise de regressão ou teste de Tukey para

comparação de médias, quando necessário. Modelos de regressão quadráticos foram ajustados para as propriedades mecânicas do material a partir dos dados gerados no delineamento de mistura. A importância dos componentes do modelo foi avaliada por análise de variância e apenas os efeitos significativos foram mantidos. O nível de significância adotado foi de 5%. Os modelos finais foram utilizadas para construir as superfícies de resposta empregadas na interpretação dos resultados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Hidroxipropilmetilcelulose como matriz filmogênica

5.1.1 Massa molar e distribuição de massa molar

Os tamanhos e as distribuições de tamanhos das cadeias dos diferentes *grades* de HPMC foram investigados por *HP-SEC*. Os padrões de hidroxipropilcelulose levaram à curva analítica descrita pela equação 5.1 ($R^2 = 0,9983$), na qual M_W representa o logaritmo da massa molar – em g – e t o tempo de retenção – em min.

$$M_W = 5,322 \cdot 10^{-4} (10 - t)^3 + 2,295 \cdot 10^{-3} (x - 10)^2 - 0,3644 (x - 10) + 7,3559 \quad (5.1)$$

Os cromatogramas e os resultados obtidos estão apresentados, respectivamente, na Figura 5.1 e na Tabela 5.1.

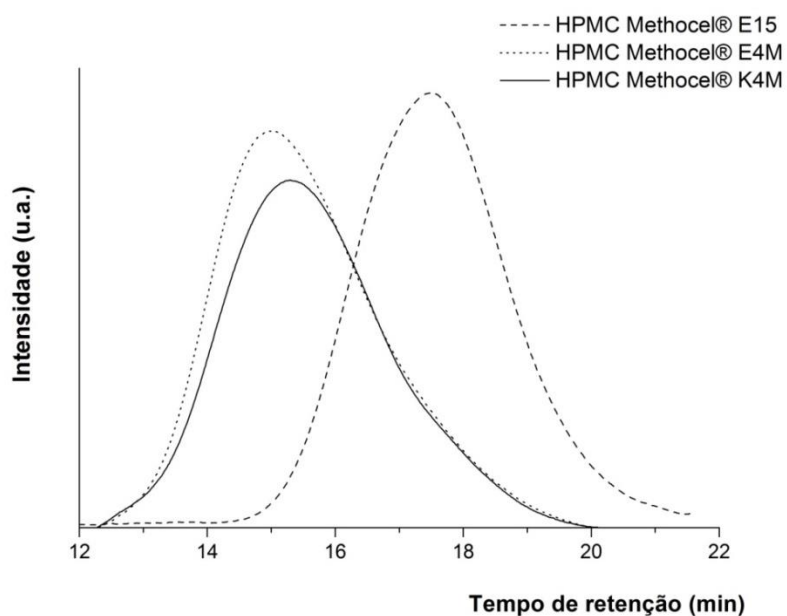


Figura 5.1 Cromatogramas de exclusão por tamanho de alta eficiência (*HP-SEC*) de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

Tabela 5.1 Massa molar ponderal média (M_w), massa molar numérica média (M_n) e índice de polidispersividade (M_w/M_n) de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

HPMC	M_w (g mol ⁻¹)	M_n (g mol ⁻¹)	M_w/M_n
Methocel [®] E15	51.097	15.481	3,30
Methocel [®] K4M	351.490	80.890	4,35
Methocel [®] E4M	331.893	75.211	4,41

Como esperado em função dos dados informados pelo fabricante, as cadeias dos *grades* de HPMC Methocel[®] E4M e Methocel[®] K4M são muito maiores que aquelas da HPMC Methocel[®] E15, razão pela qual a viscosidade de soluções aquosas desta última é inferior às das demais (Tabela 4.1). Esta relação foi corroborada por viscosimetria de soluções diluídas (Apêndice A).

5.1.2 Aspectos reológicos das soluções

As curvas reológicas das soluções aquosas dos diferentes *grades* de HPMC estão apresentadas na Figura 5.2 e na Figura 5.3.

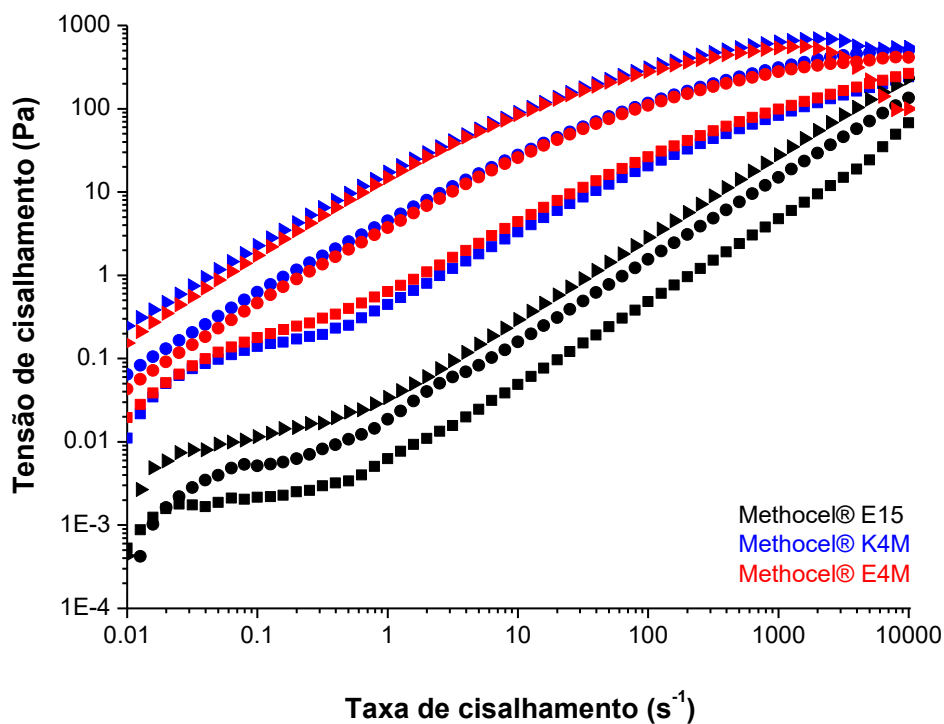


Figura 5.2 Curvas reológicas de soluções aquosas contendo 1 (■), 2 (●) ou 3% (►) ($m v^{-1}$) de cada *grade* de hidroxipropilmetilcelulose.

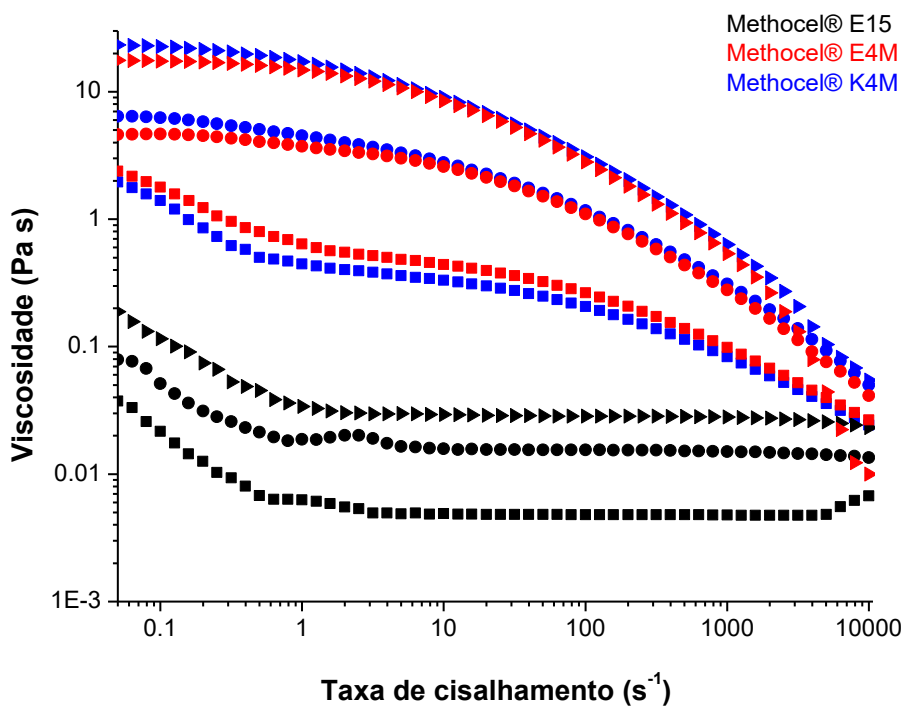


Figura 5.3 Viscosidades de soluções aquosas contendo 1 (■), 2 (●) ou 3% (►) ($m v^{-1}$) de cada *grade* de hidroxipropilmetilcelulose.

Soluções mais concentradas apresentaram maior viscosidade, independente do *grade* de HPMC. Conforme anunciado pelo fabricante (Tabela 4.1), verifica-se que o GS não exerce grande influência no comportamento reológico de soluções de HPMC, uma vez que as curvas reológicas das soluções contendo as mesmas concentrações dos *grades* Methocel[®] K4M e Methocel[®] E4M aparecem praticamente sobrepostas (Figura 5.2 e Figura 5.3).

A massa molar, contudo, mostrou influência pronunciada no comportamento reológico destas soluções, principalmente na região de baixas taxas de cisalhamento: cadeias mais longas apresentam maiores graus de enovelamento e emaranhamento físico capazes de oferecer resistência ao escoamento e ao fluxo, refletindo em viscosidades mais elevadas [119]. Isto é evidenciado pelos valores de viscosidade dos *grades* de maiores massas molares duas ordens de grandeza superiores aos do Methocel[®] E15.

Outra observação relevante no tocante do comportamento reológico é a transição do perfil pseudoplástico – redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento – para o Newtoniano – viscosidade constante e independente da taxa de cisalhamento – observada nas curvas referentes ao *grade* Methocel[®] E15. O comportamento pseudoplástico é o mais comum em materiais poliméricos e advém do desenovelamento e do alinhamento das macromoléculas quando cisalhadas [119]. Em baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade é elevada pois o gradiente de velocidades não é capaz de desenovelar as cadeias, que então oferecem alta resistência ao fluxo. Na medida em que a taxa de cisalhamento aumenta, as macromoléculas são gradativamente desenoveladas – fenômeno acompanhado de queda na viscosidade – e, quando as taxas de cisalhamento são suficientemente elevadas, quase não há nós entre as macromoléculas, que então se orientam na direção do fluxo. Neste caso, a solução pode apresentar comportamento Newtoniano [119]. Esta observação é atribuída ao menor nível de emaranhamento intermolecular do Methocel[®] E15 – resultante de sua menor massa molar – quando comparado aos dos demais *grades*, o que permite o desenovelamento a taxas de cisalhamento mais baixas.

5.1.3 Propriedades estruturais dos filmes

A Figura 5.4 apresenta os espectros de *FTIR* dos filmes à base dos diferentes *grades* de HPMC. Os espectros obtidos mostraram-se suficientemente semelhantes, uma vez que trata-se de materiais da mesma natureza química, apresentando os mesmos grupos funcionais. Podem ser observadas bandas na região de 2900 cm^{-1} atribuídas à deformação axial da ligação C–H de cadeia alifática [120]. A presença dessas bandas, localizadas em 2972 , 2902 e 2836 cm^{-1} é referente aos grupamentos $-\text{CH}_3$ advindos da substituição de grupamentos hidroxila por grupamentos metoxila e hidroxipropila.

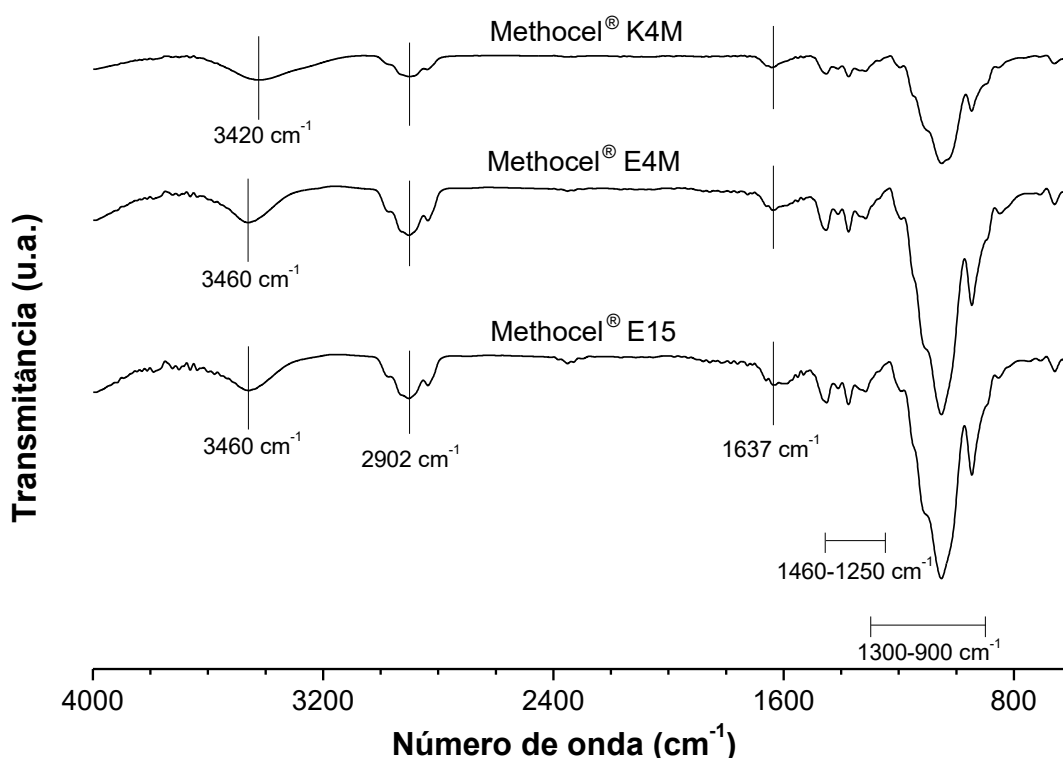


Figura 5.4 Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes à base de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose.

As absorções referentes à deformação axial da ligação C–O–C podem ser observadas na região entre 900 e 1300 cm^{-1} [121, 122], comuns na molécula da celulose e, principalmente, dos éteres de celulose como a HPMC. Bandas na região de 1250 a 1460 cm^{-1} , aqui observadas a 1315, 1374, 1410 e 1452 cm^{-1} , podem ser atribuídas à deformação angular da ligação C–H na cadeia $-(\text{CH}_2)_n-$ [120]. A banda próxima a 1645 [122] e 1650 cm^{-1} [121] está relacionada à deformação axial das carbonilas presentes nas unidades glicosídicas da celulose. Nos espectros apresentados acima, ela foi observada em 1637 cm^{-1} .

Embora semelhantes, os espectros obtidos apresentaram diferenças pontuais, impulsionadas principalmente pela variação no GS dos *grades* de HPMC. A banda próxima a 3430 cm^{-1} corresponde à deformação axial da ligação O–H [122]. O deslocamento desta banda, que ocorre em 3420 cm^{-1} no espectro da HPMC Methocel[®] K4M, para números de onda superiores – próximos a 3460 cm^{-1} – nas demais amostras é um indício do enfraquecimento da rede de interações do tipo ligação de hidrogênio [123]. Isto condiz com a maior ocorrência de grupamentos hidroxila na HPMC Methocel[®] K4M, dado que as amostras de HPMC Methocel[®] E4M e Methocel[®] E15 apresentam maior GS (Tabela 4.1). Esta informação é suportada pelo alargamento, na HPMC Methocel[®] K4M, desta banda centralizada perto de 3500 cm^{-2} . Este alargamento se deve à maior ocorrência de ligações de hidrogênio [120].

5.1.4 Aspectos mecânicos dos filmes

A Tabela 5.2 destaca as propriedades mecânicas dos filmes estudados.

Tabela 5.2 Espessura, resistência à tração (σ_T), alongação na ruptura (ϵ_R) e módulo de Young (E) de filmes à base de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

HPMC Methocel[®]	Espessura (μm)	σ_T (MPa)	ϵ_R (%)	E (GPa)
E15	25 ± 4^a	31 ± 6^a	6 ± 2^a	$1,4 \pm 0,1^a$
K4M	43 ± 3^b	52 ± 3^b	12 ± 2^b	$1,7 \pm 0,1^b$
E4M	30 ± 3^a	67 ± 8^c	17 ± 3^c	$1,8 \pm 0,2^b$

^{abc} Numa mesma coluna, valores médios \pm desvios padrão diferentes ($p < 0,05$) são seguidos por letras diferentes.

Os filmes à base da HPMC Methocel[®] E4M apresentaram maior resistência à tração e alongação na ruptura que aqueles à base da HPMC Methocel[®] E15. Os aumentos de quase 120 e 200%, respectivamente, se devem à maior massa molar da HPMC Methocel[®] E4M (Tabela 5.1). Este material apresenta um maior número de moléculas entre seus poucos domínios cristalinos, ancorando mais fortemente a estrutura do estado agregado [35]. As consequências são o aumento da resistência, da extensibilidade e, assim, da tenacidade. Os maiores níveis de emaranhamento físico como consequência das maiores cadeias da HPMC Methocel[®] E4M contribuem para a maior resistência à tração de seus filmes quando comparados àquelas da HPMC de menor massa molar. Os filmes à base da HPMC Methocel[®] E4M também foram mais resistentes que aqueles à base da HPMC Methocel[®] K4M, o que é atribuído ao efeito de ancoragem que os grupos metoxila promovem nas cadeias de HPMC, dado que são mais volumosos que as hidroxilas originalmente presentes na cadeia celulósica. Esta ancoragem exige que maiores níveis energéticos sejam fornecidos aos filmes para que haja a ruptura dos mesmos, refletindo a maior resistência à tração observada.

Os comportamentos dos filmes analisados estão representados graficamente na Figura 5.5, na qual as forças medidas encontram-se plotadas como uma função das deformações impostas às amostras.

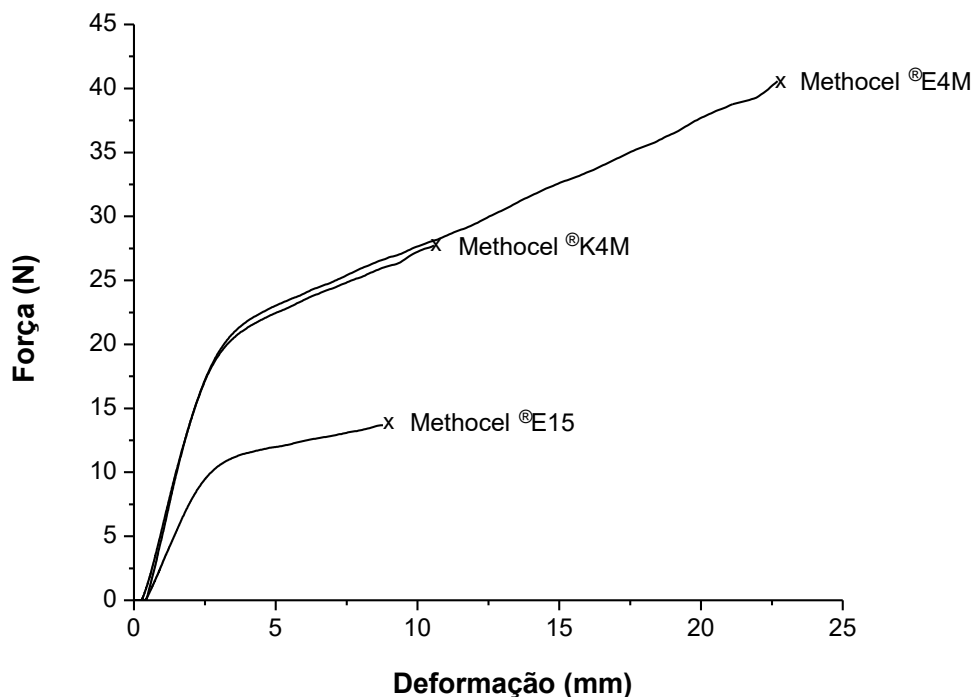


Figura 5.5 Comportamentos mecânicos sob tração representativos de filmes à base de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose.

O GS não influenciou o módulo de Young, já que esta propriedade não diferiu entre as amostras obtidas com HPMC Methocel® E4M e K4M. A massa molar, contudo, afetou o módulo de Young, já que filmes à base da HPMC Methocel® E4M apresentaram maior rigidez que aqueles à base da E15. Novamente, polímeros com maiores massas molares tendem a experimentar volumes livres reduzidos e, assim, mobilidade restrita. Como consequência, a deformação é dificultada, especialmente na porção predominantemente elástica do regime viscoelástico, levando aos maiores valores de módulo de Young.

5.1.5 Aspectos térmicos dos filmes

A Figura 5.6 apresenta as curvas *TG* e *DTG* dos filmes produzidos.

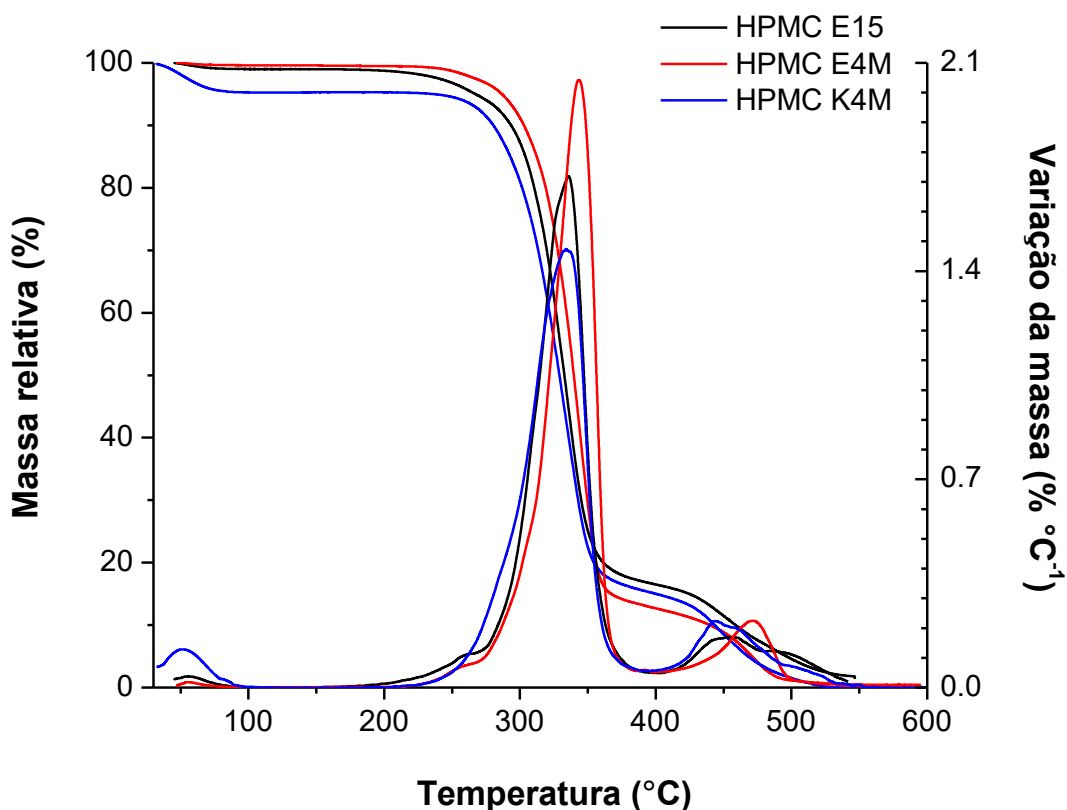


Figura 5.6 Curvas termogravimétrica (*TG*) e *TG* derivada (*DTG*) de filmes à base de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

São observados três estágios principais de perda de massa. O primeiro deles ocorre entre 30 e 100 °C, com máximos entre 51 e 60 °C, e é atribuído à dessorção física da umidade não ligada à matriz polimérica higroscópica [124]. Este fenômeno é conhecido como desidratação intermolecular [125]. Os filmes à base de HPMC Methocel[®] E15 e Methocel[®] E4M apresentaram perdas de massas não superiores a 1% neste estágio, enquanto aqueles à base de HPMC Methocel[®] K4M perderam 4,7% de suas massas iniciais após

aquecimento até 100 °C. Esta observação reflete a maior umidade em equilíbrio dos filmes à base de HPMC Methocel[®] K4M e é uma consequência do menor GS deste material (Tabela 4.1). Sabe-se que o teor de umidade em equilíbrio de filmes à base de éteres de celulose é tão menor quanto maior for seu GS [126]. Isto se deve à associação do teor de umidade em equilíbrio às ligações de hidrogênio entre o hidrogênio da água e os oxigênios disponíveis nas celulosas modificadas [125]. Em outras palavras, os grupamentos hidroxila conferem caráter hidrofílico aos materiais que os contêm. Esta informação é suportada pelos teores de umidade dos filmes previamente equilibrados a UR de 50%, determinados por dessecação a 105 °C até massa constante. A umidade do filmes à base de HPMC Methocel[®] K4M – $20,6 \pm 1,8\%$ – foi superior ($p < 0,05$) que aquelas dos filmes à base de HPMC Methocel[®] E4M – $7,0 \pm 0,2\%$ – e HPMC Methocel[®] E15 – $9,3 \pm 2,4\%$ –, as quais não diferiram entre si ($p > 0,05$).

A estabilidade térmica dos filmes analisados foi mantida até temperaturas superiores a 200 °C, quando um novo estágio de perda de massa se iniciou. Contudo, as variações de massa se deram em taxas máximas em temperaturas muito mais elevadas, entre 330 e 345 °C. Este estágio de perda de massa é associado à decomposição oxidativa dos éteres de celulose, que envolve processos paralelos de desidratação intramolecular e desmetoxilação [125, 127]. Após este estágio, entre 83 e 87% da massa dos filmes foi perdida.

Por fim, à temperaturas superiores a 400 °C, ocorre a oxidação térmica e a combustão dos compostos resultantes da clivagem ou cisão térmica desencadeadas durante o estágio de degradação anterior [125]. A degradação térmica dos filmes de HPMC aqui estudados ocorre, pois, numa ampla faixa de temperatura, que vai desde aproximadamente 250 até 500 °C. As diferenças nas temperaturas dos máximos de variação de massa dos diferentes filmes, embora relativamente pequenas, refletem as diferenças nas suas estruturas químicas, dado que a degradação térmica de éteres de celulose é afetada pelo tipo de substituinte, GS e massa molar [125].

A Figura 5.7 apresenta as curvas, obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), dos filmes à base dos diferentes *grades* de HPMC.

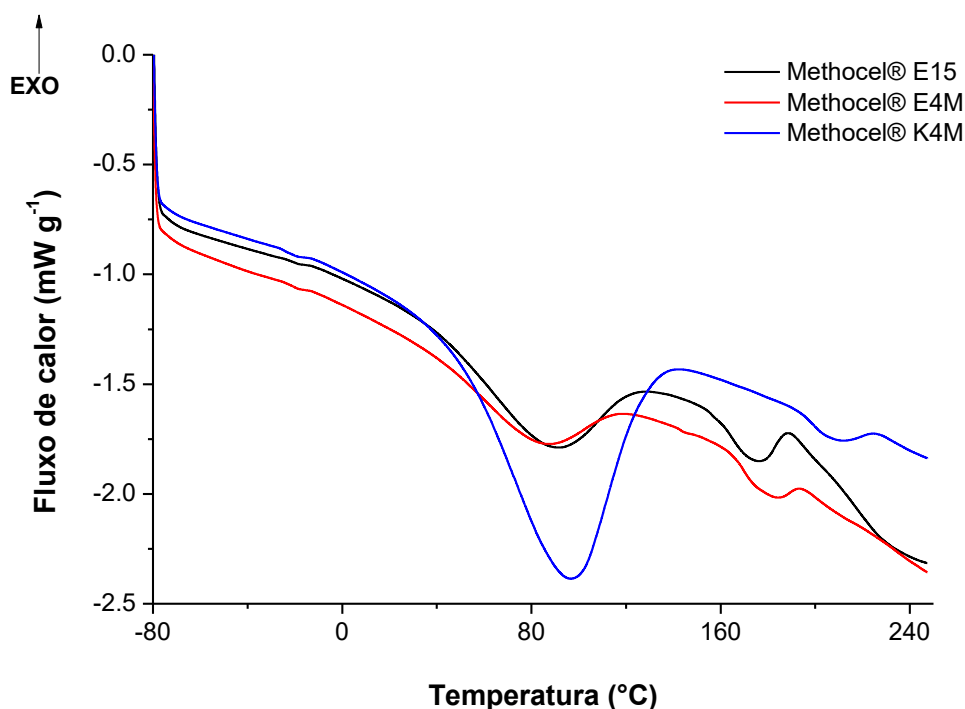


Figura 5.7 Curvas de calorimetria exploratória diferencial de filmes à base de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose.

É possível identificar três fenômenos endotérmicos durante o aquecimento dos filmes à base de HPMC. O primeiro deles ocorre, para todas as amostras, quando a temperatura atinge valores próximos a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Duas hipóteses são consideradas para explicar tal evento. A primeira delas refere-se à fusão da água fracamente ligada. De acordo com Ford [124], podem ocorrer três tipos de água em filmes poliméricos: tipo I, ou água livre, que não interage com o polímero e congela-se e funde-se normalmente; tipo II, que é fracamente ligada ao polímero e apresenta super-resfriamento considerável, congelando-se e fundindo-se à temperaturas inferiores às do primeiro tipo; e tipo III, que é fortemente ligada à matriz polimérica e é incapaz de congelar-se e fundir-se. Esta transição térmica próxima a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser devido ao início da fusão da água do tipo II. Contudo, sabe-se que na transição vítrea primária – transição α – se dá o início de movimentos micro-Brownianos cooperativos – de dezenas de átomos – da cadeia polimérica principal. Mas os pequenos segmentos – 1 a 4 átomos – da cadeia principal e os grupos laterais adquirem possibilidade de mudanças conformacionais – rotacionais, em geral – em temperaturas muito

inferiores, em eventos conhecidos como transições térmicas secundárias [128]. A transição térmica próxima a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser uma transição térmica secundária, hipótese que é mais aceita quando se considera o comportamento dúctil que os filmes apresentaram mesmo quando solicitados a temperaturas inferiores às suas temperaturas de transição vítrea (T_g) (Figura 5.5).

O segundo fenômeno endotérmico tem máximos entre 80 e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os diferentes *grades* de HPMC e é atribuído à evaporação da umidade adsorvida aos filmes, que apresentam forte caráter hidrofílico. A ocorrência deste fenômeno foi reportada por Ford [124] de 60 a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ em amostras de HPMC. Os valores das temperaturas onde ocorrem os máximos de fluxo de calor, assim como das áreas dos picos endotérmicos estão na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Temperaturas nas quais ocorrem os máximos de fluxo de calor ($T_{\text{máx}}$) e áreas dos picos endotérmicos em filmes à base de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

HPMC	$T_{\text{máx}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Área ($\text{mW } ^{\circ}\text{C g}^{-1}$)
Methocel [®] E15	90,2	23,8
Methocel [®] K4M	97,5	62,7
Methocel [®] E4M	87,7	17,1

Verifica-se que a área do pico endotérmico referente à evaporação da água no filme à base da HPMC Methocel[®] K4M é muito superior às que ocorrem nos demais filmes. Isto se deve ao fato do filme à base da HPMC Methocel[®] K4M apresentar maior teor de umidade que os demais, o que já fora demonstrado pela termogravimetria e atribuído ao maior caráter hidrofílico deste material. Como abordado anteriormente, esta é uma consequência do menor GS da HPMC Methocel[®] K4M (Tabela 4.1) e, logo, da maior ocorrência de grupamentos hidroxila capazes de interagir com a água, o que está em consonância com as análises de FTIR (item 5.1.3). Ainda, a maior temperatura

deste pico endotérmico apresentada pela HPMC Methocel[®] K4M quando comparada às demais amostras, indica a interação mais forte da matriz polimérica com a água e, assim, da maior tendência em absorver umidade [129]. Isto corrobora a relação entre a ocorrência de grupamentos hidroxila e a capacidade de retenção de umidade discutida nos tópicos anteriores.

O terceiro fenômeno endotérmico, que acontece em diferentes faixas de temperatura nos diferentes *grades* de HPMC, é atribuído à transição vítrea dos mesmos. Esta transição térmica, que se dá durante o aquecimento dos materiais, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa, até então com mobilidade restrita, adquiram energia interna suficiente para experimentarem mudanças conformacionais [35]. Os valores de T_g a meia largura – calculados pelas médias aritméticas entre as temperaturas onde inicia-se (T_{onset}) e finda-se (T_{offset}) tal transição térmica – decrescem nesta ordem: Methocel[®] K4M (207,9 °C) > Methocel[®] E4M (176,5 °C) > Methocel[®] E15 (172,4 °C). Valores de T_g similares encontram-se reportados na literatura: 172-175 °C para Methocel[®] E15 [130]; 191 [131], 188, 194 e 196 °C [128] para Methocel[®] K4M; e 162-168 [132], 163, 170 e 184 °C [128] para Methocel[®] E4M. Possíveis discrepâncias nestes valores podem estar associadas às técnicas de caracterização – estes valores incluem determinações por DSC, DSC com temperatura modulada, análise termomecânica e reometria.

A ocorrência da transição vítrea nos filmes à base da HPMC Methocel[®] E4M numa faixa de temperatura ligeiramente superior àquela onde este fenômeno se dá na HPMC Methocel[®] E15 se deve às maiores cadeias macromoleculares presentes na primeira (Tabela 5.1). Moléculas maiores tendem a experimentar menores volumes livres disponíveis para mudanças conformacionais, exigindo maiores níveis energéticos para que a mobilidade se torne possível ou, em outras palavras, apresentando T_g superior [35]. Ainda maior foi a diferença entre a T_g do filme à base de HPMC Methocel[®] K4M com relação aos demais, superior a 30 °C. Esta diferença se deve ao menor GS desta amostra de HPMC que, como já discutido neste texto, apresenta maior ocorrência de grupamentos hidroxila, responsáveis por aproximar mais fortemente cadeias adjacentes através de interações secundárias do tipo

ligação de hidrogênio [35]. O maior nível de interação intermolecular exige maior fornecimento de energia para que as cadeias adquiram mobilidade, o que reflete a maior T_g observada. Gómez-Carrecedo e colaboradores [128] reportaram que a substituição de hidroxilas por metoxilas reduz a habilidade do polímero em formar ligações de hidrogênio, reduzindo sua T_g . Estes mesmos autores afirmaram que a substituição de metoxilas por hidroxipropilas tende a aumentar a T_g , uma vez que os grupamentos hidroxipropila apresentam hidroxila capaz de interagir com cadeias poliméricas adjacentes por meio de ligações de hidrogênio. Como os teores de grupamentos hidroxipropila nos *grades* testados são virtualmente iguais, esta variável não influenciou o comportamento térmico dos materiais estudados.

5.1.6 Aspectos de barreira dos filmes

A Tabela 5.4 apresenta os valores de PVA e UR na face inferior dos filmes analisados.

Tabela 5.4 Permeabilidades ao vapor de água (PVA) e umidades relativas (UR) abaixo de filmes à base de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

HPMC	PVA (g mm kPa ⁻¹ h ⁻¹ m ⁻²)	UR (%)
Methocel [®] E15	0,7 ± 0,3 ^a	73 ± 3 ^a
Methocel [®] K4M	1,5 ± 0,2 ^b	76 ± 2 ^a
Methocel [®] E4M	0,9 ± 0,1 ^a	76 ± 2 ^a

^{ab} Numa mesma coluna, valores médios ± desvios padrão diferentes ($p < 0,05$) são seguidos por letras diferentes.

Sabe-se que a força motriz para a difusão de vapor de água é o gradiente de UR estabelecido entre o interior das cápsulas – alta UR – e a atmosfera da câmara – baixa UR. Como todas as cápsulas de teste experimentaram a mesma UR na câmara de destino, as URs nas faces inferiores dos filmes também deveriam ser uniformes para que conclusões coerentes pudessem ser inferidas. A UR abaixo dos filmes analisados não variou, o que os expôs ao mesmo gradiente de UR.

A massa molar da HPMC não afetou a PVA dos filmes, já que os valores dos filmes à base dos *grades* Methocel[®] E15 e E4M não diferiram entre si. O GS, por sua vez, teve efeito pronunciado sobre a PVA, já que os filmes à base da HPMC Methocel[®] K4M – GS = 1,4 – apresentaram maior PVA que aqueles à base dos *grades* de HPMC com GS igual a 1,9. Este efeito é atribuído à maior ocorrência de grupamentos hidroxila na amostra Methocel[®] K4M. Como já fora mencionado, grupamentos hidroxila são capazes de interagir com as moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio e proporcionam, assim, caráter hidrofílico aos materiais. Este resultado corrobora a maior afinidade pela água dos filmes à base da HPMC Methocel[®] K4M já discutida neste texto.

A análise de sorção dinâmica de vapor foi realizada para avaliar-se a higroscopicidade dos materiais. As isotermas de adsorção e dessorção de umidade aos/dos filmes à base de diferentes *grades* de HPMC estão apresentadas na Figura 5.8.

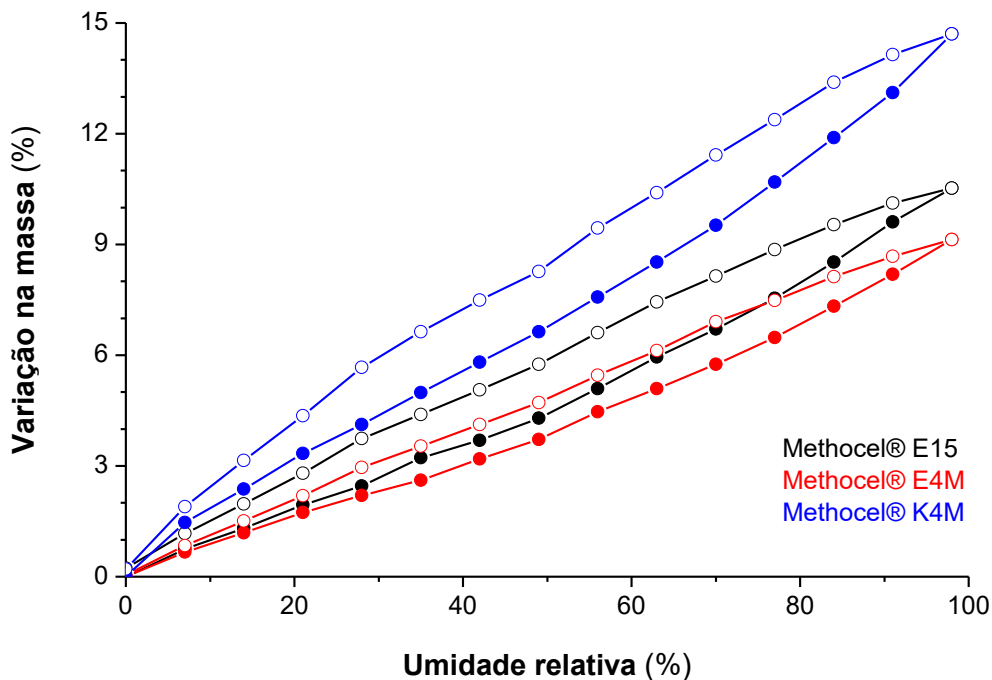


Figura 5.8 Adsorção (●) e dessorção (○) de vapor de água aos/dos filmes à base de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), indicadas pela variações de suas massas, em base seca.

Os três materiais analisados apresentaram afinidade às moléculas de água, dado que suas massas foram maiores nos ciclos de dessorção do que naquele de adsorção para uma determinada UR, implicando em histerese. A baixas URs, interações do tipo ligação de hidrogênio são as forças predominantes envolvidas no mecanismo de adsorção de umidade [133]. Como consequência, a porção inicial da curva de adsorção corresponde à fixação de moléculas de água aos grupos hidrofílicos dos polímeros, como as hidroxilas. As inclinações iniciais das curvas referentes aos *grades* de HPMC com GS igual a 1,9 – Methocel® E4M e Methocel® E15 – são semelhantes e inferiores àquela da Methocel® K4M, cujo GS é inferior – 1,4. A maior ocorrência de grupamentos hidroxila da HPMC Methocel® K4M explica esta observação. Após uma determinada UR, as isotermas dos *grades* Methocel® E4M e Methocel® E15 começam a se divergir, isto porque a ocorrência de

grupamentos hidrofílicos não mais governa a adsorção de umidade, mas sim a capacidade de intumescimento do polímero [134].

Os modelos que melhor ajustaram os dados obtidos experimentalmente foram os de Brunauer-Emmett-Teller (BET: $a_w = 0,07 - 0,35$; equação 5.2 e Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB: $a_w = 0,07 - 0,84$; equação 5.3). Os coeficientes de correlação (R^2) e os parâmetros do ajuste a cada modelo estão apresentados na Tabela 5.5.

$$\Delta m = \frac{X_m C_{BET} a_w}{(1-a_w)(1-a_w+C_{BET}a_w)} \quad (5.2)$$

$$\Delta m = \frac{X_m C_{GAB} K a_w}{(1-K a_w)(1-K a_w+C_{GAB} K a_w)} \quad (5.3)$$

Nas equações, Δm é a variação de massa (%) a uma dada a_w , X_m é o valor da monocamada (% base seca), C_{BET} é uma constante dependente da temperatura, C_{GAB} é uma constante relacionada à energia de ligação entre moléculas de água e as monocamadas e k é uma constante dependente da temperatura e relacionada ao calor de sorção da multicamada [135].

Tabela 5.5 Parâmetros dos modelos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) ajustados a filmes à base de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

HPMC	BET			GAB			
	R^2	X_m (mol g ⁻¹)	C_{BET}	R^2	X_m (mol g ⁻¹)	C_{GAB}	k
E15	0,986	0,002	4,765	0,946	0,004	0,513	4,76
K4M	0,994	0,003	5,683	0,986	0,005	0,512	6,20
E4M	0,987	0,002	3,799	0,913	0,004	0,489	3,70

O valor de X_m , que é relacionado à água fortemente adsorvida aos sítios hidrofílicos específicos [135], corrobora a discussão tecida acima em face da porção inicial das isotermas de adsorção de umidade. Em ambos os modelos, o X_m das amostras de mesmo GS foram iguais – 0,002 no BET e 0,004 no GAB – e inferiores ao X_m da amostra de menor GS – 0,003 no BET e 0,005 no GAB – e, portanto, com maior ocorrência de grupamentos hidroxila. Outro indicativo da maior interação da umidade com a HPMC Methocel[®] K4M é o maior valor de C_{BET} quando comparado aos dos demais *grades*, sugerindo maior energia de ligação [135]. Estas observações estão em consonância com a maior ocorrência de grupamentos hidrofílicos e, assim, com a maior afinidade à umidade da HPMC Methocel[®] K4M já discutidas neste texto.

A Tabela 5.6 apresenta os valores da PO_2 dos filmes à base de HPMC.

Tabela 5.6 Permeabilidades ao oxigênio (PO_2) de filmes à base de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e polímeros comerciais.

HPMC	PO_2 ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$)
Methocel [®] E15	$91,750 \pm (8,40 \cdot 10^{-11})^a$
Methocel [®] K4M	$2,763 \pm (2,58 \cdot 10^{-12})^b$
Methocel [®] E4M	$8,924 \pm (8,44 \cdot 10^{-12})^c$
PEAD	6,59 [136]
PEBD	28,86 [136]
Metilcelulose	0,35 [137]

^{abc} Valores médios \pm desvios padrão ($n = 3$) iguais ($p > 0,05$) são seguidos por letras iguais.

Sabe-se que a força motriz para a difusão do gás oxigênio através de um material é, essencialmente, função de duas variáveis intrínsecas: polaridade e massa molar. No caso da HPMC, espera-se que quanto maior for o GS, menor será a concentração de grupamentos hidroxila em sua microestrutura, mais apolar será o material e, desta forma, maior será a PO_2 , dada a natureza apolar do permeante. Comparando os resultados evidenciados na Tabela 5.6, nota-se que a diferença entre as PO_2 apresentadas pela HPMC Methocel[®] K4M e pela HPMC Methocel[®] E4M deve-se ao maior GS do segundo, uma vez que ambos apresentam massas molares similares. Em comparação com a HPMC Methocel[®] E15, por outro lado, nota-se uma PO_2 muito maior do que as apresentadas pelos outros dois materiais, o que pode ser explicado pela menor massa molar desta, fator que implica em um menor nível de enovelamento e que facilita a difusão de oxigênio em função do caminho menos tortuoso. Os valores encontrados para as amostras de maiores massas molares são similares àqueles de filmes de polietileno de alta densidade (PEAD), consideravelmente inferiores aos daqueles de polietileno de baixa densidade (PEBD), mas superiores aos de filmes de metilcelulose.

5.1.7 Considerações parciais

Como os filmes resultantes da HPMC Methocel[®] E4M apresentaram, dentre outros aspectos, as melhores propriedades mecânicas – $\sigma_T \approx 67$ MPa; $\varepsilon_R \approx 17\%$; $E \approx 1,8$ GPa – e de barreira – $PVA \approx 1,0$ g mm kPa⁻¹ h⁻¹ m⁻² –, este *grade* foi mantido para todos os testes subsequentes.

5.2 Cominuição de fibras de celulose e otimização de sua dispersão em matriz de hidroxipropilmetilcelulose

5.2.1 Efeito das fibras de celulose no desempenho de filmes de HPMC

A Tabela 5.7 apresenta as propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração dos filmes à base de HPMC adicionados de fibras de celulose.

Tabela 5.7 Resistência à tração (σ_T), alongação na ruptura (ε_R) e módulo de Young (E) de filmes de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) adicionados de fibras de celulose.

Fibra de celulose ^c (m v ⁻¹)	σ_T (MPa)	ε_R (%)	E (GPa)
0	67 ± 8 ^a	17 ± 3 ^a	1,8 ± 0,2 ^a
1	14 ± 2 ^b	2,0 ± 0,1 ^b	1,2 ± 0,1 ^b

^{ab} Numa mesma coluna, valores médios ± desvios padrão diferentes ($p < 0,05$) são seguidos por letras diferentes. ^c Teores nas suspensões filmogênicas aquosas.

A adição de fibras de celulose aos filmes à base de HPMC reduziu o módulo de Young, a alongação na ruptura e a resistência à tração dos filmes, efeito oposto àquele de reforçamento que motiva a sua adição a matrizes poliméricas para a produção de compósitos com propriedades mecânicas melhoradas. A dispersão das estruturas celulósicas originais pela matriz polimérica é pobre, gerando pontos concentradores de tensão e facilitando a formação e a propagação de trincas durante solicitações por tração, o que explica a formação de filmes mais frágeis e menos extensíveis. Resultados semelhantes foram observados por de Moura e colaboradores [9], que

reportaram reduções na resistência a tração – de $28,3 \pm 1,0$ para $18,4 \pm 1,5$ MPa –, módulo de Young – de 900 ± 34 para 783 ± 67 MPa – e alongação na ruptura – de $8,1 \pm 0,7$ para $5,8 \pm 1,1\%$ – de filmes à base de HPMC Methocel[®] E15 após a adição de fibras de celulose semelhantes. Os autores deste estudo atribuíram a depreciação das propriedades mecânicas à má dispersão das fibras de celulose na matriz polimérica e às fracas interações entre ambas as fases. Estas observações motivam a procura por estratégias para melhorar a dispersão de fibras de celulose em matrizes poliméricas, como a microfluidização a altas pressões.

5.2.2 Aspectos estruturais das fibras de celulose

Ressonância magnética nuclear do estado sólido (SSNMR)

A Figura 5.9a apresenta os espectros *MultiCP* das fibras de celulose originais e cominuídas. À exceção dos picos destacados com asteriscos – que não foram observados em todas as amostras e são atribuídos a artefatos de medida –, apenas sinais referentes à celulose são evidenciados, identificados pelos carbonos C_1 a C_6 de sua estrutura. Não observam-se mudanças espectrais induzidas pelo processo de microfluidização. Os índices de cristalinidade das fibras de celulose foram determinados através da análise da região espectral onde houve diferenciação dos sinais das frações cristalina – 65 (C_6^1) e 88 ppm (C_4^1) – e amorfa – 63 (C_6^2) 84 ppm (C_4^2) – da celulose. As regiões espectrais de 80-86 e 86-94 ppm foram integradas para avaliar a intensidade das linhas associadas às fases ordenadas e desordenadas da celulose, respectivamente [113, 138, 139]. Para isto, duas Gaussianas centradas em 84 e 88 ppm foram utilizadas, conforme exemplificado na Figura 5.9b para as fibras de celulose submetidas. Os valores obtidos estão plotados na Figura 5.9c.

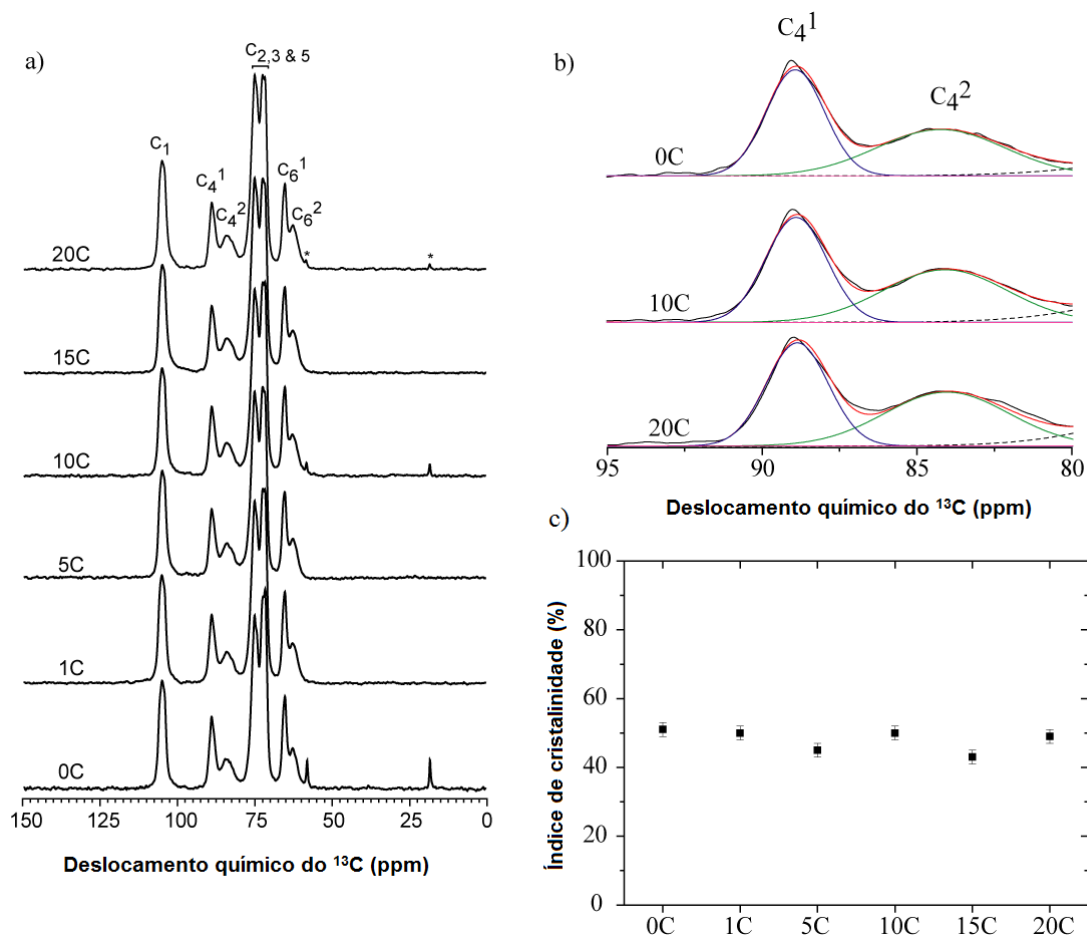


Figura 5.9 a) Espectros *MultiCP*, b) zoom espectral da região entre 80 e 95 ppm dos espectros de *MultiCP* e c) índices de cristalinidade de fibras de celulose submetidas a 0 (0C), 1 (1C), 5 (5C), 10 (10C), 15 (15C) ou 20 (20C) ciclos de microfluidização.

Observa-se que o índice de cristalinidade permaneceu praticamente constante e em torno de 45%, apesar das pequenas flutuações em seu comportamento em função do número de ciclos de microfluidização. Não encontrou-se uma correlação entre as variáveis dependente e independente e suspeita-se que estas variações se deram aleatoriamente, sugerindo que a microfluidização tem pouco efeito sobre a estrutura e a organização das fibras de celulose. Contudo, optou-se por estender a investigação no tocante à estrutura cristalina das fibras de celulose para DRX.

Difratometria de raios-X (DRX)

Para investigar possíveis alterações na estrutura cristalina da celulose, as fibras originais e microfluidizadas foram analisadas por DRX. Os difratogramas estão apresentados na Figura 5.10.

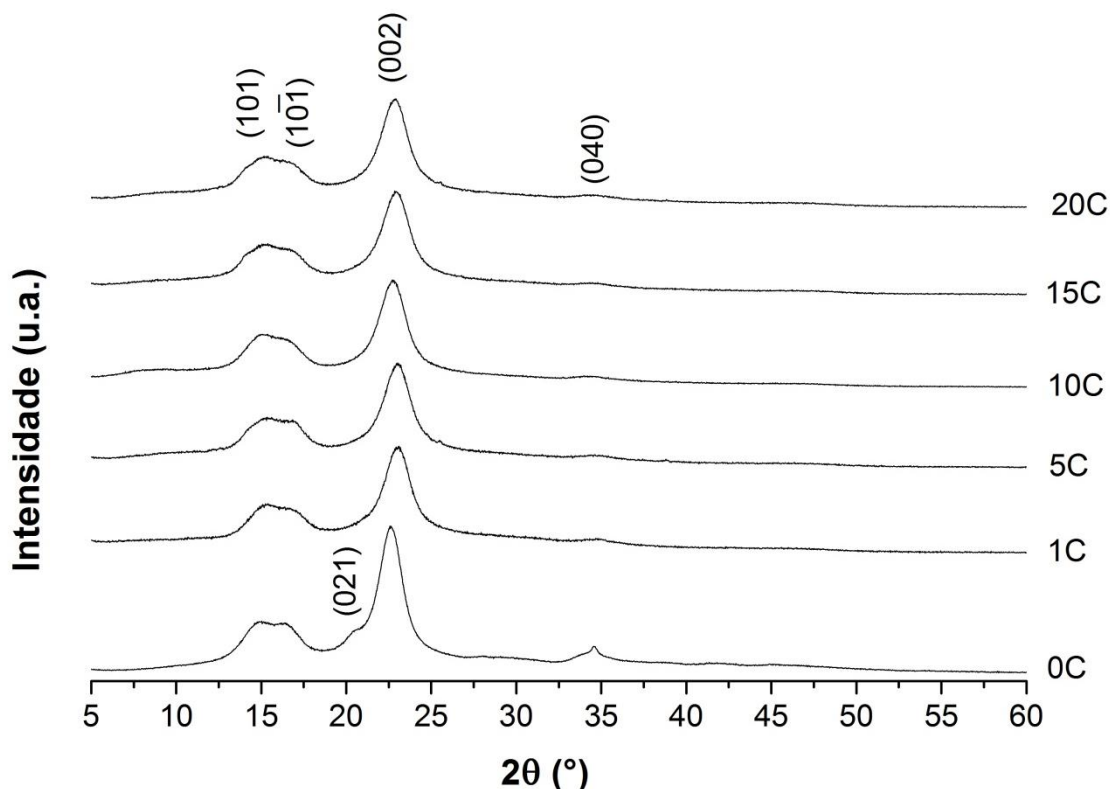


Figura 5.10 Difratograma de raios-X de fibras de celuloses submetidas a 0 (0C), 1 (1C), 5 (5C), 10 (10C), 15 (15C) ou (20) ciclos de microfluidização.

O pico de difração mais intenso em todas as amostras, que ocorreu próximo a $2\theta = 22,6^\circ$, é referente ao plano cristalográfico (002), característico da celulose tipo I ou celulose nativa [140]. Também característica deste polimorfo da celulose são a sobreposição dos picos em $2\theta = 14,8^\circ$ e $2\theta = 16,3^\circ$, referentes aos planos cristalográficos (101) e $(101\bar{1})$, respectivamente, observados em todas as amostras [140]; o pico de difração em $2\theta = 34,6^\circ$, observado nas fibras de celulose originais e, em menor intensidade, nas fibras

cominuídas, associado ao plano cristalográfico (040) [141]; e o ombro em $2\theta = 20,6^\circ$, associado aos planos de difração (021) da celulose tipo I. As curvas apresentadas não sugerem que a estrutura cristalina das fibras de celulose esteja sendo afetada pela microfluidização, uma vez que picos de difração característicos de outros polimorfos da celulose não foram observados. No tocante aos índices de cristalinidade das fibras de celulose, os valores calculados pelas deconvoluções dos picos estão apresentados na Figura 5.11.

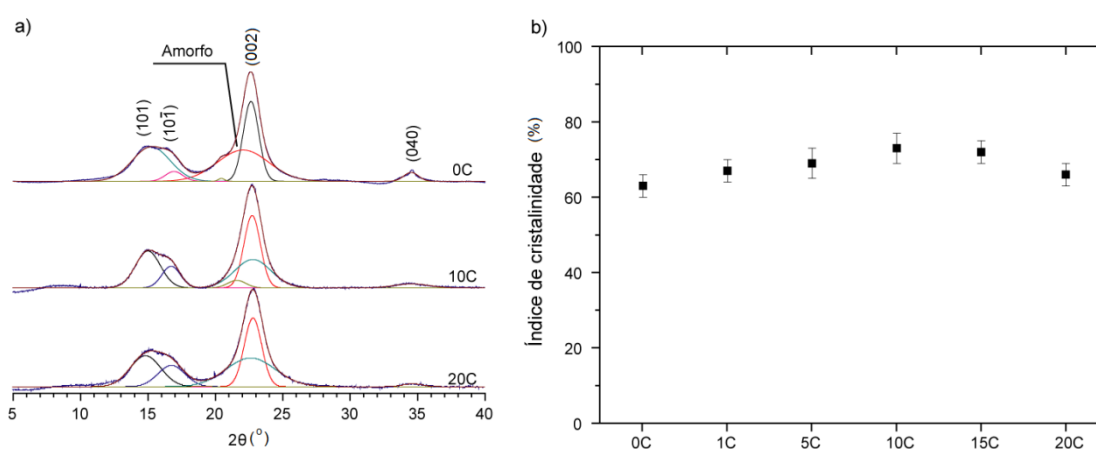


Figura 5.11 a) exemplos de difratogramas de raios-X deconvoluídos por Gaussianas para o cálculo do b) índice de cristalinidade de fibras de celulose submetidas a 0 (0C), 1 (1C), 5 (5C), 10 (10C), 15 (15C) ou 20 (20C) ciclos de microfluidização.

Assim como observado na *SSNMR*, o índice de cristalinidade apresentou tendência de constância apesar de pequenas variações, entre as quais não foi possível estabelecer correlações com o número de ciclos de microfluidização. Os valores permaneceram entre 65 e 75%. Discrepâncias entre os valores obtidos por estas técnicas são comuns [113].

Potencial zeta (ζ)

Os potenciais ζ das suspensões de fibras de celulose originais e cominuídas estão apresentados na Figura 5.12.

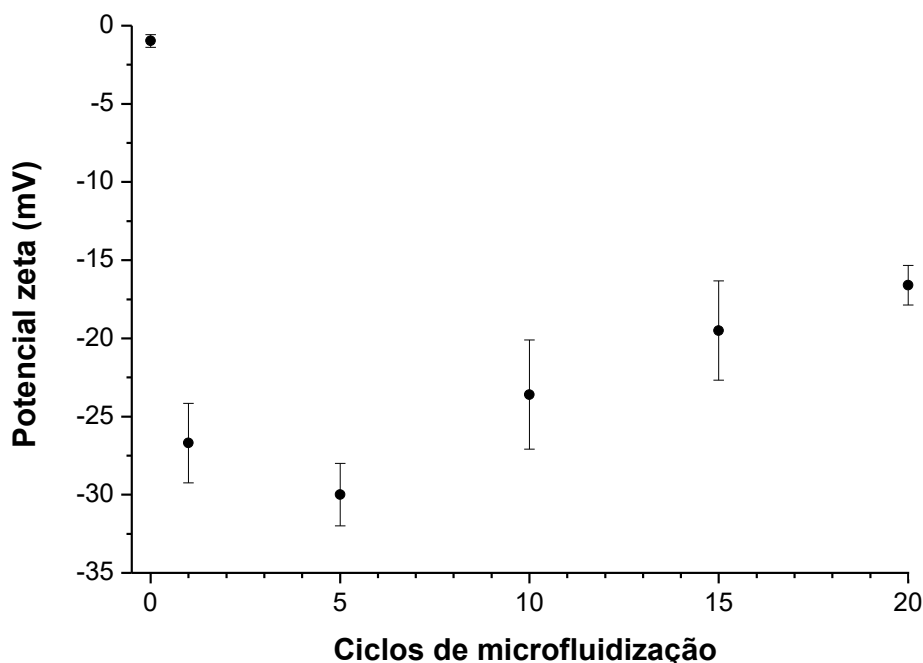


Figura 5.12 Potencial zeta de fibras de celulose submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização em suspensão aquosa.

O potencial ζ das suspensões de fibras de celulose não microfluidizadas mostrou-se muito próximo a zero, indicando ausência de carga superficial líquida. Este fato explica a baixa estabilidade apresentada por este sistema, que sofreu sedimentação quase instantânea quando em repouso em função da ausência de repulsão eletrostática (Figura B1). A microfluidização induziu a geração de carga líquida negativa nas superfícies das fibras de celulose, sendo seus potenciais ζ reduzidos ($p < 0,05$) para valores entre -25 e -30 mV após 1 e 5 ciclos. Atribui-se esta observação ao rompimento da estrutura fibrilada da celulose durante o processo de microfluidização, gerando mecanoradicais e expondo grupamentos negativamente carregados (como carboxilas oriundas de hemicelulose residual) e conferindo carga superficial líquida negativa, a qual é responsável pela estabilidade das suspensões aquosas de fibras de celulose microfluidizadas (Figura B1). Pode-se fazer uma analogia à graftização de grupos sulfato às superfícies de nanocristais de celulose hidrolisados pela ação de ácido sulfúrico, os quais apresentam estabilidade coloidal superior àqueles

hidrolisados pelo ácido clorídrico [142]. A microfluidização e a consequente exposição de grupamentos negativamente carregados são também essenciais para melhorar a dispersão de fibras de celulose na matriz e prevenir a formação de agregados [15], os quais podem concentrar tensões mecânicas e promover a fratura prematura do material quando solicitado por tração, assim como fora observado quando fibras não cominuídas foram testadas. Após 5 ciclos, notam-se reduções gradativas no módulo do potencial ζ , que atingiu o valor de $-16,6 \pm 1,26$ mV após 20 ciclos. Antes da microfluidização, virtualmente todos os grupamentos das fibras de celulose interagem entre si. Entende-se que até um determinado número de ciclos – provavelmente entre 5 e 10 – haja o aumento da exposição destes grupamentos e/ou a criação de mecanoradicais. Após este ponto, supõe-se que a formação de novas interações supere a exposição de grupamentos, causando reticulações entre as fibras de celulose, conforme ilustrado na Figura 5.13. Para confirmar ou refutar esta hipótese, procedeu-se aos ensaios de *TD-NMR*.

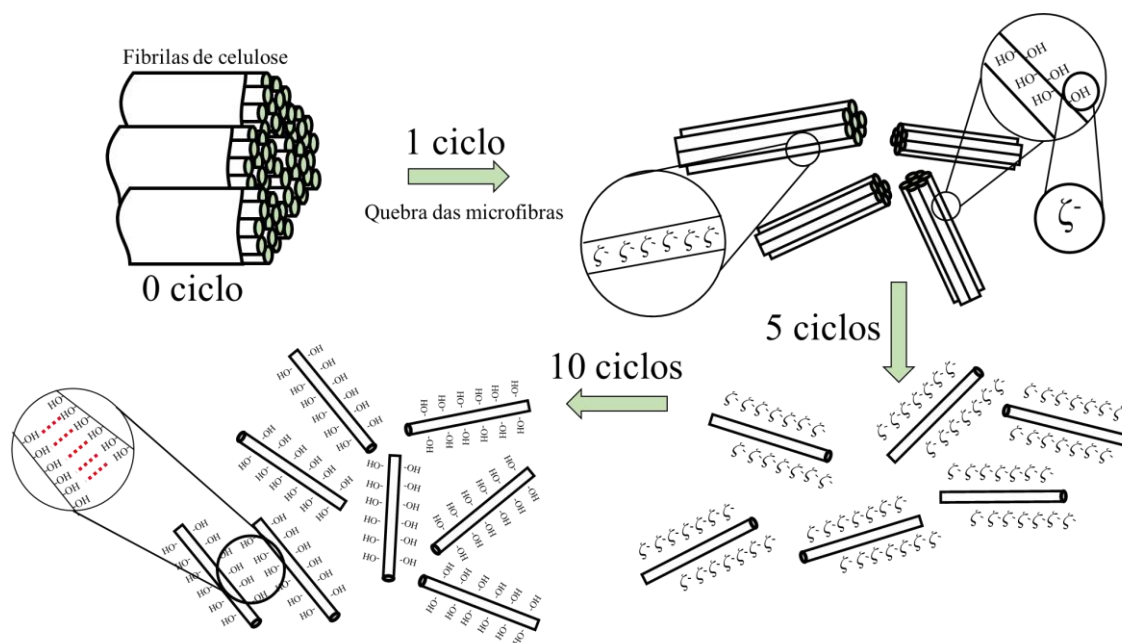


Figura 5.13 Esquema do mecanismo proposto para a cominuição gradativa das microfibrilas celulósicas. A exposição de grupamentos hidroxila predomina até 10 ciclos de microfluidização a alta pressão, a partir do qual passa a predominar reticulação através de ligações de hidrogênio.

Relaxometria de RMN no domínio do tempo (TD-NMR)

A técnica de relaxação por RMN baseia-se na interação dos dipolos magnéticos dos spins nucleares (μ) com o campo magnético estático externo, cujo módulo é definido por B_0 e o qual aponta segundo o eixo z . Na presença de B_0 , o somatório dos momentos dos dipolos nucleares individuais compõe a magnetização resultante, de magnitude M_0 e associada ao excesso de spins no estado α (spin-up $+1/2$). Através de pulsos de radiofrequência transversais em relação a B_0 , a magnetização no equilíbrio (M_0), apontando inicialmente ao longo de $+z$, pode ser transferida para o plano xy ou mesmo ser invertida ao eixo $-z$. Após a aplicação de um pulso de 90° – com durações típicas de $10 \mu\text{s}$ –, a magnetização transversal precessiona ou rotaciona o campo B_0 e apresenta apenas componentes transversais no plano xy . Há dois modos básicos de relaxação nuclear magnética na ausência de campos magnéticos pulsantes: (i) retorno dos spins excitados ao estado fundamental, restabelecendo o equilíbrio Zeeman e a magnetização M_0 . Este processo recebe o nome de relaxação longitudinal e seu tempo característico de recuperação da magnetização ao longo de B_0 é o tempo de relaxação longitudinal (T_1), também chamado de tempo de relaxação spin-rede. Neste modo de relaxação, os spins que absorveram energia do pulso de radiofrequência a dispersam para a rede de spins em outras formas de energia, predominantemente térmica; (ii) os spins que compõem a magnetização transversal encontram-se inicialmente em fase, mas devido às flutuações de campos magnéticos locais, os dipolos de spin nuclear precessionam com frequências levemente diferentes, levando à perda de coerência após um certo intervalo de tempo. O tempo característico deste processo é o tempo de relaxação transversal (T_2), o qual também é chamado de tempo de relaxação spin-spin. Neste último modo de relaxação, não há perda ou absorção líquida de energia entre o sistema de spins e as vizinhanças e, por isto, é também denominado adiabático. Ambos T_1 e T_2 são dependentes do tempo de correlação roto-difusional dos spins – e dos átomos e moléculas – das amostras. Através de medidas de T_2 , por exemplo, é possível estabelecerem-se correlações no tocante à mobilidade dos spins em solução. Além disso, os

valores de T_2 também são sensíveis a processos de trocas químicas, que levam a diferenças de frequências de precessão [143].

O gráfico de dispersão de relaxação transversal (R_2) em função do $1/\tau_{cp}$ para as fibras de celulose submetidas aos diferentes números de ciclos de microfluidização está apresentado na Figura 5.14.

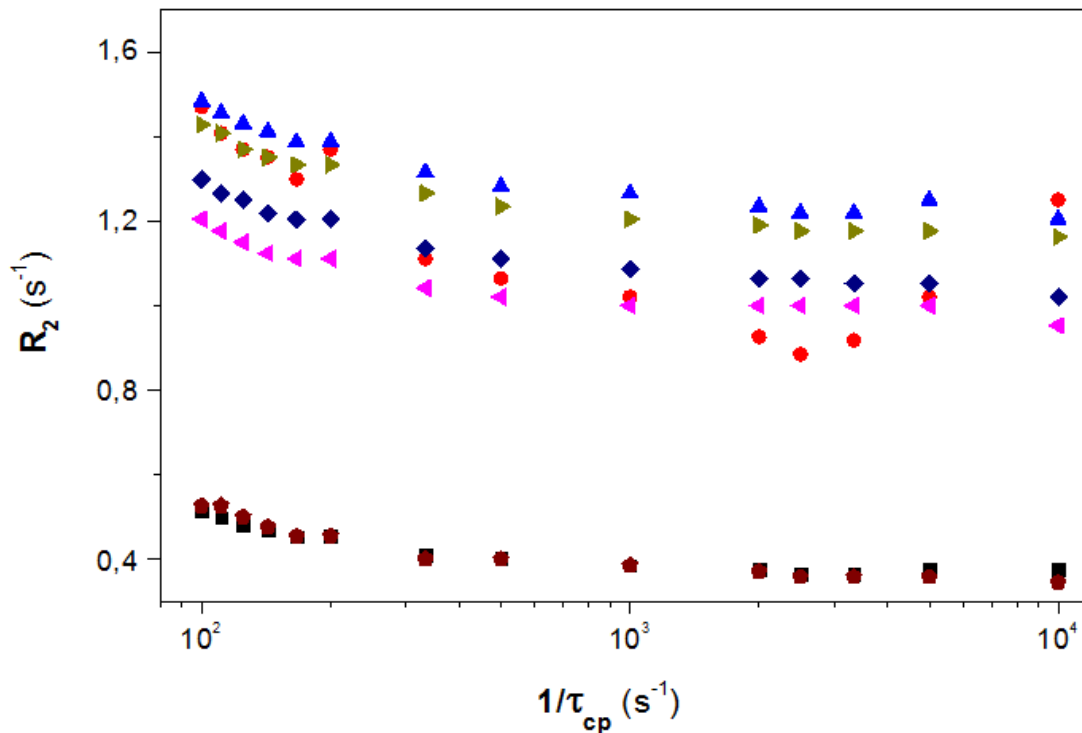


Figura 5.14 Dispersão da relaxação transversal ($R_2 = 1/T_2$) em função de $\nu_{CP} = 1/\tau_{CP}$, para água pura (■) e fibras de celulose submetidas a 0 (■), 1 (●), 5 (▲), 10 (◀), 15 (▶) ou 20 (◆) ciclos de microfluidização.

A água pura – branco – e a suspensão aquosa de fibras de celulose não cominuídas – controle – apresentaram praticamente os mesmos valores de $R_2 = 1/T_2$ e as mesmas dependências com respeito a $\nu_{CP} = 1/\tau_{CP}$. Quando os intervalos interpulsos (τ_{CP}) tornam-se elevados (região de baixos valores de $1/\tau_{cp}$), nota-se que mesmo a amostra de água pura apresenta um ligeiro aumento de R_2 na sequência CPMG. Esta dependência não é esperada para água pura. É provável que, devido à não homogeneidade de campo, os longos

intervalos entre pulsos permitam que as moléculas de água difundam-se por regiões com diferenças significativas nas frequências precessionais tais que os pulsos de 180° não sejam capazes de restaurar a coerência da magnetização transversal durante o movimento Browniano. Isto é, $1/(\Delta\omega) \gtrsim 1/\tau_{CP}$. De posse deste efeito, é possível estimar o valor da não-homogeneidade de campo ($\Delta B_0/\Delta z$). No intervalo de $\delta t = \tau_{CP} = 10^4 \mu s = 10^{-2} s$, as moléculas de água percorrem em média uma distância $\langle x \rangle = \sqrt{6D\delta t} \approx 10 \mu m$. Assim, no sentido de eliminar o efeito da não-homogeneidade de campo sobre as curvas de dispersão, foram obtidos os valores de $R_2 - R_{2,H_2O}$, os quais estão apresentados na Figura 5.15.

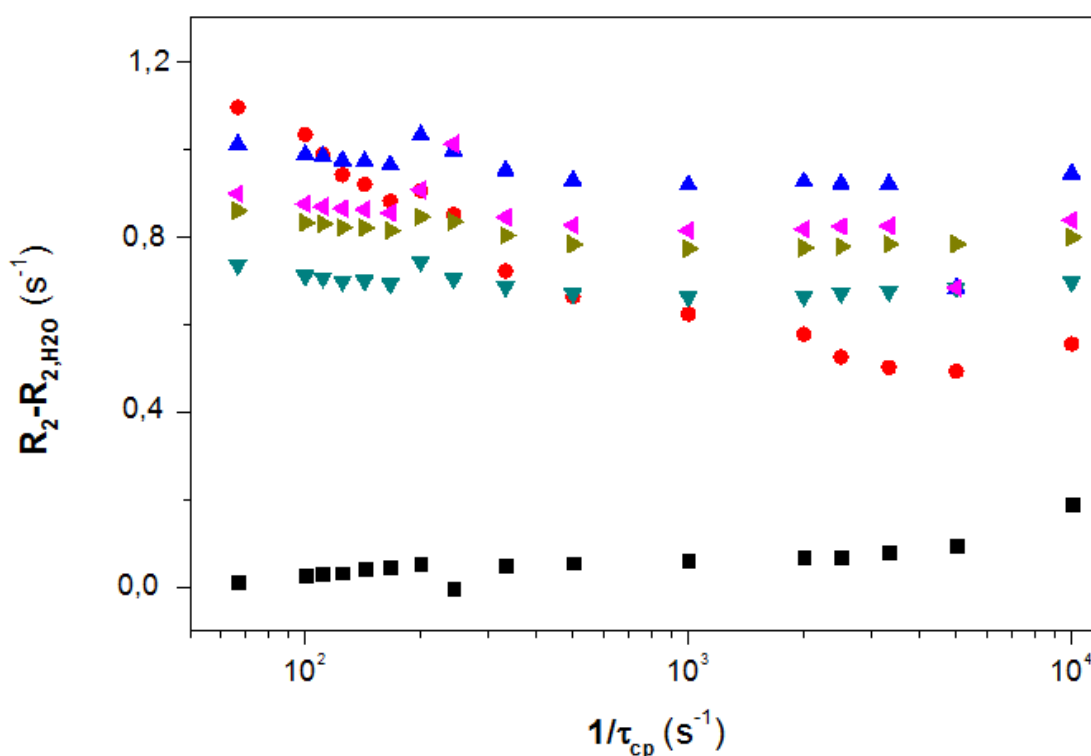


Figura 5.15 Dispersão de $R_2 - R_{2,H_2O}$ em função de $1/\tau_{CP}$ para suspensões de fibras de celulose submetidas a 0 (■), 1 (●), 5 (▲), 10 (▼), 15 (◄) ou 20 (►) ciclos de microfluidização.

Nota-se que a leve dependência de R_2 em função de $1/\tau_{CP}$ praticamente desaparece após a subtração dos valores da água, demonstrando que, para

valores muito longos de τ_{cp} , artefatos contribuem para o aumento de R_2 . Os valores de R_2 apresentados no limite de rápidas taxas de pulsação são marcadamente mais elevadas para as fibras de celulose cominuídas, enquanto que para aquelas não cominuídas o valor $R_2^{1/\tau \rightarrow \infty} = R_{2,H_2O} \cong 0,35 \text{ s}^{-1}$. É importante ressaltar que $R_2^{1/\tau \rightarrow \infty}$ cresce com o aumento do número de ciclos de microfluidização, porém um máximo é observado para a amostra submetida a 5 ciclos. No limite de rápidas taxas de pulsação na sequência CPMG, a taxa de relaxação efetiva pode ser aproximada pela equação 5.4.

$$R_2(\text{longo } \tau_{cp}) - (1 - p_b)R_{2a} = p_b R_{2b} \quad (5.4)$$

Nesta equação, p_b é a fração de spins ocupando os grupos OH das hidroxilas/carboxilas das fibras de celulose e p_a é a fração de spins que ocupa os sítios da água – dois para cada molécula. Como a água pura apresenta concentração molar de aproximadamente $55,5 \text{ mol L}^{-1}$, a fração de sítios ou de spins nas hidroxilas/carboxilas é muito baixa, ou seja, $p_b \ll p_a$.

Os valores de $R_2(\text{efetivo}) = R_2(\text{longo } \tau_{cp}) - R_{2,H_2O}$ devem permanecer constantes ao longo da curva de dispersão, sendo os valores do termo $p_b R_{2b}$ tanto maiores quanto maiores forem as frações de sítios $\cdot\text{OH}$ das fibras de celulose e maiores os valores das taxas de relaxação transversal intrínsecas (R_{2b}) nas fibras de celulose submetidas a um determinado número de ciclos de microfluidização. No sentido de evidenciar a eficiência da microfluidização em termos de desfibrilar o máximo possível as fibras de celulose, foram plotados os valores do parâmetro $p_b R_{2b}$ em função do número de ciclos (Figura 5.16).

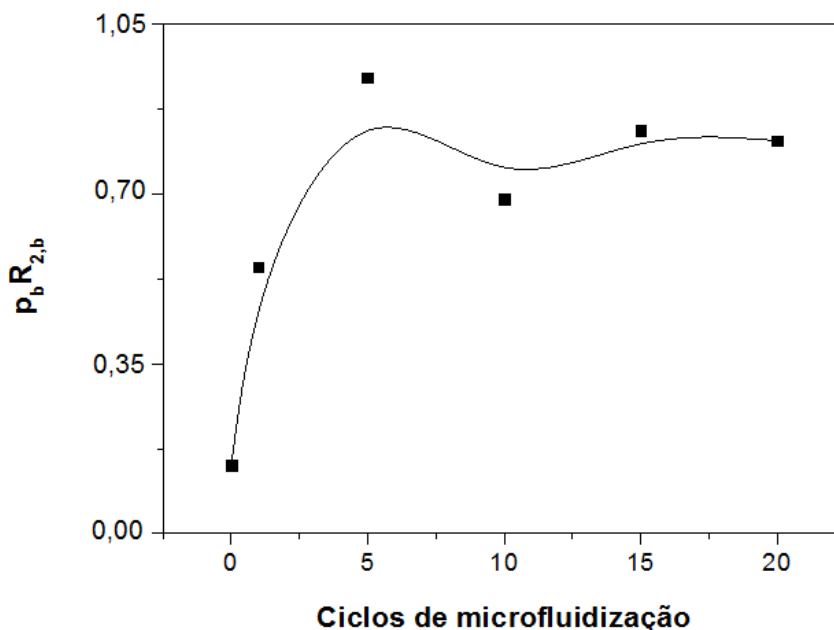


Figura 5.16 Produto $p_b R_{2b}$ associado à fração e à taxa de relaxação transversal intrínseca dos prótons das fibras de celulose em função do número de ciclos de microfluidização.

Uma análise da Figura 5.16 permite observar que o produto associado à taxa de relaxação intrínseca dos prótons nas fibras de celulose microfluidizadas e à fração de prótons nas fibras ($p_b R_{2b}$) cresce com o número de ciclos de microfluidização, porém atinge um valor máximo próximo a 5 ciclos e em seguida apresenta uma leve queda. Este perfil corrobora os dados de potencial ζ (Figura 5.12), que crescem até atingirem um valor máximo, em módulo, e depois apresentam o comportamento oposto. Há, portanto, um ponto de máximo no valor do produto $p_b R_{2b}$ e de mínimo no valor do potencial ζ no qual as frações de sítios $\cdot\text{OH}$ disponíveis é máximo. Este é o ponto ótimo para a adição das fibras de celulose às matrizes de HPMC, visto que nele a interação matriz-carga é máxima e, assim, a carga consegue transferir maior reforço mecânico para o *bulk*. Pelas evidências apresentadas, este ponto é atingido quando as fibras de celulose são submetidas a menos de 10 ciclos de microfluidização, o que foi investigado no item 4.2.7.

5.2.3 Aspectos reológicos das suspensões

As curvas reológicas das suspensões aquosas de fibras de celulose submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização a alta pressão estão apresentadas na Figura 5.17 e na Figura 5.18.

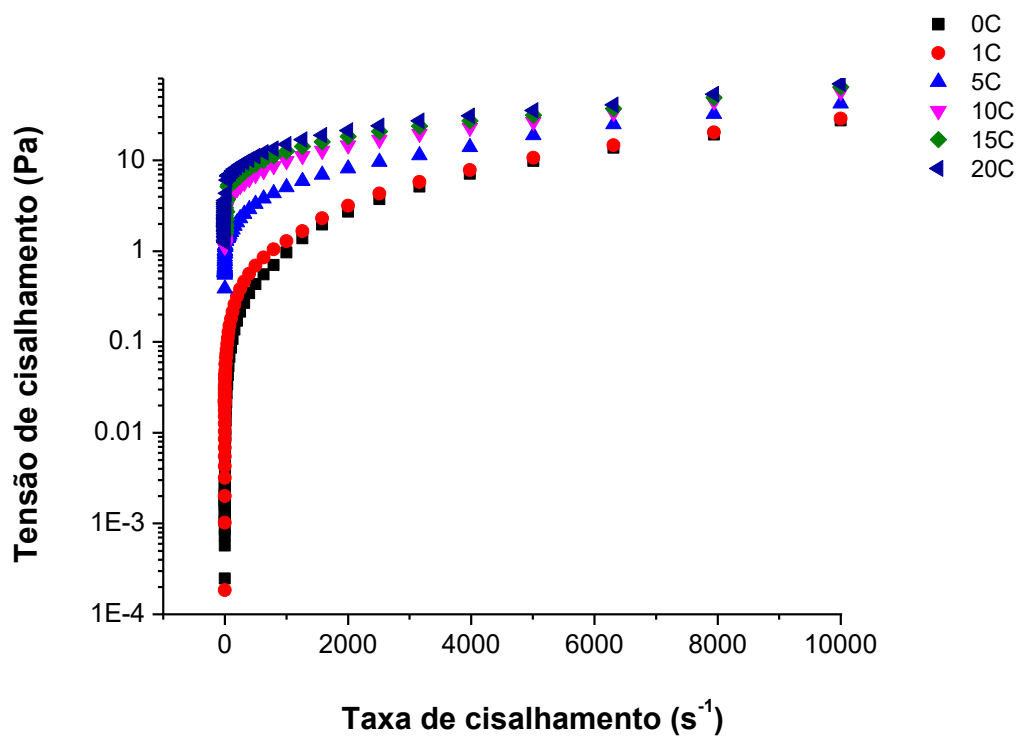


Figura 5.17 Variação da tensão em função da taxa de cisalhamento de suspensões de fibras de celulose submetidas a 0 (0C), 1 (1C), 5 (5C), 10 (10C), 15 (15C) ou 20 (20C) ciclos de microfluidização.

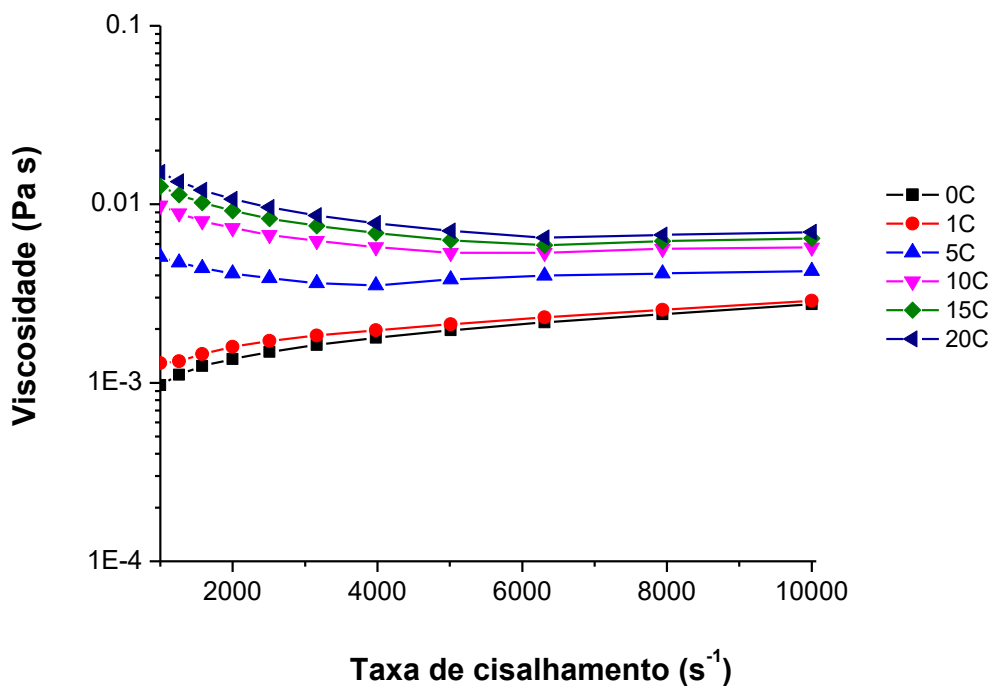


Figura 5.18 Viscosidade de fibras de celulose em suspensão após 0 (0C), 1 (1C), 5 (5C), 10 (10C), 15 (15C) ou 20 (20C) ciclos de microfluidização.

As curvas apresentadas demonstram que as fibras de celulose são modificadas pela microfluidização de modo que as viscosidades de suas suspensões aquosas são tão maiores quanto a mais ciclos de microfluidização elas tiverem sido submetidas. Este efeito espessante é atribuído, num primeiro momento, à cominuição das fibras de celulose e à exposição de sítios $\cdot\text{OH}$ para a interação com a fase contínua – água. Após um determinado número de ciclos, a associação entre as fibras de celulose cominuídas favorece a formação de um gel físico mais coeso, implicando em viscosidades mais elevadas. Outra observação relevante é o comportamento pseudoplástico apresentado pelas suspensões submetidas a 5 ou mais ciclos de microfluidização, comportamento este típico de soluções poliméricas como resultado do entrelaçamento molecular, como discutido anteriormente. Este é mais um indício do baixo nível de emaranhamento intermolecular e interação

química entre as fibras de celulose não microfluidizadas, cujas suspensões apresentaram comportamento dilatante.

5.2.4 Aspectos morfológicos das fibras de celulose

Devido às evidências de que o ponto ótimo é obtido antes do décimo ciclo de microfluidização, imagens de MEV das fibras de celulose originais e cominuídas por até 10 ciclos de microfluidização estão apresentadas na Figura 5.19.

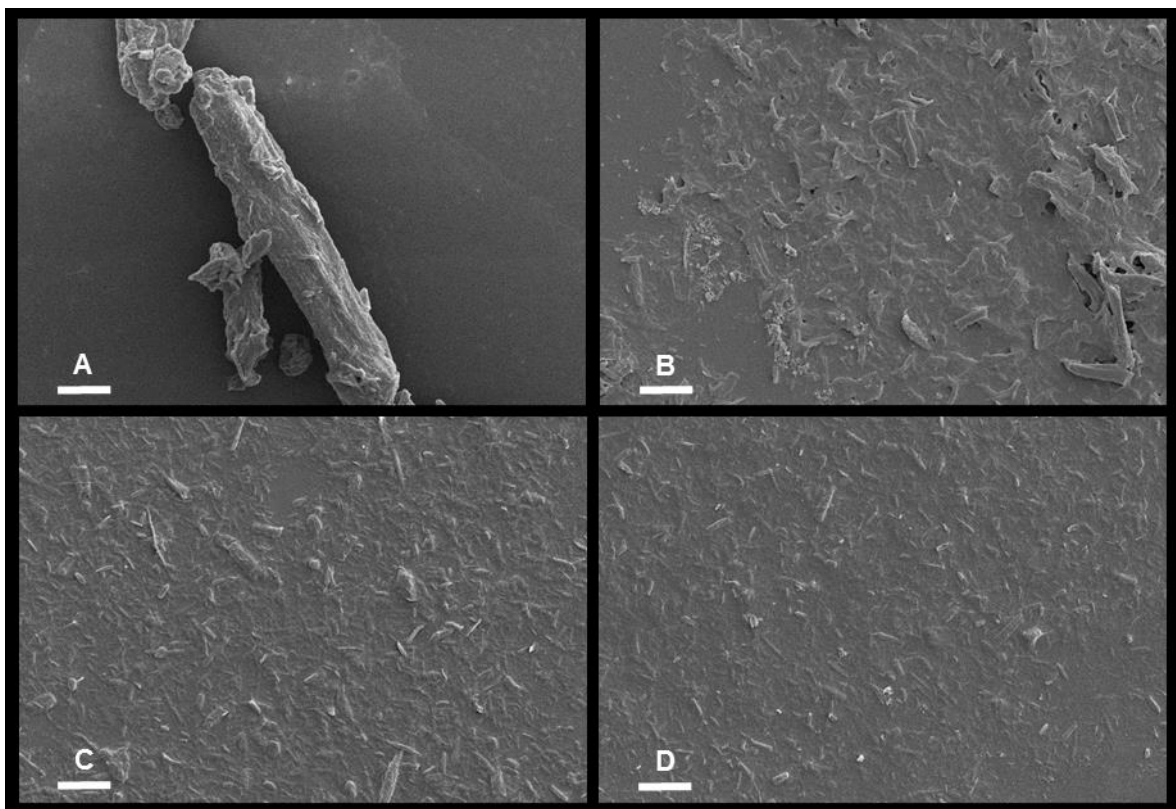


Figura 5.19 MEV de fibras de celulose submetidas a 0 (A), 1 (B), 5 (C) ou 10 (D) ciclos de microfluidização (magnificação de 600 vezes; barra = 20 μm).

As imagens apresentadas evidenciam que as altas pressões às quais as fibras de celulose foram submetidas promoveram sua desintegração em estruturas menores e mais homogêneas. O princípio de cominuição envolvido na microfluidização é puramente físico, resultante da imposição de pressão e cisalhamento elevados através do choque entre frentes de fluxo em uma câmara de interação com capilares de diâmetros extremamente reduzidos. Este efeito da microfluidização em fibras de celulose, que também fora demonstrado por de Moura e colaboradores [9], é corroborado por ensaios de espalhamento dinâmico de luz de suspensões diluídas das fibras de celulose (Figura 5.20).

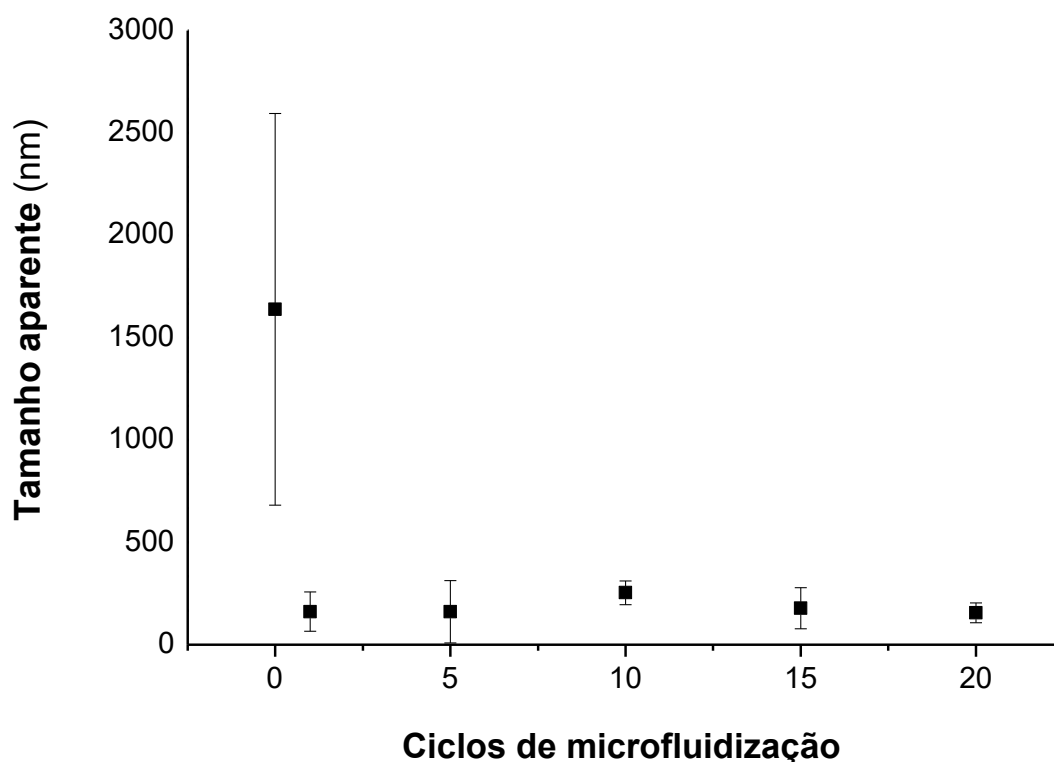


Figura 5.20 Avaliação qualitativa do tamanho de fibras de celulose submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização, realizada por espalhamento dinâmico de luz em suspensões aquosas diluídas.

Embora a teoria que embasa esta técnica envolva partículas esféricas, estas determinações podem fornecer informações qualitativas relevantes, principalmente em um ponto de vista comparativo entre os tamanhos das fibras originais e submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização.

5.2.5 Otimização da dispersão de fibras de celulose em matriz de HPMC

As propriedades mecânicas estão compiladas na Tabela 5.8, enquanto a Figura 5.21 apresenta as superfícies de resposta ajustadas aos dados obtidos.

Tabela 5.8 Resistência à tração (σ_T) e módulo de Young (E) de filmes à base de HPMC Methocel[®] E4M adicionados de diferentes teores de fibras de celulose (X_{FC}) submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização a alta pressão.

Ensaio	X_{FC} (% m m ⁻¹)	Número de ciclos	σ_T (MPa)	E (MPa)
1	50,0	6	34,93	2511,14
2	42,5	10	49,36	3602,67
3	12,5	2	23,26	1597,43
4	27,5	12	31,13	2235,57
5	27,5	6	43,15	2645,80
6	27,5	6	45,11	2796,57
7	12,5	10	39,97	2316,43
8	5,0	6	22,72	1871,20
9	42,5	2	27,19	1844,83
10	27,5	0	8,90	708,67

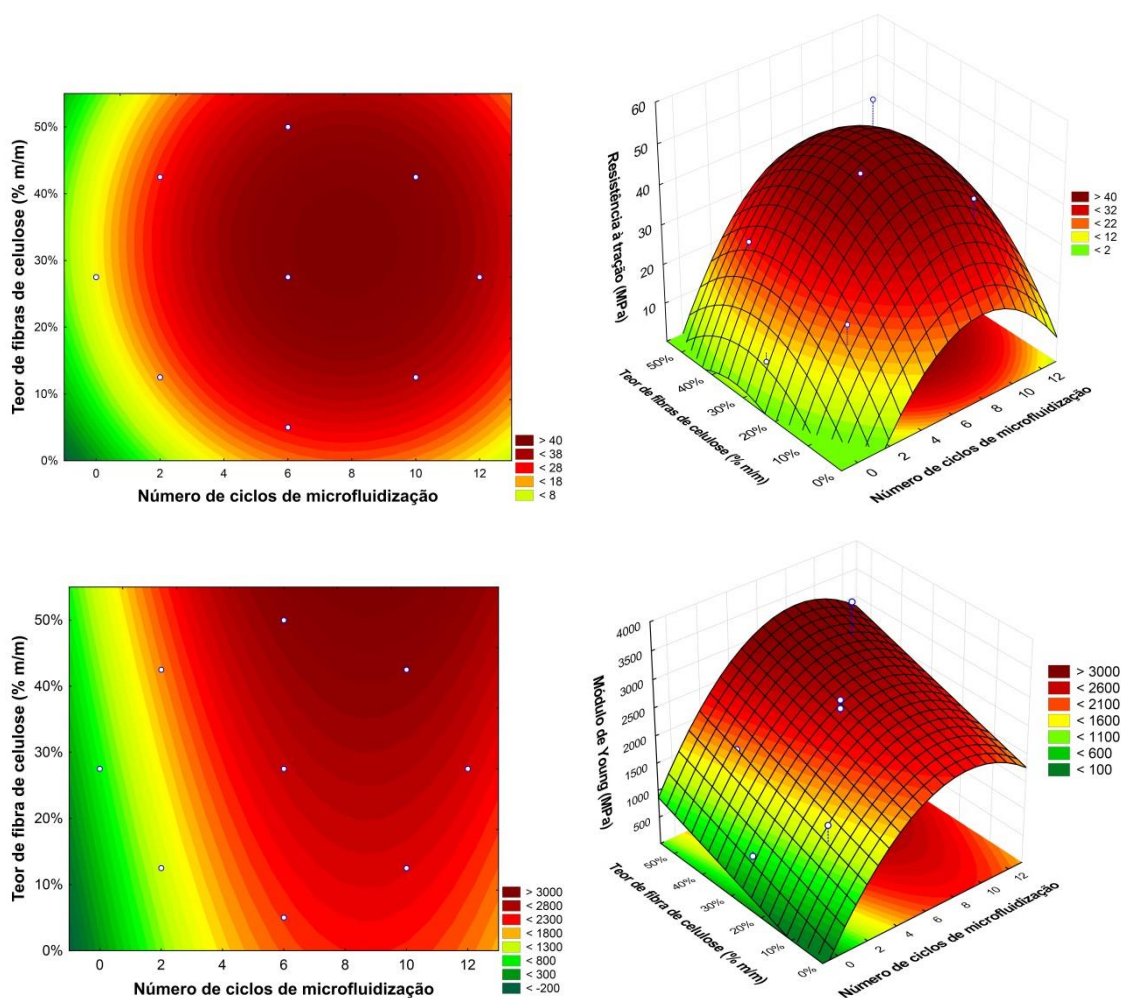


Figura 5.21 Superfícies de resposta construídas a partir das propriedades mecânicas resistência à tração (acima) e módulo de Young (abaixo) de filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose adicionados de diferentes teores de fibra de celulose submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização.

As equações 5.5 e 5.6 são referentes aos modelos utilizados para construir as superfícies de resposta de σ_T (MPa) e E (MPa), respectivamente.

$$\sigma_T = 9,142 n - 0,585 n^2 + 157,824 X_{FC} - 241,840 X_{FC}^2 - 13,760 \quad (R^2 = 0,874) \quad (5.5)$$

$$E(\text{MPa}) = 447,262 n - 25,587 n^2 + 1955,725 X_{FC} + 260,777 \quad (R^2 = 0,836) \quad (5.6)$$

O número de ciclos de microfluidização (n) afeta a resistência à tração e o módulo elástico de filmes de HPMC Methocel[®] E4M de formas linear – $p = 0,009$ e $p = 0,005$, respectivamente – e quadrática – $p = 0,014$ e $p = 0,032$, respectivamente –, enquanto a influência do teor de fibras de celulose (X_{FC}) está próximo ao limite da significância estatística escolhida para o experimento ($p = 0,05$). Avaliando-se somente o número de ciclos de microfluidização, o efeito quadrático implica na existência de uma faixa ótima na qual as variáveis dependentes são ótimas: entre 6 e 9 ciclos para a resistência e entre 7 e 10 ciclos para a rigidez.

5.2.6 Aspectos morfológicos dos filmes

A Figura 5.22 apresenta imagens de MEV dos filmes de HPMC Methocel[®] E4M adicionados de fibras de celulose submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização, enquanto a Figura 5.23 apresenta imagens de MEV das superfícies de fratura destes filmes sob tração.

As diferenças entre o filme de HPMC (Figura 5.22A/a e Figura 5.23A/a) e aqueles adicionados de fibras de celulose são notórias, assim como o efeito da microfluidização na morfologia dos materiais. A matriz filmogênica compacta e homogênea de HPMC torna-se irregular após a adição das fibras de celulose não microfluidizadas (Figura 5.22B/b e Figura 5.23B/b). As imagens da seção transversal evidenciam espaços vazios, sugerindo uma pobre dispersão do agente de reforço na matriz e um baixo nível de interação entre ambas as fases justamente no ponto onde houve a fratura do corpo de prova no ensaio de tração. Estas observações sugerem que a adição das fibras de celulose em suas dimensões originais impliquem na criação de uma espécie de “calcanhar de Aquiles” em suas vizinhanças, o que corrobora a depreciação mecânica experimentada pelo material nestas condições (Tabela 5.7).

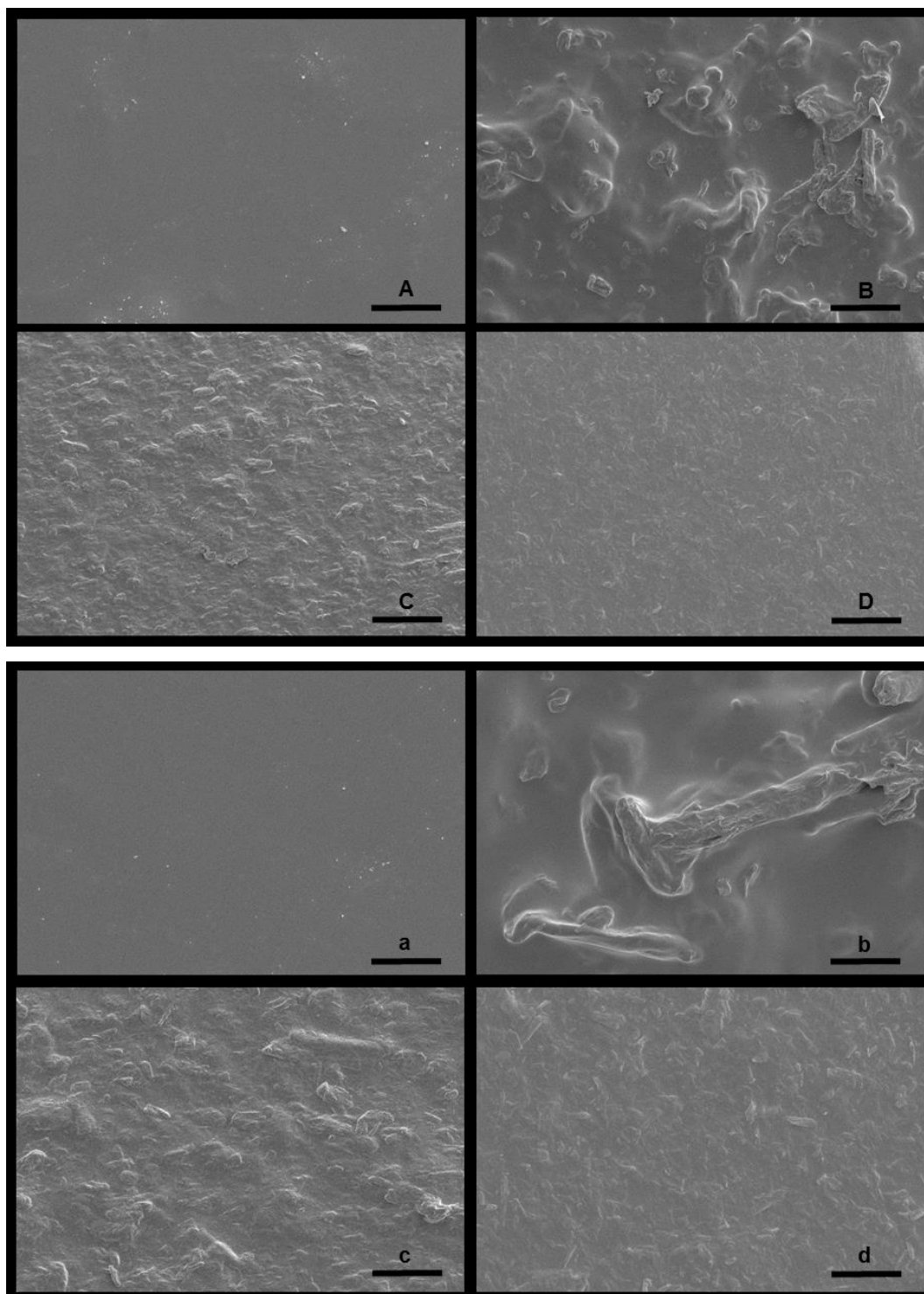


Figura 5.22 MEV de filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose puros (Aa) ou adicionados de fibras de celulose submetidas a 0 (Bb), 5 (Cc) ou 10 (Dd) ciclos de microfluidização (letras maiúsculas: magnificação de 200 vezes – barra = 100 μm ; letras minúsculas: magnificação de 500 vezes – barra = 50 μm).

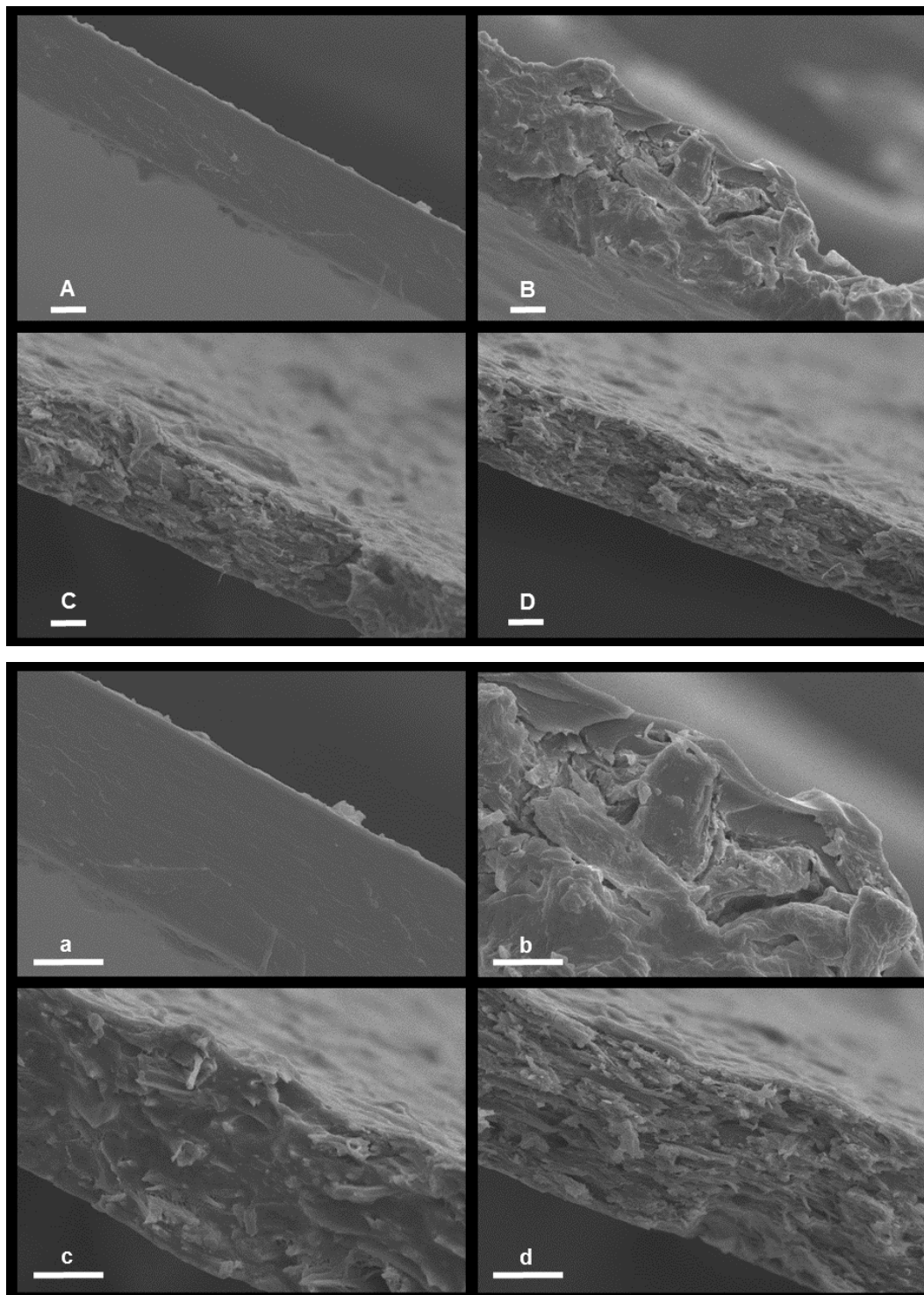


Figura 5.23 MEV de fraturas de filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose puros (Aa) ou adicionados de fibras de celulose submetidas a 0 (Bb), 5 (Cc) ou 10 (Dd) ciclos de microfluidização (letras maiúsculas: magnificação de 1000 vezes – barra = 10 μ m; letras minúsculas: magnificação de 2000 vezes – barra = 10 μ m).

À medida que as fibras de celulose foram submetidas a números crescentes de ciclos de microfluidização, os filmes resultantes recuperaram a compactação e a homogeneidade através da cominuição das fibras e de suas melhores distribuições pela matriz. Isto é desejável em materiais compósitos e suporta a melhoria das propriedades mecânicas de filmes reforçados com fibras de celulose cominuídas, reportada aqui e em trabalhos anteriores [9, 15].

5.2.7 Considerações parciais

Como a microfluidização envolve elevado fornecimento de energia e certa demanda de tempo, faz-se interessante trabalhar com o menor número de ciclos que esteja compreendido na faixa ótima. Optou-se, pois, por usar 7 ciclos de microfluidização nas etapas subsequentes. Com relação ao teor de fibras de celulose, como o efeito desta variável estava próximo ao limite da significância – $p = 0,086$ para resistência à tração e $p = 0,068$ para módulo de Young – e, considerando que sua interação com o número de ciclos não foi significativa, optou-se por não definir, nesta etapa, um valor a ser mantido nas etapas subsequentes. Optou-se por experimentos de misturas ternários para definir este parâmetro *a posteriori*.

5.3 Produção escalonada de biocompósito biodegradável baseado nos resíduos do processamento de cenoura

5.3.1 Processamento mínimo das cenouras

A Figura 5.24 ilustra as diferentes porções obtidas no processamento mínimo de cenoura, cujos rendimentos estão compilados na Tabela 6.9.

Tabela 5.9 Rendimentos das porções obtidas no processamento mínimo.

Porção	Massa (kg)	Rendimento (% m m⁻¹)
Cenoura <i>in natura</i>	5,31	-
Cenoura minimamente processada	2,41	45,3
Refugo e perda no processamento	0,45	8,5
Resíduo aproveitável	2,45	46,2



Figura 5.24 Porções obtidas no processamento mínimo de cenoura: cubos prontos para consumo (A), refugo (B) e resíduo (C).

Verifica-se que o RPMC representa uma parcela considerável do montante de hortaliça processada. Neste caso, maior inclusive que o rendimento da cenoura minimamente processada. Os rendimentos obtidos são similares àqueles reportados por da Silva e colaboradores [93], que estimaram em 40% a porcentagem descartada nas etapas de descascamento, moldagem, polimento e classificação durante a produção de minicenouras ou Cenouretes[®]. Embora não seja tão atrativo do ponto de vista estético quanto o produto minimamente processado e pronto para consumo (Figura 6.24A), o RPMC conserva compostos de interesse, como vitaminas, minerais, fibras e voláteis, estes últimos sendo os principais responsáveis por suas características

sensoriais. O RPMC apresenta, pois, grande potencial para ser aproveitado como um recurso de baixo custo e qualidades sensorial e nutricional, mesmo para aplicações de alto valor agregado. Como a cenoura minimamente processada já detém sua parcela de mercado e pode ser considerada como um produto agroindustrial de médio valor agregado, e considerando a subutilização do resíduo gerado no processamento mínimo, faz parte do escopo deste trabalho a utilização exclusiva do RPMC para a produção de biocompósitos.

5.3.2 Aspectos físico-mecânicos dos filmes

As propriedades mecânicas e a PVA dos filmes comestíveis formulados com proporções variadas de HPMC e RPMC estão mostradas na Figura 5.25.

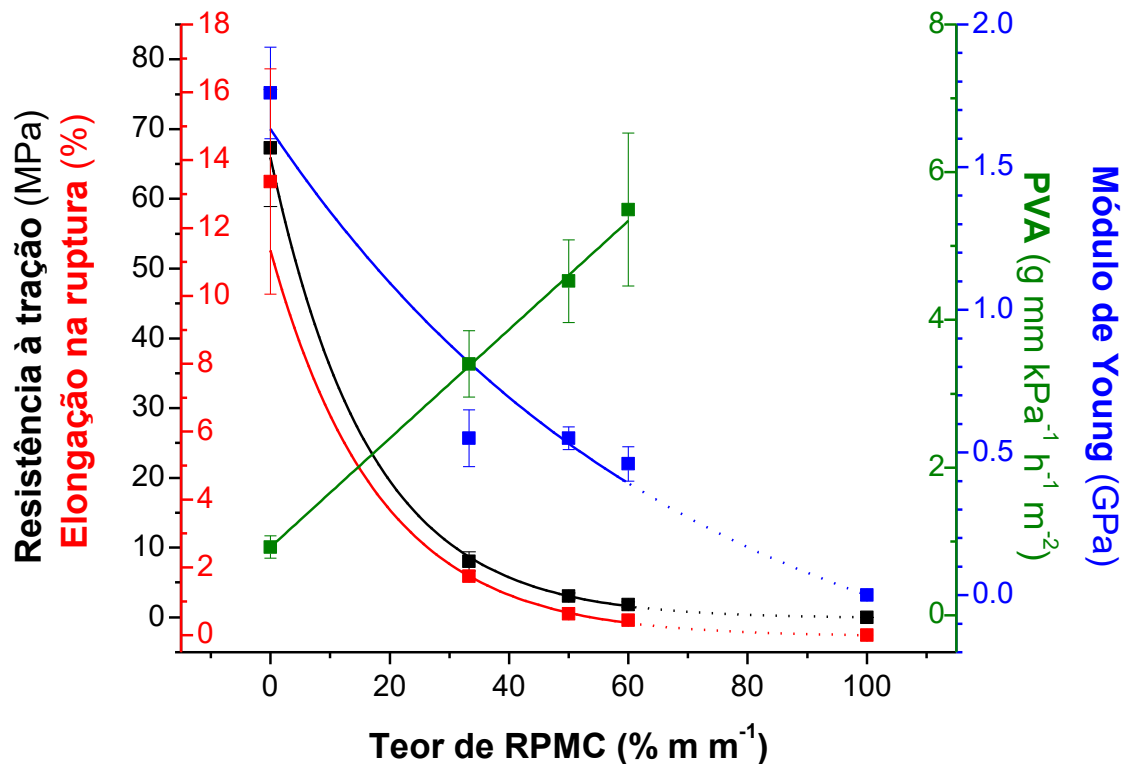


Figura 5.25 Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de bioplásticos comestíveis baseados em diferentes

proporções de hidroxipropilmetilcelulose e resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC).

O RPMC *per si* não levou à formação de camadas coesas e destacáveis do substrato. Os componentes filmogênicos do RPMC não foram suficientes para formar filmes autossuportáveis, daí a necessidade da adição de um agente ligante – HPMC, neste caso. De fato, foi possível produzir filmes com estas características por meio de misturas entre HPMC e RPMC. Suas propriedades mecânicas e de barreira à umidade foram, contudo, afetadas pelas proporções entre os componentes. Ao contrário da PVA ($p < 0,05$; equação 5.7), a resistência à tração ($p < 0,05$; equação 5.8), o módulo de Young ($p < 0,05$; equação 5.9) e a elongação na ruptura ($p < 0,05$; equação 5.10) dos materiais apresentaram-se tão superiores quanto maior o teor de HPMC.

$$PVA = 0,923 + 0,074 \cdot x; R^2 = 0,999 \quad (5.7)$$

$$\sigma_T = 66,06 \cdot e^{(-x/16,53)} - 0,16; R^2 = 0,993 \quad (5.8)$$

$$E = 2,13 \cdot e^{(-x/68,56)} - 0,49; R^2 = 0,950 \quad (5.9)$$

$$\varepsilon_R = 11,38 \cdot e^{(-x/17,97)} - 0,04; R^2 = 0,985 \quad (5.10)$$

A adição deste componente à formulação filmogênica está, pois, alinhada à demanda tecnológica por materiais resistentes, tenazes e pouco permeáveis à umidade para atuarem como embalagens de alimentos. Por outro lado, torna-se evidente que o RPMC prejudicou os desempenhos mecânico e de barreira de filmes de HPMC, atuando como defeitos macroscópicos em meio à matriz polimérica. No caso das propriedades mecânicas, tais defeitos atuam como pontos concentradores de tensão quando um material é solicitado sob tração, antecipando sua fratura.

A PVA, por sua vez, indica a habilidade do material em permitir a difusão de moléculas de água, sendo sua barreira à umidade tão melhor quanto menor for seu valor de PVA. Embora a HPMC seja predominantemente hidrofílica, altos teores deste componente proporcionaram baixos valores de PVA aos

bioplásticos devido à formação de uma matriz mais compacta e livre de defeitos e imperfeições capazes de facilitar o processo difusional. Estas observações justificam a necessidade do uso de um agente de reforço para a produção de biocompósitos baseados em RPMC com propriedades físico-mecânicas que garantam suas aplicabilidades comerciais.

5.3.3 Otimização da formulação dos biocompósitos

Superfícies de resposta construídas a partir de modelos ajustados às propriedades mecânicas dos biocompósitos ternários, investigados por meio de um delineamento de mistura, estão apresentadas na Figura 5.26. As equações 5.11 a 5.13 referem-se aos modelos ajustados à resistência à tração (em MPa; $R^2 = 0,932$), ao módulo de Young (em MPa; $R^2 = 0,902$) e à elongação na ruptura (em %; $R^2 = 0,918$), respectivamente. Nestas equações, X_{RPMC} , X_{HPMC} e X_{FC} representam os teores mássicos de RPMC, HPMC e fibras de celulose, respectivamente.

$$\sigma_T = 0,98 X_{RPMC} + 68,88 X_{HPMC} + 31,58 X_{FC} - 94,13 X_{RPMC} X_{HPMC} - 98,69 X_{HPMC} X_{FC} \quad (5.11)$$

$$E = -243,47 X_{RPMC} + 2154,36 X_{HPMC} + 6017,22 X_{FC} - 7735,92 X_{HPMC} X_{FC} \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_R = 0,24 X_{RPMC} + 4,45 X_{HPMC} + 0,55 X_{FC} - 3,37 X_{RPMC} X_{HPMC} + 1,62 X_{RPMC} X_{FC} \\ - 2,43 X_{HPMC} X_{FC} \end{aligned} \quad (5.13)$$

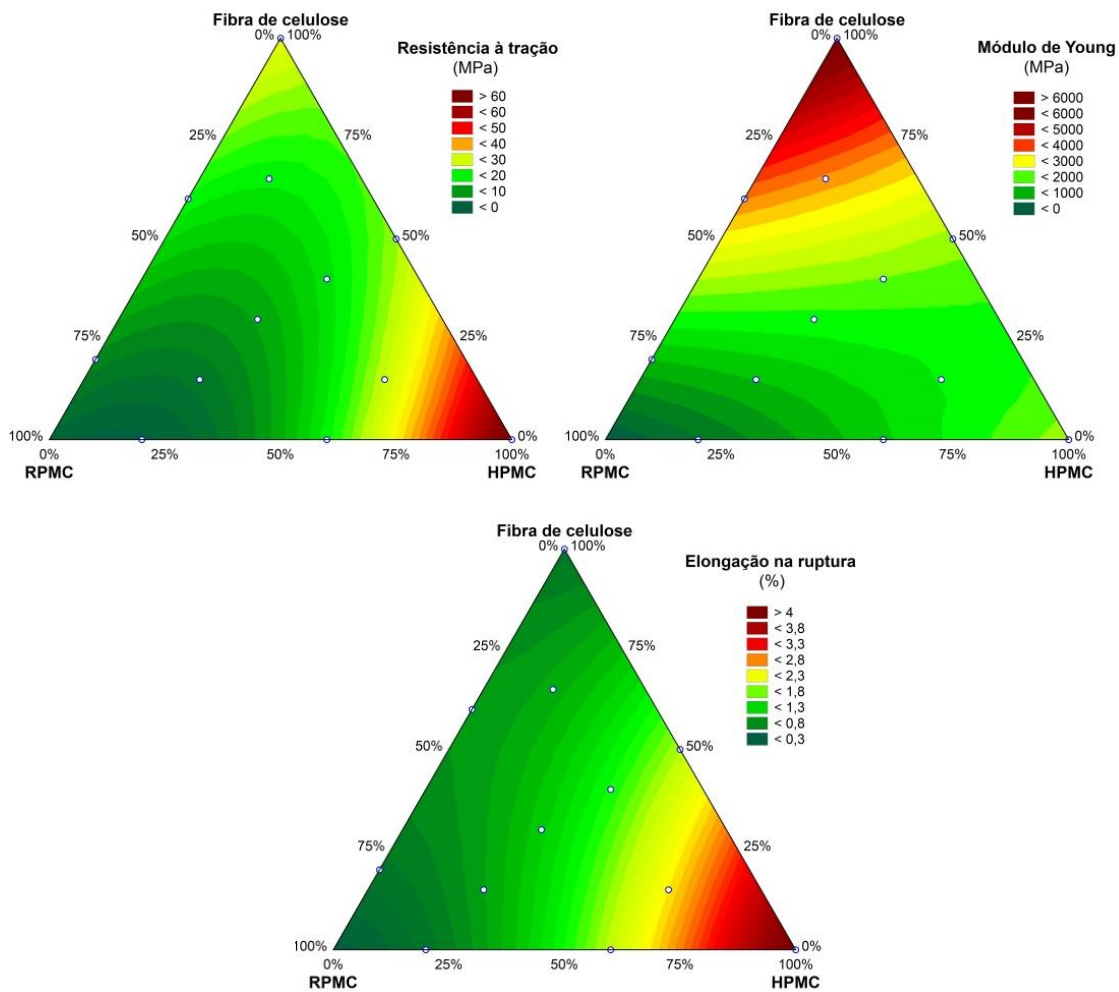


Figura 5.26 Propriedades mecânicas de biocompósitos compreendendo diferentes proporções mássicas de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), fibras de celulose e resíduo do processamento mínimo de cenoura (RPMC).

Em consonância com discussões tecidas no item anterior, os valores mais baixos das propriedades mecânicas estudadas foram obtidos para os teores de RPMC mais elevados. Por outro lado, grandes quantidades relativas do agente ligante – HPMC – implicaram em materiais resistentes, extensíveis e, portanto, tenazes. As fibras de celulose conferiram rigidez pronunciada aos biocompósitos que as continham.

De posse destas relações, nota-se que é possível obter biocompósitos com diferentes níveis de desempenho mecânico através do ajuste das formulações filmogênicas quanto às proporções entre seus componentes. Como um dos objetivos desta etapa do trabalho envolve o desenvolvimento de um biocompósito compreendendo o maior teor possível de RPMC, mas ainda assim com propriedades físico-mecânicas que permitam sua atuação como material para embalagens, selecionou-se uma formulação que resultaria em resistência à tração superior àquelas do PCL (4 MPa) e do PEBD (8-10 MPa) e similar àquelas do EVOH (6-19 MPa) e do PEAD (≥ 19 MPa); módulo de Young da mesma ordem de grandeza daqueles do PS (2,8 GPa) e do PVC (2,7-3,5 GPa) e superior aos do PEBD (150-340 MPa), PCL (386 MPa) e PVDC (200-600 MPa); e alongação na ruptura comparável àquela do PS (2-3%) [144, 145]. Tais materiais foram tomados como referências por terem aplicações amplamente difundidas na indústria de embalagens. A formulação considerada ótima compreendeu 33% (m m^{-1}) de RPMC, 14% (m m^{-1}) de HPMC e 53% (m m^{-1}) de fibras de celulose. Nestas condições, o processamento mínimo de cada kg de cenoura *in natura* geraria resíduo suficiente para a produção de 1,4 kg de biocompósitos.

5.3.4 Biodegradabilidade do biocompósito otimizado escalonado

A produção acumulada de gás carbônico resultante da biodegradação aeróbia das amostras ao longo de 75 dias está apresentada na Figura 5.27. Os valores obtidos experimentalmente e calculados encontram-se na Tabela 5.10.

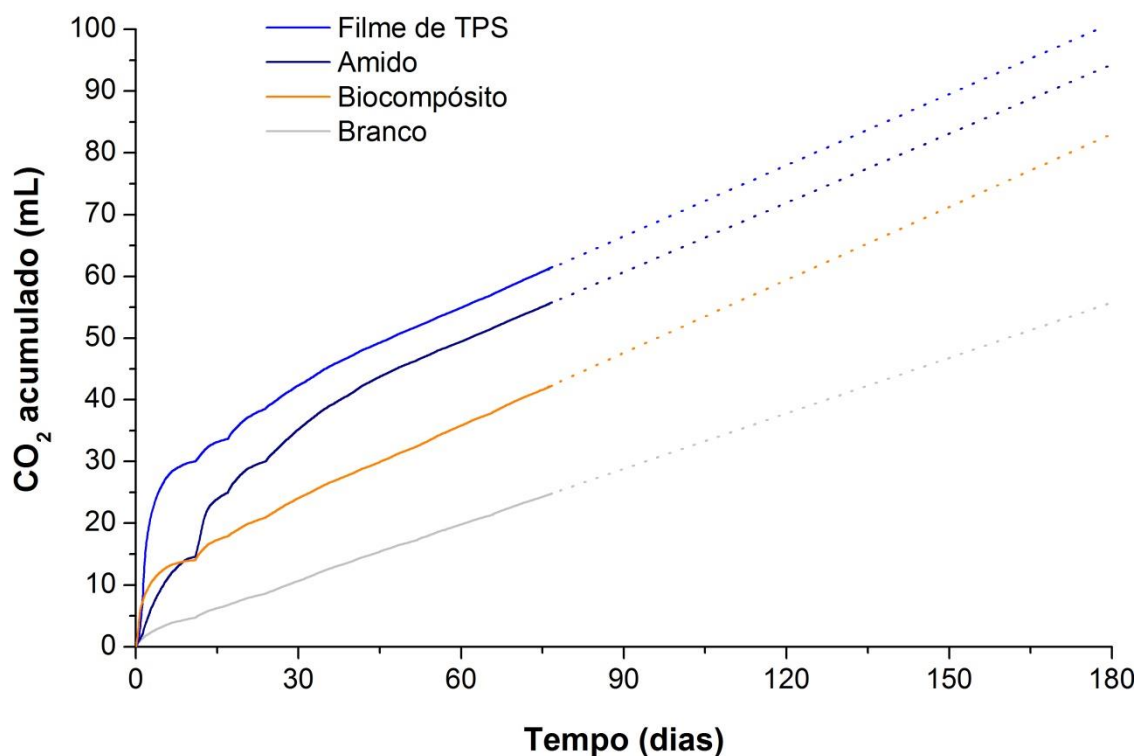


Figura 5.27 Produção de CO₂ durante a biodegradação aeróbia em solo do biocompósito otimizado e escalonado. Amido e filme de amido termoplástico (*TPS*) foram utilizados como controles positivos.

Tabela 5.10 Demanda química de oxigênio (DQO) e produção de CO₂ durante a biodegradação aeróbia de amido em pó, filme de amido termoplástico (*TPS*) e biocompósito otimizado e escalonado.

Material	Molécula ^a	DQO ^a (g g ⁻¹)	Produção de CO ₂ (mL g ⁻¹)	
			75 dias ^b	Teórica ^a
Amido	C ₁₀ H ₁₅ O ₈	1,19	30,80	42,58
<i>TPS</i>	C ₈ H ₁₃ O ₆	1,29	36,51	43,70
Biocompósito	C ₈ H ₁₅ O ₉	0,91	17,34	35,13

^a Valores teóricos; ^b Valores obtidos experimentalmente.

Os resultados obtidos nos ensaios respirométricos evidenciam que os três materiais analisados sofreram biodegradação aeróbia em solo, o que é indicado pela maior geração de CO₂ – mineralização – nos frascos que as continham em relação àqueles que continham apenas o inóculo – branco. De fato, as biodegradabilidades de amido e *TPS* têm sido amplamente reportadas [146, 147], o que motivou o uso destes como referências. Notam-se, contudo, diferenças nos perfis respirométricos logo nos primeiros dias de ensaio: as taxas de respiração iniciais do biocompósito e do filme de *TPS*, indicadas pela inclinação da curva, mostraram-se superiores àquela do amido em pó. No caso do biocompósito, isto se deve à presença de carboidratos – frutose, glicose e sacarose, principalmente [91] – oriundos do RPMC, os quais são mais facilmente assimiláveis por micro-organismos do que o amido em função da característica macromolecular deste.

A menor taxa inicial de respiração do amido frente ao filme de *TPS* resulta da ação das moléculas de glicerol neste último, cuja ação plastificante aumenta a acessibilidade das unidades de anidroglicose aos sítios ativos das enzimas catalíticas [148]. É sabido que a biodegradação ocorre preferencialmente na fase amorfa dos grânulos de amido ou nos finais de cadeia, regiões nas quais as cadeias apresentam maior flexibilidade e mobilidade que aquelas localizadas nos domínios cristalinos [146]. Verifica-se que, após 8 dias, a evolução de CO₂ do biocompósito se igualou à do amido, que foi sempre maior do 11º dia em diante. Atribui-se esta inversão de comportamento ao esgotamento dos mono e dissacarídeos supracitados – os quais são mais facilmente assimiláveis pelos micro-organismos que o amido – e à desestruturação gradativa dos grânulos hidrossolúveis do amido frente à umidade do inóculo e à produção enzimática dos micro-organismos nele presentes.

Considerando a produção teórica de CO₂ apresentada na Tabela 5.10, verifica-se que o biocompósito atingiu aproximadamente 50% de mineralização ao final do ensaio. Tomando-se os últimos 50 pontos obtidos, ajustando-se uma equação linear – $CO_2 (mL) = 0,394 t + 12,140$; $t =$ tempo (d); $R^2 = 0,9995$ – extrapolando-se este comportamento para 180 dias – linha pontilhada – e

assumindo-se que a mineralização do inóculo também comportar-se-á de forma linear – $CO_2 (mL) = 0,299 t + 1,858$; $R^2 = 0,9996$ – é possível estimar que a mineralização do biocompósito atingirá aproximadamente 80%. Contudo, espera-se que a mineralização do branco cesse-se – ou seja, que haja a transição do comportamento linear para um *plateau* horizontal – antes da mineralização do biocompósito em função do maior teor de matéria orgânica neste. Ademais, o CO_2 não é o único produto da biodegradação aeróbia de um polímero. A maior parte do carbono orgânico biodegradado de fato se transforma em CO_2 , mas uma parte deste se incorpora ao solo sob a forma de húmus e biomassa [149] e outra parte permanece na forma de carbono orgânico dissolvido [146]. Diante do exposto, além de confirmar que o biocompósito sofre biodegradação em solo, pode-se inferir que trata-se de um material biodegradável de acordo com a norma ASTM D6400 – 12 [26].

5.3.5 Escalonamento da produção do biocompósito otimizado

A produção do biocompósito a partir da formulação considerada ótima foi estendida para a escala piloto através do processamento por *casting* contínuo. O escalonamento permitiu a remoção de água de maneira acelerada: no processamento por *casting* descontínuo, a formulação filmogênica foi depositada no substrato e destacada deste somente após 24 h de secagem. Já no *casting* contínuo, a formulação foi laminada e bobinada, já seca, após 30 min de processamento. Nas condições utilizadas, foram produzidos $1,56 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ de biocompósito por *casting* contínuo. Extrapolando este valor para as 24 h de secagem necessárias ao *casting* descontínuo, $37,4 \text{ m}^2$ de filme seriam produzidos em escala piloto. Enquanto no *casting* descontínuo seria necessária uma área de pelo menos $37,4 \text{ m}^2$ para esta produção diária de biocompósito, no *casting* contínuo a área necessária seria limitada à área ocupada pela máquina: $4,20 \text{ m} \times 0,95 \text{ m} = 4 \text{ m}^2$. Teoricamente, para dobrar a produção de biocompósito por *casting* contínuo, bastaria aumentar em 0,26 m a largura da

esteira transportadora. Ou seja, seriam necessários $5,1 \text{ m}^2$ para a produção diária de $74,8 \text{ m}^2$ de biocompósito nas condições aqui utilizadas. Para a produção da mesma quantidade de biocompósito por *casting* descontínuo, seriam necessários pelo menos $74,8 \text{ m}^2$. Os valores tornam-se cada vez mais discrepantes na medida em que o volume de produção é aumentado, corroborando a importância do *casting* contínuo na viabilização da produção industrial de biocompósitos comestíveis por evaporação de solvente.

Com relação às propriedades dos materiais produzidos por ambas as técnicas, suas molhabilidades foram determinadas para investigar-se o possível efeito da velocidade de remoção de umidade durante o processamento sobre a cinética de absorção de umidade pelo filme. Os valores de ângulo de contato em função do tempo estão apresentados na Figura 5.28.

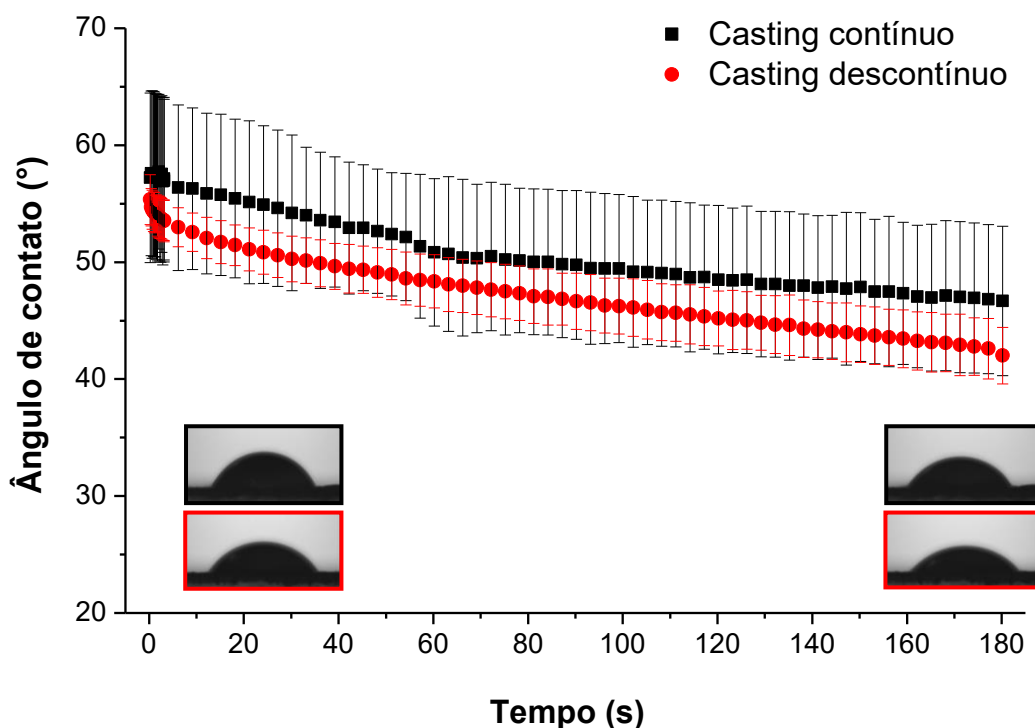


Figura 5.28 Ângulo de contato entre uma gota de água e as superfícies dos biocompósitos (imagens à esquerda: 0 s; à direita: 180 s).

O ângulo de contato é uma medida da afinidade entre o material e o líquido estudado, maiores valores indicando menores afinidades. No caso de água ultrapura, estas medidas são indicativas da hidrofobicidade do material. Nota-se que há uma tendência decrescente do ângulo em função do tempo de contato, indicando que há absorção de água pelos biocompósitos, independente do método de conformação. Isto pode ser verificado nas imagens inseridas abaixo das curvas, as quais evidenciam a atenuação do ângulo de contato após 180 s. A absorção de água e os baixos valores de ângulo de contato – ângulos inferiores a 90° são característicos de materiais predominantemente molhantes – são atribuídos aos compostos hidrofílicos da cenoura e à alta ocorrência de grupamentos hidroxila nas fibras de celulose cominuídas e na matriz de HPMC. O método de processamento, contudo, não implicou em alterações significativas entre os perfis de molhabilidade dos biocompósitos produzidos por *casting* descontínuo e contínuo. Em consonância com esta observação estão os valores de PVA dos materiais (Tabela 5.11).

Tabela 5.11 Resistência à tração (σ_T), módulo de Young (E), alongação na ruptura (ε_R) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de biocompósitos produzidos em escalas laboratorial e piloto.

Parâmetro	Casting descontínuo	Casting contínuo
PVA (g mm kPa ⁻¹ h ⁻¹ m ⁻²)	1,8 ± 0,1 ^a	2,0 ± 0,6 ^a
σ_T – direção paralela (MPa)	30 ± 2 ^b	7 ± 1 ^a
σ_T – direção transversal (MPa)	27 ± 4 ^b	5,7 ± 0,9 ^a
E – direção paralela (GPa)	2,0 ± 0,2 ^B	1,6 ± 0,2 ^A
E – direção transversal (GPa)	2,0 ± 0,2 ^B	1,2 ± 0,2 ^A
ε_R – direção paralela (%)	2,8 ± 0,4 ^β	0,6 ± 0,1 ^α
ε_R – direção transversal (%)	2,3 ± 0,7 ^β	0,6 ± 0,1 ^α

^{abABαβ} Num mesmo conjunto de propriedades, valores médios ± desvios padrão diferentes ($p < 0,05$) são seguidos por letras diferentes.

Assim como não houve diferença na cinética de absorção de umidade pelos biocompósitos conformados por *casting* descontínuo e contínuo, o método de processamento também não afetou a permeabilidade destes materiais ao vapor de água. Esta observação faz sentido quando se considera que a adsorção de umidade é uma das etapas do processo de permeação, seguida pela difusão e pela dessorção das moléculas permeantes [150]. Infere-se, pois, que as características de absorção e permeação à umidade não limitam o escalonamento do biocompósito nas condições estudadas. Os valores de PVA encontrados são superiores àqueles apresentados pela maioria dos polímeros sintéticos, como PEAD – $0,00083 \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ –, PEBD – $0,003 \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ – e EVOH – $0,010 \text{ g mm m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ [51]. No entanto, estes valores podem ser considerados baixos no contexto de filmes comestíveis baseados em polpas de frutas e hortaliças (Tabela 3.3).

No tocante às propriedades mecânicas dos biocompósitos otimizados e processados por *casting* descontínuo (Tabela 5.11), estas mostraram-se satisfatórias para aplicações em embalagens. A resistência à tração obtida, por exemplo, é comparável aos valores típicos de PEAD – 19-31 MPa –, PS – a partir de 31 MPa – e PP – a partir de 27 MPa – e superiores àqueles de PCL, PEBD e EVOH já apresentados [144, 145]. Quando os métodos de processamento são comparados, verifica-se que o escalonamento trouxe prejuízos às propriedades mecânicas estudadas. A depreciação mecânica observada está relacionada à formação de bolhas de vapor de água na estrutura do material (Figura 5.29).

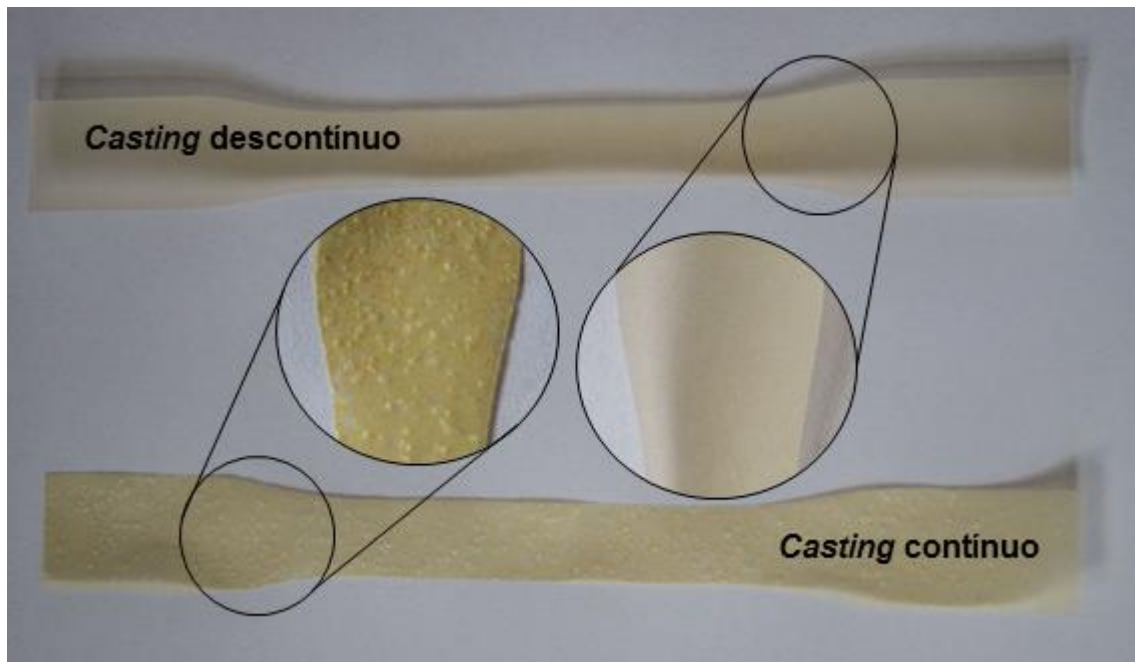


Figura 5.29 Biocompósitos baseados em resíduo do processamento de cenoura e processados em escalas laboratorial e piloto, com destaque para a formação de bolhas de vapor nestes últimos.

A formulação filmogênica foi degasada sob vácuo, etapa que implicou em filmes livres de bolhas de ar macroscópicas – vide biocompósito conformado por *casting* descontinuo. Por outro lado, para acelerar o processo de remoção de umidade no *casting* contínuo, temperaturas superiores à temperatura de ebulição da água são essenciais. Estas fornecem energia suficiente para a mudança de estado físico da água contida na formulação filmogênica. Parte do vapor gerado pode ficar aprisionado no material na forma de bolhas, que atuam como defeitos macroscópicos e provocam a falha prematura do material quando solicitado sob tração. Ainda assim, os valores obtidos podem ser considerados intermediários no contexto das propriedades mecânicas de filmes comestíveis à base de polpas de frutas e hortaliças (Tabela 3.3). Por fim, independente do método de processamento, os biocompósitos comportaram-se de modo isotrópico, uma vez que suas propriedades mecânicas nas direções paralela e transversal àquela de laminação não diferiram.

5.4 Produção escalonada de bioplástico comestível utilizando polpa de pêssego

5.4.1 Efeito da polpa de pêssego na matriz de HPMC

As propriedades mecânicas dos filmes à base de HPMC Methocel® E4M adicionados de polpa de pêssego estão apresentadas na Figura 5.30.

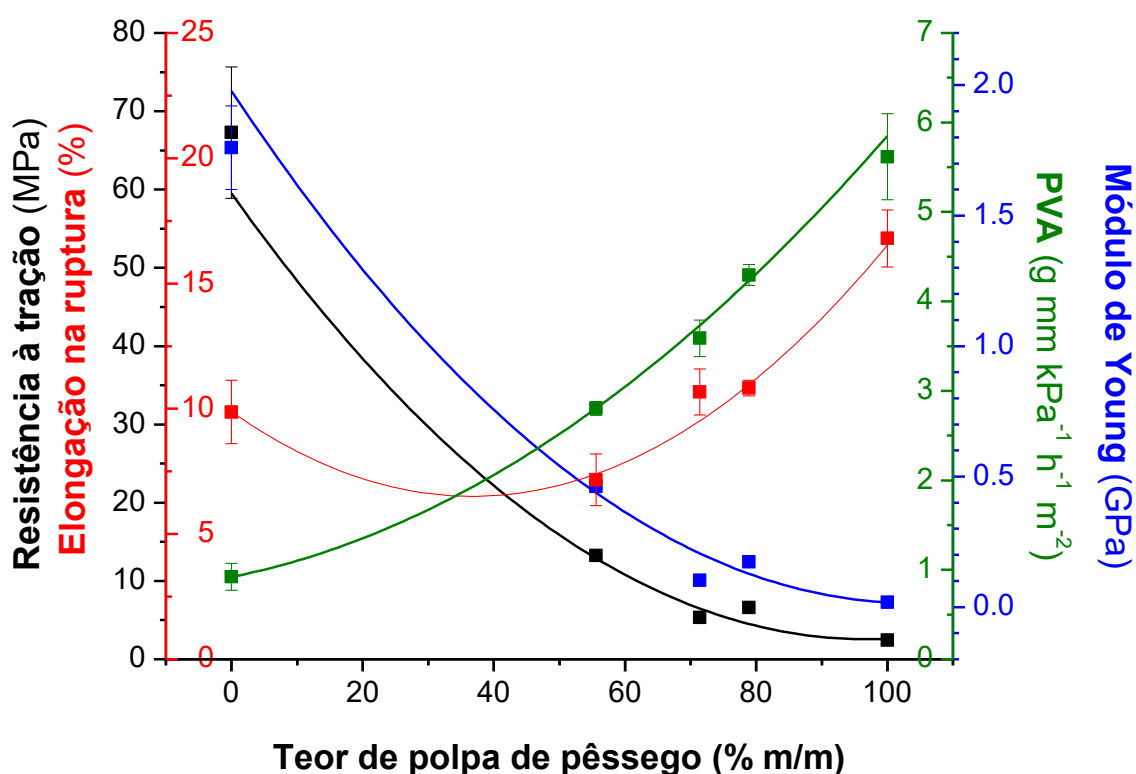


Figura 5.30 Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de hidroxipropilmetilcelulose adicionados de diferentes teores de polpa de pêssego.

Ao contrário do RPMC, a polpa de pêssego *per si* levou à formação de filmes contínuos e destacáveis do substrato, porém com rigidez e resistência extremamente baixos e boa extensibilidade. Todas as propriedades avaliadas foram afetadas ($p < 0,05$) pela proporção entre os componentes. Nota-se que

maiores teores de polpa de pêssego levaram a filmes menos resistentes (equação 5.14) e rígidos (equação 5.15), porém mais extensíveis (equação 5.16) e permeáveis à umidade (equação 5.17).

$$\sigma_T(MPa) = 0,006 X_{PP}^2 - 1,176 X_{PP} + 59,508 \quad (R^2 = 0,821) \quad (5.14)$$

$$E(MPa) = 0,183 X_{PP}^2 - 37,851 X_{PP} + 1977,753 \quad (R^2 = 0,904) \quad (5.15)$$

$$\varepsilon_R(\%) = 0,002 X_{PP}^2 - 0,183 X_{PP} + 9,882 \quad (R^2 = 0,909) \quad (5.16)$$

$$PVA = 3,464 \cdot 10^{-4} X_{PP}^2 - 0,015 X_{PP} + 0,920 \quad (R^2 = 0,994) \quad (5.17)$$

Trata-se de um comportamento tipicamente plastificante, que também fora observado após a incorporação de polpas de goiaba e mamão a filmes de HPMC [7, 8] e polpa de mamão a filmes à base pectina [46]. Este efeito é atribuído aos compostos de baixas massas molares naturalmente presentes nos vegetais, como os açúcares [43]. Demonstrou-se que 100 g de pêssego *in natura* compreendem entre 5,2 e 8,8 g de sacarose – massa molar: 342,3 g mol⁻¹ –, aproximadamente 1,2 g de glicose – massa molar: 180,2 g mol⁻¹ – e entre 1,1 e 1,4 g de frutose – massa molar: 180,2 g mol⁻¹ [151]. Estes componentes de baixas massas molares alojam-se entre as cadeias de HPMC – massa molar: aproximadamente 330.000 g mol⁻¹ –, afastando-as. No caso das propriedades mecânicas sob tração, o comportamento observado se deve à diminuição do nível de interação intermolecular, permitindo que cadeias adjacentes de HPMC escoem mais facilmente umas sobre as outras e minimizando a ancoragem física entre elas. No tocante das barreiras à umidade, o afastamento das cadeias de HPMC aumenta o volume intermolecular com a consequente diminuição da tortuosidade do caminho percorrido pelo permeante. Desta forma, o vapor de água consegue difundir-se mais facilmente desde o ambiente de alta até o de baixa UR, o que é indicado pelos maiores valores de PVA.

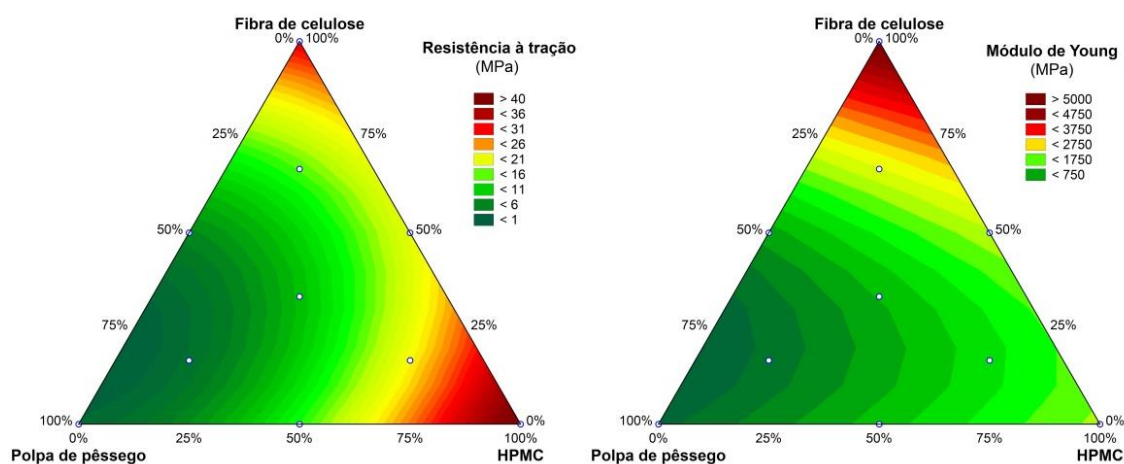
5.4.2 Otimização da formulação de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de pêsego

Os dados obtidos no ensaio de tração delineado em um experimento de mistura ternária foram utilizados para ajustar modelos para as propriedades mecânicas resistência à tração (equação 5.18; $R^2 = 0,944$), módulo de Young (equação 5.19; $R^2 = 0,986$) e alongação na ruptura (equação 5.20; $R^2 = 0,942$) – nas quais X_{PP} , X_{HPMC} e X_{FC} são os teores mássicos de polpa de pêsego, HPMC e fibras de celulose, respectivamente – assim como para construir as superfícies de resposta (Figura 5.31).

$$\sigma_T \text{ (MPa)} = 2,227 X_{PP} + 42,813 X_{HPMC} + 31,595 X_{FC} - 33,908 X_{PP}X_{HPMC} - 44,974 X_{PP}X_{FC} - 67,916 X_{HPMC}X_{FC} \quad (5.18)$$

$$E \text{ (MPa)} = -90,458 X_{PP} + 1830,893 X_{HPMC} + 5240,583 X_{FC} - 7760,873 X_{PP}X_{FC} - 6349,812 X_{HPMC}X_{FC} \quad (5.19)$$

$$\varepsilon_R \text{ (\%)} = 16,410 X_{PP} + 4,548 X_{HPMC} + 1,224 X_{FC} - 20,279 X_{PP}X_{HPMC} - 30,143 X_{PP}X_{FC} - 4,834 X_{HPMC}X_{FC} \quad (5.20)$$



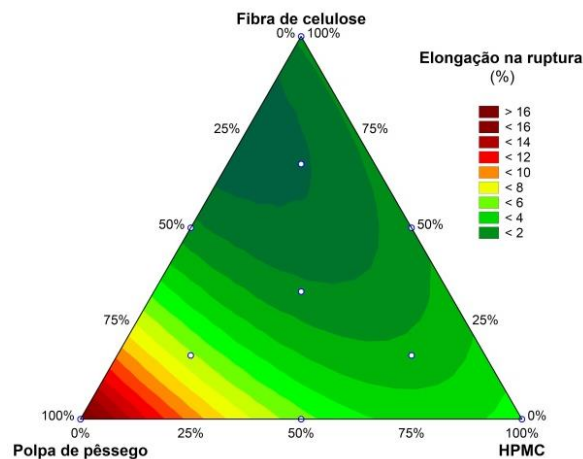


Figura 5.31 Propriedades mecânicas de biocompósitos comestíveis em função das proporções mássicas de fibras de celulose, polpa de pêsego e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

Devido ao comportamento plastificante da polpa de pêsego, verifica-se que os valores de elongação na ruptura tornaram-se cada vez maiores e os valores de resistência à tração e módulo de Young tornaram-se cada vez menores na medida em que a formulação variou na direção do vértice referente a este componente. Por outro lado, os materiais mais resistentes e rígidos foram obtidos quando os teores de HPMC e fibras de celulose eram maiores, o que está em consonância com seus respectivos papéis de matriz filmogênica e agente de reforço.

Analogamente aos biocompósitos formulados com RPMC, verifica-se a possibilidade de obterem-se biocompósitos com desempenhos mecânicos variáveis através do ajuste das formulações filmogênicas. Embora estes comportamentos sejam muito úteis para que se desenvolvam materiais com propriedades sob medida sem a necessidade de novos testes, o objetivo desta etapa do trabalho experimental é a produção de um bioplástico comestível com qualidades nutricional e sensorial, mas que ainda assim apresentem resistência mecânica suficiente para serem utilizados como filmes autossuportáveis. Muitos autores têm se referido a este tipo de material como *fruit leathers* [152-155]. Testes preliminares sugeriram que as capacidades antioxidantes da

HPMC e das fibras de celulose são inferiores aos limites de detecção da técnica. Estes materiais são incolor e branco, respectivamente. Entende-se, pois, que as qualidades nutricional e sensorial almejada advêm da polpa de pêsego, cuja proporção foi maximizada na formulação ótima, a qual compreendeu 85% ($m\ m^{-1}$) de polpa de pêsego e 15% ($m\ m^{-1}$) de HPMC. Ratifica-se que, caso propriedades mecânicas superiores sejam necessárias para determinada aplicação, pode-se recorrer às relações aqui estabelecidas e alterar a proporção dos componentes para atingir o requerido desempenho mecânico.

5.4.3 Escalonamento da produção do bioplástico otimizado

A produção do bioplástico baseado em polpa de pêsego foi escalonada com sucesso para uma escala piloto (Figura 5.32).

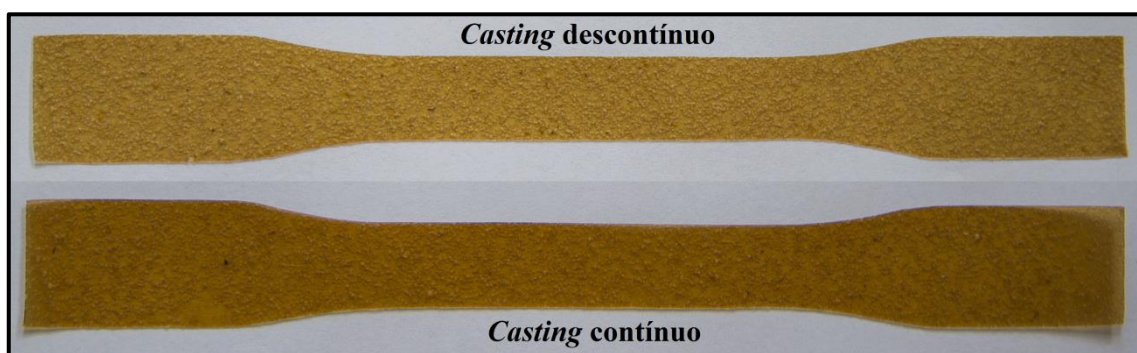


Figura 5.32 Bioplásticos baseados em polpa de pêsego produzidos em escala laboratorial (*casting* descontínuo) e piloto (*casting* contínuo).

Analogamente aos biocompósitos baseados em RPMC, o processamento escalonado permitiu a remoção de água de maneira acelerada: no processamento por *casting* descontínuo, a formulação filmogênica foi destacada do substrato após 24 h de secagem. Já no *casting* contínuo, a formulação foi laminada e bobinada, já seca, após 30 min. Se apenas as diferentes temperaturas de secagem forem consideradas, as velocidades de

remoção do solvente da formulação filmogênica em ambos os métodos podem ser comparadas pelas curvas *TG* mostradas na Figura D1. Nelas, observa-se que o tempo de secagem foi reduzido em 12 – de aproximadamente 180 para cerca de 15 min – e 15 vezes – desde cerca de 150 até aproximadamente 10 min – para as formulações filmogênicas contendo polpa de pêssego e RPMC, respectivamente. No entanto, o *casting* contínuo apresentou uma redução ainda mais pronunciada, da ordem de 48 vezes – de cerca de 24 h para 30 min –, quando comparado ao *casting* descontínuo. Esta é uma consequência dos demais fatores envolvidos no aparato contínuo, como a rápida evaporação de água induzida pela radiação infravermelha e a contínua remoção da água evaporada pela corrente de convecção forçada nos estágios de secagem.

Comparações entre os aspectos colorimétricos e nutricionais dos bioplásticos produzidos pelos dois métodos de processamento estão contempladas na Tabela 5.12 e na Tabela 5.13, respectivamente. Embora os desempenhos físico-mecânicos dos bioplásticos não tenham subsidiado a otimização de sua formulação a exemplo do biocompósito baseado em RPMC, eles foram determinados e estão apresentados na Tabela E1.

Uma das maneiras de quantificar a cor de um material é através da escala CIELab, que se baseia na determinação dos parâmetros L^* , a^* e b^* . A coordenada L^* indica a luminosidade da amostra, maiores valores sendo associados a amostras mais claras até um limite superior ($L^* = 100$), no qual a amostra é branca. Por outro lado, menores valores de L^* indicam amostras mais escuras, tendendo ao preto ($L^* = 0$). A coordenada a^* pode assumir valores positivos – associados à cor vermelha – e negativos – associados ao verde. Quanto maior é o valor desta coordenada, em módulo, mais a amostra tende à coloração associada. De forma análoga, a coordenada b^* indica o quão azulada ($b^* < 0$) ou amarelada ($b^* > 0$) é a amostra.

Tabela 5.12 Atributos colorimétricos de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de pêssigo produzidos em escalas laboratorial e piloto.

Parâmetro	Formulação filmogênica	<i>Casting</i> descontínuo	<i>Casting</i> contínuo
L*	35,1 ± 0,3 ^a	55 ± 2 ^c	48 ± 1 ^b
a*	0,1 ± 0,0 ^a	14 ± 1 ^b	20,8 ± 0,5 ^c
b*	13,7 ± 0,3 ^a	37 ± 1 ^b	36,1 ± 0,8 ^b
ΔE	-	33,7	33,2
Amarelecimento	55,7	97,6	106,8
Índice de alvura	33,7	39,7	33,6

^{abc} Numa linha, médias diferentes ($p < 0,05$) são seguidas por letras diferentes.

Um dos atributos sensoriais mais importantes em um alimento é sua aparência visual, a qual tem influência pronunciada na intenção de compra dos consumidores. Comparando-se os bioplásticos e a formulação filmogênica, percebe-se que o processamento induziu o aumento dos valores destas três coordenadas, o que pode ser atribuído à concentração dos compostos cromóforos. Os valores similares de diferença de cor total – que considera as três coordenadas colorimétricas – entre os bioplásticos conformados por *casting* descontínuo e contínuo e a formulação filmogênica processada sugere que a variação de cor global não foi afetada pelo método de processamento.

Quando as coordenadas são analisadas de forma isolada, contudo, nota-se que os bioplásticos escalonados mostraram-se mais escuros que aqueles produzidos por *casting* descontínuo, conforme indicado pelos maiores valores de L* e índice de alvura dos processados em batelada. Atribui-se esta observação a reações de escurecimento não-enzimático, dentre as quais destaca-se a reação de Maillard. Esta envolve a interação entre os grupamentos carbonila de carboidratos redutores – principalmente frutose e glicose, no caso do pêssigo – com os grupamentos amino de aminoácidos e/ou proteínas quando sob aquecimento, culminando na produção de

compostos de coloração escura, como as melanoidinas. Foi demonstrado que a cinética de escurecimento em pêssego é dependente da temperatura, sendo esta tão mais rápida quanto mais altas as temperaturas empregadas [156]. Estes autores reportaram, ainda, que o escurecimento de purê de pêssego durante tratamento térmico foi acompanhado da degradação de carotenoides, levando à depreciação da coloração amarelada e à potencialização da coloração avermelhada. De fato, os biocompósitos tornaram-se mais vermelhos quando processados a 120 °C – indicado pelo maior valor de a^* – mas o amarelecimento não seguiu a mesma tendência. O processamento por *casting* descontínuo também poderia ocasionar reações de escurecimento enzimático, mas espera-se que a prévia pasteurização da polpa de pêssego tenha inativado as enzimas oxidativas responsáveis por estes processos, tais como a peroxidase e polifenoloxidase.

Tabela 5.13 Teores de minerais, suas ingestões diárias recomendadas (IDR) e capacidade antioxidante (CA) de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de pêssego produzidos em escalas laboratorial e piloto.

Parâmetro	<i>Casting</i> descontínuo	<i>Casting</i> contínuo	IDR (mg 100 g⁻¹)
Teor de K (mg 100 g ⁻¹)	995 ± 53 ^a	920 ± 34 ^a	4700
Teor de Na (mg 100 g ⁻¹)	48,5 ± 0,2 ^a	53,4 ± 0,2 ^b	-
Teor de Mg (mg 100 g ⁻¹)	32,5 ± 0,1 ^a	35,7 ± 0,1 ^a	260
Teor de Ca (mg 100 g ⁻¹)	17 ± 1 ^a	17,7 ± 0,1 ^a	1000
Teor de Fe (mg 100 g ⁻¹)	4,9 ± 0,1 ^a	4,8 ± 0,1 ^a	14
Teor de Mn (mg 100 g ⁻¹)	0,66 ± 0,02 ^a	0,64 ± 0,01 ^a	2,3
CA (µg Trolox g ⁻¹)	2920 ± 21 ^b	2555 ± 58 ^a	-

^{ab} Numa mesma linha, valores médios ± desvios padrão diferentes ($p < 0,05$) são seguidos por letras diferentes.

Observa-se que o método de processamento teve pouca ou nenhuma influência nos teores de minerais quantificados nos bioplásticos, o que é esperado em função da alta estabilidade térmica destes compostos. De acordo com os valores estabelecidos na Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005, como ingestão diária recomendada (IDR) destes minerais em dietas para adultos, verifica-se que os bioplásticos produzidos por ambos os métodos podem ser classificados como fontes – teor em 100 g superior a 15% da IDR – do macronutriente potássio e do micronutriente manganês. Pode-se dizer, ainda, afirmar que os bioplásticos têm alto teor – teor em 100 g superior a 30% da IDR – do micronutriente ferro, assim como baixo teor e sódio – teor em 100 g inferior a 120 mg.

Com relação à capacidade antioxidante do material, verifica-se que esta também não foi afetada pelo método de processamento. O consumo de frutas e hortaliças está associado à redução do risco de doenças cardiovasculares, câncer, arteriosclerose e outras doenças relacionadas ao processo de envelhecimento e induzidas pela formação de radicais livres [157]. Isto é parcialmente atribuído à presença de compostos antioxidantes, em especial compostos fenólicos, flavonoides, terpenos, esteróis, saponinas, glicosinolatos e carotenoides. Através de diferentes mecanismos, estes compostos são capazes interromper reações oxidativas em seus estágios iniciais pela aceitação de radicais livres, doação de átomos de hidrogênio para servirem como aceptores de radicais livres, quelação de metais que catalisam reações oxidativas, decomposição de peróxidos, congelamento de oxigênio singlete e inibição enzimática [48, 59, 98]. Em pêssego, altos teores de carotenoides, flavonoides, antocianinas e hidroxicinamatos foram reportados [158, 159]. A IDR de antioxidantes para promover benefícios à saúde humana é de 0,75 a 0,90 g de Trolox, sendo que a ingestão de frutas e hortaliças é responsável por 0,30-0,40 g Trolox d⁻¹ [160]. Além dos benefícios à saúde humana, a capacidade antioxidante dos bioplásticos também pode ser benéfica do ponto de vista de conservação de alimentos, uma vez que reações de oxidação de moléculas orgânicas representam um dos principais mecanismos de deterioração de produtos do gênero alimentício. Além de provocar a

depreciação nutricional – pela perda de vitaminas e ácidos graxos essenciais – e sensorial – pela ocorrência de rancidez oxidativa –, compostos tóxicos podem ser produzidos [59]. Neste contexto, a capacidade de bioplásticos comestíveis baseados em frutas e hortaliças em prevenir a oxidação e prolongar a vida de prateleira de alimentos foi demonstrada [59, 60].

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- a massa molar e o grau de substituição GS afetam as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira de filmes à base de HPMC. De forma específica, o GS tem efeito pronunciado sobre a afinidade à água, barreiras à umidade e ao oxigênio, transição vítrea e propriedades mecânicas sob tração dos materiais. Já a massa molar afeta principalmente o comportamento de soluções de HPMC sob fluxo e as propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio dos filmes;
- fibras de celulose podem prejudicar o desempenho mecânico de filmes de HPMC caso sua dispersão na matriz seja pobre. A microfluidização a altas pressões permite a cominuição das fibras de celulose com a consequente exposição grupamentos negativamente carregados e/ou a criação de mecanoradicais, aumentando a capacidade de interação com a matriz e conferindo um comportamento quadrático de reforçamento mecânico, sendo 7 ciclos o que apresentou o melhor desempenho para o sistema estudado;
- é possível produzir biocompósitos biodegradáveis com propriedades mecânicas satisfatórias compreendendo 1/3 de resíduo do processamento de cenoura, a qual implica em defeitos na matriz. Pode-se compensá-los por uma combinação otimizada entre HPMC e fibras de celulose cominuídas. É possível prever os desempenhos físico-mecânicos de biocompósitos formulados com diferentes proporções entre os componentes sem a necessidade de novos ensaios. O escalonamento do material é viável, porém pode haver depreciação mecânica dependendo dos parâmetros de processamento;
- bioplásticos comestíveis com propriedades sensoriais e nutricionais otimizadas podem ser produzidos com sucesso em uma escala piloto a partir da combinação entre polpa de pêssigo e HPMC. Podem-se obter desempenhos físico-mecânicos sob medida através da escolha da

formulações envolvendo estes componentes e, se necessário, fibras de celulose cominuídas sem a necessidade de novos testes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se as seguintes investigações complementares a esta linha de pesquisa, com a ressalva de que os desdobramentos desta contribuição não se limitam a elas:

1) expandir os estudos da correlação entre estrutura, propriedade e desempenho para outras matrizes biopoliméricas, avaliando-se, como exemplos, os efeitos do grau de substituição em outros derivados de celulose, da sequência de aminoácidos em proteínas, do grau de metoxilação em pectinas, da proporção entre amilose e amilopectina em amidos e do grau de desacetilação em quitosanas;

2) explorar a microfluidização a altas pressões de fibras de celulose de outras fontes para aplicações em biocompósitos e também para aplicações distintas, como modificação de reologia, emulsões de Pickering, sensores e sistemas coloidais responsivos a estímulos externos – pH, temperatura e força iônica, dentre outros;

3) aproveitar os resíduos dos beneficiamentos de outras matrizes alimentares para a produção de bioplásticos/biocompósitos correlatos aos desenvolvidos nesta contribuição;

4) aplicar os bioplásticos/biocompósitos formulados com frutas e hortaliças na conservação de alimentos susceptíveis à oxidação, avaliando-se o potencial antioxidante dos materiais na prevenção da deterioração dos alimentos, assim como a compatibilidade sensorial entre ambos;

5) investigar os efeitos da ingestão regular de bioplásticos/biocompósitos formulados com frutas e hortaliças na manutenção da saúde humana.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] REXAM. **Rexam annual report 2011**. Rexam PLC. Londres. 2012
- [2] KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D. et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.
- [3] MARTELLI, M. D. R.; BARROS, T. T. D.; ASSIS, O. B. G. D. Produção de filmes plásticos a partir de polpa de frutas sobremaduras. **Revista brasileira de produtos agroindustriais**, v. 17, n. 3, p. 8, 2015.
- [4] ANDRADE, R. M. S.; FERREIRA, M. S. L.; GONCALVES, E. C. B. A. Development and characterization of edible films based on fruit and vegetable residues. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 2, p. E412-E418, 2016.
- [5] FAHS, A.; BROGLY, M.; BISTAC, S.; SCHMITT, M. Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) formulated films: Relevance to adhesion and friction surface properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 1, p. 105-114, 2010.
- [6] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; VARGAS, M.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A.; CHÁFER, M. Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2102-2109, 2009.
- [7] LOREVICE, M. V.; DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Development of novel guava puree films containing chitosan nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 3, p. 2711-2717, 2012.
- [8] LOREVICE, M. V.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Nanocomposite of papaya puree and chitosan nanoparticles for application in packaging. **Quimica Nova**, v. 37, n. 6, p. 931-936, 2014.
- [9] DE MOURA, M. R.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; WOOD, D. F.; OTONI, C. G.; MATTOSO, L. H. C. Miniaturization of

- cellulose fibers and effect of addition on the mechanical and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 1, p. 154-160, 2011.
- [10] BILBAO-SÁINZ, C.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WOOD, D. F.; WILLIAMS, T. G.; MCHUGH, T. H. Composite edible films based on hydroxypropyl methylcellulose reinforced with microcrystalline cellulose nanoparticles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 3753-3760, 2010.
- [11] AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; WOOD, D.; WILLIAMS, T. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 5, p. N31-N35, 2009.
- [12] BILBAO-SÁINZ, C.; BRAS, J.; WILLIAMS, T.; SÉNECHAL, T.; ORTS, W. HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1549-1557, 2011.
- [13] WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11-12, p. 2521-2527, 2007.
- [14] DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; AZEREDO, H. M. C. D.; MATTOSO, L. H. C. Microfluidizer technique for improving microfiber properties incorporated into edible and biodegradable films. In: KELLY, R. (Ed.). **Advances in Microfluidics**. InTech, 2012. P. 219-240.
- [15] KHAN, A.; VU, K. D.; CHAUVE, G.; BOUCHARD, J.; RIEDL, B.; LACROIX, M. Optimization of microfluidization for the homogeneous distribution of cellulose nanocrystals (CNCs) in biopolymeric matrix. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3457-3468, 2014.
- [16] PAVLATH, A. E.; ORTS, W. Edible films and coatings: Why, what, and how? In: HUBER, K. C. e EMBUSCADO, M. E. (Ed.). **Edible Films and Coatings for Food Applications**. New York: Springer New York, 2009. p. 1-23.
- [17] SHIT, S. C.; SHAH, P. M. Edible polymers: Challenges and opportunities. **Journal of Polymers**, v. 2014, p. 13, 2014.

- [18] GOOCH, J. W. **Encyclopedic Dictionary of Polymers**. New York: Springer Science+Business Media, LLC., 2007. 1237 p.
- [19] HAN, J. H. Edible films and coatings: A review. In: HAN, J. H. (Ed.). **Innovations in Food Packaging**. San Diego: Academic Press, 2014. v. 2, p. 213-255.
- [20] KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and foatings – A review. **Food Technology**, v. 40, n. 12, p. 47-59, 1986.
- [21] NIETO, M. B. Structure and function of polysaccharide gum-based edible films and coatings. In: HUBER, K. C. e EMBUSCADO, M. E. (Ed.). **Edible Films and Coatings for Food Applications**. New York: Springer New York, 2009. p. 57-112.
- [22] DANGARAN, K.; TOMASULA, P. M.; QI, P. Structure and function of protein-based edible films and coatings. In: HUBER, K. C. e EMBUSCADO, M. E. (Ed.). **Edible Films and Coatings for Food Applications**. New York: Springer New York, 2009. p. 25-56.
- [23] DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipid-based edible films and coatings. In: HUBER, K. C. e EMBUSCADO, M. E. (Ed.). **Edible Films and Coatings for Food Applications**. New York: Springer New York, 2009. p. 135-168.
- [24] SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15448-1: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis - Parte 1: Terminologia**. Rio de Janeiro, 2008.
- [26] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6400 – 12: Standard specification for labeling of plastics designed to be aerobically composted in municipal or industrial facilities**. West Conshohocken: ASTM International, 2012.
- [27] AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science, Part C**, v. 44, n. 3, p. 231-274, 2004.

- [28] SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634-643, 2008.
- [29] EUROPEAN BIOPLASTICS. **What are bioplastics?** Berlin, 2016.
- [30] ATARES, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 48, p. 51-62, 2016.
- [31] NOREEN, A.; NAZLI, Z.-I.-H.; AKRAM, J.; RASUL, I.; MANSHA, A.; YAQOOB, N. et al. Pectins functionalized biomaterials; a new viable approach for biomedical applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 254-272, 2017.
- [32] JONOABI, M.; OLADI, R.; DAVOUDPOUR, Y.; OKSMAN, K.; DUFRESNE, A.; HAMZEH, Y. et al. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: A review. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 935-969, 2015.
- [33] DE OLIVEIRA BARUD, H. G.; DA SILVA, R. R.; DA SILVA BARUD, H.; TERCJAK, A.; GUTIERREZ, J.; LUSTRI, W. R. et al. A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 406-420, 2016.
- [34] HAMAD, W. On the development and applications of cellulosic nanofibrillar and nanocrystalline materials. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 84, n. 5, p. 513-519, 2006.
- [35] CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3^a ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2010.
- [36] SOLOMONS, T. W. G.; GRYHLE, C. B. **Organic Chemistry**. 10^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, INC., 2011. 1164 p.
- [37] KEARY, C. M. Characterization of METHOCEL cellulose ethers by aqueous SEC with multiple detectors. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 293-303, 2001.

- [38] BURDOCK, G. A. Safety assessment of hydroxypropyl methylcellulose as a food ingredient. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, n. 12, p. 2341-2351, 2007.
- [39] SARKAR, N. Structural interpretation of the interfacial properties of aqueous solutions of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose. **Polymer**, v. 25, n. 4, p. 481-486, 1984.
- [40] KRETSCHMANN, D. Natural materials: Velcro mechanics in wood. **Nature Materials**, v. 2, n. 12, p. 775-776, 2003.
- [41] TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3^a ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.
- [42] KROCHTA, J. M. Proteins as raw materials for films and coatings: Definitions, current status, and opportunities. In: GENNADIOS, A. (Ed.). **Protein-Based Films and Coatings**. Boca Raton: CRC Press, 2002. p.1-41.
- [43] ESPITIA, P. J. P.; DU, W. X.; AVENA-BUSTILLOS, R. D.; SOARES, N. D. F.; MCHUGH, T. H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 287-296, 2014.
- [44] SILVA-WEISS, A.; IHL, M.; SOBRAL, P. J. A.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; BIFANI, V. Natural additives in bioactive edible films and coatings: Functionality and applications in foods. **Food Engineering Reviews**, v. 5, n. 4, p. 200-216, 2013.
- [45] OTONI, C. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; OLSEN, C. W.; BILBAO-SAINZ, C.; MCHUGH, T. H. Mechanical and water barrier properties of isolated soy protein composite edible films as affected by carvacrol and cinnamaldehyde micro and nanoemulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 72-79, 2016.
- [46] OTONI, C. G.; DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S.; LOREVICE, M. V. et al. Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 188-194, 2014.

- [47] OTONI, C. G.; PONTES, S. F. O.; MEDEIROS, E. A. A.; SOARES, N. F. F. Edible films from methylcellulose and nanoemulsions of clove bud (*Syzygium aromaticum*) and oregano (*Origanum vulgare*) essential oils as shelf life extenders for sliced bread. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 22, p. 5214-5219, 2014.
- [48] EÇA, K. S.; SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Films and edible coatings containing antioxidants – A review. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, p. 98-112, 2014.
- [49] ESPITIA, P. J. P.; BATISTA, R. A.; AZEREDO, H. M. C.; OTONI, C. G. Probiotics and their potential applications in active edible films and coatings. **Food Research International**, v. 90, p. 42-52, 2016.
- [50] BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A.; PRISON, J. M. Effect of glycerol on physical properties of cassava starch films. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 34, p. 401-410, 2010.
- [51] MCHUGH, T. H.; HUXSOLL, C. C.; KROCHTA, J. M. Permeability properties of fruit puree edible films. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 1, p. 88-91, 1996.
- [52] ESPITIA, P. J. P.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; DU, W.-X.; CHIOU, B.-S.; WILLIAMS, T. G.; WOOD, D. et al. Physical and antibacterial properties of açai edible films formulated with thyme essential oil and apple skin polyphenols. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 5, p. M903-M910, 2014.
- [53] ESPITIA, P. J. P.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; DU, W.-X.; TEÓFILO, R. F.; SOARES, N. F. F.; MCHUGH, T. H. Optimal antimicrobial formulation and physical–mechanical properties of edible films based on açai and pectin for food preservation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 2, n. 1, p. 38-49, 2014.
- [54] DANTAS, E. A.; COSTA, S. S.; CRUZ, L. S.; BRAMONT, W. B.; COSTA, A. S.; PADILHA, F. F. et al. Caracterização e avaliação das propriedades antioxidantes de filmes biodegradáveis incorporados com polpas de frutas tropicais. **Ciência Rural**, v. 45, n. 1, p. 142-148, 2015.

- [55] AZEREDO, H. M. C.; MIRANDA, K. W. E.; RIBEIRO, H. L.; ROSA, M. F.; NASCIMENTO, D. M. Nanoreinforced alginate–acerola puree coatings on acerola fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 113, n. 4, p. 505-510, 2012.
- [56] AZEREDO, H. M. C.; MIRANDA, K. W. E.; ROSA, M. F.; NASCIMENTO, D. M.; DE MOURA, M. R. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 294-297, 2012.
- [57] FARIAS, M. G.; FAKHOURI, F. M.; DE CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R. Physicochemical characterization of edible starch films with barbados cherry (*Malpighia Emarginata* DC). **Quimica Nova**, v. 35, n. 3, p. 546-552, 2012.
- [58] DE SOUZA, C. O.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Comparative studies on the characterization of biodegradable cassava starch films containing mango and acerola pulps. **Quimica Nova**, v. 35, n. 2, p. 262-267, 2012.
- [59] REIS, L. C. B.; DE SOUZA, C. O.; DA SILVA, J. B. A.; MARTINS, A. C.; NUNES, I. L.; DRUZIAN, J. I. 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.
- [60] SOUZA, C. O.; SILVA, L. T.; SILVA, J. R.; LÓPEZ, J. A.; VEIGASANTOS, P.; DRUZIAN, J. I. Mango and acerola pulps as antioxidant additives in cassava starch bio-based film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2248-2254, 2011.
- [61] WANG, A.; WU, L.; WANG, X.; ZHU, J. **Preparing edible packaging paper useful for inner and outer packaging of snack food, by blanching cut portions of celery, adding milk and gluten to mixture, homogenizing mixture, and processing homogenized mixture**: Univ Henan Technology (UYHE-Non-standard): 4 p.
- [62] MARTELLI, M. R.; BARROS, T. T.; ASSIS, O. B. G. Filmes de polpa de banana produzidos por batelada: Propriedades mecânicas e coloração. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 137-142, 2014.

- [63] MARTELLI, M. R.; BARROS, T. T.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; ASSIS, O. B. G. Effect of chitosan nanoparticles and pectin content on mechanical properties and water vapor permeability of banana puree films. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 1, p. N98-N104, 2013.
- [64] SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. **Food Research International**, v. 40, n. 3, p. 365-370, 2007.
- [65] RAVISHANKAR, S.; JARONI, D.; ZHU, L.; OLSEN, C.; MCHUGH, T.; FRIEDMAN, M. Inactivation of *Listeria monocytogenes* on ham and bologna using pectin-based apple, carrot, and hibiscus edible films containing carvacrol and cinnamaldehyde. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 7, p. M377-M382, 2012.
- [66] WANG, X.; LIU, H.; WEI, J.; MA, Z. Effects of oregano oil, carvacrol, cinnamaldehyde, and citral on antimicrobial, mechanical and barrier properties of carrot puree films. In: PHOTONICS AND IMAGING FOR AGRICULTURAL ENGINEERING, 2011. **Proceedings...** Qingdao, China. ref. 77521D.
- [67] WANG, X.; SUN, X.; LIU, H.; LI, M.; MA, Z. Barrier and mechanical properties of carrot puree films. **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, n. 2, p. 149-156, 2011.
- [68] ZHU, L.; OLSEN, C.; MCHUGH, T.; FRIEDMAN, M.; JARONI, D.; RAVISHANKAR, S. Apple, carrot, and hibiscus edible films containing the plant antimicrobials carvacrol and cinnamaldehyde inactivate *Salmonella* Newport on organic leafy greens in sealed plastic bags. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 1, p. M61-M66, 2014.
- [69] HAYASHI, A.; VEIGA-SANTOS, P.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. Investigation of antioxidant activity of cassava starch biobased materials. In: CIGR INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 2., 2006. **Proceedings...** Varsóvia, Polônia.
- [70] MARINIELLO, L.; GIOSAFATTO, C. V. L.; MOSCHETTI, G.; APONTE, M.; MASI, P.; SORRENTINO, A. et al. Fennel waste-based films suitable

- for protecting cultivations. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 10, p. 3008-3014, 2007.
- [71] MATTOSO, L. H. C.; MOREIRA, F. K. V.; LOREVICE, M. V.; OTONI, C. G.; DE MOURA, M. R.; AZEREDO, H. M. C. et al. Bioplastics made up of fruit puree. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13., 2015. **Anais...** Natal, RN.
- [72] WANG, A.; WU, L.; WANG, X.; ZHU, J. **Method for preparing edible, preservative and antibacterial paper**. CN 102071599 B, 2012.
- [73] DU, W. X.; OLSEN, C. W.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; FRIEDMAN, M.; MCHUGH, T. H. Physical and antibacterial properties of edible films formulated with apple skin polyphenols. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 2, p. M149-M155, 2011.
- [74] DU, W. X.; OLSEN, C. W.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; LEVIN, C. E.; FRIEDMAN, M. Effects of allspice, cinnamon, and clove bud essential oils in edible apple films on physical properties and antimicrobial activities. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 7, p. M372-M378, 2009.
- [75] DU, W. X.; OLSEN, C. W.; AVENA-BUSTILLOS, R. T.; MCHUGH, T. H.; LEVIN, C. E.; FRIEDMAN, M. Storage stability and antibacterial activity against *Escherichia coli* O157:H7 of carvacrol in edible apple films made by two different casting methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 3082-3088, 2008.
- [76] DU, W.-X.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WOODS, R.; BREKSA, A. P.; MCHUGH, T. H.; FRIEDMAN, M. et al. Sensory evaluation of baked chicken wrapped with antimicrobial apple and tomato edible films formulated with cinnamaldehyde and carvacrol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 32, p. 7799-7804, 2012.
- [77] MCHUGH, T. H.; SENESI, E. Apple wraps: A novel method to improve the quality and extend the shelf life of fresh-cut apples. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 3, p. 480-485, 2000.
- [78] ROJAS-GRAÜ, M. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; FRIEDMAN, M.; HENIKA, P. R.; MARTÍN-BELLOSO, O.; MCHUGH, T. H. Mechanical,

- barrier, and antimicrobial properties of apple puree edible films containing plant essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 24, p. 9262-9267, 2006.
- [79] ROJAS-GRAÜ, M. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; OLSEN, C.; FRIEDMAN, M.; HENIKA, P. R.; MARTÍN-BELLOSO, O. et al. Effects of plant essential oils and oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of alginate–apple puree edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 3, p. 634-641, 2007.
- [80] SHIN, S.-H.; KIM, S.-J.; LEE, S.-H.; PARK, K.-M.; HAN, J. Apple peel and carboxymethylcellulose-based nanocomposite films containing different nanoclays. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 3, p. E342-E353, 2014.
- [81] SOTHORNVIT, R.; RODSAMRAN, P. Effect of a mango film on quality of whole and minimally processed mangoes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 47, n. 3, p. 407-415, 2008.
- [82] SOTHORNVIT, R.; RODSAMRAN, P. Mango film coated for fresh-cut mango in modified atmosphere packaging. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 8, p. 1689-1695, 2010.
- [83] SOTHORNVIT, R.; RODSAMRAN, P. Fresh-cut mango coated with mango film in modified atmosphere packaging. **Acta Horticulturae**, n. 857, p. 359-366, 2010. International Controlled Atmosphere Research Conference, 9., 2010.
- [84] PERETTO, G.; DU, W.-X.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; SARREAL, S. B. L.; HUA, S. S. T.; SAMBO, P. et al. Increasing strawberry shelf-life with carvacrol and methyl cinnamate antimicrobial vapors released from edible films. **Postharvest Biology and Technology**, v. 89, p. 11-18, 2014.
- [85] PARK, S.-I.; ZHAO, Y. Development and characterization of edible films from cranberry pomace extracts. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 2, p. E95-E101, 2006.
- [86] OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; DE MOURA, M. R.; CORREA, D. S.; MATTOSO, L. H. C. Efeito plastificante de polpa de pêsego em

- bioplásticos comestíveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13., 2015. **Anais...** Natal, RN.
- [87] DU, W. X.; OLSEN, C. W.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; LEVIN, C. E.; FRIEDMAN, M. Antibacterial activity against *E. coli* O157:H7, physical properties, and storage stability of novel carvacrol-containing edible tomato films. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 7, p. M378-M383, 2008.
- [88] DU, W. X.; OLSEN, C. W.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; LEVIN, C. E.; MANDRELL, R. et al. Antibacterial effects of allspice, garlic, and oregano essential oils in tomato films determined by overlay and vapor-phase methods. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 7, p. M390-M397, 2009.
- [89] FRIEDMAN, M.; LEVIN, C. E.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; OLSEN, C. W.; MCHUGH, T. H. Stability of the plant antimicrobial carvacrol in edible tomato/pectin puree films. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 234, 2007. ref. AGFD 69.
- [90] DENG, Q.; ZHAO, Y. Physicochemical, nutritional, and antimicrobial properties of wine grape (cv. Merlot) pomace extract-based films. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 3, p. E309-E317, 2011.
- [91] ALASALVAR, C.; GRIGOR, J. M.; ZHANG, D.; QUANTICK, P. C.; SHAHIDI, F. Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 3, p. 1410-1416, 2001.
- [92] DU, W.-X.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; BREKSA III, A. P.; MCHUGH, T. H. Effect of UV-B light and different cutting styles on antioxidant enhancement of commercial fresh-cut carrot products. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 1862-1869, 2012.
- [93] SILVA, J. B. C. D.; VIEIRA, J. V.; LANA, M. M. Processing yield of the carrot cultivar Esplanada as affected by harvest time and planting density. **Scientia Horticulturae**, v. 115, n. 3, p. 218-222, 2008.
- [94] AMARAL, D. P.; ANDRADE, K.; BARBOSA, F.; CARVALHO, C. W. P.; TAKEITI, C. Y.; ASCHERI, J. L. R. et al. Thermal analysis and

- mechanical properties of cassava starch edible films added of barbados cherry. In: IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS, 43. Glasgow: Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. ref. F19–P82.
- [95] LIU, F.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; CHIOU, B.-S.; LI, Y.; MA, Y.; WILLIAMS, T. G. et al. Controlled-release of tea polyphenol from gelatin films incorporated with different ratios of free/nanoencapsulated tea polyphenols into fatty food simulants. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 212-221, 2017.
- [96] AZEREDO, H. M. C.; MORRUGARES-CARMONA, R.; WELLNER, N.; CROSS, K.; BAJKA, B.; WALDRON, K. W. Development of pectin films with pomegranate juice and citric acid. **Food Chemistry**, v. 198, p. 101-106, 2016.
- [97] RAVISHANKAR, S.; ZHU, L.; OLSEN, C. W.; MCHUGH, T. H.; FRIEDMAN, M. Edible apple film wraps containing plant antimicrobials inactivate foodborne pathogens on meat and poultry products. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 8, p. M440-M445, 2009.
- [98] EÇA, K. S.; MACHADO, M. T. C.; HUBINGER, M. D.; MENEGALLI, F. C. Development of active films from pectin and fruit extracts: Light protection, antioxidant capacity, and compounds stability. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 11, p. C2389-C2396, 2015.
- [99] TULAMANDI, S.; RANGARAJAN, V.; RIZVI, S. S. H.; SINGHAL, R. S.; CHATTOPADHYAY, S. K.; SAHA, N. C. A biodegradable and edible packaging film based on papaya puree, gelatin, and defatted soy protein. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, p. 60-71, 2016.
- [100] DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; ZUCOLOTTO, V.; MATTOSO, L. H. C. Barrier and mechanical properties of clay-reinforced polymeric nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 50, n. 13, p. 1323-1328, 2011.
- [101] MONDAL, D.; BHOWMICK, B.; MOLLICK, M. M. R.; MAITY, D.; MUKHOPADHYAY, A.; RANA, D. et al. Effect of clay concentration on morphology and properties of hydroxypropylmethylcellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 57-63, 2013.

- [102] DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; ZUCOLOTTI, V. Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 520-524, 2012.
- [103] GEORGE, J.; KUMAR, R.; SAJEEVKUMAR, V. A.; RAMANA, K. V.; RAJAMANICKAM, R.; ABHISHEK, V. et al. Hybrid HPMC nanocomposites containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 105, p. 285-292, 2014.
- [104] DOGAN, N.; MCHUGH, T. H. Effects of microcrystalline cellulose on functional properties of hydroxy propyl methyl cellulose microcomposite films. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 1, p. E016-E022, 2007.
- [105] DE MORAES, J. O.; SCHEIBE, A. S.; SERENO, A.; LAURINDO, J. B. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 4, p. 800-808, 2013.
- [106] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D882 – 12: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. West Conshohocken: ASTM International, 2012.
- [107] MCHUGH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 4, p. 899-903, 1993.
- [108] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1434 – 2015: Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- [109] JOHNSON, R. L.; SCHMIDT-ROHR, K. Quantitative solid-state ^{13}C NMR with signal enhancement by multiple cross polarization. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 239, p. 44-49, 2014.
- [110] BERNARDINELLI, O. D.; NOVOTNY, E. E.; DE AZEVÊDO, E. R.; COLNAGO, L. A. Analyses of biomass products by nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: VAZ JR, S. (Ed.). **Analytical Techniques**

- and Methods for Biomass**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p.143-172.
- [111] BERNARDINELLI, O. D. **Caracterização de biomassa lignocelulósica utilizando técnicas de ressonância magnética nuclear do estado sólido (SSNMR)**. 2016. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2016.
- [112] PARK, S.; JOHNSON, D. K.; ISHIZAWA, C. I.; PARILLA, P. A.; DAVIS, M. F. Measuring the crystallinity index of cellulose by solid state ^{13}C nuclear magnetic resonance. **Cellulose**, v. 16, n. 4, p. 641-647, 2009.
- [113] PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnol Biofuels**, v. 3, p. 10, 2010.
- [114] KOCK, F. V. C.; COLNAGO, L. A. Rapid method for monitoring chitosan coagulation using low-field NMR relaxometry. **Carbohydrate Polymers**, v. 150, p. 1-4, 2016.
- [115] MORETTI, C. L.; MATTOSO, L. M. Processamento mínimo de minicenoura. In: MORETTI, C. L. (Ed.). **Manual de processamento mínimo de frutas e hortaliças**. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2007.
- [116] OTONI, C. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; AZEREDO, H. M. C.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; MCHUGH, T. H. Recent advances on fruit and vegetable edible films – A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. DOI: 10.1111/1541-4337.12281.
- [117] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5988 – 12: Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in soil**. West Conshohocken: ASTM International, 2012.
- [118] BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

- [119] BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2^a ed. São Carlos: EdUFSCar, 2010. 257 p.
- [120] SAKATA, Y.; YAMAGUCHI, H. Effects of calcium salts on thermal characteristics of hydroxypropyl methylcellulose films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 4, p. 1279-1284, 2011.
- [121] ANUAR, N. K.; WUI, W. T.; GHODGAONKAR, D. K.; TAIB, M. N. Characterization of hydroxypropylmethylcellulose films using microwave non-destructive testing technique. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 43, n. 2, p. 549-557, 2007.
- [122] ZACCARON, C. M.; OLIVEIRA, R. V. B.; GUIOTOKU, M.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. Blends of hydroxypropyl methylcellulose and poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate): Miscibility and thermal stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 21-27, 2005.
- [123] BANKS, S. R.; SAMMON, C.; MELIA, C. D.; TIMMINS, P. Monitoring the thermal gelation of cellulose ethers *in situ* using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 59, n. 4, p. 452-459, 2005.
- [124] FORD, J. L. Thermal analysis of hydroxypropylmethylcellulose and methylcellulose: powders, gels and matrix tablets. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 179, n. 2, p. 209-228, 1999.
- [125] LI, X.-G.; HUANG, M.-R.; BAI, H. Thermal decomposition of cellulose ethers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, n. 14, p. 2927-2936, 1999.
- [126] FELLER, R. L.; WILT, M. **Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation**. Getty Conservation Institute, 1990.
- [127] YIN, J.; LUO, K.; CHEN, X.; KHUTORYANSKIY, V. V. Miscibility studies of the blends of chitosan with some cellulose ethers. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 2, p. 238-244, 2006.
- [128] GÓMEZ-CARRACEDO, A.; ALVAREZ-LORENZO, C.; GÓMEZ-AMOZA, J. L.; CONCHEIRO, A. Chemical structure and glass transition temperature of non-ionic cellulose ethers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 73, n. 2, p. 587-596, 2003.

- [129] CHATLAPALLI, R.; ROHERA, B. D. Study of effect of excipient source variation on rheological behavior of diltiazem HCl-HPMC wet masses using a mixer torque rheometer. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 238, n. 1–2, p. 139-151, 2002.
- [130] MASILUNGAN, F. C.; LORDI, N. G. Evaluation of film coating compositions by thermomechanical analysis. I. Penetration mode. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 20, n. 3, p. 295-305, 1984.
- [131] NYAMWEYA, N.; HOAG, S. W. Assessment of polymer-polymer interactions in blends of HPMC and film forming polymers by modulated temperature differential scanning calorimetry. **Pharmaceutical Research**, v. 17, n. 5, p. 625-631, 2000.
- [132] MCPHILLIPS, H.; CRAIG, D. Q. M.; ROYALL, P. G.; HILL, V. L. Characterisation of the glass transition of HPMC using modulated temperature differential scanning calorimetry. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 180, n. 1, p. 83-90, 1999.
- [133] ENRIONE, J. I.; HILL, S. E.; MITCHELL, J. R. Sorption behavior of mixtures of glycerol and starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 2956-2963, 2007.
- [134] FRINGANT, C.; DESBRIÈRES, J.; MILAS, M.; RINAUDO, M.; JOLY, C.; ESCOUBES, M. Characterisation of sorbed water molecules on neutral and ionic polysaccharides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 18, n. 4, p. 281-286, 1996.
- [135] IMRAN, M.; EL-FAHMY, S.; REVOL-JUNELLES, A.-M.; DESOBRY, S. Cellulose derivative based active coatings: Effects of nisin and plasticizer on physico-chemical and antimicrobial properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 219-225, 2010.
- [136] SALAME, M. Barrier polymers. In: BAKKER, M. (Ed.). **The Wiley encyclopedia of packaging technology**. New York, 1986. p.48-54.
- [137] AYRANCI, E.; TUNC, S. A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of

- oxidative reactions in fresh foods. **Food Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 423-431, 2003.
- [138] SANNIGRAHI, P.; MILLER, S. J.; RAGAUSKAS, A. J. Effects of organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis on cellulose structure and crystallinity in Loblolly pine. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 7, p. 965-970, 2010.
- [139] PU, Y. Q.; ZIEMER, C.; RAGAUSKAS, A. J. CP/MAS C-13 NMR analysis of cellulase treated bleached softwood kraft pulp. **Carbohydrate Research**, v. 341, n. 5, p. 591-597, 2006.
- [140] QING, Y.; SABO, R.; ZHU, J. Y.; AGARWAL, U.; CAI, Z.; WU, Y. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 1, p. 226-234, 2013.
- [141] MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. 2010. 181 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [142] BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, 2005.
- [143] BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review**, v. 73, n. 7, p. 679-712, 1948.
- [144] GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 803-807, 2002.
- [145] BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S. S. Engineering properties of polymeric-based antimicrobial films for food packaging: A review. **Food Engineering Reviews**, v. 3, n. 2, p. 79-93, 2011.
- [146] LI, G.; SARAZIN, P.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H.; FAVIS, B. D. Biodegradation of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic

- acid) and polyethylene: Influence of morphology. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 212, n. 11, p. 1147-1154, 2011.
- [147] DE CAMPOS, A.; TONOLI, G. H. D.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; KLAMCZYNSKI, A.; GREGORSKI, K. S. et al. TPS/PCL composite reinforced with treated sisal fibers: Property, biodegradation and water-absorption. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 1-7, 2013.
- [148] MOURA, I.; MACHADO, A. V.; DUARTE, F. M.; NOGUEIRA, R. Biodegradability assessment of aliphatic polyesters-based blends using standard methods. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 6, p. 3338-3346, 2011.
- [149] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14283: Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico**. Rio de Janeiro, 1999.
- [150] SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; COLTRO, L.; PADULA, M.; ALVES, R. M. V. **Propriedades de barreira**. Campinas: CETEA/ITAL, 2008.
- [151] CASCALES, A. I.; COSTELL, E.; ROMOJARO, F. Effects of the degree of maturity on the chemical composition, physical characteristics and sensory attributes of peach (*Prunus persica*) cv. Caterin. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v. 11, n. 5, p. 345-352, 2005.
- [152] ADDAI, Z. R.; ABDULLAH, A.; MUTALIB, S. A.; MUSA, K. H. Evaluation of fruit leather made from two cultivars of papaya. **2016**, v. 28, n. 1, p. 10, 2016.
- [153] CONCHA-MEYER, A. A.; D'IGNOTI, V.; SAEZ, B.; DIAZ, R. I.; TORRES, C. A. Effect of storage on the physico-chemical and antioxidant properties of strawberry and kiwi leathers. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 3, p. C569-C577, 2016.
- [154] HUANG, X.; HSIEH, F.-H. Physical properties, sensory attributes, and consumer preference of pear fruit leather. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 3, p. E177-E186, 2005.

- [155] VALENZUELA, C.; AGUILERA, J. M. Effects of different factors on stickiness of apple leathers. **Journal of Food Engineering**, v. 149, p. 51-60, 2015.
- [156] ÁVILA, I. M. L. B.; SILVA, C. L. M. Modelling kinetics of thermal degradation of colour in peach puree. **Journal of Food Engineering**, v. 39, n. 2, p. 161-166, 1999.
- [157] DU, W.-X.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; BREKSA III, A. P.; MCHUGH, T. H. UV-B light as a factor affecting total soluble phenolic contents of various whole and fresh-cut specialty crops. **Postharvest Biology and Technology**, v. 93, p. 72-82, 2014.
- [158] ZHAO, X.; ZHANG, W.; YIN, X.; SU, M.; SUN, C.; LI, X. et al. Phenolic composition and antioxidant properties of different peach [*Prunus persica* (L.) Batsch] cultivars in China. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 3, p. 5762, 2015.
- [159] GIL, M. I.; TOMÁS-BARBERÁN, F. A.; HESS-PIERCE, B.; KADER, A. A. Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 17, p. 4976-4982, 2002.
- [160] PRIOR, R. L.; CAO, G. Analysis of botanicals and dietary supplements for antioxidant capacity: A review. **Journal of AOAC International**, v. 83, n. 4, p. 950-956, 2000.

APÊNDICE A

As massas molares dos *grades* de HPMC foram investigadas por viscosimetria de soluções diluídas. Soluções aquosas de cada *grade* de HPMC foram produzidas em pelo menos quatro concentrações (c) diferentes de modo que $1,1 \leq \eta/\eta_0 \leq 1,5$, sendo η_0 e η as viscosidades do solvente puro e da solução polimérica, respectivamente. Estas viscosidades foram determinadas em viscosímetro rotacional digital (modelo DV-I Prime, Brookfield Engineering Laboratories, Inc., EUA), operando com velocidade de rotação de 50 rpm e equipado com *spindle* de geometria S18 e banho-maria com circulação de água a 20 °C. A partir dos valores obtidos, as viscosidades relativa (η_r), específica (η_{sp}), reduzida (η_{red}), inerente (η_{iner}) e intrínseca ($[\eta]$) foram calculadas pelas equações A1 a A5, respectivamente. As massas molares viscosimétricas médias (\overline{M}_V) foram calculadas pela equação de Mark-Houwink-Sakurada (A6), cujos parâmetros K e a foram recuperados na literatura [37].

$$\eta_r = \eta/\eta_0 \quad (A1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (A2)$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad (A3)$$

$$\eta_{iner} = (\ln \eta_r)/c \quad (A4)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{iner} \quad (A5)$$

$$[\eta] = K \cdot (\overline{M}_V)^a \quad (A6)$$

Os valores de $[\eta]$ e \overline{M}_V das três amostras de HPMC estão apresentados na Tabela A1, enquanto o gráfico de viscosidade inerente/viscosidade específica da HPMC Methocel[®] K4M em função de sua concentração está plotado na Figura A1. Este gráfico é representativo dos demais visto que o comportamento nele observado é análogo aos das amostras de HPMC Methocel[®] E15 e Methocel[®] E4M.

Tabela A1 Viscosidades intrínsecas ($[\eta]$) e massas molares viscosimétricas médias (\overline{M}_V) de diferentes *grades* de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).

HPMC	$[\eta]$ mPa s	\overline{M}_V g mol ⁻¹
Methocel [®] E15	2,9	118.934
Methocel [®] K4M	11,2	553.420
Methocel [®] E4M	10,1	533.176

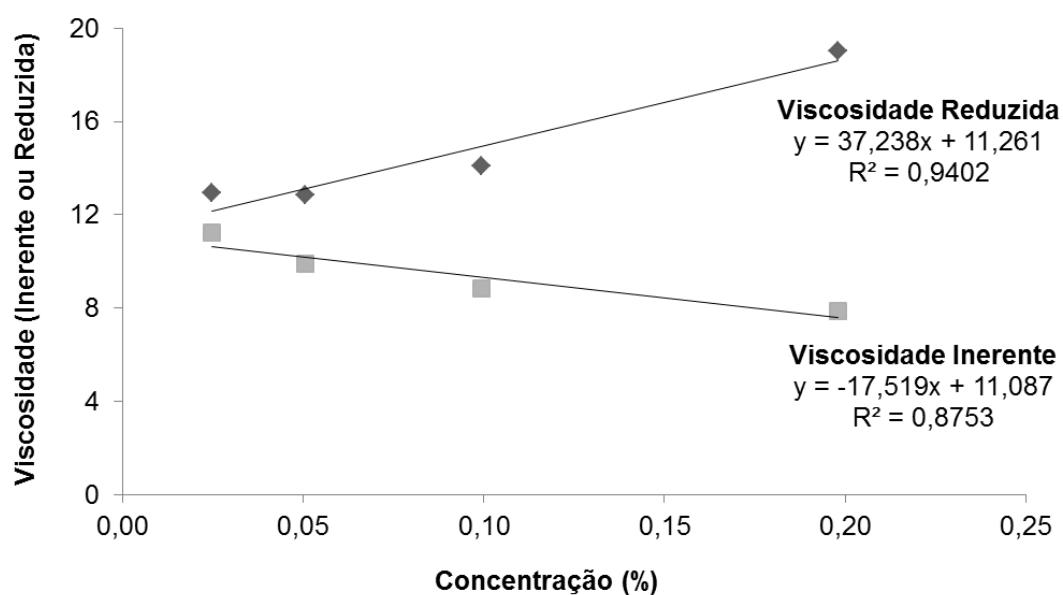


Figura A1 Viscosidades reduzida e inerente em função da concentração de soluções aquosas de hidroxipropilmetilcelulose Methocel[®] K4M.

APÊNDICE B

Vinte e quatro horas após o processo de microfluidização, fora observado que as fibras de celulose originais – não submetidas à microfluidização – sedimentaram, enquanto as suspensões aquosas de fibras de celulose microfluidizadas permaneceram estáveis (Figura B1).

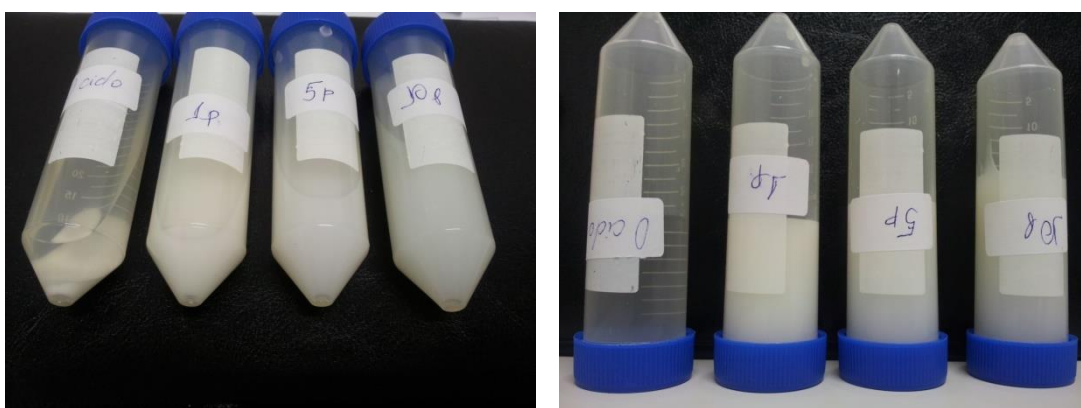


Figura B1 Suspensões aquosas ($1\% w v^{-1}$) de fibras de celulose submetidas a diferentes números de ciclos de microfluidização a alta pressão.

APÊNDICE C

Tabela C1 Memória de cálculo utilizada para o estimar o volume de CO₂ produzido durante a biodegradação aeróbia dos materiais com base na análise elementar destes.

	A	B	C	D
		C	H	O
1	Massa atômica (g mol ⁻¹)	12	1	16
2	Equação (C _x H _y O _z)	X moles de C*	Y moles de H*	Z moles de O*
3	Massa molecular (g mol ⁻¹)	=(B1*B2)+(C1*C2)+(D1*D2)		
4		*Valores determinados através de análise elementar		
5	Consumo de O ₂ (mol O ₂ mol amostra ⁻¹)	=((4*B2)+(C2)-(2*D2))/4		
6	Massa molar do O ₂ (g mol ⁻¹)	=(2*D1)		
7	DQO da amostra (g DQO mol amostra ⁻¹)	=(B5*B6)		
8	DQO da amostra (g DQO g amostra ⁻¹)	=(B7/B3)		
9				
10	Produção de CO ₂ (mol CO ₂ mol amostra ⁻¹)	=(B2)		
11	Massa molar do CO ₂ (g mol ⁻¹)	=((B1)+(2*D1))		
12	Produção de CO ₂ (g mol amostra ⁻¹)	=(B10*B11)		
13	Volume molar (L)	22,4		
14	Produção de CO ₂ (CNTP) (L CO ₂ mol amostra ⁻¹)	=(B10*B13)		
15	Produção de CO ₂ (CNTP) (L CO ₂ g DQO ⁻¹)	=(B14/B7)		
16	Produção de CO ₂ (CNTP) (L CO ₂ g amostra ⁻¹)	=(B14/B3)		
17				
18	Temperatura (°C)	30		
19	Pressão atmosférica (atm)	0,99913		
20	Produção de CO ₂ (L CO ₂ mol amostra ⁻¹)	=((B14*(273,15+B18))/(273,15*B19)		
21	Produção de CO ₂ (L CO ₂ g DQO ⁻¹)	=((B15*(273,15+B18))/(273,15*B19)		
22	Produção de CO ₂ (L CO ₂ g amostra ⁻¹)	=((B16*(273,15+B18))/(273,15*B19)		
23				
24	Produção de CO ₂ (L CO ₂ frasco ⁻¹)	=(B22*0,05)		
25	Produção de CO ₂ (mL CO ₂ frasco ⁻¹)	=(B24*1000)		

APÊNDICE D

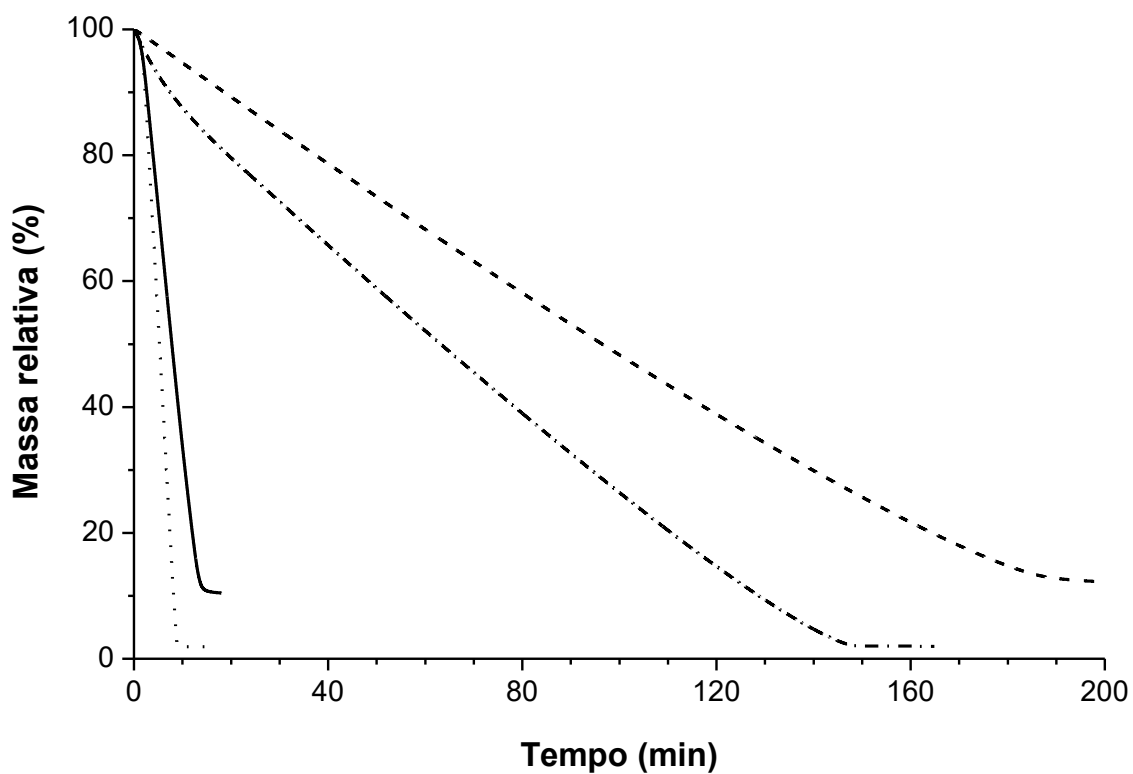


Figura D1 Cinéticas de secagem, a 25 e 120 °C, das formulações filmogênicas otimizadas contendo resíduo do processamento mínimo de cenoura (padrões traço-ponto e ponto-ponto, respectivamente) e polpa de pêsego (padrões traço-traço e contínuo, respectivamente).

APÊNDICE E

Tabela E1 Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de bioplásticos comestíveis baseados em polpa de pêsego produzidos em escalas laboratorial e piloto.

Parâmetro	<i>Casting</i> descontínuo	<i>Casting</i> contínuo
σ_T – direção paralela (MPa)	$3,5 \pm 0,1^c$	$2,6 \pm 0,1^b$
σ_T – direção transversal (MPa)	$3,2 \pm 0,7^c$	$2,0 \pm 0,1^a$
E – direção paralela (MPa)	44 ± 1^b	33 ± 4^a
E – direção transversal (MPa)	44 ± 7^b	32 ± 2^a
ϵ_R – direção paralela (%)	$13,9 \pm 0,9^c$	$12,5 \pm 0,6^b$
ϵ_R – direção transversal (%)	$12,3 \pm 0,6^{bc}$	$9,7 \pm 0,3^a$
PVA ($\text{g mm kPa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	$7,7 \pm 0,9^a$	$7,0 \pm 0,3^a$

^{abc} Numa mesma seção, valores médios \pm desvios padrão diferentes ($p < 0,05$) são seguidos por letras diferentes.