



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

INGRID SOUZA VIEIRA DA SILVA

NANOCOMPÓSITOS DE PECTINA REFORÇADOS COM
NANOCRISTAIS DE CELULOSE PARA UTILIZAÇÃO
COMO REVESTIMENTOS PARA MORANGOS.

UBERLÂNDIA MG

2015

INGRID SOUZA VIEIRA DA SILVA

NANOCOMPÓSITOS DE PECTINA REFORÇADOS COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE PARA UTILIZAÇÃO COMO REVESTIMENTOS PARA MORANGOS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides.

Orientadora: Prof.^a Dra. Harumi Otaguro

UBERLÂNDIA MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586n
2015 Silva, Ingrid Souza Vieira da, 1990-
Nanocompósitos de pectina reforçados com nanocristais de celulose
para utilização como revestimentos para morangos / Ingrid Souza Vieira
da Silva. - 2015.
169 f. : il.

Orientadora: Harumi Otaguro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Nanocristais - Teses. 3. Biopolímeros - Teses.
I. Otaguro, Harumi. II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 224/PPQUI.

DATA: 21/08/2015

DISCENTE: Ingrid Souza Vieira da Silva

MATRÍCULA: 11322QMI005

TÍTULO DO TRABALHO: Nanocompósitos de pectina reforçados com nanocristais de celulose para utilização como revestimentos para morangos.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

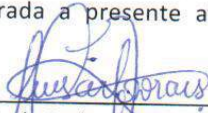
LINHA DE PESQUISA: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides

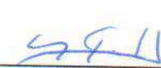
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: "Chamada N 13/2013 – Cooperação MCTI-CNPq/DST (Índia) – Processo: 401051/2013-7 – *Studies on cellulose nanocrystals and their applications in nanocomposites with varying technological applications.*

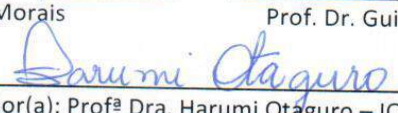
Às quatorze horas do dia vinte e um de agosto do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Luís Carlos de Moraes, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Guimes Rodrigues Filho e Harumi Otaguro, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

mantido o mesmo.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 18 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Dr. Luís Carlos de Moraes
UFTM


Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho
IQUFU


Orientador(a): Profª Dra. Harumi Otaguro – IQUFU

Universidade Federal de Uberlândia - Avenida João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica - 38.408-144 - Uberlândia - MG

+55 - 34 - 3239-4385

cpqquimica@ufu.br

<http://www.cpqquimica.iq.ufu.br>

Dedico este trabalho aos meus pais, fonte inesgotável de carinho, compreensão e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por permitir que mais esta conquista fosse alcançada, e a minha mãezinha Nossa Senhora por sempre interceder as minhas orações perante a Deus.

A Prof.^a Dra Harumi Otaguro e ao Prof. Dr. Daniel Pasquini, pela ajuda, orientação e pela confiança no meu trabalho.

Aos meus pais, Luiz Carlos e Mariza, e a minha irmã Lurian, pelo amor, carinho, paciência e pelo apoio durante os momentos de dificuldade.

Aos meus queridos amigos que sempre estiveram dispostos a me ouvir nos momentos de ansiedade durante a escrita desse trabalho, pelo apoio e companheirismo durante esses longos anos de convivência.

A Prof.^a Dra. Mára Zeni, pela excelente receptividade no período de permanência em seu laboratório de Química de Materiais da Universidade de Caxias do Sul, e pelas contribuições com o trabalho. A técnica Joice Duarte pela ajuda com as medidas do ângulo de contato, pela paciência e boa vontade, ao Raphael pela ajuda com os ensaios de permeabilidade a gases, a Fernanda Stoffel pela ajuda com os testes de aplicações com os morangos.

Ao Prof. Dr. Hernane da Silva Barud e ao Laboratório de Farmácia da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, pela utilização do texturômetro e as alunas Aline e Andréia pela boa vontade em auxiliar nas medidas.

Ao Wilson e ao Hudson pela ajuda e pelos trabalhos em conjunto.

Ao Prof. Mário Guimarães Júnior pela ajuda com as análises elementares.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero pela utilização do liofilizador.

A Doutoranda Sabrina Dias Ribeiro pela ajuda com a análise de calorimetria exploratória diferencial.

Aos técnicos Roni Marcos pelas análises termogravimétricas, Francielle pelas micrografias eletrônicas de varredura, ao Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores- LNMIS do Instituto

de Física da Universidade Federal de Uberlândia por prover equipamento e ao técnico Guilherme pelas micrografias de força atômica e a Mayta pela boa vontade.

As Doutorandas Fernanda e Juliane pela ajuda e boa vontade com o ensaio de Difração de Raios-X.

Aos colegas dos laboratórios de pesquisa pelo agradável convívio diário durante esses dois anos.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

Aos Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho e a Prof.^a Dra Rosana Maria Nascimento de Assunção pelas contribuições com o trabalho durante a qualificação de mestrado.

Ao Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes e ao Prof. Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho pela participação como membros da banca no exame de defesa de mestrado.

E a todos que de alguma forma contribuíram e/ou torceram pela concretização deste trabalho.

A todos vocês muito obrigada!

“Investir em conhecimentos rende sempre os melhores frutos”.

Benjamin Franklin

RESUMO

Neste trabalho, foram avaliados os efeitos da incorporação de nanocristais de celulose da polpa de madeira de *Eucalyptus urograndis* a partir de três tempos distintos de hidrólise ácida (20, 50 e 80 minutos) a fim de determinar qual dos três tipos de nanocristais seria o mais adequado na função de reforço para a matriz de pectina de maçã. Os filmes foram caracterizados utilizando análise térmica dinâmico mecânica, para a escolha do melhor elemento de reforço em termos de melhora nas propriedades mecânicas. Após a escolha do elemento de reforço mais adequado, novos nanocompósitos foram produzidos com as percentagens de 1, 2, 4 e 8% m/m em relação à massa final de 0,5 g de cada filme nanocompósito. Os filmes foram obtidos através do método de casting, na presença e na ausência de glicerol como plastificante nas formulações. Estes filmes nanocompósitos foram caracterizados através das técnicas de permeação aos vapores de água e a gases, com intuito de se avaliar as propriedades de barreira, ângulo de contato em água a fim de verificar a hidrofiliabilidade dos materiais, e análise térmica dinâmico mecânica para avaliação das propriedades mecânicas. Os nanocristais extraídos com cinquenta minutos de hidrólise (NC₅₀) foram os que mais se destacaram em termos de melhora em propriedades mecânicas, devido ao aumento significativo nos valores de E'. Os filmes nanocompósitos atuaram como barreira a passagem de gases, devido a sua estrutura densa, homogênea e sem poros. As formulações dos filmes nanocompósitos com 8% m/m de nanocristais de celulose na ausência e na presença de glicerol foram utilizados no revestimento de morangos, e os devidos comparativos foram feitos com o filme de policloreto de vinila, com relação à perda de massa (%) e análise de textura em termos de força máxima para a perfuração dos filmes, bem como a deformação sofrida pelos mesmos. Os resultados mostraram que os filmes nanocompósitos com glicerol e policloreto de vinila apresentaram valores comparáveis em termos de minimização de perda de massa, e a incorporação do glicerol proporcionou um ganho em flexibilidade destes filmes. Adicionalmente esta mesma formulação foi usada nas formulações dos revestimentos comestíveis, além da incorporação do óleo essencial de capim-limão as formulações com a finalidade de estudar a potencialidade antifúngica deste composto para revestir morangos. Os devidos comparativos foram feitos com os morangos não revestidos. A formulação (18,20 mL de suspensão de nanocristais de celulose, NC₅₀, 230 mL de suspensão de pectina de maçã, 0,50 mL de glicerol e 0,12 mL de óleo essencial de capim-limão) cujos processos de imersão foram realizados por duas vezes. Sendo esta, a que mais se destacou em

termos de redução de perda de massa em torno de 5% para o morango revestido com esta formulação e em contrapartida 12% para o não revestido, analisados no tempo de dois dias, tempo esse que estes frutos devem ser consumidos quando in natura e armazenados sob condições satisfatórias. Assim, com este trabalho foi possível observar que a adição de nanocristais de celulose atuou como elementos de reforço para a matriz em estudo, os filmes são hidrofílicos e atuaram como barreira a passagem de gases. A adição de glicerol provocou alterações nas propriedades mecânicas, de barreira e térmica dos nanocompósitos. E diante dos testes de aplicabilidade, uma mesma formulação base pode ser empregada em duas perspectivas distintas: para revestir morangos na forma de filmes e como ingredientes para o preparo dos revestimentos comestíveis, a fim de se estender o tempo de prateleira destes frutos que é extremamente curto, devido ao metabolismo acelerado dos mesmos.

PALAVRAS CHAVES: Bionanocompósitos, embalagens, revestimento comestível, morangos.

ABSTRACT

In this work, the effects of the incorporation were valued of cellulose nanocrystals of the wood pulp of *Eucalyptus urograndis* from three different times of acid hydrolysis (20, 50 and 80 minutes) in order to determine which of three types of nanocrystals would be most appropriate in the reinforcement function for the matrix of apple pectin. The films were characterized using dynamic mechanical thermal analysis to choose the best reinforcement element in terms of improvement in mechanical properties. After choosing the appropriate filler, new nanocomposites were produced with the percentages of 1, 2, 4 and 8% w/w in relative to the final mass of 0.5 g of each nanocomposite film. The films were manufactured by casting method, in the presence and absence of glycerol as plasticizer in the formulations. These nanocomposite films were characterized using the techniques of water vapor permeability and gases, with the aim of evaluating the barrier properties, contact angle with water in order to verify the hydrophilicity of the material, and dynamic mechanical thermal analysis for evaluating mechanical properties. The nanocrystals extracted with fifty minutes hydrolysis (NC₅₀) were the ones that stood out in terms of improvement in mechanical properties, due to the significant increase in the values of E'. The nanocomposite films acted as a barrier to passage of gases due to its dense structure, without pores and homogeneous. The formulations of the nanocomposite films with 8% w/w of cellulose nanocrystals in the absence and presence of glycerol were used for coating of strawberries, the comparatives were made with poly (vinyl chloride) film, in relation to weight loss (%) and texture analysis in terms of Puncture Strength the film and Puncture deformation suffered by them. The results showed that the nanocomposite films with glycerol and poly (vinyl chloride) showed comparable values in terms of weight loss, and the glycerol incorporation provided a gain in flexibility of these films. Additionally this same formulation was used in the formulations of the edible coatings and the incorporation of essential oil of lemon grass in the formulations, in order to study the antifungal potential of this compound for coating strawberries. The formulation (18.20 mL of suspension the cellulose nanocrystals fifty minutes, NC₅₀, 230 mL of suspension of apple pectin, 0.50 mL glycerol and 0.12 mL of essential oil of lemon grass) whose processes of immersion were performed twice. This formulation, was the one that stood out in terms of reduction of weight loss, around 5% for the strawberry coated with this formulation and on the other hand 12% for uncoated, analyzed in the time of two days, time that these fruits should be consumed when fresh and stored under satisfactory conditions. So

with this work it was observed that the addition of cellulose nanocrystals acted as reinforcement elements for the matrix in the study, these films are hydrophilic and acted as a barrier to passage of gases. The addition of glycerol causes changes in mechanical, thermal and barrier properties of the nanocomposites. According to applicability tests the same base formulation can be used in two different perspectives: coating strawberries in the form of films and as ingredients for preparing the edible coatings to extend shelf life of these fruits which have an extremely short life-time due to rapid metabolism thereof.

KEYWORDS: Bionanocomposites, packing, edible coating, strawberries.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Ilustração dos danos leves (a) e dos danos graves (b) causados nos morangos.....	28
Figura 2: Imagens dos morangos contaminados com Antracnose (a), Podridão de <i>Phytophthora</i> (b) e Mofo cinzento (c).....	30
Figura 3: Representação da estrutura da Celulose.....	33
Figura 4: Representação das interações intramoleculares (vermelho) e intermoleculares (azul) para o biopolímero celulose.....	34
Figura 5: Representação esquemática dos níveis que precedem a formação de uma microfibrila presentes em plantas superiores. (a) seção transversal da estrutura formada pelas 6 cadeias de celulose na subunidade dos complexos específicos terminais. Cada retângulo cinza representa uma cadeia de celulose. (b) seção transversal das fibrilas elementares; (c) seção transversal das microfibrilas de celulose composta de 6 fibrilas elementares; (d) seção lateral das microfibrilas mostrando a configuração em série de regiões cristalinas e amorfas.....	35
Figura 6: Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para NC preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) Rami, (b) Bacteriana, (c) Polpa de beterraba e (d) Tunicatos.....	38
Figura 7: Representação esquemática da hidrólise ácida das regiões amorfas (mais acessíveis ao ataque ácido) do que as regiões cristalinas.....	39
Figura 8: Representação da estrutura da pectina.....	42
Figura 9: Sequência ilustrativa da formação de uma cobertura comestível (a) a imersão do fruto em solução filmogênica. Em (b) ocorre o processo de adsorção entre o adsorvato (solução filmogênica) e o adsorvente (casca dos frutos revestidos). Em (c) após a remoção do fruto ocorre a evaporação do solvente, e a reticulação do polímero na superfície do fruto.....	44
Figura 10: Ilustração das folhas do Capim-limão utilizadas na extração do óleo essencial.....	49
Figura 11: Representação esquemática para definição dos termos E' e E''	51
Figura 12: Ilustração dos ângulos de contato formado por um líquido quando em contato com uma superfície sólida, obtidos a partir do método da gota sésil.....	53
Figura 13: Fotografia da PT e dos NC liofilizados.....	59

Figura 14: Fotografia representativa do liofilizador utilizado.....	59
Figura 15: Representação ilustrativa de como as medidas dos NC foram realizadas considerando-os como cilindros (a), e alargamento da imagem devido a convolução ponta da ponteira-e as nanopartículas (b).....	63
Figura 16: Representação ilustrativa viscosímetro de Cannon-Fenske utilizado (a) e da cuba e do banho termostatizado (b).....	65
Figura 17: Célula de pesagem utilizada no ensaio de permeabilidade ao vapor de água. (1) tampa do copo, (2) Anéis de borracha; (3) anel de metal e (4) vista interna do copo onde se coloca a amostra para o ensaio.....	75
Figura 18: Fotografia do sistema de permeação a gases.....	77
Figura 19: Fotografia dos morangos utilizados nos teste de aplicabilidade.....	79
Figura 20: Fotografia dos copinhos com os tratamentos: filme de PVC (1), filme nanocompósito sem glicerol (2); e filme nanocompósito com glicerol (3).....	81
Figura 21: Fotografia ilustrativa do procedimento para a aplicação da solução filmogênica com glicerol e com o óleo essencial de capim-limão utilizada no revestimento dos morangos.....	82
Figura 22: Fotografia ilustrativa dos morangos para etapa de secagem após a imersão na solução filmogênica correspondente a cada uma das formulações.....	84
Figura 23: Fotografia do texturômetro utilizado.....	86
Figura 24: Representação do mecanismo de reação de hidrólise.....	87
Figura 25: Fotografias das suspensões de NC ₂₀ , NC ₅₀ e NC ₈₀ no tempo zero (a) e após seis meses de avaliação (b).....	89
Figura 26: Representação esquemática de uma suspensão de nanocristais indicando que em baixas concentrações predomina a fase isotrópica (a) e que em concentrações mais elevadas predominam a fase anisotrópica (b).....	90
Figura 27: Fotografias das suspensões de NC ₂₀ (a), NC ₅₀ (b) e NC ₈₀ (c) observadas entre dois filtros polarizadores.....	91
Figura 28: Micrografias de MEV para a Polpa nas formas de folhas e triturada (a) e Micrografias de AFM para os nanocristais de celulose (b).....	92
Figura 29: Histogramas de distribuição de tamanho para a amostra NC ₂₀	94
Figura 30: Histogramas de distribuição de tamanho para a amostra NC ₅₀	95
Figura 31: Histogramas de distribuição de tamanho para a amostra NC ₈₀	96
Figura 32: Difrátogramas da PT e dos NC ₂₀ , NC ₅₀ e NC ₈₀ liofilizados (a) e Pectina de	

maçã (b).....	100
Figura 33: Espectro de FTIR para a PT, NC ₂₀ , NC ₅₀ e NCC ₈₀ (a) e para a pectina (b)....	103
Figura 34: Curva de DSC para a matriz de pectina de maçã segunda varredura.....	105
Figura 35: Curvas de TGA para PT, NC ₂₀ , NC ₅₀ e NC ₈₀ (a) e Curvas de DTG para PT, NC ₂₀ , NC ₅₀ e NC ₈₀ (b).....	107
Figura 36: Dados de DMTA obtidos para o filme de pectina puro e para os filmes nanocompósitos de pectina/NC ₂₀ , pectina/NC ₅₀ , e pectina/NC ₈₀ nanocompósitos com 8% m/m de NC em (a) o módulo de armazenamento (E'), e (b) tan δ dos filmes nanocompósitos em função da temperatura.....	110
Figura 37: Curvas de TGA para os nanocompósitos sem plastificante (a), Curvas de TGA para os nanocompósitos com plastificante (b), Curvas de DTG para os nanocompósitos sem plastificante (c) e Curvas de DTG para os nanocompósitos com plastificante (d).....	115
Figura 38: Micrografias de MEV para os filmes de pectina com e sem glicerol e para todos os nanocompósitos produzidos com e sem glicerol.....	118
Figura 39: Gráfico da variação da perda de massa (Δm) em função da variação do tempo (horas) para o filme de PVC, filme nanocompósito 8% e filme nanocompósito 8% P (a) e ampliação em (b).....	126
Figura 40: Ilustração representativa da tortuosidade imposta pela adição dos nanocristais de celulose na matriz de pectina.....	129
Figura 41: Fotografias do ângulo de contato em água para os filmes de pectina com e sem glicerol e para todos os nanocompósitos produzidos com e sem glicerol e do filme de PVC.....	130
Figura 42: Dados de DMTA obtidos para o filme de pectina puro e para os filmes nanocompósitos de pectina/NC ₅₀ , com diferentes níveis de NC em (a) o módulo de armazenamento (E'), e (b) tan δ dos filmes nanocompósitos em função da temperatura..	133
Figura 43: Dados de DMTA obtidos para o filme de pectina puro e para os filmes nanocompósitos de pectina/NC ₅₀ com glicerol com diferentes níveis de NC em (a) o módulo de armazenamento (E'), e (b) tan δ dos filmes nanocompósitos em função da temperatura.....	137
Figura 44: Micrografia de AFM representativa da formação da rede tridimensional dos NC ₅₀ , atribuída à teoria de percolação das nanopartículas.....	139
Figura 45: Gráfico de perda de massa para os morangos revestidos como os filmes de	

cada um dos tratamentos avaliados.....	142
Figura 46: Gráfico de perda de massa para os morangos revestidos com as formulações empregadas no preparo dos revestimentos comestíveis (a) formulações sem adição de glicerol e em (b) formulações em que houve adição de glicerol.....	147
Figura 47: Representação comparativa entre as imagens do morango sem revestimento no tempo zero de armazenamento (a) e após os oito dias de armazenamento (b), morango revestido no tempo zero de armazenamento (c) e após oito dias de armazenamento (d).....	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo dos danos (leves, graves) característicos de morangos.....	29
Tabela 2: Exemplos de frutas (intactas ou fatiadas), e algumas formulações de revestimentos comestíveis, bem como o prolongamento no tempo de vida útil das mesmas.....	45
Tabela 3: Formulações utilizadas na preparação do filme de pectina puro e dos nanocompósitos de pectina/NC ₂₀ , pectina/NC ₅₀ e pectina/NC ₈₀ com 8% m/m de NC sem plastificante, utilizados para determinação do mais adequado elemento de reforço.....	71
Tabela 4: Preparação dos nanocompósitos de pectina/NC ₅₀ com diferentes percentagens de NC ₅₀ sem glicerol.....	72
Tabela 5: Preparação dos nanocompósitos de pectina/NC ₅₀ com diferentes percentagens de NC ₅₀ com glicerol.....	73
Tabela 6: Formulações utilizadas no preparo das soluções filmogênicas para o revestimento comestível aplicado em morangos.....	83
Tabela 7: Valores para o rendimento (%), teor de enxofre (%), grau de polimerização (GP) e Massa Molar viscosimétrica (MM _v) para a PT, NC ₂₀ , NC ₅₀ e NC ₈₀	88
Tabela 8: Comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) calculados a partir das imagens de AFM para as amostras de NC ₂₀ , NC ₅₀ e NC ₈₀	97
Tabela 9: Temperatura de degradação on set (T _{on set}) e Temperatura máxima de degradação (T _{máx}) para a PT e para os NC.....	106
Tabela 10: Principais processos de relaxação para a matriz de pectina e para os nanocompósitos abaixo da temperatura de transição vítrea (T _γ), em faixa de temperatura positiva (T _β) e na temperatura de transição vítrea (T _g), Módulo de armazenamento (E') estimado a -75 °C e 75 °C para o filme de pectina puro e para os nanocompósitos.....	112
Tabela 11: Relação entre a pressão máxima do gás utilizado e tempo de permanência do filme avaliado antes do rompimento do mesmo.....	122
Tabela 12: Valores de espessura, coeficiente angular da curva de perda de massa versus tempo de permeabilidade (Δm/Δt), fluxo total (J), permeabilidade ao vapor de água (Pw) para os filmes testados em duplicata.....	125
Tabela 13: Valores de Permeabilidade ao vapor de água (Pw) e ângulo de contato.....	127
Tabela 14: Principais processos de relaxação para a matriz da pectina e para os nanocompósitos sem e com glicerol abaixo da temperatura de transição vítrea (T _γ), em	

faixa de temperatura positiva (T_{β}) e na temperatura de transição vítrea (T_g), módulo de armazenamento (E') estimado a $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o filme puro de pectina e para os nanocompósitos.....	134
Tabela 15: Força necessária para a perfuração dos morangos.....	151

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A - Área do pico

A_a - Área sob o halo amorfo

A_c - Área sob os picos cristalinos

A_p - Área de permeação

AFM - Microscopia de Força Atômica

CTs - Complexos específicos terminais

d_{água} - Densidade da água

D - Diâmetro

DMTA - Análise térmica dinâmico mecânica

DR-X - Difração de Raios-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Termogravimetria derivativa

E' - Módulo de armazenamento

E'' - Módulo de perda

e - Espessura do filme

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GP - Grau de polimerização

ICr - Índice de cristalinidade relativo

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

J - Fluxo

L - Comprimento

L/D - Razão de aspecto

MM_v - Massa molar viscosimétrica

m_u - Fator de forma

NC - Nanocristais de celulose

NC₂₀ - Nanocristais de celulose extraídos com o tempo de reação de 20 minutos

NC₅₀ - Nanocristais de celulose extraídos com o tempo de reação de 50 minutos

NC₈₀ - Nanocristais de celulose extraídos com o tempo de reação de 80 minutos

η - Viscosidade da solução-solvente

η₀ - Viscosidade da solução

η_{int} - Viscosidade intrínseca

η_r - Viscosidade relativa

η_{sp} - Viscosidade específica

OE - Óleo essencial

PE - Polietileno

PET - Poli tereftalato de etileno

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

PT - Polpa triturada

PVC - Policloreto de vinila

Pw - Permeabilidade ao vapor de água

R - Constante dos gases

$\tan \delta$ - Tan delta

T- Temperatura

T_γ - Temperatura de relaxação em faixa de temperatura negativa

T_β - Temperatura de relaxação em temperatura positiva abaixo da T_g

T_α ou T_g - Temperatura de transição vítrea

TGA - Análise termogravimétrica

$T_{on\ set}$ - Temperatura de degradação onset

$T_{m\acute{a}x}$ - Temperatura máxima de degradação

X - Valor do ângulo 2θ

X_c - Valor do centro dos picos e do halo

w - Largura meia altura dos picos e do halo

y - Intensidade do espalhamento

y_0 - Intensidade do espalhamento na linha de base

Δm - Variação da massa

$\Delta m/\Delta t$ - Variação da massa perdida em função do tempo do ensaio,

ΔP_v - Pressão de vapor da água

Δt - Variação do tempo

1% - Filme nanocompósito com 1 % m/m de nanocristais de celulose com cinquenta minutos

2% - Filme nanocompósito com 2 % m/m de nanocristais de celulose com cinquenta minutos

4% - Filme nanocompósito com 4 % m/m de nanocristais de celulose com cinquenta minutos

8% - Filme nanocompósito com 8 % m/m de nanocristais de celulose com cinquenta minutos

1%P - Filme nanocompósito com 25 % m/m de glicerol e com 1% m/m de nanocristais de celulose com cinquenta minutos

2%P - Filme nanocompósito com 25 % m/m de glicerol e com 2 % m/m de nanocristais de celulose com cinquenta minutos

4%P - Filme nanocompósito com 25 % m/m de glicerol e com 4 % m/m de nanocristais de celulose com cinquenta minutos

8%P - Filme nanocompósito com 25 % m/m de glicerol e com 8 % m/m de nanocristais de celulose com cinquenta minutos

γ_{sl} - Interface sólido líquido

γ_{lv} - Interface líquido-vapor

γ_{sv} - Interface sólido-vapor

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	23
CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA.....	26
2.1 Embalagens alimentícias.....	26
2.2 Morangos	27
2.3 Bionanocompósitos e sua utilização como embalagens para alimentos.....	31
2.4 Biopolímero Celulose.....	32
2.4.1 <i>Organização hierárquica das Fibras Vegetais</i>	34
2.4.2 <i>Polimorfos da celulose</i>	36
2.4.3 <i>Polpa de Eucalyptus urograndis (Polpa Kraft)</i>	36
2.4.4 <i>Nanocristais de celulose</i>	37
2.5 Pectina de maçã.....	40
2.6 Revestimentos comestíveis.....	43
2.7 Aditivos.....	46
2.7.1 <i>Plastificantes</i>	47
2.7.2 <i>Óleos essenciais</i>	47
2.8 Técnicas utilizadas na caracterização dos nanocompósitos.....	49
2.8.1 <i>Análise Térmica Dinâmico Mecânica</i>	50
2.8.2 <i>Processos de permeação em membranas poliméricas</i>	52
2.8.3 <i>Ângulo de contato e Molhabilidade</i>	52
CAPÍTULO 3 OBJETIVOS.....	54
CAPÍTULO 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
4.1 Materiais.....	56
4.2 Extração dos nanocristais de celulose.....	57
4.3 Análise Gravimétrica.....	58
4.4 Procedimento para liofilização das suspensões.....	58
4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	60
4.6 Difração de Raios-X (DR-X).....	60
4.7 Análise termogravimétrica (TGA) dos nanocristais de celulose e da pectina de maçã.....	61
4.8 Análise de Birrefringência	61
4.9 Análise elementar.....	62

4.10 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	62
4.11 Determinação da massa molar viscosimétrica.....	64
4.12 Determinação da densidade da pectina de maçã utilizando picnometria.....	67
4.13 Calorimetria Exploratória Diferencial para caracterização da matriz de pectina de maçã.....	68
4.14 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	69
4.15 Cálculo do limiar de percolação dos Nanocristais de celulose.....	69
4.16 Preparo dos filmes nanocompósitos.....	70
4.17 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos.....	73
4.18 Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos.....	73
4.19 Medidas de espessura dos filmes nanocompósitos.....	74
4.20 Ensaio de Permeabilidade ao Vapor de água.....	74
4.21 Ensaio de Permeabilidade a gases.....	76
4.22 Análise Térmica dinâmico Mecânica.....	78
4.23 Ângulo de contato.....	78
4.24 Testes de aplicabilidade: Forma de filmes nanocompósitos.....	79
4.24.1 <i>Perda de massa</i>	81
4.24.2 <i>Análise de textura dos filmes nanocompósitos e do filme de PVC</i>	81
4.25 Teste de aplicabilidade: Forma de solução filmogênica.....	82
4.25.1 <i>Perda de massa</i>	85
4.25.2 <i>Análise de textura dos morangos após o revestimento com as soluções filmogênicas</i>	86
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
5.1 Extração e caracterizações dos Nanocristais de Celulose	87
5.1.1 <i>Rendimento, Teor de Enxofre e Comportamento birrefringente dos Nanocristais de celulose</i>	87
5.1.2 <i>Análises morfológicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	91
5.1.3 <i>Difração de Raios- X (DR-X)</i>	99
5.1.4 <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	102
5.1.5 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC)</i>	104
5.1.6 <i>Análises termogravimétricas (TGA) dos nanocristais de celulose</i>	106
5.2 Preparação dos filmes nanocompósitos e escolha do melhor elemento de reforço para	

matriz de pectina de maçã utilizando análise dinâmico-mecânica dos filmes nanocompósitos.....	108
5.3 Caracterizações dos nanocompósitos pectina/NC ₅₀ na ausência e na presença de plastificantes.....	114
5.3.1 <i>Análise termogravimétrica para os filmes nanocompósitos</i>	114
5.3.2 <i>Análise Morfológica dos nanocompósitos com Micrografia eletrônica de Varredura</i>	118
5.3.3 <i>Permeabilidade a gases</i>	121
5.3.4 <i>Permeabilidade ao vapor de água e Ângulo de contato dos filmes</i>	123
5.3.5 <i>Análise dinâmico-mecânica dos filmes nanocompósitos com diferentes percentagens de NC₅₀ na ausência e na presença de glicerol como plastificante</i>	132
5.4 Testes de aplicações para revestimento de morangos na forma de filmes.....	140
5.5 Testes de aplicações para revestimento de morangos na forma de solução filmogênica.....	145
CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES.....	153
CAPÍTULO 7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....	155
CAPÍTULO 8 REFERÊNCIAS.....	156
APÊNDICE	168

CAPÍTULO 1-INTRODUÇÃO

Os polímeros provenientes de fontes fósseis são amplamente utilizados devido a suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e de barreira associado ao seu baixo custo, porém não são biodegradáveis. Assim, tem sido crescente o estudo de polímeros provenientes de fontes renováveis, a fim de se produzir materiais com desempenho e custo comparáveis aos polímeros de fontes fósseis, e adicionalmente reduzir a dependência destes polímeros dada a sua escassez previsível e longo tempo de degradação no meio ambiente.

As indústrias de plásticos e de embalagens, sem dúvida, são mercados que utilizam grandes quantidades destes polímeros. Ênfase deve ser dada as indústrias alimentícias, que empregam os filmes plásticos para proteção dos alimentos a serem consumidos. Antes do consumo, estes plásticos são retirados e descartados, o que explica o grande volume de resíduos produzidos diariamente.

Nesse sentido, os biopolímeros têm ganhado destaque na comunidade científica e industrial devido a sua natureza renovável, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Porém, em contrapartida estes polímeros apresentam propriedades que limitam a sua utilização em aplicações como embalagens para alimentos. Este mercado tem sido bastante estudado devido a grande quantidade utilizada, e a busca por materiais que sejam capazes de atuar como alternativa viável aos materiais tradicionalmente utilizados.

Uma das formas de tornar os biopolímeros competitivos aos polímeros petroquímicos e que tem sido amplamente utilizada é a preparação de uma nova classe de materiais, denominados bionanocompósitos, através da incorporação de um elemento de fonte renovável e biodegradável que esteja em escala nanométrica (carga) a outro biopolímero (matriz), de modo que ocorra uma boa interação com ambos, e dessa forma haja reflexos nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira do material resultante, com intuito de torná-lo com características adequadas e comparáveis aos materiais de fontes fósseis.

Como a maioria dos biopolímeros possui caráter polar, as interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio são facilmente estabelecidas, tendo reflexo nas propriedades finais dos materiais como, por exemplo, na fragilidade e rigidez dos mesmos. Assim, fez-se necessário trabalhar com aditivos, tais como os

plastificantes, moléculas de baixa massa molecular que penetram entre as cadeias poliméricas permitindo a separação das cadeias e aumentam a flexibilidade do material final. A flexibilidade é uma característica fundamental para o material bionanocompósitos atuar como embalagem, pois facilita a trabalhabilidade.

Os morangos são frutas altamente perecíveis, com elevado teor de água, e que necessitam de condições controladas de armazenamento. Assim, o uso de embalagens faz-se necessário como forma de proteção, e para minimizar as trocas gasosas com o meio externo, possibilitando estender o seu tempo de vida de prateleira que é extremamente curto.

Outra forma de embalagens que tem atraído grande atenção da comunidade acadêmica e industrial são os chamados revestimentos comestíveis alimentícios, produzidos com biopolímeros que sejam comestíveis, e que não causem nenhum prejuízo à saúde humana, para revestir frutas e alimentos. O revestimento atua como barreira protetiva aos mesmos, visando prolongar o tempo de vida de prateleira de forma alternativa, ao que é tradicionalmente utilizado.

Estes revestimentos são preparados através da imersão das frutas ou alimentos a serem revestidos na solução de biopolímeros a ser empregada, por curtos períodos de tempos. A técnica da imersão possibilita a formação de uma película homogênea, extremamente fina por toda a superfície do fruto a ser revestido, o que de forma alguma prejudica ou inviabiliza o consumo do mesmo.

Nestas formulações, também são empregados aditivos como os plastificantes, e substâncias que apresentem adicionalmente a todas as características intrínsecas aos biopolímeros atuarem como barreira ao crescimento e a proliferação de microrganismos nos frutos. Neste sentido, os óleos essenciais, têm se destacado, pois são provenientes dos extratos bioativos de algumas plantas, e devido a sua composição química diversificada, são capazes de atuar satisfatoriamente como barreira ao ataque de patógenos nos frutos e ou alimentos.

Neste trabalho é estudada a incorporação de nanocristais de celulose, extraídos a partir da hidrólise ácida de polpa de madeira (*Eucalyptus urograndis*) em percentagens distintas na matriz de pectina de maçã para obtenção de filmes bionanocompósitos. Estes filmes foram obtidos através do método casting, e realizou-se a adição de glicerol como plastificante, em uma percentagem fixa as formulações, com intuito de se analisar como este aditivo provocaria alteração nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos filmes resultantes.

Após a adequada caracterização dos filmes, escolheu-se uma melhor condição de preparo do filme em termos de melhora em propriedades mecânicas e de barreira, que foi a que utiliza de 8% m/m de nanocristais de celulose extraídos com cinquenta minutos de reação, matriz de pectina de maçã a concentração de 1% m/v. Para as formulações em que houve a incorporação de glicerol difere somente pela presença do plastificante. Neste sentido, uma mesma formulação base, no que se refere à percentagem de nanocristais de celulose, (8% m/m), matriz de pectina de maçã, presença e/ou ausência de glicerol foram utilizadas no preparo dos filmes e também como ingredientes para as soluções filmogênicas utilizadas no revestimento comestível dos morangos. Porém, adicionalmente além do glicerol, fez-se a incorporação de um óleo essencial de capim-limão, as formulações das soluções filmogênicas.

Para o teste de aplicabilidade como revestimento utilizando os filmes bionanocompósitos em estudo neste trabalho, os devidos comparativos foram realizados com o filme de policloreto de vinila, que é tradicionalmente empregado como revestimento para alimentos, em termos de perda de massa percentual em intervalos de tempos regulares e análise de textura, utilizando o texturômetro a fim de se determinar a força máxima suportada pelos filmes até a perfuração bem como a deformação sofrida pelos mesmos.

Para o teste de aplicabilidade como revestimento comestível, este foi realizado a partir do processo de imersão dos morangos a serem revestidos nas respectivas soluções filmogênicas. Os devidos comparativos dos morangos revestidos foram realizados com os morangos não revestidos a fim de se avaliar a influência do revestimento formado sob a superfície dos morangos em termos de análise percentual de perda de massa em intervalos regulares e análise de textura, a fim de se determinar a força máxima suportada pelos morangos em estudo, até que ocorresse a perfuração dos mesmos.

Esta dissertação está estruturada da seguinte maneira: Revisão da Literatura (Capítulo 2), Objetivos da dissertação (Capítulo 3), Procedimentos Experimentais e as respectivas técnicas utilizadas para caracterização dos materiais em estudo (Capítulo 4), Resultados e Discussão (Capítulo 5) onde os resultados obtidos são apresentados contemplando sua adequada discussão, as conclusões obtidas são apresentadas no (Capítulo 6). As propostas para trabalhos futuros são apresentadas no (Capítulo 7) e finalmente as referências utilizadas para a escrita desta dissertação são apresentadas no (Capítulo 8).

CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Embalagens alimentícias

As principais funções das embalagens alimentícias são conter, proteger, e criar condições adequadas para o transporte dos produtos embalados, auxiliando no prolongamento e extensão do tempo de prateleira satisfatório (tempo em que os alimentos podem ser embalados sem que haja alterações e/ou prejuízos nas suas características e propriedades intrínsecas) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM, 2015).

As embalagens são responsáveis por proteger todos os produtos e garantir à sociedade que eles são apropriados para o consumo, isto é, fornecer subsídios para a manutenção da qualidade e segurança alimentar, minimizar o ganho ou a perda de massa dos alimentos revestidos, possuírem excelentes propriedades mecânicas, térmicas, e de barreira contra a permeação de vapores de água, de gases (como oxigênio e dióxido de carbono) e de aromas (MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014).

Devido ao seu baixo custo e as suas propriedades mecânicas, de barreira e térmicas, as embalagens de plásticos de fontes petroquímicas, tais como o politereftalato de etileno (PET), policloreto de vinila (PVC), polietileno (PE), poliestireno (PS), polipropileno (PP) têm sido amplamente utilizadas para diversos tipos de alimentos, nas formas de filmes, chapas, garrafas, copos e bandejas. Para se ter ideia, cerca de 40% dos plásticos são utilizados para embalagens diversas e especificadamente quase a metade deles (aproximadamente 20%) são usados para embalagens alimentícias (RHIM; PARK; HA, 2013).

Nos últimos anos, diante da grande quantidade destes materiais plásticos que é descartada diariamente, devido ao longo tempo de degradação destes materiais no meio ambiente, têm causado preocupação. Assim, os órgãos governamentais de proteção ao meio ambiente e as organizações não governamentais de proteção ao meio ambiente, têm buscado formas de se discutir e conscientizar a população do consumo consciente destes materiais (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015).

Porém, mesmo com as políticas de conscientização ambiental, as embalagens plásticas continuam sendo utilizadas diariamente, na indústria alimentícia. Ênfase deve ser dada aos alimentos com alta perecibilidade e tempo de prateleira extremamente curto, tais como os morangos, que devido a seu elevado teor de água, requer a utilização de tecnologias adequadas para a sua melhor conservação.

2.2 Morangos

Os morangos podem ser classificados como pertencentes à família das *rosáceas* e ao gênero *Fragaria*. A espécie cultivada, *Fragaria x ananassa* resulta da mistura de três espécies americanas (*Fragaria chiloensis*, *Fragaria virginiana* e *Fragaria ovalis*). É uma fruta de clima temperado e tem como atrativos sua coloração vermelho brilhante, odor característico, textura macia e sabor levemente acidificado. Possui alto teor de umidade (cerca de 90-95%) e seu sabor característico é proveniente principalmente do ácido cítrico e dos açúcares, dentre os quais predominam a glicose e frutose (MORAES, 2005).

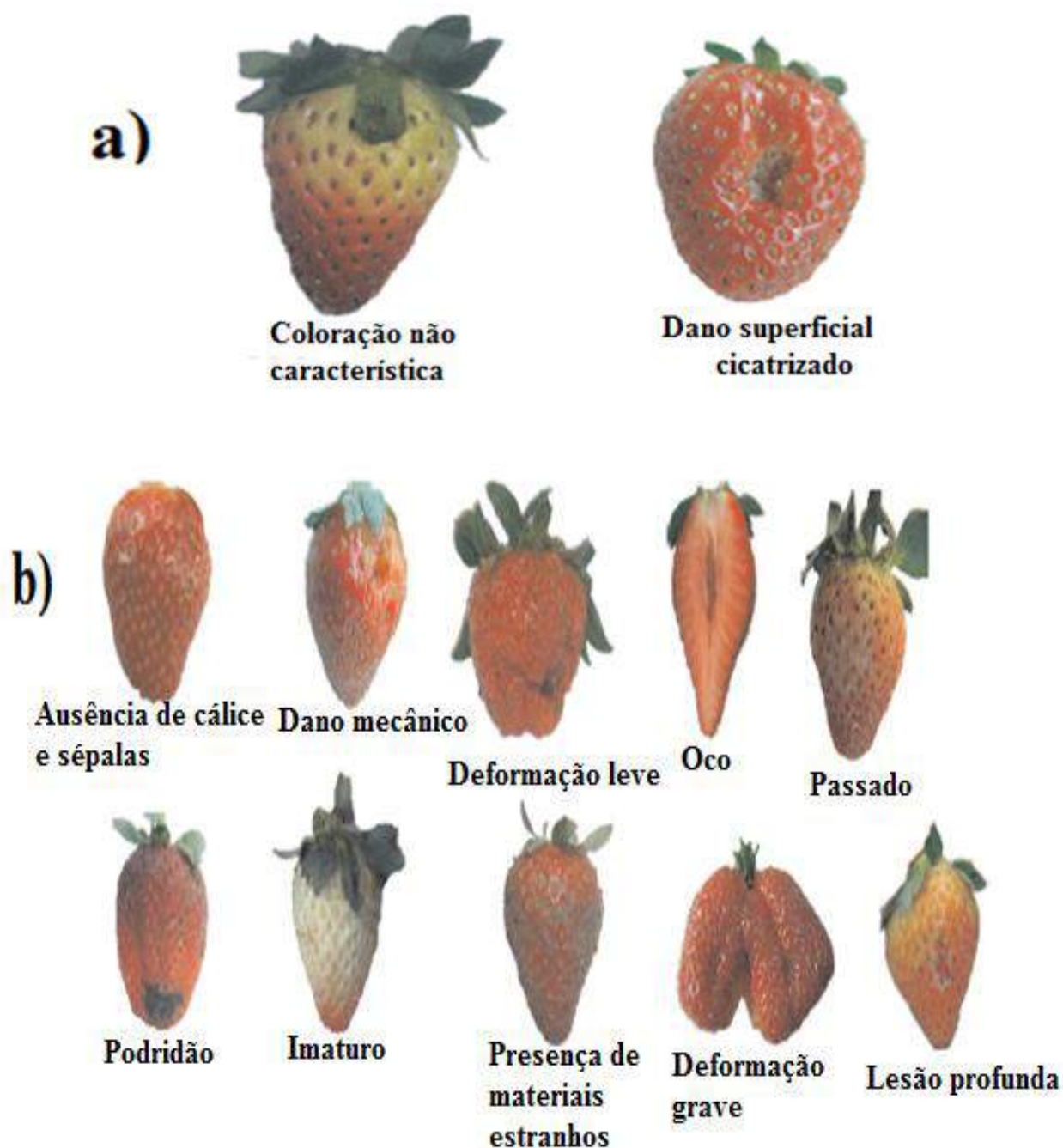
Estes frutos pós-colheita possuem um tempo de prateleira extremamente curto, devido ao seu metabolismo acelerado. Com isso, provavelmente, ocorre uma maior susceptibilidade a danos mecânicos, amolecimento da textura e infecções causadas por diversos patógenos, devido ao rápido período de senescência, isto é, processo natural de envelhecimento a nível celular dos frutos. Portanto, a comercialização destes frutos é um grande desafio (CORDENUNSI, NASCIMENTO; LAJOLO, 2003; HAN et al., 2004; ADAY; CANER, 2013).

Dentre as maneiras utilizadas para tentar aumentar o tempo de prateleira destas frutas, o abaixamento de temperatura tem sido bastante utilizado. Segundo Han e seus colaboradores o tempo de vida de morangos frescos em temperaturas entre 0-4 °C é geralmente inferior a cinco dias (HAN et al., 2004). Estes frutos são utilizados na forma in natura (frutos) ou como ingrediente para o preparo de sucos, geleias, doces, sorvetes, dentre outros.

Durante o processo de produção (plantio) e ou armazenamento dos morangos podem acontecer danos leves ou graves que exercem influência no produto final. Os danos leves não impedem o consumo do produto, mas depreciam o seu valor

(Figura 1a). Em contrapartida, os danos graves inviabilizam o consumo e depreciam muito a aparência e o valor do produto (Figura 1b) (PBMH & PIMO, 2009).

Figura 1: Ilustração dos danos leves (a) e dos danos graves (b) causados nos morangos.



Fonte: PBMH & PIMO, 2009.

A Tabela 1 apresenta informações sobre os danos e as características provocadas aos morangos.

Tabela 1: Resumo dos danos (leves, graves) característicos de morangos.

Danos	Características
Coloração não Característica	Não apresenta coloração vermelha característica.
Dano superficial cicatrizado	Lesão cicatrizada sem exposição da parte interna do fruto.
Dano mecânico	Alteração na polpa sem ruptura da epiderme, mas com deformação visível externamente.
Deformação leve	Pequeno desvio do formato característico do ápice do fruto.
Oco	Espaço interno vazio no fruto.
Passado	Estado avançado de maturação ou senescência.
Podridão	Dano patológico que apresenta qualquer grau de decomposição.
Imaturo	Frutos colhidos antes de atingir o estágio de maturação apresentam coloração verde clara.
Presença de materiais estranhos	Ocorrência do crescimento de materiais estranhos aos frutos.
Deformação grave	Alteração acentuada do formato característico do produto.
Lesão profunda	Ferimento por dano mecânico ou praga com exposição da polpa do fruto.

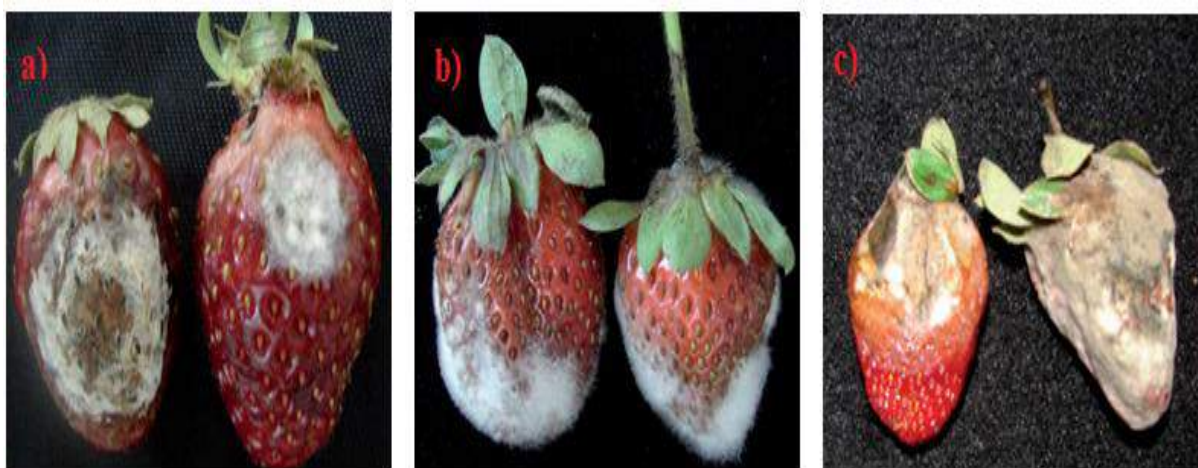
Fonte: PBMH & PIMo, 2009.

Além dos danos, outro problema relacionado à cultura dos morangos é a incidência de doenças causadas em sua grande maioria por fungos, que podem aparecer em várias fases do ciclo da cultura, atacando desde a muda recém-plantada até os frutos na fase final da produção (PBMH & PIMo, 2009).

A antracnose é uma das principais doenças do morangueiro no Brasil. Os fungos responsáveis são os *Colletotrichum coccodes*, *Colletotrichum gloeosporioides*, *Colletotrichum fragariae* e *Colletotrichum acutatum*, que causam o apodrecimento, seguido por uma alteração na coloração dos frutos. Em condições favoráveis, temperatura amena e alta umidade, pode-se observar sobre as lesões uma massa rósea ou alaranjada característica do fungo (Figura 2a). Dentro do campo, a doença é disseminada por gotas de água, seja de chuva ou de irrigação por aspersão. A longa distância, a doença é disseminada pelas mudas. Para o controle da doença recomenda-se

plantar mudas sadias e utilizar fungicidas registrados no Ministério do Abastecimento, Agricultura e Pecuária para o morangueiro (REIS; COSTA, 2011).

Figura 2: Imagens dos morangos contaminados com Antracnose (a), Podridão de *Phytophthora* (b) e Mofo cinzento (c).



Fonte: Reis; Costa, 2011.

A Podridão de *Phytophthora* é uma doença causada principalmente pelas espécies *Phytophthora fragariae*, *Phytophthora nicotianae* e *Phytophthora cactorum*, ocorre com maior intensidade em solos sujeitos ao encharcamento. Os patógenos são disseminados pelo escorrimento de água e pela movimentação do solo. Os frutos atacados podem assumir coloração marrom e apresentar um sabor amargo. Sob condições de alta umidade, estes são envoltos por um mofo de coloração branca (Figura 2b). Para controle desta doença, além das medidas citadas anteriormente recomenda-se o uso de canteiros altos e bem nivelados (REIS; COSTA, 2011).

O mofo cinzento causado por *Botrytis cinerea* é um dos principais problemas em pós-colheita dos morangos no Brasil. Este fungo pode atacar os frutos em qualquer estágio de desenvolvimento, provocando o apodrecimento, porém é mais comum em frutos maduros ou em fase de amadurecimento. Nos frutos infectados desenvolvem uma massa cinzenta sobre sua superfície (Figura 2c). Para o controle, além das medidas citadas anteriormente recomenda-se fazer a limpeza e destruição semanal de folhas, flores e frutos com sintomas (REIS; COSTA, 2011).

2.3 Bionanocompósitos e sua utilização como embalagens para alimentos

As embalagens plásticas de polímeros de fontes petroquímicas são amplamente utilizadas devido as suas excelentes propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, porém não são biodegradáveis. Nesse sentido, há um interesse crescente no estudo de polímeros provenientes de fontes renováveis, com intuito de que uma nova classe de materiais sustentáveis e biodegradáveis possa ser desenvolvida para reduzir a dependência dos produtos oriundos de fontes fósseis. Um grande desafio encontra-se justamente, em tornar essa nova classe de materiais competitiva aos derivados petroquímicos em questão de custo e desempenho (RHIM; PARK; HA, 2013; MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014; VANDERROOST et al., 2014).

Neste sentido, os biopolímeros têm ganhado destaque como uma alternativa aos materiais plásticos sintéticos, por causa das suas propriedades de formação de filmes (devido à elevada massa molecular destes biopolímeros) que possibilitam serem empregados como revestimentos na forma de filmes, bandejas e como ingredientes para as formulações das soluções filmogênicas no preparo dos revestimentos comestíveis. Porém, uma das grandes limitações dos biopolímeros refere-se a suas pobres propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, quando comparados com os polímeros tradicionalmente utilizados. Assim, através de muitos esforços de investigação visando à melhora nas propriedades dos filmes de biopolímeros, uma nova classe de materiais representada pelos bionanocompósitos, tem sido destaque na comunidade científica, cujos materiais resultantes apresentam uma melhora nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira quando comparados com os biopolímeros (REDDY et al., 2013; RHIM; PARK; HA, 2013; MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014).

Os compósitos são misturas preparadas na tentativa de conciliar as distintas propriedades existentes em diferentes componentes puros, ou então aprimorar as características de cada componente em decorrência de interações favoráveis entre os componentes do material compósito (SILVA et al., 2009).

De acordo com o Princípio da Ação Combinada, nos compósitos melhores combinações de propriedades podem ser obtidas através de uma cuidadosa seleção de componentes distintos. As propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria das partículas (CALLISTER JR; RETHWISH, 2013). Uma das fases recebe o nome de fase contínua

(matriz), que envolve a outra fase, denominada frequentemente, como fase dispersa (material de enchimento ou carga de reforço) (MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014).

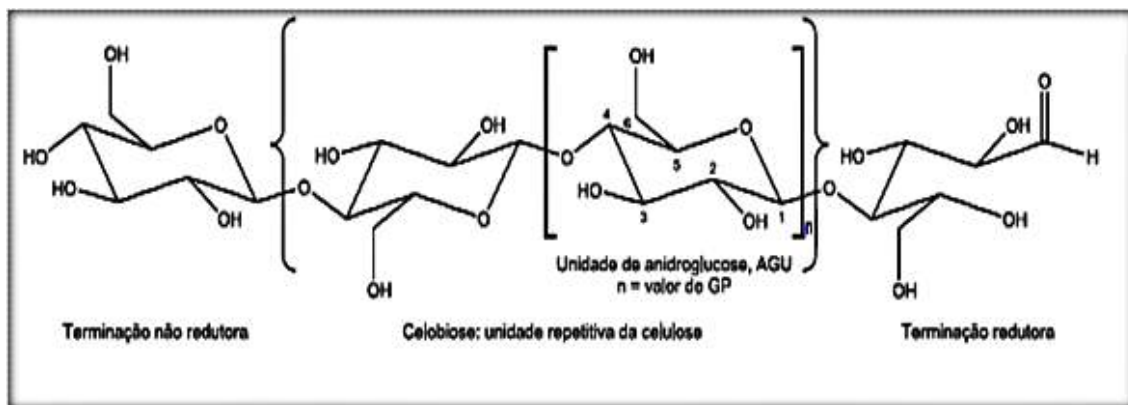
Nos bionanocompósitos, o termo bio refere-se a materiais que são obtidos a partir de materiais inteiramente de base biológica, em que ambos, a matriz e a carga são obtidos a partir de fontes renováveis (REDDY et al., 2013). Já o termo nanocompósitos consiste de uma matriz (polimérica, cerâmica, metálica) reforçada com partículas em escala nanométrica, ou seja, com pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. Neste trabalho utilizou-se de uma matriz polimérica (Pectina de maçã).

Existem nos últimos anos diversos trabalhos na comunidade científica relacionados à produção de bionanocompósitos utilizando matrizes poliméricas e nanocristais de celulose (NC) como elemento de reforço. Um dos primeiros trabalhos em que NC foram utilizados como reforço em matrizes foi o látex com os trabalhos de (FAVIER; CHANZY; CAVAILLE, 1995), agarose (BICA et al., 2001), amido (CAO et al., 2008) e quitosana (LI et al., 2009).

2.4 Biopolímero Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na terra, sendo um dos mais importantes elementos estruturais nas plantas. Este polissacarídeo é constituído por várias unidades de D-Anidroglicose ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4) formando uma cadeia linear de elevada massa molar (KLEMM, et al., 2005; DUFRESNE, 2012). A estrutura molecular da celulose é formada pela repetição de moléculas de D-Anidroglicose que estão covalentemente ligadas através da ligação glicosídica entre os átomos de carbono C1 e C4. Para acomodar, preferencialmente os ângulos de ligação a segunda molécula de D-Anidroglicose sofre uma rotação de 180° no plano (KLEMM, et al., 2005). A Figura 3 exibe uma representação da estrutura da Celulose.

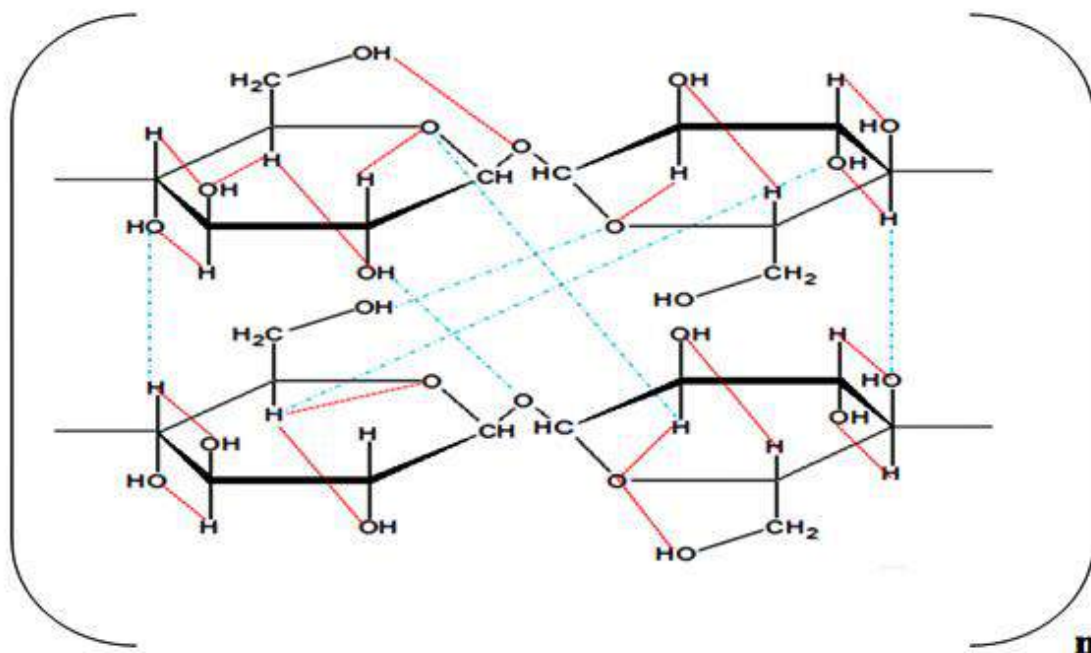
Figura 3: Representação da estrutura da celulose.



Fonte: A autora.

Como exibe a Figura 4, cada unidade de D-Anidroglicose contém três grupos hidroxilas livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Assim, estes grupos podem formar dois tipos distintos de interações, as intermoleculares e as intramoleculares, que são responsáveis pelas propriedades físicas e químicas deste biopolímero. As interações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. As interações intramoleculares ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia e conferem rigidez à mesma. Portanto, o biopolímero celulose é bastante hidrofílico, sem, contudo ser solúvel em água e apresenta estrutura semicristalina (KALIA et al., 2011; de MESQUITA, 2012; DUFRESNE, 2012).

Figura 4: Representação das interações intramoleculares (vermelho) e intermoleculares (azul) para o biopolímero celulose.



Fonte: A autora.

O biopolímero celulose pode ser produzido tanto pelas plantas quanto por algumas bactérias, tais como *Acetobacter Xylinam*. Nas plantas a celulose é encontrada em associação com as hemiceluloses e com a lignina. Já em contrapartida, a celulose produzida pelas bactérias é obtida de maneira isolada. No entanto, do ponto de vista comercial, o custo da celulose preparada a partir de bactérias é relativamente alto (UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015). Assim, a celulose obtida através das plantas é preferível para as aplicações nas indústrias de papel e têxteis (KALIA et al., 2011). Segundo dados da Associação Brasileira de Celulose e Papel a produção brasileira de celulose em 2014 foi de 2,5 milhões de toneladas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 2014).

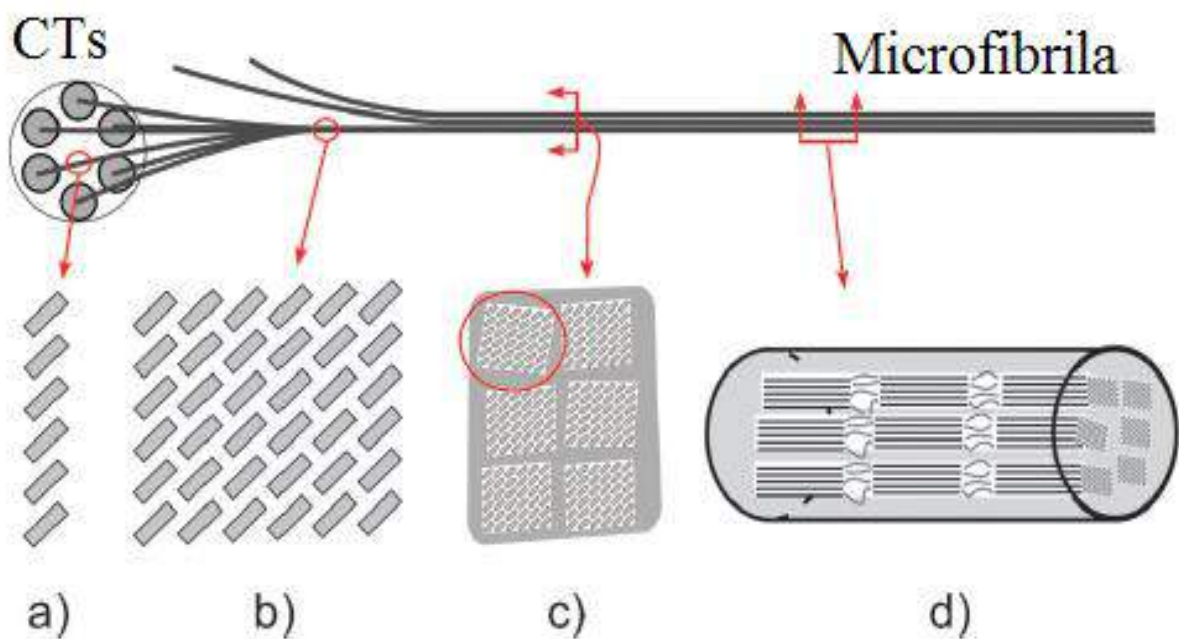
2.4.1 Organização hierárquica das Fibras Vegetais

As fibras vegetais são constituídas majoritariamente por celulose, hemiceluloses e lignina, além de outros componentes minoritários, como os compostos

inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como gorduras e graxas (SILVA et al., 2009).

A celulose apresenta-se na natureza na forma de fibras. A sua biossíntese envolve complexos específicos terminais (CTs) ligados à membrana plasmática, que fornecem a estrutura das microfibrilas. A Figura 5 exibe uma representação esquemática da formação de uma microfibrila. Acredita-se que para as árvores, estes CTs são organizados dentro de rosetas de grupos de seis membros, e que cada subunidade polimerize 6 cadeias de celulose e que o complexo tenha 36 cadeias (Figura 5a). Estes complexos podem se organizar em escala nanométrica formando as fibrilas elementares (Figura 5b) que por sua vez se organizam em estruturas maiores formando as microfibrilas. As microfibrilas se organizam em estruturas maiores, as macrofibrilas (MOON et al., 2011).

Figura 5: Representação esquemática dos níveis que precedem a formação de uma microfibrila presentes em plantas superiores. (a) seção transversal da estrutura formada pelas 6 cadeias de celulose na subunidade dos complexos específicos terminais. Cada retângulo cinza representa uma cadeia de celulose. (b) seção transversal das fibrilas elementares; (c) seção transversal das microfibrilas de celulose composta de 6 fibrilas elementares; (d) seção lateral das microfibrilas mostrando a configuração em série de regiões cristalinas e amorfas.



Fonte: Moon et al., 2011.

2.4.2 Polimorfos da celulose

Os anéis de D-Anidroglicose da estrutura da celulose podem sofrer arranjos diferenciados, e assim existe a possibilidade de mudanças conformacionais, o que permite que a celulose apresente diferentes polimorfos (habilidade de um material em ter mais de uma fase cristalina). Seis polimorfos podem ser encontrados, celulose I (celulose nativa), II, III_I, III_{II}, IV_I e IV_{II} (DUFRESNE, 2012). A celulose é encontrada na natureza na forma de celulose I, sob a forma de duas estruturas cristalinas distintas I α e I β . A I α é produzida principalmente por algas e bactérias, enquanto que a I β é produzida principalmente por plantas superiores, como as árvores e os tunicatos (MOON et al., 2011).

A celulose I pode ser transformada irreversivelmente em celulose II através de um tratamento denominado mercerização (solução aquosa concentrada de hidróxido). Isto indica que a celulose II é termodinamicamente mais estável, devido ao seu arranjo antiparalelo das cadeias, o que permite estabilizar um número maior de ligações de hidrogênio do que na celulose I. Tratamentos com aminas, seguidos de lavagem com álcoois permite preparar a celulose III a partir da celulose I. As notações III_I (a partir da celulose I) e III_{II} (a partir da celulose II). De maneira análoga a celulose III tratada a altas temperaturas com glicerol obtêm-se a celulose IV. As notações IV_I (a partir da celulose III_I) e IV_{II} (a partir da celulose III_{II}) (DUFRESNE, 2012).

2.4.3 Polpa de *Eucalyptus urograndis* (Polpa Kraft)

Atualmente a fonte mais importante para a produção brasileira de celulose são as fibras de madeira de eucalipto (*Eucalyptus urograndis*) híbrido do *Eucalyptus grandis* e do *Eucalyptus urophylla*. O cruzamento destas duas espécies é a obtenção de plantas com um bom crescimento, característica do *Eucalyptus grandis*, e um leve aumento da densidade da madeira e melhorias no rendimento e propriedades físicas da celulose, características do *Eucalyptus urophylla* (MELLO JUNIOR, 2010).

O processo de produção da polpa celulósica mais utilizado é o processo químico Kraft. Este processo envolve o cozimento da matéria-prima (madeira) com soluções alcalinas utilizando temperaturas em torno de 160 °C. Este processo remove a

lignina (solúvel em meio alcalino). Posteriormente as polpas resultantes apresentam coloração escura, e devem seguir para uma etapa posterior de polpação, que é o branqueamento (SILVA et al., 2009).

Neste trabalho utilizou-se como matéria-prima para a extração dos Nanocristais de Celulose Polpa Kraft comercial, por que não é necessário nenhum procedimento prévio de remoção dos demais constituintes vegetais, tais como lignina e hemicelulose, e nenhuma etapa de branqueamento da pasta celulósica.

2.4.4 Nanocristais de celulose

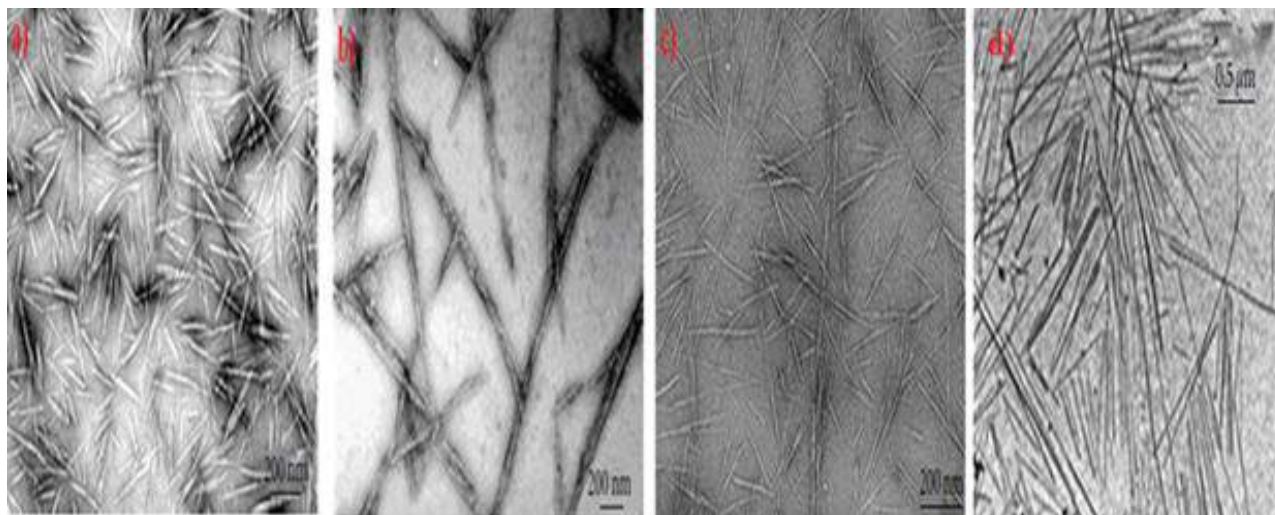
Os NC podem ser definidos como partículas aciculares (formato de agulha), com pelo menos uma dimensão menor ou igual a 100 nm, (KALIA et al., 2011; FLAUZINO NETO et al., 2013) que são extraídos a partir do biopolímero celulose. O termo extração ou isolamento são preferencialmente empregados do que o termo sintetizado, pois o biopolímero celulose já se encontra nas plantas, e o que se realiza é a sua extração empregando métodos para a obtenção das regiões cristalinas em detrimento das regiões amorfas (DUFRESNE, 2012). Existem na literatura algumas formas de se nomear os NC dentre elas pode-se citar: celulose microcristalina, cristalitos de celulose e whiskers (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; SILVA et al., 2009).

O primeiro trabalho documentado sobre a extração de NC foi atribuído a RÄNBY e seus colaboradores quando foi produzida uma suspensão coloidal destes materiais, empregando hidrólise com ácido sulfúrico (RÄNBY; BANDERET; SILLÉN, 1949). As principais características que têm estimulado o estudo e a pesquisa dos NC como elemento de reforço são a sua elevada área superficial, estimada em ($500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), seu elevado módulo de elasticidade (estimado em 150 GPa), sua elevada razão de aspecto, a habilidade de atuar como reforço significativo empregando baixos níveis de carga, biocompatibilidade, biodegradabilidade, caráter não tóxico, baixa densidade (estimada em $1,57 \text{ g cm}^{-3}$) (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; MOON et al., 2011; FLAUZINO NETO et al., 2013).

Como desvantagens, podem ser citadas a elevada hidrofiliabilidade, baixa temperatura de degradação ($\sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$), e a dificuldade em se controlar o tamanho das partículas, através do método de extração, pois o que se obtêm, são distribuições de tamanhos.

A Figura 6 exibe algumas micrografias eletrônicas de transmissão de NC obtidos a partir de diferentes fontes de celulose.

Figura 6: Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para NC preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) Rami, (b) Bacteriana, (c) Polpa de beterraba e (d) Tunicatos.

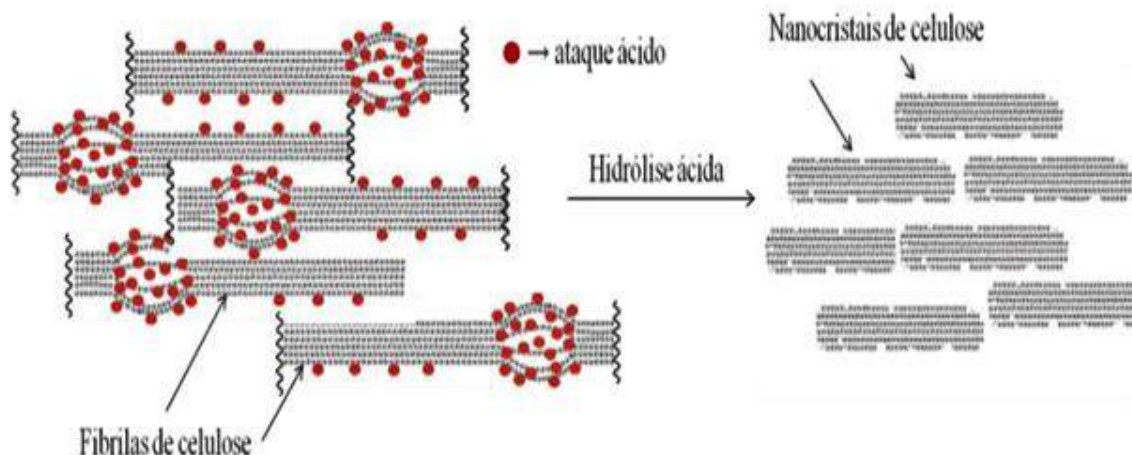


Fontes: (a) Rami (Habibi, et al., 2008), (b) bacteriana (Grunert; Winter, 2002), (c) polpa de beterraba (Azizi Samir, et al., 2004) e (d) Tunicatos (Anglès; Dufresne, 2000).

Quanto aos métodos para a extração dos NC pode-se citar a dissolução em líquidos iônicos (MAN et al., 2011), hidrólise enzimática (SIQUEIRA et al., 2010; SATYAMURTHY et al., 2011), mas sem dúvida o mais empregado é a hidrólise ácida utilizando ácidos fortes, tais como ácido sulfúrico (ROMAN; WINTER, 2004) ou ácido clorídrico (YU et al., 2013).

As fibras de celulose e as microfibrilas são semicristalinas, ou seja, há regiões amorfas e cristalinas. As regiões amorfas podem ser entendidas, como regiões em que houve uma falha estrutural, e são mais susceptíveis ao ataque com ácidos. Através de condições controladas é possível a obtenção dos NC isolados (regiões cristalinas) em detrimento das regiões amorfas, baseado em diferença de cinética de reação ser mais rápida nas regiões amorfas menos impedidas (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; SILVA; D'ALMEIDA, 2009; DUFRESNE, 2012) como exibe a Figura 7.

Figura 7: Representação esquemática da hidrólise ácida das regiões amorfas (mais acessíveis ao ataque ácido) do que as regiões cristalinas.



Fonte: de Mesquita, 2012.

Para a obtenção dos NC é importante à otimização de alguns parâmetros envolvidos no processo de extração que afetam a morfologia e propriedades dos mesmos, dentre eles pode-se citar: o tipo e a concentração do ácido empregado, a relação entre o volume de ácido empregado e a massa de matéria-prima, a temperatura, e o tempo de reação (SILVA; D'ALMEIDA 2009; TEIXEIRA et al., 2011; DUFRESNE, 2012).

A adição dos NC em matrizes poliméricas provoca reflexos nas propriedades mecânicas e de barreira nos nanocompósitos resultantes. Quanto às propriedades mecânicas tem sido evidenciada uma significativa melhora, atribuída a adição dos NC devido à formação de uma rede rígida e contínua destas nanopartículas resultante das fortes interações intermoleculares entre os NC, e devido às pequenas distâncias entre as partículas, que se presume serem governado por um mecanismo de percolação. É possível calcular o limiar de percolação, como exhibe a equação (1) e este sofre influências de vários parâmetros, dentre eles, as interações entre os NC, dispersão dos NC na matriz e a razão de aspecto, isto é, a razão entre o comprimento (L) e o diâmetro (D) dos NC, representado por (L/D) dos mesmos (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; DUFRESNE, 2012).

$$Volume_{da\ fase\ rígida} = \frac{0,7}{razão\ de\ aspecto} \quad (1)$$

Fonte: Dufresne, 2012.

Há relatos na literatura, como nos trabalhos de Paralikar e seus colaboradores que os NC utilizados como agentes de reforço, nos nanocompósitos podem reduzir a permeabilidade ao vapor de água dos mesmos (PARALIKAR; SIMONSEN; LOMBARDI, 2008). O mecanismo proposto está relacionado com a elevada cristalinidade, a forma de haste, e a induzida tortuosidade provocada pelos NC (BRAS et al., 2010).

A adição de NC em nanocompósitos pode ter reflexos nas propriedades mecânicas e de barreira dos nanocompósitos. Por exemplo, nos trabalhos de Silvério e seus colaboradores, foi evidenciado um aumento em torno de aproximadamente 120% na propriedade mecânica, Módulo de armazenamento (E') do nanocompósito de metilcelulose com 8% m/m de nanocristais extraídos da casca de soja. Adicionalmente, houve uma redução de aproximadamente 37% nos valores de permeabilidade ao vapor de água quando se utilizou 8% m/m de NC (SILVÉRIO et al., 2014).

Atualmente a produção de NC em escala industrial é uma realidade. A primeira planta piloto está situada na cidade de Québec Canadá, sendo um empreendimento da CelluloForce em parceria com a Domtar Corporation and FPInnovations. Essa planta entrou em funcionamento em janeiro de 2012, há registros de que a produção diária de NC compreende uma tonelada por dia (CELLUFORCE, 2012; FORTRESS SPECIALTY CELLULOSE, 2012).

2.5 Pectina de maçã

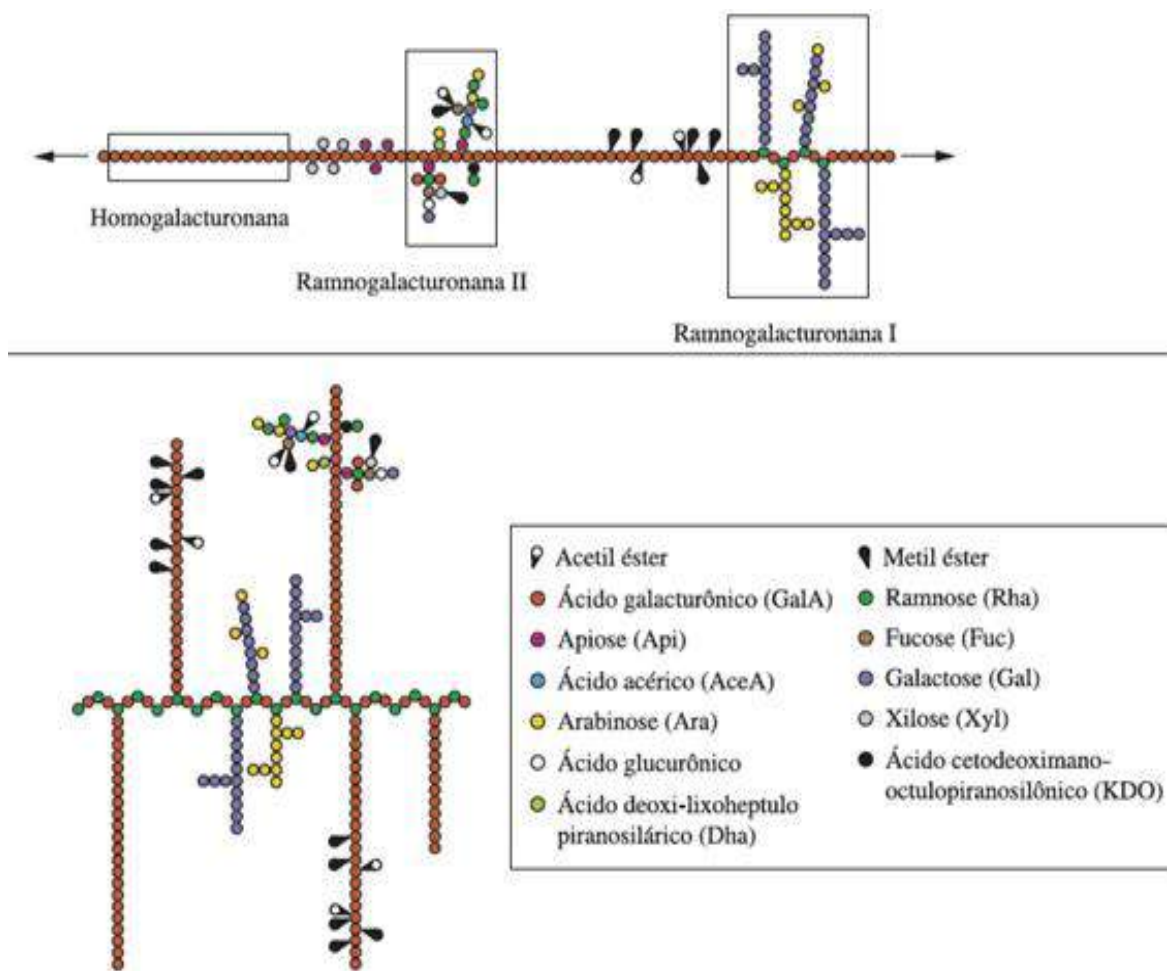
Pectina ou substâncias pécticas são nomes coletivos para classificar um grupo de polissacarídeos intimamente ligados presentes na parede celular, na lamela média e na parede celular primária das plantas (VORAGEN et al., 2009). Várias funções são atribuídas às pectinas, tais como determinação da porosidade da parede celular, adesão celular, hidratação através da formação de géis, resistência mecânica e participação em mecanismos de defesa das plantas contra o ataque de patógenos (Da SILVA; BRAGA, 2004; KAYA et al., 2014). A habilidade das pectinas em formar gel depende de dois fatores: o grau de esterificação e da massa molar. Quanto ao grau de esterificação podem ser classificadas como alto grau (entre 50 e 75 %) ou baixo grau (entre 20-45 %) (SRIAMORNSAK, 2003; CANTERI et al., 2012).

A composição e estrutura da pectina não são ainda completamente entendidas embora, a pectina foi descoberta a mais de 200 anos atrás (SRIAMORNSAK, 2003; CANTERI et al., 2012). Assim, a pectina pode ser definida como um heteropolissacarídeo, constituído majoritariamente de ácido galacturônico, com grupos minoritários de hexoses, pentoses e metil-pentoses (VORAGEN et al., 2009).

Devido à diversidade estrutural e química dentro do grupo denominado pectina é possível classificar três subgrupos de polissacarídeos, as Homogalacturonanas, as Ramnogalacturonanas I e as Ramnogalacturonanas II como exibe a Figura 8 (CANTERI et al., 2012; ESPITIA et al., 2014). De maneira bastante sucinta, as Homogalacturonanas compreendem um polímero linear de ácido galacturônico com ligações glicosídicas do tipo α (1 \rightarrow 4), representando cerca de 60-65 % do total nas pectinas. Os grupos carbonilas encontram-se parcialmente esterificados na forma de ésteres metílicos (VORAGEN et al., 2009; CANTERI et al., 2012; ESPITIA et al., 2014; KAYA et al., 2014).

As Ramnogalacturonana I (entre 20-35%) e II (10%) representam os polímeros ramificados que constituem a pectina. Quanto a Ramnogalacturonana I apresenta semelhança com as Homogalacturonanas, com os açúcares (galactose, arabinose e ramnose) como substituintes da cadeia polimérica de ácido galacturônico. Por fim, a classe das Ramnogalacturonana II compreende sem dúvida o segmento mais complexo estruturalmente, consiste de uma cadeia linear de ácido galacturônico com 12 diferentes tipos de açúcares, alguns bastante particulares tais como ácido 3-deoxi-lixo-2-heptulosárico, nome dado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada-IUPAC (ácido 4,5,6,7,8-pentahidroxil-2-oxo-octanóico) e o ácido 3 deoxi-mano-2-octulosônico nome IUPAC (ácido docosa- 4,7,10,13,16,19-hexaenóico) (VORAGEN et al., 2009; CANTERI et al., 2012; ESPITIA et al., 2014; KAYA et al., 2014).

Figura 8: Representação da estrutura da pectina.



Fonte: Canteri et al., 2012.

As pectinas são amplamente utilizadas na indústria alimentícia, devido à capacidade de modificação da viscosidade dos alimentos, bebidas, doces, geleias, sucos de frutas e iogurtes. Quanto às aplicações farmacológicas, devido ao seu comportamento distinto de acordo com alterações no pH a pectina tem se tornado uma interessante candidata para utilização farmacêutica para aplicações de liberação controlada de fármacos. Apresenta estabilidade em baixos valores de pH e formação de um agregado macromolecular, e em pH neutros, estes agregados tendem a se dissociar formando uma rede expandida (UMA DEVI; THIRUGANESH; SURESH, 2010; MISHRA; BANTHIA; MAJEED, 2012; SUNDAR RAJ et al., 2012).

A produção brasileira de pectina teve início em 1954, na cidade de Limeira, São Paulo, sendo a única fábrica de pectina cítrica do país e a maior produtora mundial (CANTERI et al., 2012). Industrialmente a produção da pectina compreende: extração em meio ácido com aquecimento a partir dos resíduos industriais obtidos no

processamento de sucos de frutas, como as cascas, a polpa e o bagaço; processo de extração, isto é, separação utilizando prensas hidráulicas e/ou centrifugação; e por fim visando à obtenção do material na forma de pó realiza-se precipitação com álcoois (CANTERI et al., 2012; WANG; QUANRU; XIN, 2014).

Um ponto importante deve ser mencionado: na literatura não há registros sobre a incorporação de nanocristais de celulose, obtidos da polpa Kraft, em matriz de pectina de maçã no preparo de filmes poliméricos.

2.6 Revestimentos comestíveis

Os métodos tradicionalmente empregados para a conservação de frutas intactas ou minimamente processadas envolvem refrigeração ou ambientes com atmosferas controladas. Na prática, porém, a manutenção destes processos em todas as etapas envolve altos custos inacessíveis a algumas infraestruturas encontradas no nosso país, ou ainda serão repassados aos consumidores (AZEREDO, 2003; ASSIS; de BRITO, 2014).

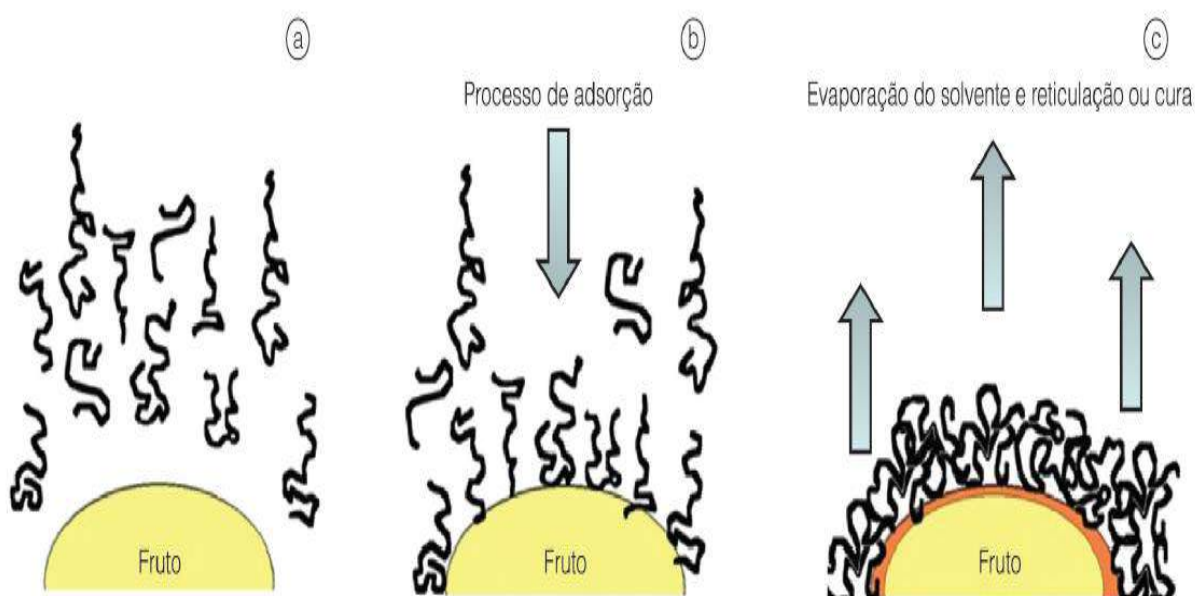
Neste sentido, os revestimentos comestíveis podem ser destacados como uma tecnologia viável para aumentar o tempo de prateleira de frutas e ou hortaliças (AZEREDO, 2003; VILLADIEGO et al., 2005; PASCALL; LIN, 2012). A finalidade do revestimento não é substituir o uso dos materiais convencionais de embalagens ou menos eliminá-los, mas sim, atuar em conjunto com os materiais convencionais na contribuição da manutenção da textura e do sabor, reduzindo as trocas gasosas e a perda de massa (VILLADIEGO et al., 2005; ASSIS; de BRITO, 2014).

As coberturas comestíveis são aplicadas nas frutas, formando uma película imperceptível a olho nu. Como estas coberturas passam a fazer parte do alimento, os ingredientes destas formulações devem ser atóxicos e seguros para serem ingeridos. Porém, no Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária não descreve uma legislação específica para revestimentos comestíveis (VILLADIEGO et al., 2005; LUVIELMO; LAMAS, 2012). Entretanto há resoluções que permitem a utilização de pectina e de celulose microcristalina como aditivos alimentares (BRASIL, 2013).

Estes revestimentos podem ser classificados como revestimentos hidrofílicos, elaborados principalmente a partir de polissacarídeos, ou hidrofóbicos, elaborados a partir de óleos e/ou ácidos graxos (AZEREDO, 2003). A técnica mais

utilizada para a aplicação destes revestimentos é a imersão, pois, garante que toda a superfície da fruta entre em contato com a solução filmogênica, isto é, a solução utilizada para a elaboração dos revestimentos comestíveis, e a formação homogênea do revestimento (ASSIS; de BRITO, 2014). A Figura 9 exibe de maneira ilustrativa como ocorre o processo de formação do revestimento nas frutas.

Figura 9: Sequência ilustrativa da formação de uma cobertura comestível (a) a imersão do fruto em solução filmogênica. Em (b) ocorre o processo de adsorção entre o adsorvato (solução filmogênica) e o adsorvente (casca dos frutos revestidos). Em (c) após a remoção do fruto ocorre à evaporação do solvente, e a reticulação do polímero na superfície do fruto.



Fonte: Assis; de Brito, 2014.

Diversas formulações de soluções filmogênicas podem ser encontradas na literatura, assim como vários exemplos de frutas que foram recobertas, como exibe a Tabela 2.

Tabela 2: Exemplos de frutas (intactas ou fatiadas), e algumas formulações de revestimentos comestíveis, bem como o prolongamento no tempo de vida de prateleira das mesmas.

Fruta	Formulação do revestimento	Condição	Temperatura (°C)	Prolongamento (dias)	Referência
Abacaxi	Alginato/goma gelana	Fatiado	10	10	Azarakhsh et al., 2012
Banana	Quitosana	Intacta	26	10	Jafarizadeh Malmiri et al., 2011
Goiaba	Quitosana/amido	Intacta	22	12	Soares et al., 2011.
Morangos	Proteína de soja	Intacto	0	12	Amal et al., 2010
Morangos	Amido de Mandioca	Intacto	5	12	Garcia et al., 2012

Fonte: Assis; de Brito, 2014.

Neste sentido, adicionalmente ao abaixamento da temperatura, a utilização de revestimentos comestíveis tem sido documentada na literatura, como por exemplo, nos trabalhos de Ghaouth e colaboradores com revestimento de quitosana (GHAOUTH et al., 1991); Amal e colaboradores com revestimento de proteína de soja (AMAL et al., 2010) e Garcia e seus colaboradores com o revestimento de amido de mandioca (GARCIA et al., 2012).

A aplicação de biopolímeros na forma de revestimentos comestíveis para frutas e alimentos tem ganhado notável destaque na comunidade acadêmica. Diversas formulações já foram empregadas no revestimento de frutas intactas e/ou fatiadas a fim de se estender o tempo de vida de prateleira dos mesmos. O mais interessante dessas aplicações é que o material utilizado nas formulações do revestimento deve ser biodegradável e como o próprio nome diz ser obviamente comestível, e que de forma alguma inviabilize o consumo dos alimentos revestidos.

Em especial para os morangos a seguir serão apresentados alguns trabalhos com as formulações empregadas nos revestimentos, e alguns resultados obtidos pelos

autores. Nos trabalhos de Vargas e seus colaboradores, a formulação empregada para o revestimento de morangos foi solução de quitosana, ácido oléico e o reagente Tween 80 (surfactante para promover uma boa mistura entre ambos os componentes). Os morangos em que se realizou a adição de ácido oléico em grande quantidade (4% v/v) devem ser evitados, pois podem causar alterações nas propriedades sensoriais dos morangos. Porém podem ser consideradas como fonte alternativa para estender o tempo de prateleira destas frutas (VARGAS et al., 2006).

Nos trabalhos de Park e seus colaboradores avaliou-se a formulação de quitosana e hidroxipropilmetilcelulose no revestimento de morangos e sua atividade contra os fungos *Cladosporium sp* e *Rhizopus sp*, pois adicionalmente ao controle no crescimento de fungos, este revestimento reduziu a perda de massa dos frutos durante o armazenamento (PARK et al., 2005). Além de se empregar nos revestimentos comestíveis, os biopolímeros, nos trabalhos de Borges e seus colaboradores o revestimento empregado foi à base de goma xantana e óleo essencial de sálvia, os revestimentos indicaram ser mais eficientes, por proporcionarem menor perda de massa e menor incidência de fungos (BORGES et al., 2013).

Nos trabalhos de Fakhouri e seus colaboradores, utilizaram gelatina e NC como ingredientes para o preparo de revestimentos comestíveis para estender o tempo de prateleira de morangos. Após oito dias de armazenamento não houve incidência de fungos nos morangos revestidos com 1e 5% de NC, e os morangos revestidos a perda de massa também foi menor (FAKHOURI et al., 2014).

2.7 Aditivos

A adição de aditivos tem como finalidade melhorar determinadas características dos biofilmes produzidos, resultando em alterações nas propriedades finais dos filmes produzidos. Para o caso específico dos biofilmes produzidos a partir de matrizes poliméricas provenientes de polissacarídeos ou de proteínas, os plastificantes têm sido bastante empregados. Adicionalmente, outros aditivos, tais como os óleos essenciais, também têm sido empregados com o intuito de conferir propriedades de barreira contra microrganismos.

2.7.1 Plastificantes

De acordo com a IUPAC os plastificantes podem ser definidos como um material ou substância que quando incorporado em outro material contribuem para aumentar a sua flexibilidade e a trabalhabilidade. Os plastificantes são substâncias de baixa massa molar e elevado ponto de ebulição, que atuam promovendo a separação das cadeias poliméricas, pois permite que ele ocupe espaços intermoleculares entre cadeias de polímeros, reduzindo as forças intermoleculares entre eles (VIEIRA et al., 2011).

A adição destas substâncias provoca reflexos nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos materiais. De maneira geral, essas substâncias são adicionadas aos biopolímeros, com intuito de aumentar a flexibilidade dos mesmos, que geralmente são bastantes frágeis devido às intensas interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas (ESPITIA et al., 2014; HAQ; HASNAIN; AZAM, 2014), ocasionando uma diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g) e no E' dos mesmos.

Para o caso específico dos biopolímeros, os plastificantes mais utilizados são os hidrofílicos, tais como os polióis (glicerol e sorbitol), para que seja possível ocorrer uma boa interação entre ambos e não ocorra separação de fases. Substâncias de baixa massa molar são preferíveis, para intercalar entre as cadeias poliméricas, reduzindo efetivamente as interações intermoleculares (VIEIRA et al., 2011).

2.7.2 Óleos essenciais

Os óleos essenciais são os constituintes orgânicos voláteis responsáveis pela fragrância de muitas plantas. Estes compostos têm apresentado grande importância em determinadas pesquisas, por serem potencialmente úteis para minimizar ou controlar os efeitos negativos e os prejuízos que os microrganismos causam para as indústrias alimentícias e para a agricultura (GUIMARÃES et al., 2011). Diante disso, e da crescente demanda por aditivos alimentares naturais, os óleos essenciais são fontes em potencial para atuarem como aditivo aos revestimentos comestíveis e para os filmes.

Estes materiais têm sido extensivamente testados como aditivos na elaboração de filmes e de revestimentos comestíveis devido às suas propriedades

antifúngicas e antimicrobianas (GUIMARÃES et al., 2011; ALDANA et al., 2015). A atividade contra os microrganismos tem sido atribuída à presença de compostos fenólicos e terpenos na sua composição química (MACHADO et al., 2011).

Os mecanismos de atividade contra os microrganismos ainda não são completamente conhecidos, mas de acordo com Calo e seus colaboradores, alguns pesquisadores propuseram que a ação antimicrobiana dos óleos essenciais pode ser atribuída à sua capacidade para penetrar através das membranas bacterianas para o interior da célula e exibirem atividade inibitória sobre as propriedades funcionais da célula e resultar em morte celular (CALO et al., 2015).

Os óleos essenciais não são estritamente óleos, mas são muitas vezes pouco solúveis em água, possuem frequentemente um odor agradável e às vezes um sabor distinto e são, portanto, utilizados em quantidades significativas nas indústrias de aromas e perfumes. Quanto aos métodos de extração podem-se citar as técnicas de extração (maceração), destilação e a prensagem a frio (CALO et al., 2015).

Dentre os diversos óleos essenciais existentes, o óleo essencial (OE) de capim-limão foi utilizado em algumas das formulações da solução filmogênica para atuar como aditivo e exercer as suas propriedades contra patógenos, contribuindo assim para estender o tempo de prateleira dos morangos. Existe vários sinônimos em decorrência da sua originalidade, como capim-limão, capim-santo, erva-cidreira, dentre outros (MACHADO et al., 2011).

Pertence a espécie *Cymbopogon citratus*, pertencente à família *Poaceae*, originária da Índia e largamente distribuída por vários países tropicais, dentre eles o Brasil (NAIK et al., 2010). Porém, neste trabalho a nomenclatura empregada foi capim-limão. A Figura 10 exibe uma ilustração das folhas utilizadas na extração do óleo essencial.

Figura 10: Ilustração das folhas do Capim-limão utilizadas na extração do óleo essencial.



Fonte: Machado et al., 2011.

Há relatos, na literatura de que o OE de capim-limão possui atividade antimicrobiana contra uma ampla gama de microrganismos incluindo fungos, leveduras e bactérias gram-positivas e gram-negativas bactérias (NAIK et al., 2010; GUIMARÃES et al., 2011). Em particular a alguns a adição do OE resultou em significativa redução no desenvolvimento das colônias dos fungos (*Colletotrichum coccodes*, *Botrytis cinérea*, *Cladosporium herbarum*, *Rhizopus stolonifer*) analisados (TZORTZAKIS; ECONOMAKIS, 2007).

2.8 Técnicas utilizadas na caracterização dos nanocompósitos

Neste trabalho diversas técnicas foram utilizadas para caracterização dos nanocompósitos em estudo. Porém, um maior destaque será dado as seguintes técnicas: Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA), Permeação aos vapores de água (Pw) e Ângulo de contato em água. Estas técnicas foram selecionadas, pois foram de extrema importância para a avaliação destes nanocompósitos, além de seus resultados apontarem as maiores diferenças entre eles. As demais técnicas tratam-se de técnicas adicionais essenciais para o conhecimento preciso dos materiais utilizados.

Assim, a seguir serão apresentados, de maneira sucinta, alguns aspectos teóricos importantes para a compreensão dos resultados obtidos através destas técnicas.

2.8.1 Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)

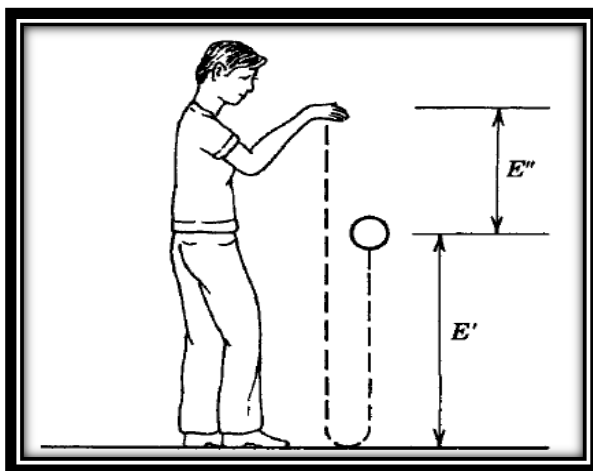
O termo viscoelástico tem sido utilizado para definir os materiais poliméricos devido à sua natureza entre um sólido elástico e um líquido viscoso. Nesse sentido, a análise térmica dinâmico mecânica (DMTA) tem sido amplamente utilizada para caracterizar as propriedades viscoelásticas dos materiais poliméricos como função da frequência de oscilação e/ou das temperaturas aplicadas (JONES, 1999; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MENDIETA-TABOADA; De CARVALHO; SOBRAL, 2008).

De maneira sucinta, esta técnica consiste em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude ao material de interesse, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura (CASSU; FELISBERTI, 2005).

Alguns termos são utilizados para expressar e interpretar os resultados obtidos, dentre eles podem-se citar: o módulo de armazenamento (E') do inglês (Storage Modulus), módulo de perda (E'') (Loss Modulus) e o $\tan \delta$. Geralmente, ambos o E' e o E'' são apresentados em forma logarítmica a fim de melhor visualizar os perfis das curvas correspondentes. Os termos E' , E'' e $\tan \delta$ são estudados em função da temperatura.

O E' representa a rigidez do material viscoelástico e é proporcional à energia mecânica armazenada durante um ciclo. O E'' é proporcional à energia dissipada na forma de calor durante um ciclo. Essa dissipação é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea (T_g) ou em relaxações de segmentos laterais tais como as rotações em torno das ligações químicas, ou movimentos rotacionais de pequenos grupos ligados à cadeia principal (CASSU; FELISBERTI, 2005). A Figura 11 exibe uma ilustração representativa para as definições de E' e E'' .

Figura 11: Representação esquemática para definição dos termos E' e E'' .



Fonte: Sperling, 2006.

A Figura 11 exibe uma representação esquemática para as definições simplificadas dos termos E' e E'' . Quando uma bola viscoelástica é jogada sob um piso perfeitamente elástico, ele retorna com uma determinada altura E' (uma medida da energia armazenada elasticamente) durante a colisão entre a bola e o piso. A quantidade de energia E'' representa a energia perdida como calor durante a colisão (SPERLING, 2006).

O $\tan \delta$ é a razão entre E''/E' e corresponde a uma medida da energia dissipada e da energia estocada por ato de deformação da amostra na T_g . A altura do pico de $\tan \delta$ permite avaliar qual material dissipa mais energia e tem maior componente viscoso na T_g . Representa a capacidade de amortecimento do (inglês damping) do sistema através de energia vibracional pela estrutura do polímero (SPERLING, 2006; MENDIETA-TABOADA; De CARVALHO; SOBRAL, 2008; BINDU; THOMAS, 2013).

DMTA têm sido uma técnica muito utilizada para elucidar as relaxações poliméricas. De longe, o processo de relaxação que é bastante conhecido é a temperatura de transição vítrea, T_g , a qual é caracterizada por uma queda na curva do E' ou pelo ponto máximo na curva de $\tan \delta$ como uma função da temperatura. Mas existem outros processos de relaxação que ocorrem a temperaturas abaixo da T_g em que a mobilidade das cadeias poliméricas é restrita ou reduzida.

De acordo com a literatura consultada (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001) constam exemplos para os processos de relaxação polimérica do polímero Poli

metacrilato de metila e as transições que acontecem em faixas de temperatura negativa foi assinalado como sendo (T_γ), o outro processo de relaxação ocorre em faixa de temperatura positiva mais abaixo da (T_α) foi denominado como sendo T_β . E a transição principal recebe o nome de T_α e pode ser associada como sendo a T_g .

2.8.2 Processos de Permeação em membranas poliméricas

Nos ensaios de permeação dois processos físico-químicos estão envolvidos, a sorção e a difusão. O processo de sorção compreende a adsorção e a absorção. O termo adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância em uma interface. A substância que é adsorvida recebe o nome de adsorvato, e o material que adsorve recebe o nome de adsorvente ou substrato. Na maioria dos casos são processos espontâneos e exotérmicos, e são dependentes da temperatura. Logo um aumento na temperatura desfavorece a adsorção. Já o termo absorção refere-se à penetração de líquidos e espécies de outra fase em uma nova fase (ATKINS; de PAULA, 2008).

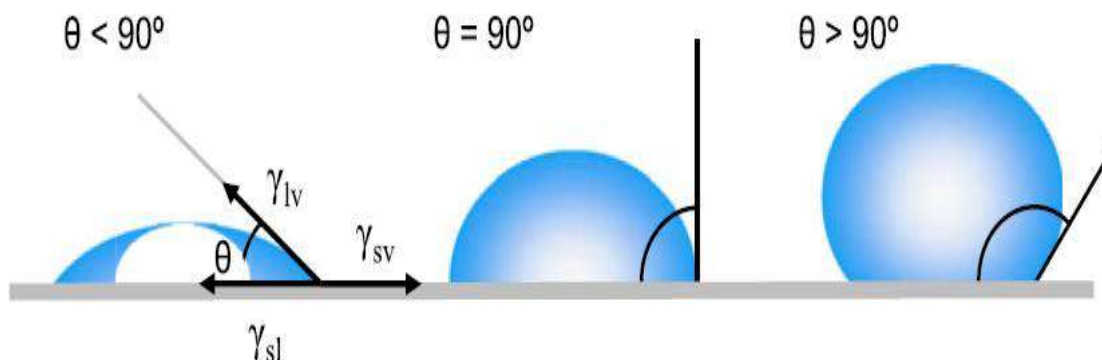
A Difusão corresponde à migração de matéria ao longo de um gradiente de concentração. A velocidade de migração de uma propriedade é medida pelo seu fluxo, J , a quantidade da grandeza correspondente que passa através de certa área, durante certo intervalo de tempo, dividida pela área e pela duração do intervalo de tempo. A Primeira Lei de Fick da difusão mostra que a constante de proporcionalidade entre o fluxo de massa e o gradiente de concentração, é muitas vezes denominada de Coeficiente de difusão (ATKINS; de PAULA, 2008).

2.8.3 Ângulo de contato e Molhabilidade

O ângulo de contato pode ser definido como o ângulo formado pela interseção das interfaces: sólido-líquido (γ_{sl}), líquido-vapor (γ_{lv}) e sólido-vapor (γ_{sv}). Experimentalmente os valores de ângulo de contato são determinados a partir de uma tangente entre o ponto de contato da gota na interface γ_{lv} , como apresenta a Figura 12. Valores pequenos de ângulo de contato são observados quando o líquido espalha sobre a superfície, enquanto maiores valores de ângulo de contato são obtidos quando a gota

depositada sobre a superfície apresenta-se na forma de esferas (YUAN; LEE RANDALL, 2013).

Figura 12: Ilustração dos ângulos de contato formado por um líquido quando em contato com uma superfície sólida, obtidos a partir do método da gota séssil.



Fonte: Yuan; Lee Randall, 2013.

Mais especificamente, valores de ângulo de contato inferiores a 90° indicam que o umedecimento da superfície é favorável, e que o líquido se espalha ao longo da superfície; enquanto que valores de ângulos de contato maiores que 90° , geralmente significa que o umedecimento da superfície é desfavorável de modo que o fluido vai minimizar o seu contato com a superfície e formar uma gota de líquido compacto. Quando se analisa casos extremos, por exemplo, ângulo de contato igual a 0° indicam que ocorre o umedecimento completo, pois a gota se transforma em uma poça plana. Superfícies que possuem valores de ângulo de contato em água superiores a 150° são muitas vezes denominadas como superfícies hidrofóbicas (YUAN; LEE RANDALL, 2013).

CAPÍTULO 3 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho foram:

- Extrair e caracterizar os NC a partir da polpa de *Eucalyptus urograndis* sob três condições de hidrólise ácida com ácido sulfúrico, diferindo apenas na variável tempo de reação.
- Avaliar a capacidade de reforço dos três tipos de NC produzidos através da produção de nanocompósitos utilizando matriz polimérica de pectina de maçã.
- Analisar qual é a influencia da incorporação do glicerol às formulações dos nanocompósitos em termos de propriedades térmicas, de barreira e mecânicas.
- Realizar e caracterizar o teste de aplicabilidade na forma de revestimentos utilizando os filmes dos nanocompósitos produzidos para morangos e comparar os resultados obtidos com a embalagem comercial de Policloreto de vinila.
- Realizar e caracterizar o teste de aplicabilidade na forma de revestimento comestível, através da imersão dos morangos em soluções filmogênicas, de distintas formulações, e estabelecer os devidos comparativos com os morangos não revestidos.

CAPÍTULO 4 PARTE EXPERIMENTAL

No presente trabalho, diferentes técnicas foram empregadas para caracterizar as fibras de Polpa Kraft, os NC, a matriz de pectina de maçã, e os nanocompósitos produzidos. As técnicas utilizadas foram para a PT e para os NC:

- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para avaliação da composição química da PT e dos NC.
- Difração de raios-X para avaliação da estrutura semicristalina e através dos difratogramas realizar o cálculo do índice de cristalinidade relativo.
- Análise Termogravimétrica para avaliação da estabilidade térmica através das curvas termogravimétricas da PT e dos NC.
- Microscopia Eletrônica de Varredura para as fibras, e comparação antes e após o processo de dispersão das mesmas.
- Microscopia de Força Atômica para os NC para investigação da obtenção dos NC, isto é, se foram adequadamente isolados de acordo com os tempos de reação, bem como a forma (hastes aglomeradas e/ou isoladas), além de possibilitar a composição das distribuições de tamanhos (comprimento e diâmetro) e cálculo da razão de aspecto dos mesmos.
- Viscosimetria para determinação da massa molar viscosimétrica média.
- Teor percentual de enxofre (%) para determinação do teor de enxofre antes e após as reações de hidrólise.

Em relação à matriz de pectina de maçã e aos nanocompósitos foram utilizadas as seguintes técnicas:

- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para avaliação da composição química da matriz de pectina de maçã.
- Calorimetria Exploratória Diferencial para avaliação da Temperatura de Transição vítrea da matriz de pectina de maçã.

- Análise Termogravimétrica para avaliação da estabilidade térmica através das curvas termogravimétricas da matriz e dos respectivos nanocompósitos, produzidos na presença e na ausência de glicerol.
- Microscopia Eletrônica de Varredura para a matriz e para os respectivos nanocompósitos, produzidos na presença e na ausência de glicerol, para avaliação da morfologia destes materiais.
- Propriedades de barreira aos vapores de água e a gases através dos ensaios de permeabilidade aos vapores de água e a gases (ar sintético e dióxido de carbono). Estes gases foram escolhidos, pois são os mais estudados para embalagens alimentícias, a fim de evitar que haja trocas gasosas entre o meio externo com o material revestido.
- Medidas de ângulo de contato em água a fim de se avaliar a hidrofiliabilidade dos materiais em relação à água, e auxiliar na discussão dos resultados de Permeabilidade aos vapores de água.
- Propriedades mecânicas através da análise térmica dinâmico mecânica.

Para os testes de aplicabilidade na forma de revestimentos para morangos foram realizados em duas perspectivas distintas, como revestimento, utilizando os filmes nanocompósitos e na forma de imersões em soluções filmogênicas (com os morangos após a etapa de imersão) para formação do revestimento comestível sob a superfície dos frutos revestidos. As caracterizações utilizadas foram:

- Perda de massa percentual em intervalos de tempos regulares.
- Análise de textura através do ensaio com o texturômetro para determinação da força máxima aplicada para a perfuração dos filmes e dos morangos revestidos e não revestidos e no caso específico dos filmes a deformação sofrida pelos filmes até a perfuração dos mesmos.

4.1 Materiais

A polpa de madeira (branqueada pelo processo Kraft) *Eucalyptus Urograndis* (híbrido de *Eucalyptus urophila* e *Eucalyptus grandis*) fornecida pela Companhia Conpacel (Limeira, São Paulo, Brasil). Pectina de maçã ($M_w = 30,000-100,000 \text{ g mol}^{-1}$, com grau de esterificação $\geq 70-75 \%$, Sigma-Aldrich), glicerol (Synth),

pentóxido de fósforo (P_2O_5 , 98,5 %; Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico (95,0- 98,0 %, Vetec), bis (etilenodiamina) cobre (II), solução de hidróxido de 1,0 M em H_2O (Cromoline), membrana de celulose (D9402, Sigma-Aldrich), Tolueno (Sigma-Aldrich). Os morangos foram colhidos a partir de uma fazenda local (Caxias do Sul RS, Brasil, a colheita foi realizada no dia 26 de novembro de 2014), filme de Policloreto de vinila (Cootherpack) e óleo essencial de capim-limão (Mundo dos óleos Essenciais - Brasil).

4.2 Extração dos nanocristais de celulose

Os nanocristais de celulose em estudo neste trabalho foram extraídos a partir da polpa de *Eucalyptus Urograndis* que se encontrava na forma de folhas. Inicialmente as folhas foram trituradas utilizando um liquidificador, a fim de que o material resultante (polpa triturada- PT) fosse obtido na forma de pó, minimamente processado. A PT utilizada nas reações de hidrólise foi armazenada em estufa com circulação de ar (Jeio Tech modelo OF-02) a 40 ± 3 °C por um período de 12 horas para secar e prevenir eventuais contaminações.

A extração dos nanocristais foi realizada em um banho ultratermostático Solab modelo SL 152/10 com controlador de temperatura e sob agitação constante. A reação de hidrólise ácida foi feita a temperatura de 45 ± 1 °C por 20, 50 e 80 minutos com H_2SO_4 60% m/m ou 9,17 M. A relação de 20 mL de ácido para cada 1 grama de PT foi utilizada. Pesou-se para as reações de hidrólise 5g (com aproximação de 0,0001 g) de PT em uma balança Shimadzu modelo AY220.

Adicionalmente fez a extração empregando com base na condição de 50 minutos, como \pm trinta minutos na variável em termos do tempo de reação, provocariam alterações na morfologia, nas distribuições de tamanhos e na capacidade de reforço destas nanopartículas em estudo, quando incorporadas na matriz de pectina de maçã.

Imediatamente após o tempo estabelecido, a suspensão foi diluída dez vezes com água deionizada fria (± 5 °C) para interromper a reação de hidrólise. A suspensão dos NC foi submetida à centrifugação a temperatura de 10 ± 1 °C por 8 minutos com rotação de 10,000 rpm, por duas vezes em uma centrífuga com refrigeração (Eppendorf Centrifuge 580 R) para a separação de uma suspensão concentrada em NC e para remoção do excesso de ácido. Após a centrifugação ocorre uma nítida separação de fases entre o sobrenadante (excesso de ácido) e precipitado obtido após a centrifugação

(suspensão concentrada em NC que permanece no fundo do tubo). A etapa de centrifugação é realizada a fim de se obter uma suspensão concentrada em nanocristais que, posteriormente seguirá para etapa posterior que compreende a diálise. Nesta etapa, não é feito o acompanhamento do pH das suspensões, pois esta análise será feita durante a etapa de diálise.

A suspensão concentrada em NC, foi submetida à etapa de diálise contra água deionizada até pH neutro (10-12 dias) para remoção dos grupos sulfatos que não reagiram, sais e açúcares solúveis.

Posteriormente, a suspensão resultante do processo de diálise foi tratada com um dispersor do tipo Ultrassom (Hielscher modelo UP100H) durante 15 min (pulso utilizado: 7 seg. On e 2 seg. Off) sendo a energia acústica aplicada em torno de 78,000 J). A suspensão foi armazenada em geladeira a 10 ± 1 °C. As suspensões resultantes, de acordo com os tempos de 20, 50 e 80 minutos foram denominadas de NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀ respectivamente.

As variáveis temperatura, natureza do ácido (ácido sulfúrico devido ao ganho em estabilidade das suspensões resultantes) e razão entre o volume de ácido (mL) em relação à massa (g) de matéria-prima, condições para a centrifugação (tempo, temperatura, quantidade de centrifugações) foram previamente otimizadas dentro do grupo de Pesquisa, nos trabalhos com os NC (SILVÉRIO, 2013; HENRIQUE, 2014).

4.3 Análise Gravimétrica

Os rendimentos das hidrólises foram calculados secando alíquotas de 50,00 mL das suspensões de NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀ em placas de Petri a 50 ± 3 °C durante 12 horas numa estufa com circulação de ar (Jeio Tech modelo OF-02). Os rendimentos foram calculados em relação à massa inicial de PT utilizada nas reações de hidrólise.

4.4 Procedimento para liofilização das suspensões

Este procedimento foi realizado para a obtenção de um material minimamente processado na forma de pó, como exhibe a Figura 13 para ser utilizado como matéria-prima para as caracterizações posteriores. O volume de 50,00 mL das

suspensões de NC₂₀, NC₅₀ e de NC₈₀ foram adicionados em béqueres de plástico de 125 mL previamente limpos, lacrados com papel filme e levados ao congelador para congelar as suspensões dos NC para posteriormente serem liofilizadas através da passagem direta da água no estado sólido para o estado de vapor.

Figura 13: Fotografia da PT e dos NC liofilizados.



Fonte: A autora.

O aparelho utilizado foi o Liofilizador (Liotop L101) com pressão de 45 μ Hg como exibe a Figura 14. O tempo de liofilização das amostras foi de aproximadamente 120 horas.

Figura 14: Fotografia representativa do liofilizador utilizado.



Fonte: A autora.

4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho da PT, NC₂₀, NC₅₀, NC₈₀ e da pectina de maçã foram realizados com pastilhas de KBr, preparadas com 1 mg da amostra liofilizada (com aproximação de 0,0001 g) para 100 mg de KBr (com aproximação de 0,0001 g) usando a balança Shimadzu modelo AY220. Os espectros de absorção foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras, utilizando o espectrômetro Shimadzu IR-PRESTIGE 21.

4.6 Difração de Raios-X (DR-X)

Os difratogramas de raios-X para PT, NC₂₀, NC₅₀, NC₈₀ e para a pectina de maçã foram obtidos a temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 5 a 40°, velocidade de varredura de 1°min⁻¹ e resolução de 0,02°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu Kα (1,5406 Å). Para esta análise, todas as amostras de NC liofilizados, PT e pectina de maçã na forma de pó foram secas a 50 ± 3 °C durante 12 horas em uma estufa com circulação de ar (Jeio Tech modelo OF-02).

Os difratogramas da PT e dos NC foram utilizados para o cálculo do índice de cristalinidade relativo das amostras. No APÊNDICE consta um exemplo de como as deconvoluções foram realizadas. Antes de realizar as deconvoluções, fez-se a linha de base nos mesmos, a fim de que as medidas pudessem ser comparativas dentro do conjunto de amostras. As deconvoluções foram feitas em picos e halos, de acordo com as regiões amorfas e cristalinas, utilizando a função de picos Pseudovoigt 1 (Origin®8.0), como exibe a equação 2, e essas deconvoluções foram avaliadas de acordo com o modelo de duas fases (CERQUEIRA et al., 2006).

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4\ln 2}}{\sqrt{\pi}w} e^{(-4\ln 2/w^2)(x-x_c)^2} \right] \quad (2)$$

Fonte: Cerqueira et al., 2006.

Onde w corresponde à largura meia altura dos halos e picos, A corresponde à área do pico, m_u é o fator de forma, que está relacionado com o formato da curva, que

assume valores entre zero (Gaussiana) e um (Lorentziana), x_c corresponde ao valor do centro dos picos e do halo, e x corresponde ao valor do ângulo de 2θ , y é a intensidade do espalhamento e y_0 refere-se a intensidade do espalhamento na linha de base (cujo y_0 é igual a zero). O índice de cristalinidade relativo (ICr) da PT e dos NC foram calculados utilizando a equação 3, de acordo com o modelo de duas fases.

$$\text{ICr} = \left(\frac{A_c}{A_c + A_a} \right) \times 100 \quad (3)$$

Fonte: Cerqueira et al., 2006.

Onde A_c e A_a correspondem as áreas sob os picos cristalinos e os halos amorfos, respectivamente, determinados através da deconvolução das amostras.

4.7 Análise termogravimétrica (TGA) dos nanocristais de celulose e da pectina de maçã

As estabilidades térmicas da PT, NC₂₀, NC₅₀, NC₈₀ e para a pectina de maçã, foram avaliadas com o auxílio de um equipamento Shimadzu DTG-60H. As amostras com massa entre 5 e 7 mg (com aproximação de 0,0001g) foram colocadas em um porta-amostra de alumina e aquecidas de 25 até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.8 Análise de Birrefringência

Esta análise foi utilizada para avaliação da dispersão dos NC na suspensão, além de fornecer subsídios para a discussão da estabilidade das suspensões resultantes. Alíquotas das suspensões dos NC a uma mesma concentração (1×10^{-2} g mL⁻¹) foram adicionadas em recipientes de vidro, e em seguida, estes frascos foram colocados em frente de uma fonte de luz polarizada e fotografados com uma câmara equipada com um filtro de luz polarizada ao ser agitado com o auxílio de um agitador magnético.

4.9 Análise elementar

A análise elementar foi realizada para determinar o teor de enxofre percentual total, antes e após a extração dos nanocristais utilizando um analisador elementar EA1110-CHNS/S de instrumentos CE. As massas empregadas foram entre 1 e 2 mg (com aproximação de 0,001 mg). Este ensaio foi feito em triplicatas.

4.10 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As micrografias de AFM foram realizadas com equipamento Shimadzu SPM-9600 para avaliar a morfologia do NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀. Uma gota de uma suspensão aquosa diluída de nanocristais (1×10^{-4} g mL⁻¹) foi depositada sobre uma superfície de mica clivada, a mica com a suspensão foi seca com gás nitrogênio e armazenada em local adequado.

As imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente no modo dinâmico, com uma taxa de varredura de 1 Hz e usando pontas de Si com um raio de curvatura inferior a 10 nm e uma constante elástica de 42 N m⁻¹. As dimensões dos NC foram determinadas utilizando software Vectorscan (software próprio do equipamento).

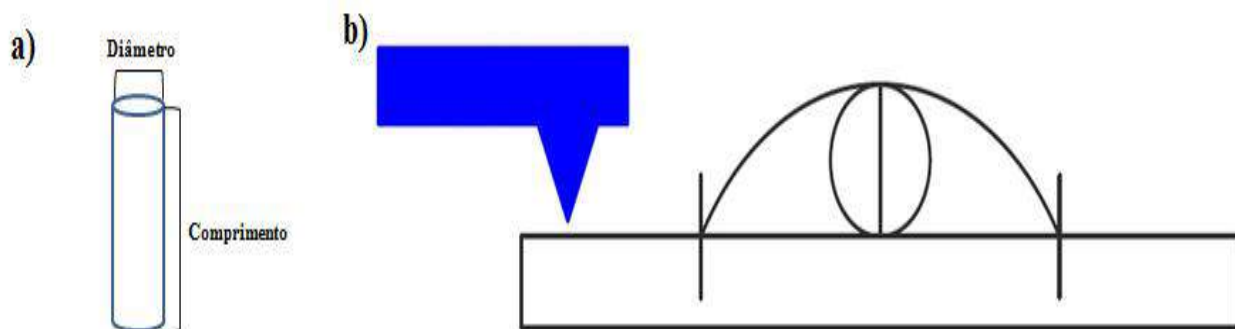
Se assumirmos, que os NC apresentam forma cilíndrica as medidas de comprimentos dos NC foram feitas considerando-as como equivalentes a altura do cilindro e as medidas de diâmetro foram tomadas como sendo equivalentes a largura, como exhibe a Figura 15a. As medidas dos NC são realizadas com base em um perfil de altura entre a superfície dos nanocristais e a mica (superfície plana).

Durante as medidas dos NC ocorre inevitavelmente o efeito da convolução entre a ponta da ponteira e as nanopartículas, como exhibe a Figura 15b. Esta superestimação nas dimensões dos NC é inevitável e pode induzir a erros (BECK CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005).

Neste trabalho utilizou-se de alguns procedimentos prévios para as medidas de distribuições de tamanhos dos nanocristais em termos de comprimento e de diâmetro, para que os valores de aspecto de razão das nanopartícula em estudo (NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀) pudessem ser comparados entre si em termos da razão de aspecto das nanopartículas. Para isso utilizou-se de registros prévios encontrados na literatura em

que Boluk e seus colaboradores estabeleceram alguns procedimentos que deveriam ser realizados durante as medidas de distribuições dos NC (BOLUK et al., 2011).

Figura 15: Representação ilustrativa de como as medidas dos NC foram realizadas considerando-os como cilindros (a), e alargamento da imagem devido a convolução ponta da ponteira- e as nanopartículas (b).



Fonte: A autora.

Neste trabalho, com a finalidade de uniformizar as medidas e minimizar os efeitos da convolução ponta ponteira e as nanopartículas, alguns procedimentos prévios, foram realizados antes de cada medida:

- Para as medidas de comprimento convencional, assumiu-se uma distância de 0,30 nm entre as nanopartículas e a superfície da mica e realizaram-se as medidas.
- Para as medidas de diâmetro, assumiu-se uma distância de 0,10 nm entre as nanopartículas e a superfície da mica e realizaram-se as medidas da altura dos NC entre 0,10 nm e a altura máxima dos NC.
- O comprimento real das partículas foi calculado como sendo a diferença entre o comprimento convencional e o comprimento calculado a partir da medida de diâmetro das nanopartículas.

Foram selecionados aleatoriamente para determinar o comprimento real, diâmetro médio, e a razão de aspecto, cem NC isolados, (para NC₅₀ e NC₈₀) e para NC₂₀ trinta NC isolados, através da análise de várias micrografias de AFM. Para cada nanocristal foram realizadas uma medida do comprimento real (explicitado acima) e três medidas de diâmetro.

4.11 Determinação da massa molar viscosimétrica

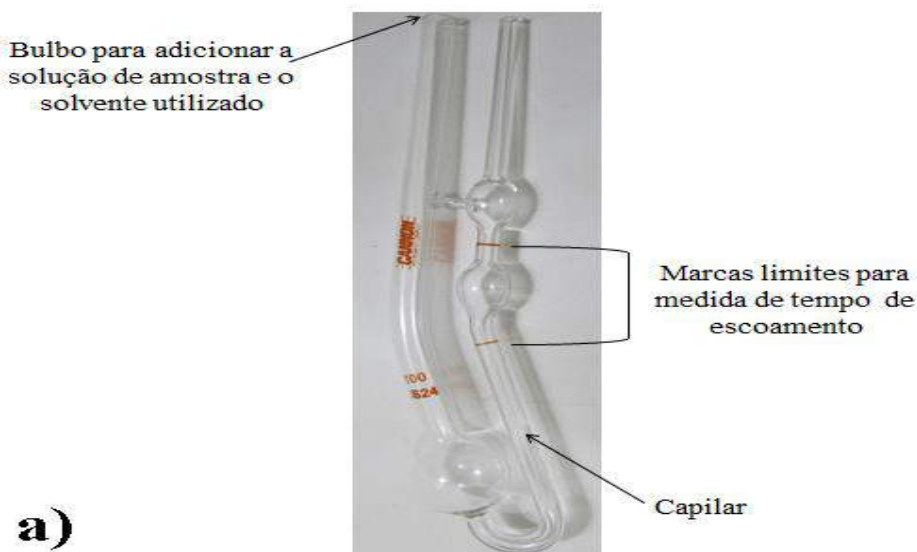
As medidas de viscosidade foram utilizadas para determinar a massa molar viscosimétrica média (MM_v) e o grau de polimerização (GP) das amostras de PT e dos NC de acordo com as normas (SCAN- C 15:62 ; TAPPI T 230 OS-76) modificadas, pois houve, uma diminuição nos valores de massas e dos volumes da solução utilizada como solvente, para os respectivos valores de 0,125g (com aproximação 0,0001 g) de amostra, e 12,50 mL de hidróxido de bis(etilenodiamina) cobre (II) e 12,50 mL de água deionizada.

Os volumes de 12,50 mL de água deionizada foram adicionados a um erlenmeyer de 50 mL e agitados magneticamente por um período de duas horas. Posteriormente, 12,50 mL de hidróxido de bis(etilenodiamina) foram adicionados ao erlenmeyer e agitou-se por mais duas horas, denominados como solução solvente.

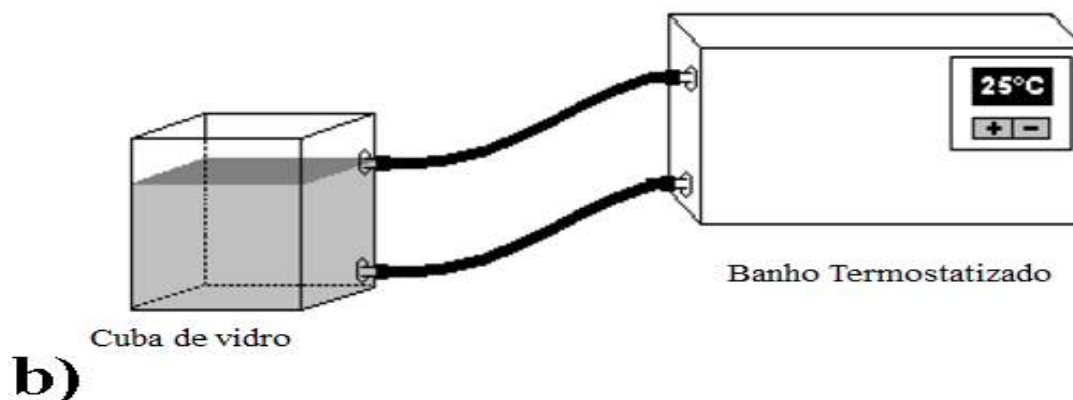
De maneira análoga, pesou-se em um erlenmeyer de 50 mL 0,125 g (com aproximação de 0,0001 g) de amostra em uma balança Shimadzu modelo AY220 e adicionou-se 12,50 mL de água deionizada, e agitou-se por um período de duas horas. Após as duas horas foram adicionados 12,50 mL de uma solução de hidróxido de bis(etilenodiamina) cobre (II) e agitou-se por mais duas horas.

Posteriormente, o viscosímetro de Cannon-Fenske de 100,00 mL, como exhibe a Figura 16a, foi adequadamente colocado no interior de uma cuba de vidro com água acoplada a um banho termostatizado como apresentado na representação da Figura 16 b. O banho ultratermostático utilizado foi da marca Solab modelo SL 152/10 com controlador de temperatura para manter a temperatura em 25 ± 1 °C e fixo a uma determinada altura, de modo que o operador tivesse uma boa visão do mesmo e pudesse observar atentamente quando o líquido no interior do viscosímetro escoasse pelas marcas delimitadoras do mesmo, como exhibe a Figura 16a. O nível da solução solvente foi elevado a uma marca superior do viscosímetro, com auxílio de uma seringa e então o tempo de fluxo foi medido. Considerou-se o tempo de 10 minutos para que a solução solvente atingisse o equilíbrio no interior do viscosímetro. Foram realizadas cinco medidas de tempo para o branco (apenas a solução solvente). De maneira análoga foi feito para as soluções diluídas de PT e dos NC de cada um dos tempos de reação.

Figura 16: Representação ilustrativa do viscosímetro de Cannon-Fenske utilizado (a) e da cuba e do banho termostatzado (b).



Fonte: A autora.



Fonte: Nascimento, 2010.

Foi necessário realizar alguns cálculos, utilizando as equações de 4 a 8, para determinar a MM_v e o GP das amostras (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Considerando que as soluções avaliadas (solução solvente, solução de PT e de NC) são soluções diluídas, e que os valores de densidades são próximos à viscosidade relativa (η_r). Por isso o tempo de escoamento pode ser utilizado para calcular a viscosidade relativa (η_r), conforme a equação 4.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t_{\text{solução}}}{t_{\text{solução solvente}}} \quad (4)$$

Fonte: Lucas; Soares; Monteiro, 2001.

Posteriormente, utilizando a η_r , utilizando a equação 5, calculou-se a viscosidade específica, η_{sp} (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (5)$$

Fonte: Lucas; Soares; Monteiro, 2001.

Diversas equações matemáticas estão disponíveis na literatura para determinar a viscosidade intrínseca $[\eta]_{int}$ de uma solução polimérica por extrapolação gráfica. As mais utilizadas são as equações de Huggins (6), Kraemer (7) e Schulz-Blaschke (8) (DELPECH et al., 2007).

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta]_h + k_h \cdot [\eta]_h^2 \cdot C \quad (6)$$

$$\frac{\ln(\eta_r)}{C} = [\eta]_k - k_k \cdot [\eta]_k^2 \cdot C \quad (7)$$

$$\frac{(\eta_{sp})}{C} = [\eta]_{sb} - k_{sb} \cdot [\eta]_{sb} \eta_{sp} \quad (8)$$

Fonte: Delpech et al., 2007.

Graficamente, as viscosidades intrínsecas de Huggins, Kraemer e Schulz-Blaschke são os coeficientes lineares nos gráficos η_{sp}/C vs C , $(\ln \eta_r)/C$ vs C e η_{sp}/C vs η_{sp} . Em cada uma das equações de η_{int} tem-se denotações distintas de acordo com as equações, η_h , η_k e η_{sb} . De maneira análoga, as constantes assumem denotações distintas de acordo com as equações, k_h , k_k e k_{sb} , respectivamente (DELPECH et al., 2007).

Algumas relações têm sido propostas para determinar a η_{int} a partir das medidas de viscosidade de uma solução diluída por um único valor de concentração (único ponto), que tem se destacado por ser um método rápido, e tem sido bastante utilizado quando se pretende estimar a MMv de polímeros. Porém, vale ressaltar que para informações mais detalhadas, em termos de MMv de polímeros deve-se utilizar os métodos de extrapolação gráfica, em que se trabalha com distintas concentrações da solução do polímero, ou seja, com vários pontos, e não apenas com um único ponto (DELPECH et al., 2007). Neste trabalho, a η_{int} foi calculada de acordo com a equação

de Solomon e Ciuta, (equação 9) obtida a partir das combinações entre as equações 6 e 7 (SOLOMON; CIUTA, 1962).

$$\eta_{\text{int}} = \sqrt{\frac{2(\eta_{\text{sp}} - \ln(\eta_r))}{C}} \quad (9)$$

Fonte: Solomon; Ciuta, 1962.

A determinação do grau de polimerização das amostras foi feita de acordo com as equações 10 e 11 (CAUX et al., 2010).

$$GP^{0,905} = 0,75 \cdot \eta_{\text{int}} \quad (10)$$

$$MM_v = 162 GP \quad (11)$$

Fonte: Caux et al., 2010.

4.12 Determinação da densidade da pectina de maçã utilizando picnometria

Inicialmente o picnômetro foi previamente limpo e seco com gás nitrogênio e anotou-se a massa do mesmo vazio. Em seguida adicionou-se água deionizada ao picnômetro até a marca limite do mesmo, e anotou-se a massa do conjunto (picnômetro + massa de água). Três medidas de massas de água foram realizadas, a fim de se encontrar o valor médio.

Através da temperatura da água deionizada utilizada e com o auxílio das tabelas correlativas de densidade da água ($d_{\text{água}}$) de acordo com a temperatura, determinou-se a densidade da água utilizada, e pela relação matemática da densidade foi possível encontrar o volume máximo do picnômetro (equação 12).

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow d_{\text{água}} = \frac{(\text{massa}_{\text{conjunto}} - \text{massa}_{\text{picnômetro}})}{\text{volume}_{\text{picnômetro}}} \quad (12)$$

Fonte: A autora.

Posteriormente, no interior do picnômetro, pesou-se aproximadamente 1,0 g de pectina de maçã (com aproximação de 0,0001 g). Em seguida adicionou-se ao picnômetro o solvente tolueno (solvente não inchante, para que não ocorresse o

processo de inchamento do polímero, ou seja, quando o polímero absorve as moléculas do solvente, resultando em um aumento da massa e do volume da solução resultante) (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Pesou-se o conjunto (picnômetro + massa pectina + massa tolueno) e anotou-se a massa do conjunto, e determinou-se a massa de tolueno, uma vez que as outras massas eram previamente conhecidas. Novamente, através da densidade do solvente tolueno e da massa do tolueno foi possível calcular o volume ocupado pelo solvente no interior do picnômetro.

Considerando a relação entre os volumes (equação 13) foi possível estimar o volume ocupado pela pectina no interior do picnômetro.

$$\text{Volume}_{\text{total}} = \text{Volume}_{\text{tolueno}} + \text{Volume}_{\text{pectina}} \quad (13)$$

Fonte: A autora.

Por fim, a densidade da pectina pôde ser estimada, uma vez que ambos o volume e a massa ocupados pela pectina no inteiro do picnômetro eram conhecidos.

4.13 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica foi utilizada para caracterização apenas da matriz de pectina de maçã, com intuito de se determinar qual a temperatura de transição vítrea (T_g) para a matriz. Além de fornecer subsídios para a atribuição dos picos referente à T_g nas curvas de $\tan \delta$ obtidos com a análise térmica dinâmico mecânica (DMTA) dos filmes em estudo neste trabalho.

O comportamento térmico da matriz de pectina de maçã foi avaliado em equipamento da TA Instruments modelo Q-20. A massa de 6 mg (com aproximação de 0,0001 g) foi aquecida em cadinhos de alumínio, na faixa de temperatura de 20 °C a 190°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹. Realizaram-se duas varreduras para que os dados pudessem ser analisados na segunda varredura.

4.14 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica foi utilizada para verificação da morfologia da polpa de *Eucalyptus Urograndis* antes do processo de dispersão que se encontra na forma de folhas, e após o processo de dispersão das fibras (PT) foi avaliada em um microscópio CARL ZEISS MOD EVO MA10. As amostras foram fixadas no porta-amostra e revestidas com uma camada de ouro (1-10 nm de espessura) e, em seguida observadas com uma tensão de aceleração de 10 kV. As dimensões da amostra PT foram determinadas pela análise das micrografias utilizando o software Image J. As micrografias serão posteriormente apresentadas, e serão utilizadas para compor um comparativo entre as morfologias da PT e dos NC extraídos com cada um dos tempos de reação.

4.15 Cálculo do limiar de percolação dos Nanocristais de celulose

O cálculo do limiar de percolação prevê uma determinada quantidade de NC que deve ser incorporada a matriz em estudo. Esta quantidade, muitas vezes, denominada como limiar, isto é, a quantidade mínima que deve ser incorporada para que ocorra a formação de uma rede rígida entre os NC incorporados. Assim, quando se aplica a solicitação mecânica, estes conseguem dissipa-la pela matriz, o que explica suas propriedades mecânicas enquanto elementos de reforço para matrizes poliméricas.

Neste trabalho o cálculo foi realizado a fim de se escolher quais as percentagens de NC que seriam utilizadas nas preparações dos filmes nanocompósitos, isto é, contemplar percentagens abaixo e acima do limiar de percolação, e como isso, provocaria reflexos nos resultados de caracterização mecânica dos filmes em estudo.

Este cálculo foi feito de acordo com a equação 1, (razão entre uma constante 0,7 pela razão de aspecto dos NC) (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; DUFRESNE, 2012). Porém, adicionalmente, alguns rearranjos matemáticos foram realizados a fim de se trabalhar com o limiar de percolação em m/m (equação 14) e não em v/v.

Pela densidade teórica dos NC ($1,57 \text{ g cm}^{-3}$) (DUFRESNE, 2003) e do volume ocupado pela fase rígida (resultado da equação 1, refere-se aos NC), é possível

converter a percentagem para m/m. De maneira análoga, foi feito para a matriz de pectina, porém o volume ocupado pela matriz, corresponde a diferença entre o volume total (100%) e o volume da fase rígida (resultado da equação 1, refere-se aos NC). A densidade da pectina foi obtida experimentalmente por picnometria (item 4.12 do Procedimento Experimental). Se considerarmos que, a relação entre a massa da fase dos NC e da fase da pectina para se determinar a massa da fase rígida tem-se:

$$\text{Massa}_{\text{fase NC}} = \frac{\text{Massa}_{\text{fase NC}}}{\text{Massa}_{\text{fase NC}} + \text{Massa}_{\text{fase pectina}}} \quad (14)$$

Fonte: A autora.

4.16 Preparo dos filmes nanocompósitos

A suspensão aquosa de pectina na concentração de 1% m/v equivalente a ($1,000 \times 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$) foi preparada através da agitação magnética constante por 48 horas. Para o preparo dos filmes nanocompósitos, os cálculos foram feitos em relação à percentagem em m/m de NC que deveriam ser incorporados aos filmes como consta nas Tabelas 3, 4 e 5, respectivamente, e a massa final de cada um dos filmes foi de 0,500 g. A determinação da massa de suspensão de pectina que deveria ser empregada no preparo dos filmes, foi obtida através da diferença entre a massa final do filme pela massa de NC incorporados.

Os cálculos referentes às formulações foram feitos em relação à m/m, mas optou-se devido à facilidade experimental em se trabalhar com as suspensões em termos de volume. Assim, os cálculos foram feitos utilizando as respectivas concentrações das suspensões de NC expostas na Tabela 3 e de pectina ($1,000 \times 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$) e trabalhou-se com volumes das respectivas suspensões.

Todos os filmes foram preparados através da adequada seleção dos volumes das suspensões aquosas de NC e de pectina, que foram submetidas à agitação vigorosa durante 30 minutos. As suspensões resultantes foram colocadas em placas de Petri de Policarbonato para evaporação do solvente (casting) em estufa com circulação de ar (Jeio Tech modelo OF-02) a $35 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas para a formação do filme sob a superfície da placa.

Inicialmente a fim de se avaliar qual dos três tipos de NC seria o mais adequado para atuar como elemento de reforço, foram preparados filmes produzidos com NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀, respectivamente. A proporção em massa de NC e de pectina foram 8:92 (8% m/m de NC), como exhibe a Tabela 3.

Tabela 3: Formulações utilizadas na preparação do filme de pectina puro e dos nanocompósitos de pectina/NC₂₀, pectina/NC₅₀ e pectina/NC₈₀ com 8% m/m de NC sem plastificante, utilizados para determinação do mais adequado elemento de reforço.

Tipo de NC	Concentração das suspensões (g mL⁻¹)	Massa de suspensão de NC (g)	Volume de suspensão de NC (mL)	Massa de suspensão de pectina (g)	Volume de suspensão de pectina (mL)
---	---	---	---	0,500	50,00
NC ₂₀	1,272 x10 ⁻²	0,040	3,145	0,460	46,00
NC ₅₀	1,099 x10 ⁻²	0,040	3,640	0,460	46,00
NC ₈₀	1,057 x10 ⁻²	0,040	3,784	0,460	46,00

Fonte: A autora.

Após a escolha do NC mais apropriado, definidos em ensaios anteriores, as proporções em massa de NC₅₀: pectina foram: 1:99 (1 %), 2:98 (2 %), 4:96 (4 %) e 8:92 (8 %) utilizadas no preparo dos filmes nanocompósitos, como exhibe os dados expostos na Tabela 4. Essas percentagens foram adequadamente escolhidas devido ao cálculo de percolação para o NC₅₀ e a alguns resultados da literatura sobre a aglomeração de NC na medida em que se empregam grandes quantidades de NC (SILVA et al., 2009).

Nos trabalhos de Paralíkar e seus colaboradores que trabalharam com membranas de Poli álcool vinílico com NC eles reportaram que a dispersão dos NC na matriz polimérica, foi homogênea para os compósitos com concentração de NC igual ou menor a 10% m/m. Porém, nos compósitos em que o teor de NC incorporados foi superior a 10% m/m ocorreu a aglomeração dos NC (PARALIKAR; SIMONSEN; LOMBARDI, 2008).

Tabela 4: Preparação dos nanocompósitos de pectina/NC₅₀ com diferentes percentagens de NC₅₀ sem glicerol.

% em Massa de NC ₅₀	Massa de suspensão de NC ₅₀ (g)	Volume de suspensão de NC ₅₀ (mL)	Massa de suspensão de pectina (g)	Volume de suspensão de pectina (mL)
0	----	----	0,500	50,00
1	0,005	0,455	0,495	49,50
2	0,010	0,909	0,490	49,00
4	0,020	1,820	0,480	48,00
8	0,040	3,640	0,460	46,00

Fonte: A autora.

Adicionalmente, também foram produzidos filmes nanocompósitos utilizando glicerol como plastificante, onde a percentagem de glicerol incorporada foi fixa em 25% m/m em relação à massa total do filme. No preparo destes filmes, dada à massa final dos mesmos, bem com as massas de NC₅₀ e de glicerol, a massa de pectina foi obtida por diferença de massa. As formulações foram: pectina: glicerol (75:25), e as proporções NC₅₀: pectina: glicerol foram 1:74:25 (1P%), 2:73:25 (2P%), 4:71:25 (4P%) e 8:67:25 (8P%).

Como já foi dito anteriormente, os cálculos referentes à percentagem de glicerol incorporado aos filmes foi feita em % m/m, mas como exhibe os dados expostos na Tabela 5, para o preparo dos filmes, devido à facilidade experimental as correções foram feitas e trabalhou-se em termos de volume. Para isso, utilizou-se das concentrações das suspensões de pectina de maçã e de NC₅₀ e da densidade do glicerol fornecida pelo fabricante (1,26 g cm⁻³).

Tabela 5: Preparação dos nanocompósitos de pectina/NC₅₀ com diferentes percentagens de NC₅₀ com glicerol.

% em Massa de NC ₅₀	Massa de Suspensão de NC ₅₀ (g)	Volume de Suspensão de NC ₅₀ (mL)	Massa de glicerol (g)	Volume de glicerol (mL)	Massa de Suspensão de pectina (g)	Volume de Suspensão de pectina (mL)
0	-----	-----	0,125	0,099	0,375	37,50
1	0,005	0,455	0,125	0,099	0,370	37,00
2	0,010	0,909	0,125	0,099	0,365	36,50
4	0,020	1,820	0,125	0,099	0,355	35,50
8	0,040	3,640	0,125	0,099	0,335	33,50

Fonte: A autora

4.17 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos

As estabilidades térmicas de todos os nanocompósitos foram avaliadas com o auxílio de um equipamento Shimadzu DTG-60H. As amostras foram recortadas em pequenos pedaços com auxílio de uma tesoura e massas entre 5 e 7 mg (com aproximação de 0,0001g) foram colocadas em um porta-amostra de alumina e aquecidas de 25 até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.18 Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos

A avaliação da morfologia dos nanocompósitos foi avaliada em um microscópio CARL ZEISS MOD EVO MA10. As amostras foram colocadas em um recipiente com nitrogênio líquido por aproximadamente 3 minutos. Com auxílio de duas pinças realizou-se a quebra da amostra e colocou-se a região de fratura a ser analisada no porta-amostras, que foi revestido com uma camada de ouro (1-10 nm de espessura) e, em seguida observadas com uma tensão de aceleração de 10 kV.

4.19 Medidas de espessura dos filmes nanocompósitos

As medidas de espessura dos filmes (e) foi feita com auxílio de um Micrômetro para externos Mecânico-digital, da Fower com faixa nominal de 0-1” com resolução de 0,00001”. Para cada amostra realizou-se a medida de três pontos, e assumiram-se os valores médios. As espessuras das películas são mostradas na Tabela 12 e 14 respectivamente.

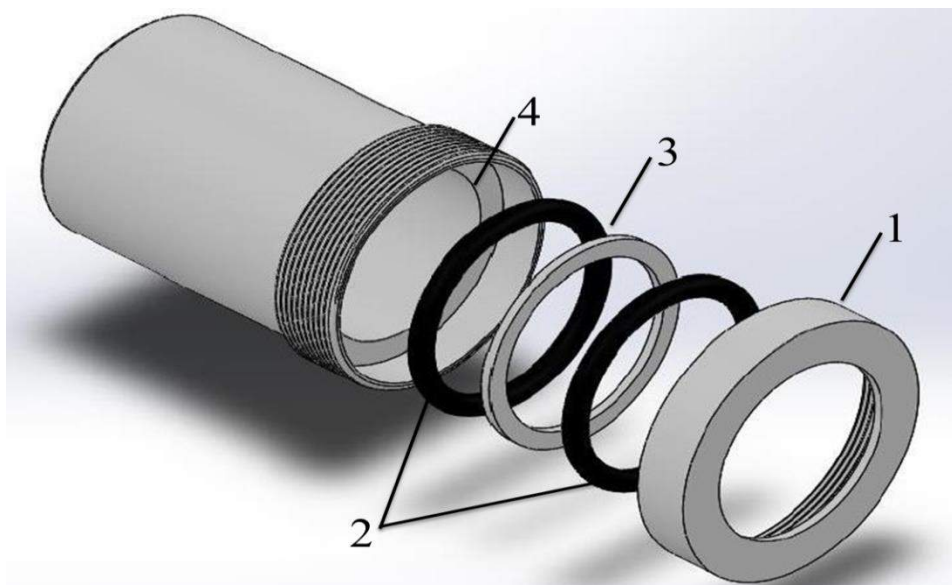
4.20 Ensaio de Permeabilidade ao Vapor de água

O ensaio de permeabilidade ao vapor de água (P_w) foi realizado de acordo com (ASTM E96-E95; MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010) em duplicatas, para as amostras de filmes nanocompósitos e para o filme de PVC. A Figura 17 exibe um desenho ilustrativo da célula de pesagem com área de permeação (A_p) 7,373 cm².

É recomendado ao realizar este ensaio que se faça a utilização de luvas, para evitar contaminação do filme polimérico em estudo. Adicionou-se 10,00 mL de água deionizada à célula de pesagem, ilustrada na Figura 17. Em seguida, com o auxílio de uma pinça o filme polimérico foi colocado no interior da célula de pesagem, posteriormente na seguinte ordem, foi colocado o anel de borracha sob o filme previamente adicionado, um anel de metal e por fim outro anel de borracha, e tampou-se o mesmo.

Em um dessecador colocou-se 150 g (com precisão de 0,001g) de pentóxido de fósforo (óxido de fósforo V), agente que proporciona um ambiente com umidade relativa controlada (0%) para acondicionar as células de pesagens com os filmes poliméricos. O óxido de fósforo V gera um gradiente de pressão que permite a passagem da água adicionada a célula de pesagem através do filme polimérico (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010).

Figura 17: Célula de pesagem utilizada no ensaio de permeabilidade ao vapor de água. (1) tampa do copo, (2) Anéis de borracha; (3) anel de metal e (4) vista interna do copo onde se coloca a amostra para o ensaio.



Fonte: A autora.

Após todos os filmes terem sido colocados no interior das células de pesagem, à superfície externa da célula de pesagem foi limpa com papel toalha para remoção de impurezas que por ventura, poderiam interferir na pesagem. Em seguida, realizou-se a primeira pesagem de cada uma das células de pesagem, considerando essa massa, como a massa inicial do conjunto (cela de pesagem + água deionizada + filme polimérico), que posteriormente foi utilizado nos cálculos.

Em intervalos de 60 minutos, pesou-se cada um dos conjuntos por um período de 10 horas, para verificação do estado estacionário, isto é, refere-se ao estágio em que a perda de massa em relação ao tempo é constante. Após as 10 horas, os mesmos foram pesados por 24 horas, 48 horas, 72 horas, 120 horas e 168 horas. A cada pesagem, a temperatura (T) do ambiente em que o ensaio é realizado foi monitorada, pois é utilizada para se determinar a pressão de vapor da água (ΔP_v) nos cálculos de permeabilidade.

A seguir serão apresentados os cálculos realizados para obtenção dos valores relativos à P_w dos filmes. Inicialmente, a partir da representação gráfica da variação da massa perdida (Δm) em função do tempo (Δt), obtêm-se um gráfico de correlação linear, onde o coeficiente angular desta curva é utilizado para se determinar o

fluxo (J), utilizando a área de permeação (A_p) de acordo com a equação 15 (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010).

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A_p} \quad (15)$$

Fonte: Morelli; Ruvolo Filho, 2010.

Com base no valor do fluxo J, pode-se calcular a P_w através dos parâmetros: ΔP_v de acordo com a média das T medidas durante a realização do ensaio, e na espessura do filme (e) utilizado como exibe a equação 16 (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010).

$$J = P_w \frac{\Delta P_v (T)}{e} \quad (16)$$

Fonte: Morelli; Ruvolo Filho, 2010.

Com intuito de obter a unidade de P_w em termos de $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ alguns rearranjos foram utilizados. Primeiramente, fez-se uso da equação dos gases ideais, e rearranjo dos termos de modo que o termo da equação ΔP_v foi substituído por $\Delta P_v/RT$, onde R é a constante dos gases $62,364 \text{ torr L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, como exibe a equação 17 (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010).

$$J = P_w \frac{\Delta P_v (T)}{RTe} \quad (17)$$

Fonte: Morelli; Ruvolo Filho, 2010.

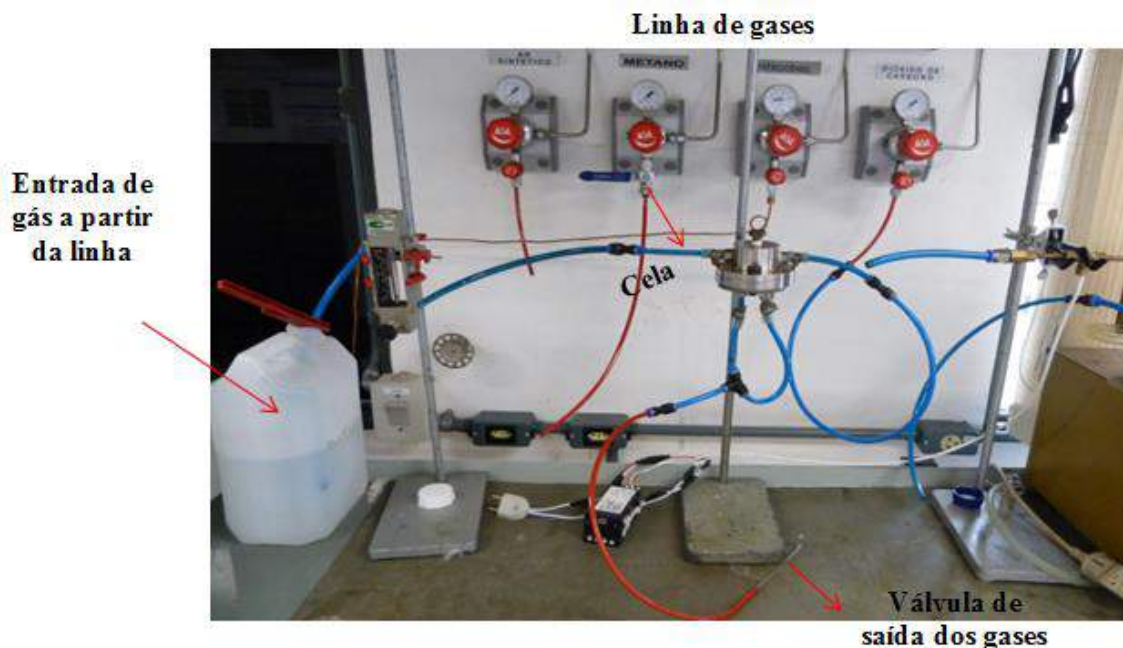
Além disso, algumas correlações devem ser feitas de modo que unidades de comprimento em (cm), tempo em (s), T em (K). Por fim, mais uma consideração deve ser feita, considerar a massa molar da água ($18,02 \text{ g mol}^{-1}$) nos cálculos.

4.21 Ensaio de Permeabilidade a gases

Para a avaliação da permeabilidade a gases dos filmes nanocompósitos utilizou-se a planta de permeação de gases do Laboratório de Química de Materiais da

Universidade de Caxias do Sul. A Figura 18 exibe fotografia do sistema utilizado no ensaio de permeabilidade a gases.

Figura 18: Fotografia do sistema de permeação a gases.



Fonte: A autora.

Para este teste os filmes nanocompósitos foram recortados no formato circular da cela com área total de $7,854 \text{ cm}^2$ e adequadamente colocados no interior da cela, e em seguida colocou-se um anel de borracha e algumas porções de algodão para evitar e ou minimizar ranhuras na amostra, devido à cela ser no formato de grades.

Os ensaios com os filmes foram realizados em duplicatas para cada tipo de gás analisado. Um recipiente com água foi colocado de modo que a válvula de saída do gás que permeou através do filme fosse identificado, a partir da formação de bolhas de ar no interior do recipiente com água.

Neste ensaio, dois gases foram utilizados: ar sintético e dióxido de carbono. O ensaio foi realizado primeiramente com o ar sintético. A linha do gás foi aberta, e a pressão desejada foi regulada no manômetro. Os ensaios, iniciaram com a pressão de 2 bar, e tiveram o tempo monitorado, aproximadamente 30 minutos. Com o passar do tempo, quando as bolhas não foram formadas no interior do recipiente, a pressão da linha do gás foi aumentada progressivamente até o limite máximo de 6,5 bar.

Se o filme nanocompósito permitir a passagem de gases através dele, é evidenciado como já foi dito pela formação de bolhas de ar no recipiente com água, com

uma proveta de 50 mL vertida no interior do recipiente a fim de se calcular uma vazão de gases, bem como o tempo necessário para que ocorra a permeação. Analogamente, foi feito para o gás dióxido de carbono.

4.22 Análise Térmica dinâmico Mecânica (DMTA)

Os filmes de pectina puro, pectina com glicerol e todos os nanocompósitos foram recortados com base em um molde a fim de que suas dimensões fossem uniformizadas (aproximadamente de $20 \times 6,42 \times 0,05$ mm). Estes filmes foram adequadamente acondicionados em sacos herméticos, e colocados no interior de um dessecador com sílica gel, a fim de se evitar o contato com a umidade, que eventualmente pode causar danos aos filmes.

As propriedades mecânicas destes filmes foram avaliadas utilizando o equipamento da TA Instruments DMA Q800, no modo de tensão, com frequência de oscilação de 1 Hz, força estática de 10 mN, amplitude de oscilação de 15,0 μm , e ajuste automático de tensão em 125%. As medidas foram efetuadas com uma taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e faixa de temperatura de -100 a 200 $^{\circ}\text{C}$.

A faixa de temperatura utilizada foi feita de acordo com Fishman e seus colaboradores que também trabalharam com filmes de pectina/amido e glicerol (FISHMAN et al., 2000).

4.23 Ângulo de contato

Este ensaio foi realizado no do Laboratório de Química de Materiais da Universidade de Caxias do Sul. O método da gota séssil foi utilizado, ou seja, a adição de uma gota de água com auxílio de uma seringa sobre a superfície dos filmes. Fotos de gotas foram registradas através de uma câmera digital no momento em que a gota de água foi depositada sobre a superfície do filme. Os ângulos de contato foram calculados utilizando o software Surftens. Este ensaio foi realizado em duplicatas e os valores são dados como valores médios com desvios padrão.

4.24 Testes de aplicabilidade: Revestimento utilizando filmes de PVC e os filmes nanocompósitos em estudo neste trabalho

Os testes de aplicabilidade também foram realizados no Laboratório de Química de Materiais da Universidade de Caxias do Sul. Os filmes nanocompósitos na presença e na ausência de plastificante empregando 8% m/m de NC₅₀ foram utilizados para avaliar a sua potencialidade enquanto revestimentos para morangos, e os devidos comparativos foram feitos com o filme de PVC comercial, que é tradicionalmente empregado como revestimento para alimentos.

A formulação base utilizada como ingredientes para o preparo das soluções filmogênicas foi similar à utilizada no preparo dos filmes nanocompósitos, no que se refere à incorporação de 8% m/m de suspensão de NC₅₀, suspensão de pectina de maçã, ausência ou presença de glicerol. E adicionalmente fez-se a incorporação de um óleo essencial de capim limão as formulações. Assim, em uma segunda perspectiva, avaliou-se através do processo de imersão, em uma solução filmogênica, a formação do revestimento sobre a superfície dos morangos revestidos.

Estes frutos foram escolhidos a fim de se tentar aumentar o tempo de prateleira destes frutos, que é extremamente curto, em torno de dois dias, quando armazenados sob condições satisfatórias. A Figura 19 exibe uma fotografia de alguns dos morangos utilizados nos testes de aplicabilidade.

Figura 19: Fotografia dos morangos utilizados nos teste de aplicabilidade.



Fonte: A autora.

Os morangos foram submetidos a três tratamentos: (1) amostras de controle acondicionadas com o filme de PVC, (2) amostras acondicionadas com filmes de nanocompósitos de pectina e NC₅₀ 8% m/m, (3) amostras acondicionadas com filmes nanocompósitos de pectina, NC₅₀ 8% m/m e glicerol. Foram utilizados frutos de tamanho uniforme livres de infecções e de danos físicos e fúngicos. Os morangos foram mergulhados em água deionizada e secou-se à temperatura ambiente. Copos de PS foram utilizados para armazenar os morangos. Em cada copo colocou-se um morango e depois cada copo foi selado com o filme de cada um dos tratamentos.

Os copos com os morangos foram armazenados em geladeira a 10 ± 1 °C, e posteriormente a cada dois dias, foram retirados da geladeira e colocados num ambiente de temperatura controlada a 23 ± 1 °C, a fim de se avaliar a perda de massa dos mesmos. Após a pesagem, os copos foram colocados novamente na geladeira. Este ensaio foi realizado em triplicatas, a aparência visual e a perda de massa foram avaliadas durante o período de doze dias.

A temperatura de 10 °C (temperatura da geladeira) foi escolhida para simular o armazenamento dos morangos in natura, que é tradicionalmente utilizado. A temperatura de 23 °C foi selecionada por ser a temperatura do ambiente em que os ensaios foram realizados.

O filme de PVC foi avaliado, porque é um revestimento importante, amplamente utilizado na indústria alimentícia, para o revestimento de frutas e legumes. Além disso, permitiu uma comparação interessante entre o material comercial tradicionalmente usado com novos materiais produzidos neste trabalho. A Figura 20 exibe a fotografia dos copos com os filmes de cada um dos tratamentos citados anteriormente.

Figura 20: Fotografia dos copinhos com os tratamentos: filme de PVC (1), filme nanocompósito sem glicerol (2); e filme nanocompósito com glicerol (3).



Fonte: A autora.

4.24.1 Perda de massa

O conjunto de copinho de PS + morango + o filme empregado no tratamento foram pesados em uma balança Shimadzu modelo AY220 em intervalos de dois dias, por um período de 12 dias. Esse tempo limite foi escolhido para se avaliar em uma faixa extrema de tempo. Evidentemente, após os 12 dias, os morangos submetidos ao estudo, sofreram alterações nas suas características específicas. A percentagem de perda de massa, foi calculada em relação a primeira massa do conjunto.

4.24.2 Análise de textura dos filmes nanocompósitos e do filme de PVC

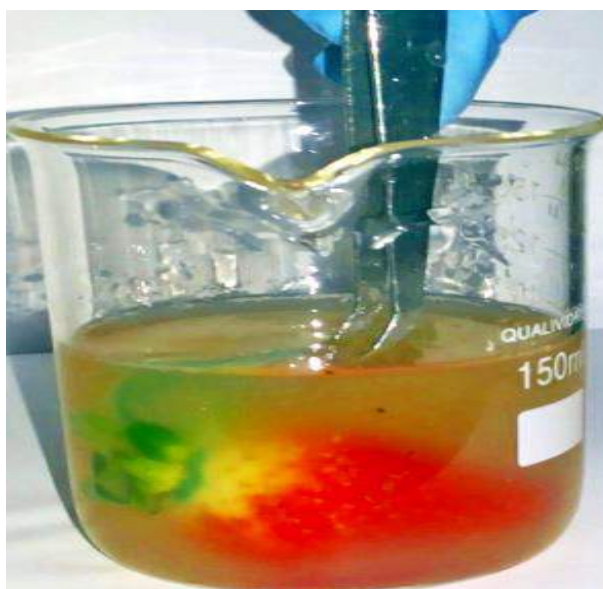
Este ensaio foi realizado no Laboratório de Farmácia da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. As amostras foram analisadas em um Analisador de textura TA. XT Stable Micro Systems. A sonda cilíndrica de 5 mm de diâmetro foi deslocada perpendicularmente à distância 15 mm da superfície do filme, a

uma velocidade constante 1 mm s^{-1} até a perfuração do filme. As curvas força-deslocamento foram registados até a perfuração do filme e foram utilizadas para determinar força aplicada para a perfuração (N), bem como a deformação sofrida pelos mesmos (mm). Este ensaio foi feito em triplicatas e os valores são reportados em termos de valores médios.

4.25 Teste de aplicabilidade: Forma de solução filmogênica

Os morangos também foram avaliados com o revestimento comestível obtido através da imersão dos frutos em uma solução filmogênica, como exibe a Figura 21. Para efeitos comparativos, os morangos em que não se aplicou os revestimentos, foram comparados com os morangos revestidos, a fim de se analisar qual a influência dos revestimentos incorporados sobre a superfície dos morangos.

Figura 21: Fotografia ilustrativa do procedimento para a aplicação da solução filmogênica com glicerol e com o óleo essencial de capim-limão utilizado no revestimento dos morangos.



Fonte: A autora.

Quatro tipos de revestimentos foram preparados de maneira análoga às utilizadas na fabricação dos filmes avaliados, exceto pela adição do OE de capim-limão. As formulações foram divididas em dois conjuntos, isto é, um conjunto em que não foi

feita a incorporação de glicerol e o outro em que foi feita a incorporação de glicerol. A formulação denominada como branco, refere-se aos morangos em que nenhum revestimento foi aplicado. A Tabela 6 exibe as formulações empregadas, os volumes de cada um dos ingredientes utilizados, bem como a quantidade de imersões utilizadas no revestimento.

Tabela 6: Formulações utilizadas no preparo das soluções filmogênicas para o revestimento comestível aplicado em morangos.

Formulação	Volume de suspensão de NC ₅₀ (mL)	Volume de suspensão de pectina (mL)	Volume de glicerol (mL)	Volume do óleo essencial (mL)	Quantidade de imersões
Branco	---	---	---	---	---
Sem OE/Sem glicerol	18,20	230,00	---	---	1 e 2
Com OE/ Sem glicerol	18,20	230,00	0,50	---	1 e 2
Sem OE/Com glicerol	18,20	230,00	---	0,12	1 e 2
Com OE/ Com glicerol	18,20	230,00	0,50	0,12	1 e 2

Fonte: A autora.

Neste trabalho, o processo de imersão foi realizado por 1X e por 2X, como exibe os dados expostos na Tabela 6, a fim de se avaliar como a variável imposta (quantidade de imersão) provocaria reflexos nas caracterizações utilizadas.

O preparo das soluções filmogênicas empregadas nos revestimentos é bastante simples. Nas formulações em que não houve a adição do OE os volumes de suspensão de pectina e de suspensão de NC₅₀; suspensão de pectina, suspensão de NC₅₀ e glicerol foram submetidos à agitação magnética por aproximadamente 1 hora. Para as formulações em que houve a adição do OE, misturou-se o OE com o glicerol, e em seguida, com a suspensão de pectina e por fim com a suspensão de NC₅₀. Esta mistura foi submetida à agitação magnética vigorosa por aproximadamente 2 horas.

Para este ensaio de aplicabilidade, o tempo de imersão das frutas na solução filmogênica foi de 2 minutos. Este tempo foi escolhido, pois é um tempo razoável para que ocorra a formação do revestimento sob a superfície dos frutos, além de dados já publicados na literatura com esse mesmo tempo de imersão: Fontes e seus colaboradores revestiram maçãs minimamente processadas com soluções de fécula de mandioca e Alginato de sódio (FONTES et al., 2008); e Trigo e seus colaboradores revestiram mamões minimamente processados com amido de arroz e carboximetilcelulose (TRIGO et al, 2012). Após a etapa de imersão, os morangos foram dispostos em um varal para etapa de secagem e posterior formação do revestimento sob a superfície dos morangos, como exhibe a Figura 22.

Figura 22: Fotografia ilustrativa dos morangos para etapa de secagem após a imersão na solução filmogênica correspondente a cada uma das formulações.



Fonte: A autora.

Para efeito de cálculos, na fabricação de um filme nanocompósito de pectina com 8% m/m de NC₅₀, como exhibe a Tabela 3 utilizou-se de (46,00 mL de suspensão de pectina e 3,640 mL de suspensão de NC₅₀), e considerou-se que o volume máximo ocupado pela Placa de Petri de Policarbonato corresponde a 50,00 mL. Neste sentido, os cálculos dos volumes de cada ingrediente da formulação da solução filmogênica, foram feitos a partir dos cálculos envolvidos na fabricação de filmes nanocompósitos. Para que de fato ocorresse a imersão da fruta na solução filmogênica, trabalhou-se com o volume de 250,00 mL de solução filmogênica, ou seja, o somatório de todos os volumes de ingredientes empregados, deve totalizar aproximadamente 250,00 mL.

Foi estabelecido que para preparar 250,00 mL de solução filmogênica equipara-se a preparar cinco filmes nanocompósitos. Portanto, as devidas correções foram feitas e os dados constam na Tabela 6. É válido ressaltar, que o somatório dos volumes não atinge exatamente o volume desejado, porém as diferenças podem ser consideradas como sendo irrisórias. Analogamente, foi feito para as formulações em que o glicerol foi adicionado como plastificante.

A percentagem em massa do óleo essencial de capim-limão que foi adicionada a solução filmogênica, foi calculada em relação à massa final do filme. Porém, o OE não foi adicionado às formulações do filme, apenas nas formulações da solução filmogênica. A percentagem escolhida foi de 4,5 % m/m (AZEVEDO et al., 2014) em relação a massa do filme nanocompósito, e considerou-se que produzir 250,00 mL de solução filmogênica equipara-se a produzir cinco filmes nanocompósitos, assim, os ajustes foram feitos, para a correção dos valores de OE de capim-limão incorporados em termos de volume, utilizou-se a densidade do OE (0,892 g cm⁻³ fornecido pelo fabricante) e obteve-se o volume do OE.

4.25.1 Perda de massa

Os morangos após as etapas de imersão e secagem para a formação da película comestível foram adequadamente reservados em geladeira a 10 ± 1 °C e posteriormente a cada dois dias, foram retirados da geladeira e colocados num ambiente de temperatura controlada a 23 ± 1 °C, a fim de se avaliar a perda de massa dos mesmos.

Os morangos foram pesados em uma balança Shimadzu modelo AY220 em intervalos de tempo de dois dias. Após a pesagem, os morangos foram armazenados novamente em geladeira. Este ensaio foi realizado em triplicatas, a aparência visual e a perda de massa foram avaliadas durante o período de oito dias. Este tempo de oito dias foi escolhido, pois se trata de uma faixa de tempo extrema, e obviamente com o passar dos dias de armazenamento evidentemente alterações nas características dos frutos ocorreu.

4.25.2 Análise de textura dos morangos após o revestimento com as soluções filmogênicas

Os morangos também foram analisados em um Analisador de textura TA.XT (Stable Micro Systems), como exhibe a Figura 23. Os morangos foram cortados ao meio, e a sonda cilíndrica de 5 mm de diâmetro foi deslocada perpendicularmente à uma distância de 5 mm da superfície do morango, a uma velocidade constante 1 mm s^{-1} até a perfuração da superfície do(s) morango(s).

Durante o teste, curvas de força em função do deslocamento foram registradas até que ocorresse a perfuração do(s) morango(s) e estas foram utilizadas para determinar a força máxima aplicada, dada em (N), provocada pela adição dos revestimentos na superfície dos morangos. Para este ensaio aproximadamente cinco medidas foram feitas, os dados são reportados em termos de valores médios.

Figura 23: Fotografia do texturômetro utilizado.



Fonte: A autora.

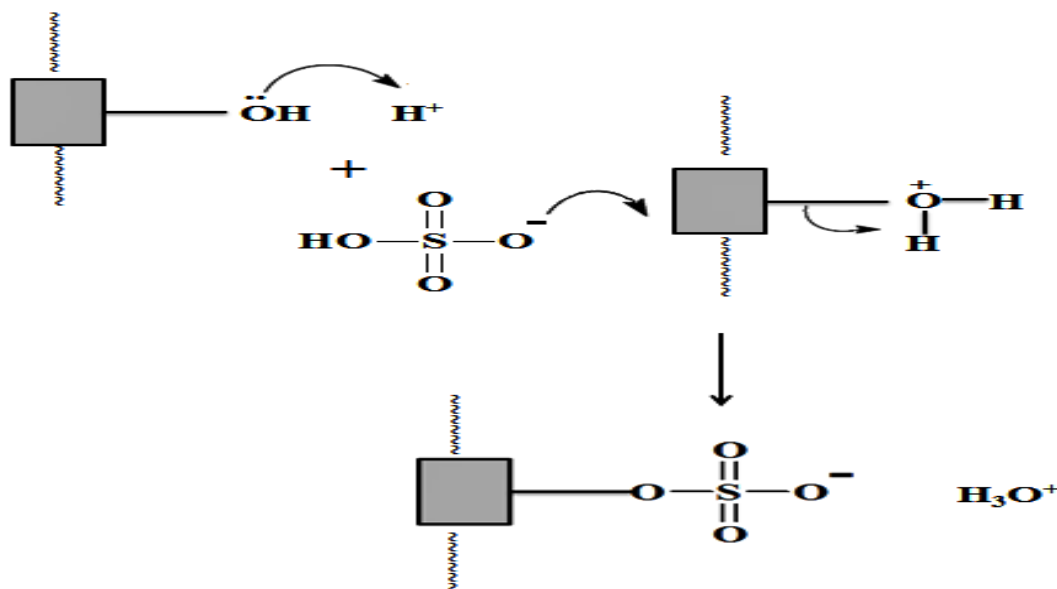
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extração e caracterizações dos Nanocristais de Celulose

5.1.1 *Rendimento, Teor de Enxofre e Comportamento birrefringente dos Nanocristais de celulose*

A reação de hidrólise com ácido sulfúrico da PT para extração dos NC ocorre devido à diferença de reatividade das reações amorfas e cristalinas uma vez que a primeira apresenta maior acessibilidade, pois o ataque ácido acontece preferencialmente nas regiões amorfas menos impedidas, em detrimento das regiões cristalinas, levando a obtenção dos NC na forma de suspensão aquosa (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). A Figura 24 exibe o mecanismo de reação para a hidrólise da PT com ácido sulfúrico. Essa é uma reação de esterificação que ocorre entre os grupos hidroxilas livre da celulose com o ácido sulfúrico, levando a produção de um éster de celulose com a liberação de moléculas de água (DUFRESNE, 2012).

Figura 24: Representação do mecanismo de reação de hidrólise.



Fonte: Adaptado de Nascimento, 2010.

Os rendimentos do NC foram calculados com base na massa inicial da PT seca utilizados na reação de hidrólise, e são apresentados na Tabela 7. Estes valores são consistentes com os dados da literatura (TONOLI et al., 2012).

Tabela 7: Valores para o rendimento (%), teor de enxofre (%), grau de polimerização (GP) e Massa Molar viscosimétrica (MM_v) para a PT, NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀.

Amostras	Rendimento (%)	Teor de enxofre (%)	Grau de polimerização (GP)	Massa Molar Viscosimétrica (MM_v)
PT	----	$0,006 \pm 0,002$	1003	162.500
NC ₂₀	76,3	$0,249 \pm 0,020$	124	20.200
NC ₅₀	66,0	$0,453 \pm 0,030$	112	18.100
NC ₈₀	63,3	$0,509 \pm 0,020$	96	15.600

Fonte: A autora.

A análise da viscosidade de uma solução polimérica diluída resulta na obtenção de parâmetros relativos ao comportamento da cadeia isolada em meio a um solvente (DELPECH et al., 2007). Experimentalmente a determinação da MM_v para o biopolímero celulose, seja na forma da PT ou dos NC, foi realizada com solução de hidróxido de bis(etilenodiamina), pois este solvente é capaz de solubilizar as cadeias de celulose, possibilitando que uma cadeia de celulose deslize sobre a outra (CAUX et al., 2010).

Houve uma diminuição no GP dos NC na medida em que se aumentou o tempo de reação, pois como era esperado, ocorreu degradação das cadeias de celulose devido ao ataque ácido, e consequente houve diminuição no tamanho dos mesmos, como será posteriormente discutido. Este efeito na diminuição da MM_v e no GP é bastante evidente quando se compara a PT com os NC. Porém, os valores em termos de MM_v ou GP foram obtidos pelo método do ponto único e fornecem apenas um indicativo de que estes sofrem influências à medida que se aumenta o tempo de reação.

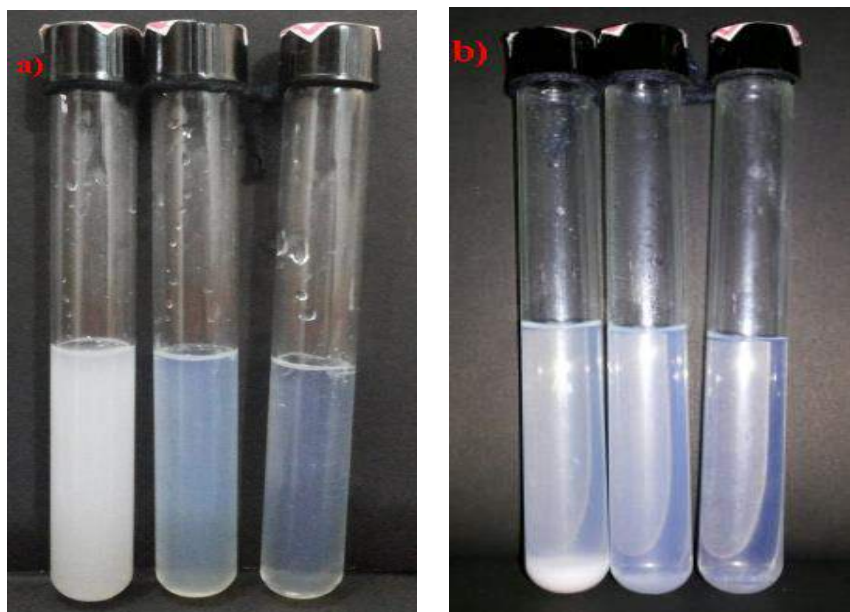
A utilização do método do ponto único para estimar a MM_v dos NC forneceu subsídios do indicativo de que à medida que se aumentou o tempo de reação, houve diminuição na MM_v dos mesmos, e corroboram com os resultados obtidos com

as técnicas adicionais como AFM e DRX que foram utilizadas na caracterização dos mesmos.

Os grupos éster de sulfatos aniônicos ($-\text{OSO}_3$) carregados negativamente na superfície dos NC induzem a formação de uma camada eletrostática negativa cobrindo a superfície dos NC e promovem a sua dispersão em água (DUFRESNE, 2012). Os três tipos de NC produzidos, ou seja, os NC_{20} , NC_{50} e NC_{80} na concentração de ($1 \times 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$) exibem estabilidades distintas em decorrência do tempo de hidrólise empregado para a obtenção das suspensões.

A Figura 25 exibe fotografias das suspensões dos NC produzidas, em (a) tem-se as suspensões no tempo zero (início da avaliação) em (b) tem-se as mesmas suspensões após a permanência em repouso por aproximadamente seis meses de avaliação.

Figura 25: Fotografias das suspensões de NC_{20} , NC_{50} e NC_{80} no tempo zero (a) e após seis meses de avaliação (b).



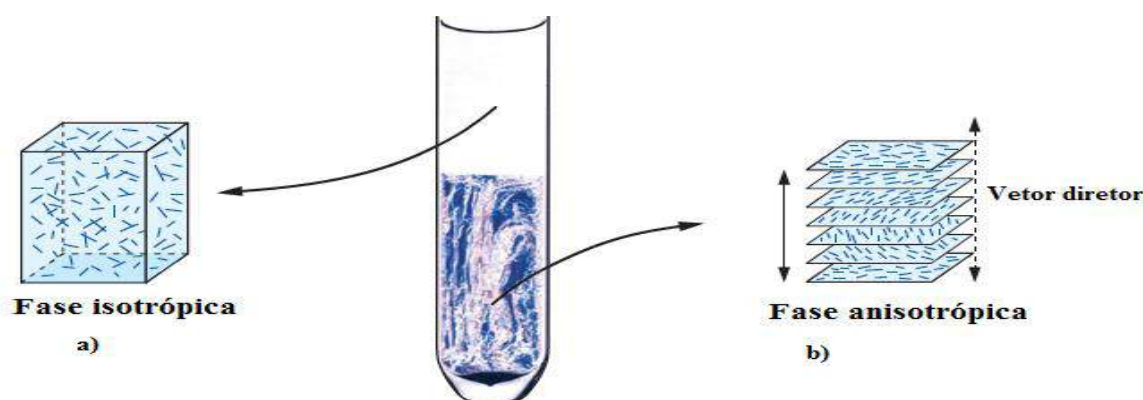
Fonte: A autora.

As Figuras 25a e 25b são úteis para comparação visual entre as suspensões. É possível observar que apenas a suspensão de NC_{20} , que após os seis meses de avaliação apresentou um precipitado evidente no fundo do tubo. Os resultados da análise elementar, expostos na Tabela 7 e a variável tempo de reação auxiliam na explicação, pois, confirmam que os grupos ($-\text{OSO}_3$) foram introduzidos na superfície

das cadeias de celulose, e que os tempos mais longos (cinquenta e oitenta minutos) conduzem a um aumento do teor de ($^-\text{OSO}_3$) (BECK CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005), representado pela percentagem de enxofre, contribuindo para a estabilidade destas suspensões em relação à suspensão de NC₂₀.

Uma investigação sobre estes sistemas revelou que em baixas concentrações, as suspensões de NC são isotrópicas (Figura 26a) com as hastes dispostas aleatoriamente, enquanto a concentrações elevadas às suspensões de NC devido à presença de cargas na sua superfície, as hastes tendem a alinhar paralelamente para hastes vizinhas formando uma fase anisotrópica (Figura 26b) quando aplica se uma força que contribui para o ordenamento dos NC (DUFRESNE, 2012).

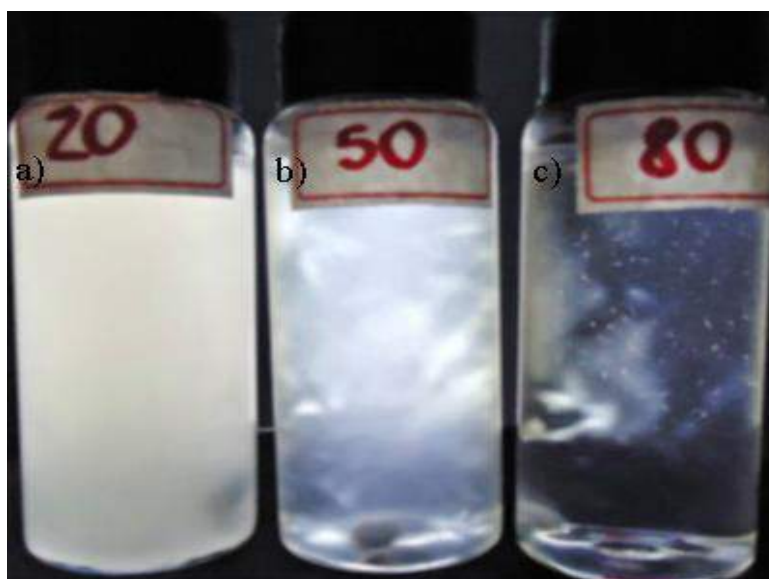
Figura 26: Representação esquemática de uma suspensão de nanocristais indicando que em baixas concentrações predomina a fase isotrópica (a) e que em concentrações mais elevadas predominam a fase anisotrópica (b).



Fonte: Dufresne, 2012.

Em suspensão, os NC apresentam tendência a se alinharem devido a sua elevada rigidez e elevada razão de aspecto. Essa tendência causa a birrefringência (é uma característica de materiais anisotrópicos, de possuir dois ou mais índices de refração) da dispersão e pode ser visualizada diretamente através de polarizadores (SILVA; D'ALMEIDA, 2009; de MESQUITA, 2012), como exibe a Figura 27. Esta birrefringência resulta de dois fatores: (1) uma forma anisotrópica estrutural de celulose e (2) a orientação das suspensões ocorrem devido à possibilidade de alinhamento dos NC com o campo magnético como reportado por Sugiyama e seus colaboradores (SUGIYAMA; CHANZY; MARET, 1992; DUFRESNE, 2012).

Figura 27: Fotografias das suspensões de NC₂₀ (a), NC₅₀ (b) e NC₈₀ (c) observadas entre dois filtros polarizadores.



Fonte: A autora.

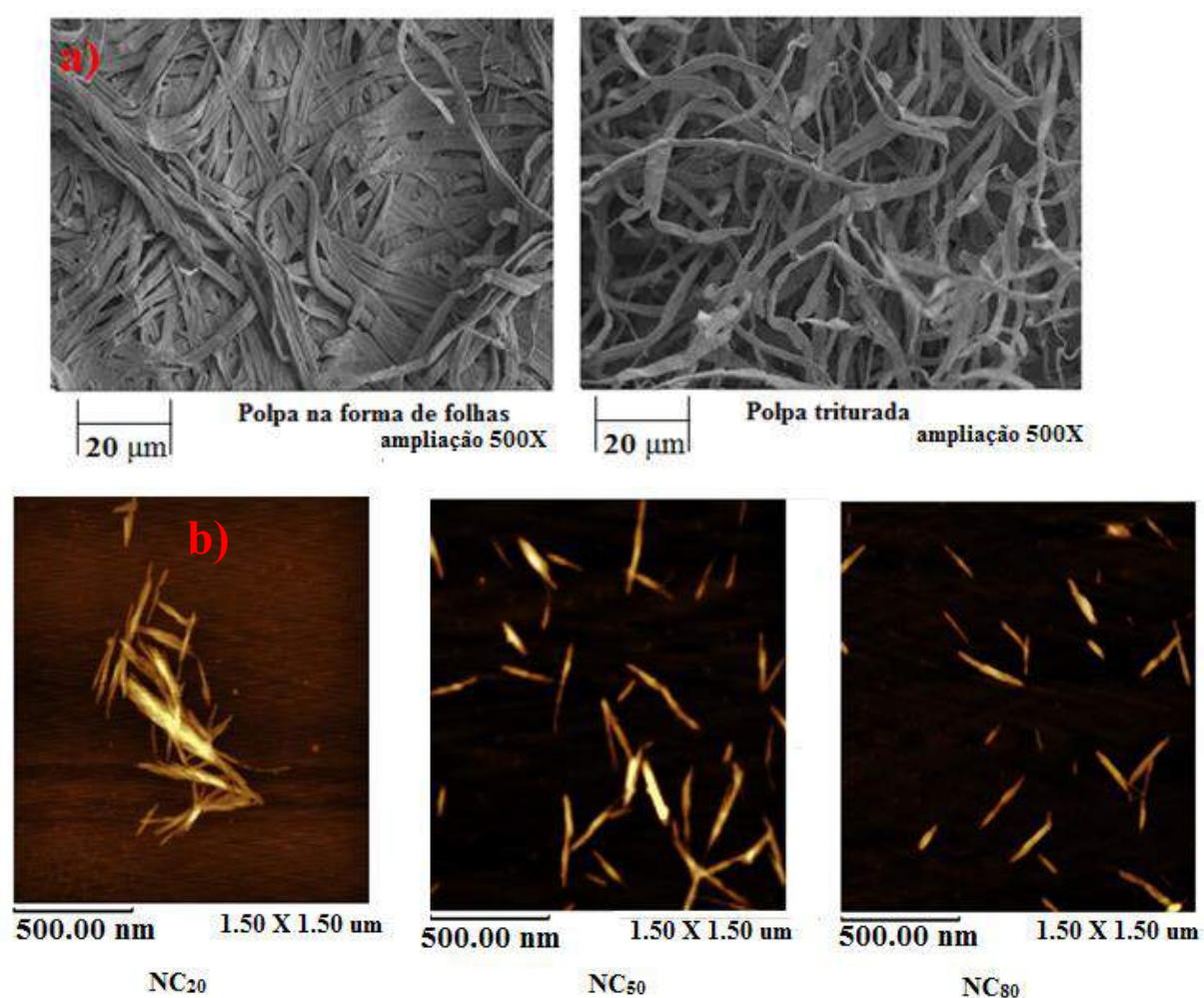
A observação das imagens birrefringentes das suspensões de NC₅₀ e NC₈₀ comprova o sucesso da preparação dos nanocristais com comportamento anisotrópico (isto é que depende da direção). Em contrapartida, a suspensão de NC₂₀ não possui caráter birrefringente, possivelmente, em decorrência do processo de extração dos NC, isto é, não há predomínio de NC com formato de hastes, pois além de alguns poucos NC ainda existe alguns agregados de microfibrilas.

5.1.2 Análises morfológicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM)

É visualmente claro que a partir das imagens de MEV como exibe a Figura 28a, que o procedimento utilizado para triturar as folhas da Polpa de *Eucalyptus urograndis* alterou sua morfologia. As fibras trituradas inicialmente apresentaram forma irregular e tamanho micrométrico (cerca de 150-200 μm) de comprimento e de largura (12-24 μm). Assim, como esperado, a hidrólise ácida das fibras, provocou uma redução no diâmetro das fibras de micrometros para nanometros (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011) e quando se analisa de maneira comparativa as Figuras 28a e 28b é evidente que essa alteração ocorreu.

As imagens de AFM (Figura 28b) mostraram que os três tempos de hidrólise, foram suficientes para extrair os NC, entretanto o tempo de vinte minutos (NC₂₀) foi insuficiente para a obtenção de NC isolados, pois ainda há algumas fibras de tamanho micrométrico e apenas uma pequena quantidade de nanopartículas isoladas. Assim, como esperado, na medida em que se aumentou o tempo de hidrólise para cinquenta e oitenta minutos respectivamente, foi possível a obtenção de nanopartículas aciculares isoladas umas das outras.

Figura 28: Micrografias de MEV para a Polpa nas formas de folhas e triturada (a) e Micrografias de AFM para os nanocristais de celulose (b).



Fonte: A autora.

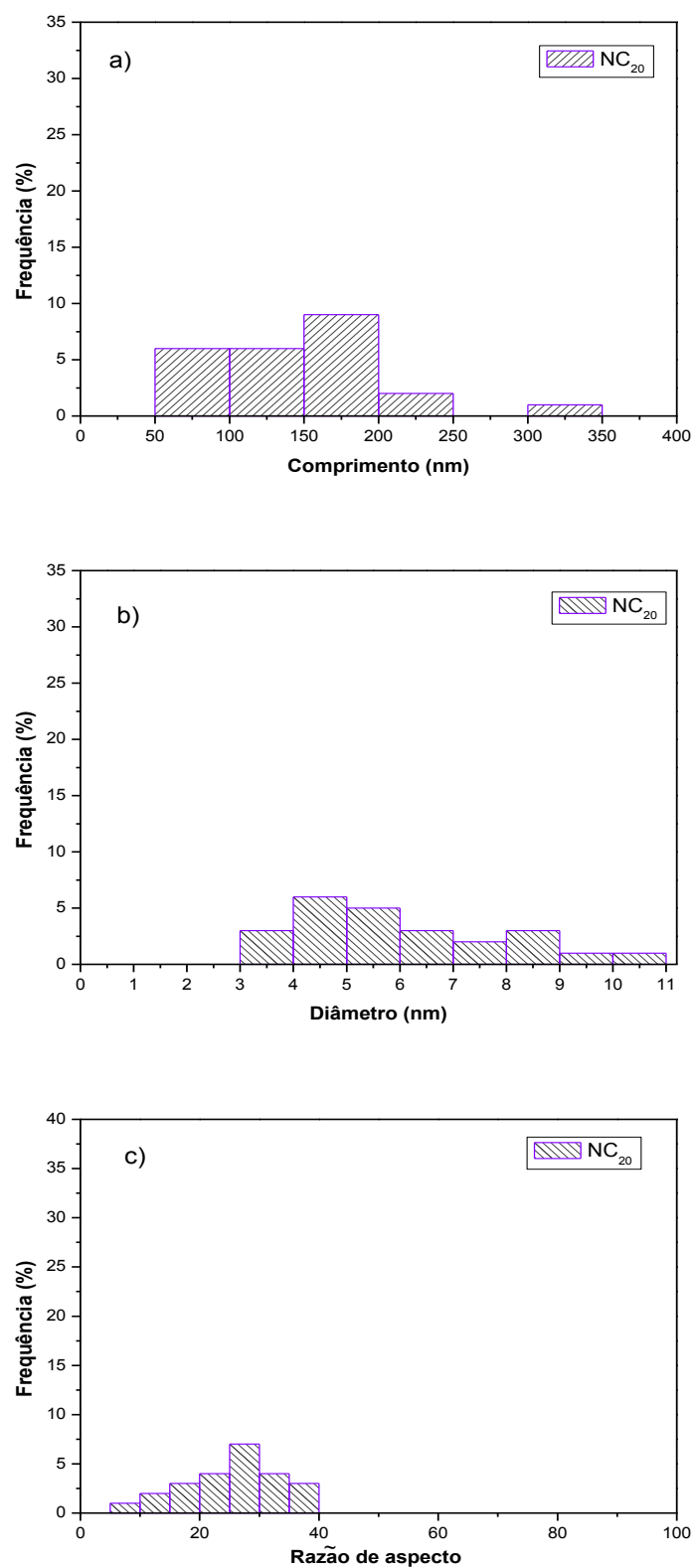
Aproximadamente doze imagens de AFM de cada amostra de NC foram utilizadas para compor os histogramas de distribuição de tamanho, em termos de (comprimento, diâmetro e razão de aspecto) dos NC₅₀ e NC₈₀. Excepcionalmente, para

os NC₂₀ apenas sete imagens foram utilizadas para compor os histogramas, pois como já foi dito anteriormente, nessa condição de tempo para a extração dos NC, inevitavelmente há a presença de algumas fibras de tamanho micrométrico, que interferem nas medidas de tamanho dos mesmos.

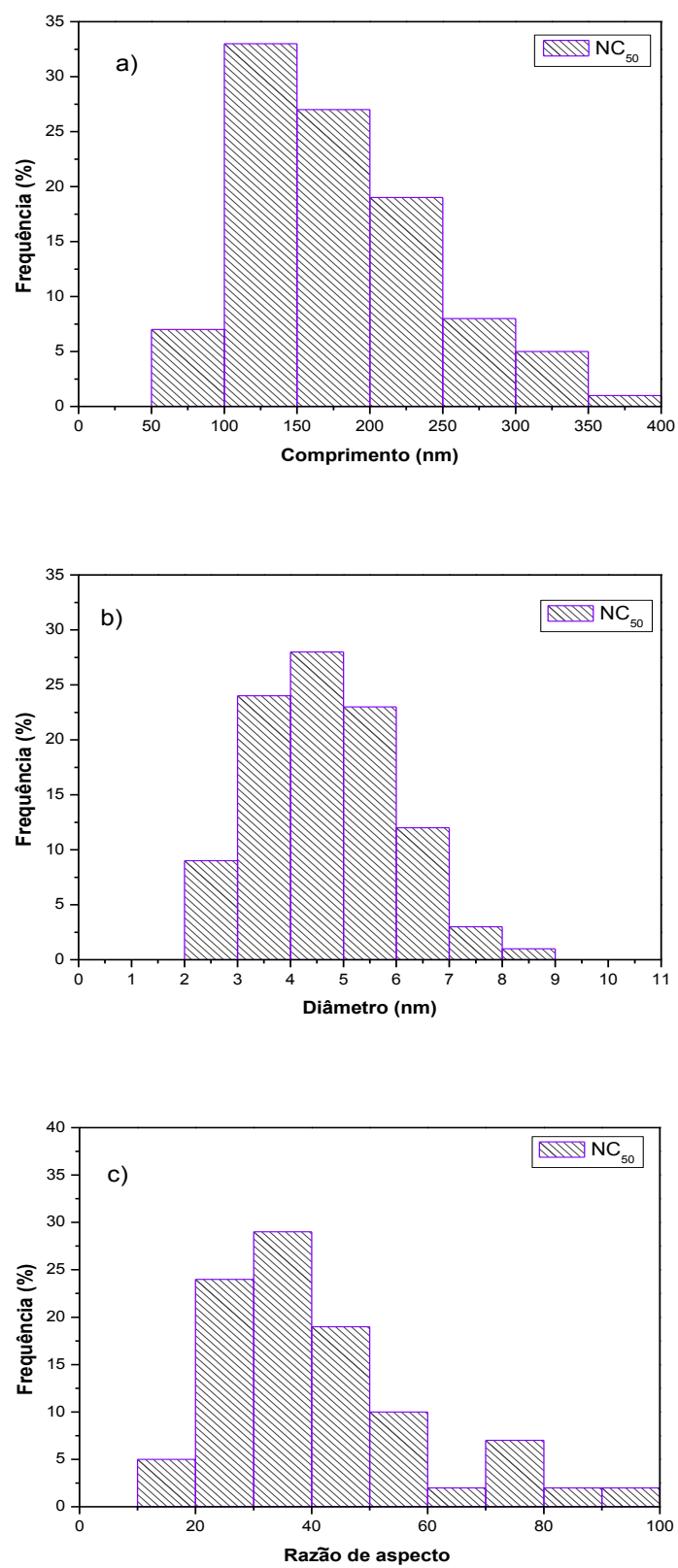
Vale ressaltar que, mesmo utilizando um número menor de imagens para compor as distribuições de tamanho para o NC₂₀, esse procedimento foi feito, pois, um dos objetivos deste trabalho, era justamente estabelecer os devidos comparativos entre os três tipos de NC em estudo, a fim de ser avaliar a capacidade de atuarem como elemento reforço para a matriz de pectina de maçã, em termos de melhora em propriedades mecânicas. Esses resultados serão posteriormente apresentados.

Para as medidas de distribuição de tamanhos dos NC, é necessário que durante a obtenção das micrografias, que as imagens coletadas possibilitem ao operador que se realize uma separação adequada visualmente um dos outros, visando facilitar as medidas posteriormente. Essas medidas são realizadas em um software próprio do equipamento (Vectorscan) baseado em um perfil de altura, onde os nanocristais são medidos de maneira individual, isto é, um por vez. Após a obtenção do conjunto de medidas para os NC, os histogramas foram construídos utilizando o software Origin[®] 8.0 com as medidas realizadas referentes à quantidade de NC resultando assim nos perfis de distribuições de tamanho que serão apresentados posteriormente.

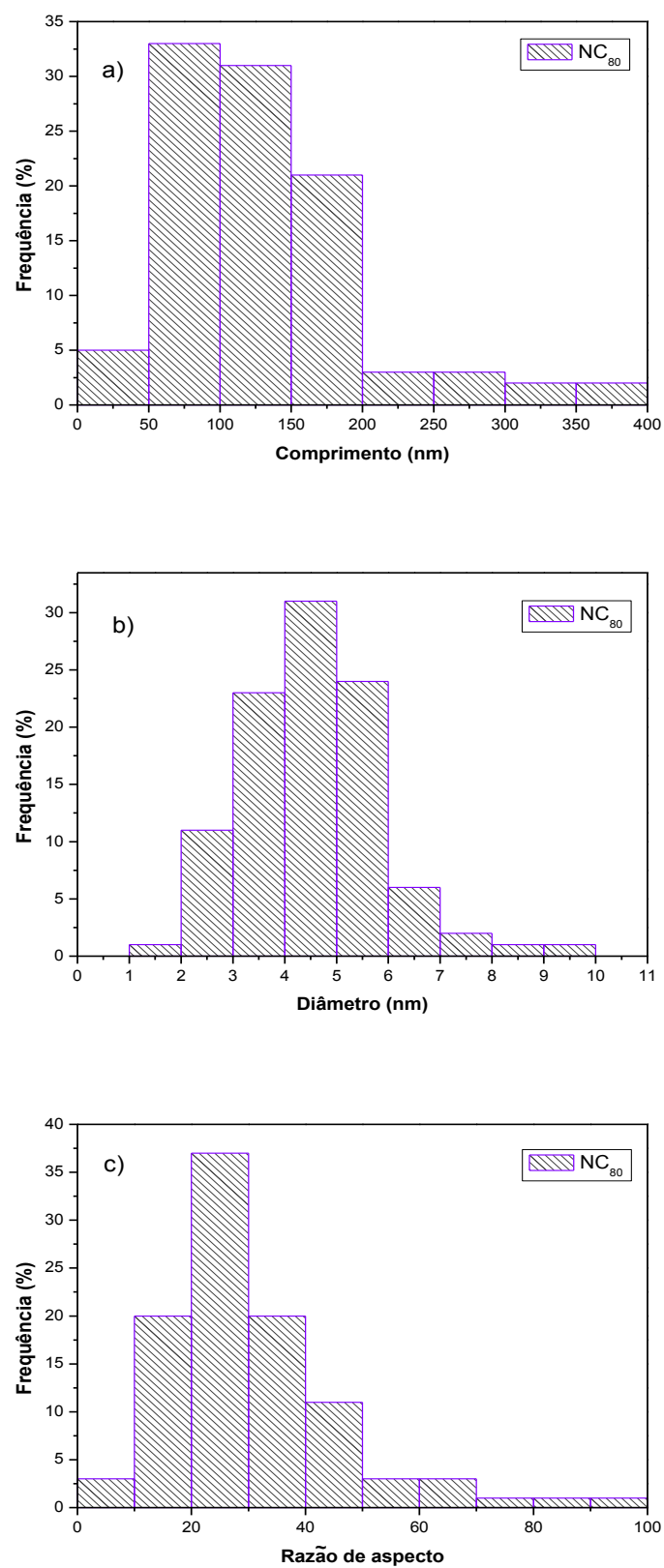
As Figuras 29, 30 e 31 exibem os histogramas de distribuição de tamanho associado à frequência de população em termos de comprimento (a), diâmetro (b) e razão de aspecto (c) para as amostras NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀, respectivamente.

Figura 29: Histogramas de distribuição de tamanho para a amostra NC₂₀.

Fonte: A autora.

Figura 30: Histogramas de distribuição de tamanho para a amostra NC₅₀.

Fonte: A autora.

Figura 31: Histogramas de distribuição de tamanho para a amostra NC₈₀.

Fonte: A autora.

Os histogramas apresentados nas Figuras 29, 30 e 31 referem-se à frequência de populações dos NC que foram utilizados nas medidas de distribuições. Estes histogramas também foram utilizados para calcular os valores médios em termos de tamanho, diâmetro, e razão de aspecto cujos valores são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) calculados a partir das imagens de AFM para as amostras de NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀.

Tipo de NC	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto
NC ₂₀	147,5 ± 60,2	5,94 ± 1,94	25,5 ± 7,75
NC ₅₀	175,7 ± 63,4	4,63 ± 1,36	40,5 ± 17,5
NC ₈₀	131,6 ± 66,0	4,51 ± 1,27	30,5 ± 16,0

Fonte: A autora.

Os elevados valores de desvio padrão encontrados para as amostras, apresentados na Tabela 8 refere-se aos distintos NC que foram utilizados para representar os perfis de distribuições de tamanhos, diâmetros e por consequência razão de aspecto, a fim de que as medidas pudessem representar ao máximo o conjunto das amostras. Devido aos elevados desvios encontrados para as amostras, como exibe os dados apresentados na Tabela 8, os dados em termos de comprimento e diâmetro são estatisticamente semelhantes. Assim, deve-se analisar a influência do tempo de reação analisando de maneira comparativa os histogramas apresentados nas Figuras 29, 30 e 31.

Como exibe os histogramas apresentados nas Figuras 29, 30 e 31 observa-se que houve um aumento nos valores de comprimento quando se compara o NC₂₀ com o NC₅₀. Esse aumento pode estar relacionado com o tempo empregado, pois com o tempo de 20 minutos NC foram obtidos, porém apresentaram-se em sua grande maioria na forma de agregados, e os NC que foram obtidos de maneira isolada (que foram utilizados para compor as medidas de distribuição de tamanho) estavam compreendidos em uma faixa de comprimento menor. Adicionalmente, também foi observado que houve uma redução nos valores de comprimento dos NC, quando se compara as

amostras de NC₅₀ e de NC₈₀. Estas diminuições nos valores possivelmente estão relacionadas à degradação dos domínios cristalinos (SILVA et al., 2009).

O tempo de reação dentre as variáveis envolvidas no processo de extração dos NC, sem dúvida é uma das mais importantes, pois se longos tempos de reação forem empregados podem degradar os domínios cristalinos da celulose, contribuindo na diminuição no tamanho dos NC. Entretanto, se tempos curtos de reação forem empregados, pode não ser suficiente para a separação efetiva das fibras de tamanho micrométrico e dos agregados, que podem ainda existir nos domínios amorfos que não foram degradados pelo ácido (DONG; REVOL; GRAY, 1998; BECK CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005).

Em relação às medidas de diâmetro quando se compara as amostras de NC₅₀ e de NC₈₀ não há grandes diferenças nos valores, com exceção da amostra de NC₂₀ que apresentou os maiores valores, possivelmente, devido à presença de pequenos agregados de NC nas imagens de AFM utilizadas para compor os histogramas. A L/D de todos os NC foi superior a 10, que é considerado como o valor mínimo para que ocorra uma boa transferência de tensão por toda a matriz (BOURMAUD; PIMBERT, 2008; AZEREDO et al., 2009). As médias das razões de aspecto dos NC encontrados neste trabalho foram semelhantes aos valores encontrados para a Polpa de *Eucalyptus* nos trabalhos de Beck Candanedo e seus colaboradores com os valores da L/D ~ 30,6 (BECK CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005) e semelhante também aos valores obtidos por de Mesquita com os valores da L/D ~ 24 (de MESQUITA, 2012).

Para todas as amostras, a razão de aspecto encontra-se superior cerca de três a quatro vezes ao valor mínimo (~10). Assim, os NC em estudo neste trabalho, possuem um grande potencial para serem utilizados como agentes de reforço em nanocompósitos (ROSA et al., 2010). Pela análise comparativa dos valores de L/D das nanopartículas em estudo, expostos na Tabela 8, os NC₅₀ são os que mais se destacam devido ao maior valor de L/D. Assim, de acordo com o L/D os NC₅₀ apresentam grande potencial para atuarem como elemento de reforço para a matriz de pectina de maçã.

Com o intuito de se determinar qual das três nanopartículas em estudo neste trabalho (com base em melhora em propriedades mecânicas utilizando o DMTA), apresenta-se como mais adequada para serem empregadas enquanto elemento de reforço para a matriz de pectina de maçã, três filmes nanocompósitos foram preparados utilizando uma percentagem fixa de NC e os devidos comparativos foram feitos com a

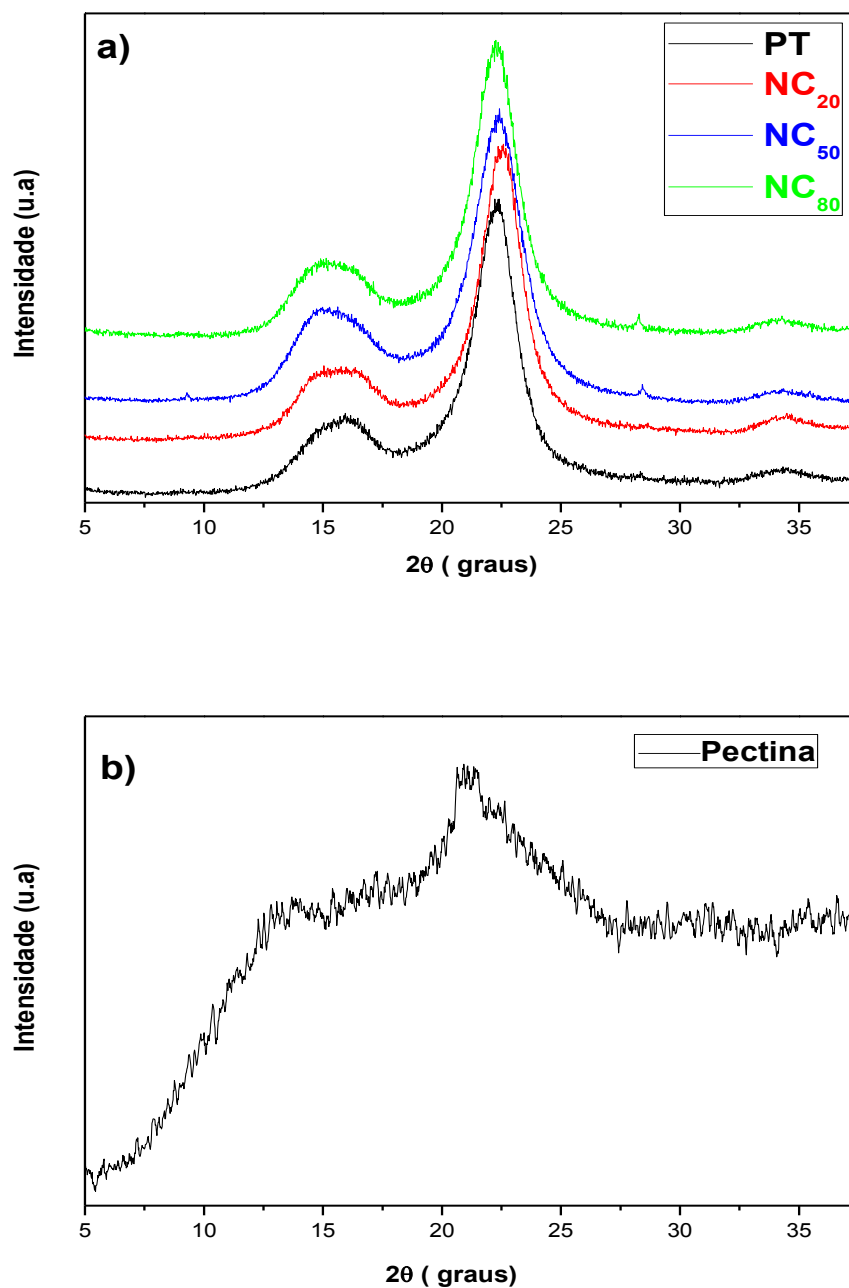
matriz de pectina de maçã. Posteriormente os resultados serão adequadamente comentados.

Vale ressaltar que os procedimentos prévios apresentados na Seção 4.10, que foram realizados durante as medidas de distribuição de tamanho dos NC possibilitaram que todas as medidas fossem realizadas da mesma forma, o que implica em dizer, que se não houvesse um padrão previamente estabelecido de como as medidas deveriam ser feitas, os resultados obtidos em termos de distribuições de tamanho, e consequentemente nos valores de razão de aspecto das nanopartículas em estudo, não poderiam ser comparativos. Neste sentido, a realização dos procedimentos prévios possibilita a realização de comparações entre as razões de aspecto dos NC, pois as medidas de distribuição foram realizadas da mesma forma.

5.1.3 Difração de Raios- X (DR-X)

Os difratogramas da PT e dos NC₂₀, NC₅₀, NC₈₀ são exibidos na Figura 32a, e para a pectina de maçã na Figura 32b.

Figura 32: Difratomogramas da PT e dos NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀ liofilizados (a) e pectina de maçã (b).



Fonte: A autora.

Os difratogramas da PT e dos NC apresentados na Figura 32a apresentaram perfil característico de materiais semicristalinos, com um halo amorfo e com picos cristalinos característicos de celulose tipo I, evidenciado pela presença de máximos de

2θ = em torno de 15° (plano 101), 17° (plano $101\bar{1}$), 21° (plano 021) e 23° (plano 002) (BORYSIK; GARBARCZYK, 2003).

Pela análise comparativa dos difratogramas da Figura 32a, normalizados utilizando o (Origin[®]8.0), foi possível observar que tanto a PT quanto os NC extraídos com os distintos tempos de reação apresentam perfil característico de celulose do tipo I, indicando que a reação de hidrólise na presença de ácido parece não estar provocando alterações na estrutura semicristalina das amostras, de acordo com estes difratogramas.

Na medida em que o tempo de reação foi progressivamente aumentado, foi possível observar que houve um deslocamento em termos de valores de 2θ (22 - 23°) referente a fase cristalina da celulose, indicando que os maiores tempos de reação podem levar a formação de estruturas com um maior nível de organização a medida em que se aumenta os valores de 2θ , por exemplo quando se compara PT com NC₈₀. Este deslocamento sugere que um novo tipo de estrutura pode estar sendo formado.

O cálculo do ICr das amostras foi realizado através da deconvolução dos difratogramas utilizando a função de picos Pseudovoigt 1 (Origin[®]8.0) e os valores de ICr encontrados foram 79, 77, 74, 69% respectivamente para PT, NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀.

Diante dos resultados de DRX, foi possível observar que a variável tempo de reação não provocou alterações na estrutura semicristalina dos NC extraídos neste trabalho. Mas como esperado, na medida em que se aumentou o tempo de reação houve consequentemente uma diminuição no ICr dos NC, isso pode estar relacionado com o método da hidrólise ácida utilizado neste trabalho. De acordo com a literatura, o método da hidrólise ácida não é um método seletivo, onde a reação acontece preferencialmente nas regiões amorfas menos impedidas em detrimento das regiões cristalinas, o que implica que se longos tempos de reação forem utilizados pode ocorrer o ataque das regiões cristalinas também (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; SILVA; D'ALMEIDA, 2009; DUFRESNE, 2012) provocando alterações em termos de ICr e nas distribuições de tamanhos dos NC, que foram apresentadas na seção 5.1.2, e como exibe os dados expostos na Tabela 8.

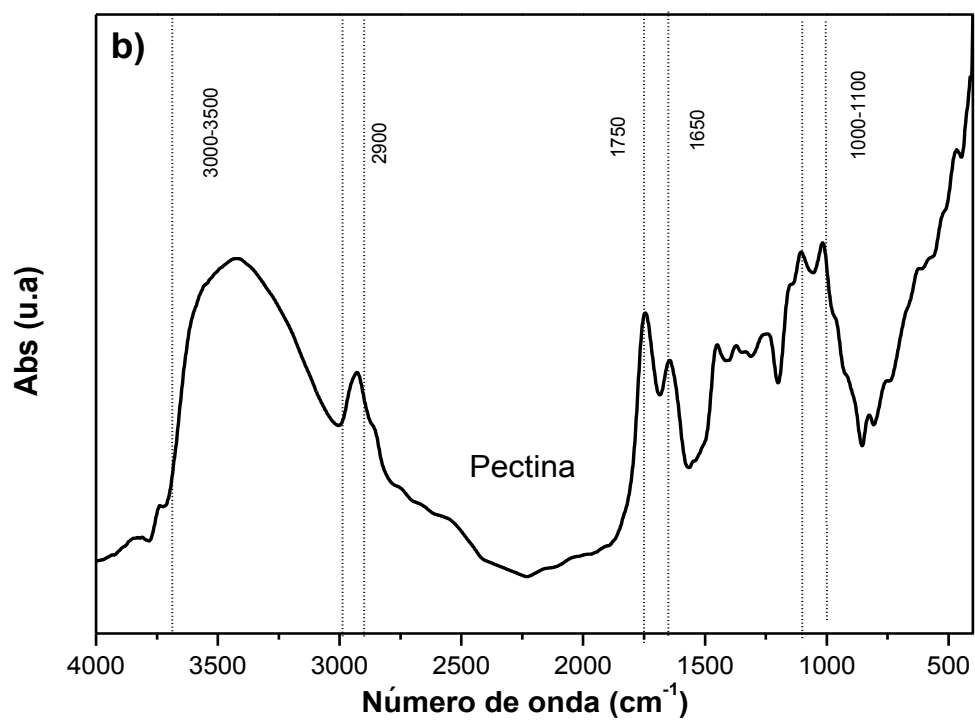
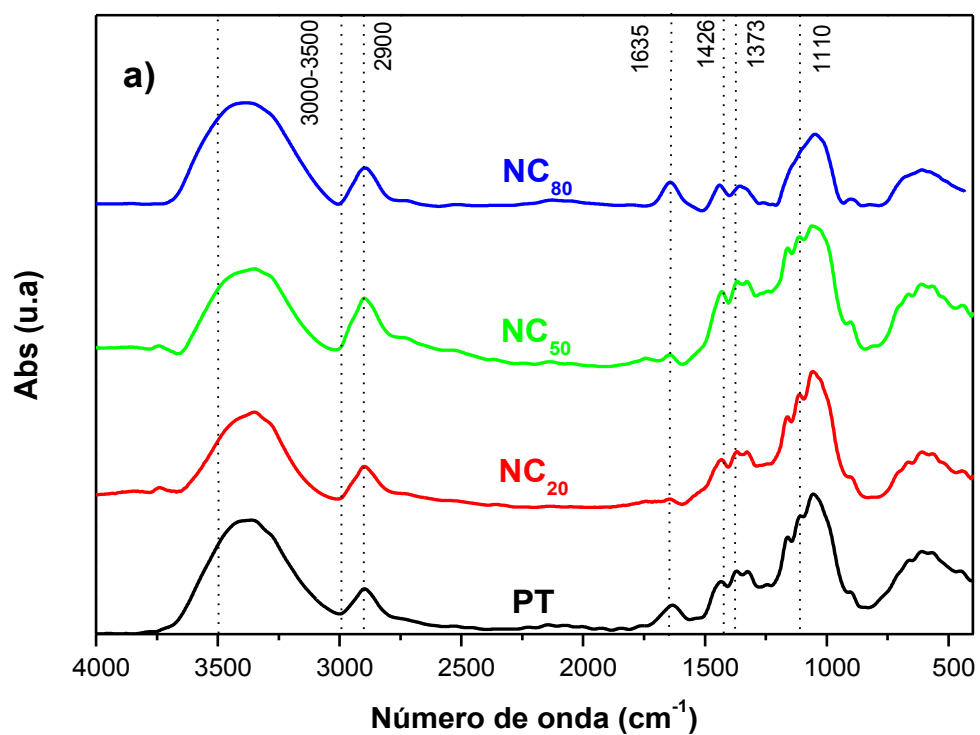
Neste sentido, os resultados de morfologia dos NC obtidos com o AFM, e as respectivas distribuições de tamanhos dos NC em estudo apresentadas na Tabela 8 e que foram discutidas na seção 5.1.2, corroboram o fato de que na medida em que o tempo de reação foi progressivamente aumentado houve uma diminuição nos valores de distribuições de tamanho dos NC em estudo, exceto quando se analisa o NC₂₀, mas para essa amostra em específico, a discussão dos resultados já foi previamente realizada.

A Figura 32b exibe o difratograma normalizado utilizando o (Origin[®] 8.0), para a matriz polimérica de pectina de maçã, que se apresenta quase predominantemente amorfa, exceto pela presença de alguns máximos evidentes em torno de 12° e 21°. Dados semelhantes foram obtidos por Misha e seus colaboradores que trabalharam com a pectina de mesma massa molecular (MISHRA; DATT; BANTHIA, 2008; MISHRA et al., 2009). De acordo com a literatura consultada a atribuição dos padrões de difração não é realizada, apenas o indicativo dos valores de máximo de 2 θ .

5.1.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR da PT e dos NC₂₀, NC₅₀, NC₈₀ são exibidos na Figura 33a e para a pectina de maçã na Figura 33b.

Figura 33: Espectro de FTIR para a PT, NC₂₀, NC₅₀ e NCC₈₀ (a) e para a pectina (b).



Fonte: A autora.

Os espectros de FTIR exibidos na Figura 33a mostraram que todas as amostras mantiveram os mesmos grupos funcionais, tal como o da PT e de todos os NC. Todas as amostras apresentam o mesmo perfil característico de celulose, com uma intensa banda por volta de $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ atribuída aos grupos OH presentes na estrutura da celulose. As bandas em torno de 2900 e 1426 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento do CH alifático e aos grupos -CH_2 , respectivamente. Os picos por volta de 1635 cm^{-1} podem ser atribuídos à vibração da deformação angular H-O-H de água adsorvida nas amostras. A banda estreita em torno de 1373 cm^{-1} está relacionada à deformação assimétrica do estiramento C-O característico de celulose. Adicionalmente, as bandas de absorção em torno de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ correspondem à vibração do anel das unidades de D- glicose (C-O-C) (GARSIDE; WYETH, 2003; LI; WANG; LIU, 2011; MAHESWARI et al., 2012).

A Figura 33b exibe o espectro de FTIR para a pectina de maçã, e mostra a existência de bandas características dos grupos O-H entre $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. A segunda banda, centrada por volta dos 2900 cm^{-1} , corresponde às vibrações da ligação C-H. Na região entre 1600 e 1800 cm^{-1} encontram-se as bandas características de pectina entre ($1760\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$) associadas aos grupos carboxílicos esterificados (-COOCH_3) e as bandas entre $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, associadas aos grupos carboxílicos livres (-COOH) (CORRÊA, 2011).

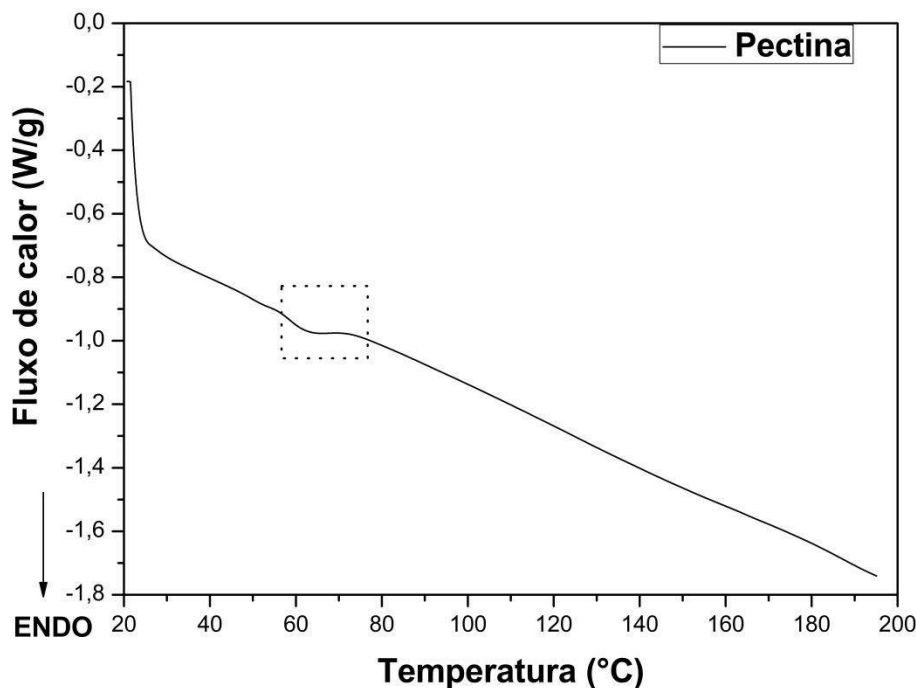
As bandas de absorção entre 1100 e 1200 cm^{-1} estão associadas à ligação C-O-C e as ligações C-C nas moléculas da pectina (KALAPATHY; PROCTOR, 2001). Assim a análise comparativa do espectro de FTIR da pectina, através da banda de absorção centrada por volta de 1750 cm^{-1} , em relação à absorção da banda centrada por volta de 1650 cm^{-1} confirma que pectina de maçã é de fato de alto grau de esterificação devido à intensidade da banda em 1750 cm^{-1} em relação à outra banda de absorção (1650 cm^{-1}) característica dos grupos carboxilas (-COOH) livres.

5.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 34 exibe a Curva de DSC para a matriz de pectina de maçã. A faixa de temperatura selecionada foi de 20 a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, pois de acordo com os dados de

TGA, a degradação térmica da matriz tem início por volta de 230-240 °C que será posteriormente apresentada.

Figura 34: Curva de DSC para a matriz de pectina de maçã segunda varredura.



Fonte: A autora.

A temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz foi determinada como o ponto médio da região selecionada na curva (Figura 34) cujo valor foi de 58,6 °C.

Devido à diversidade química da matriz de pectina, e em função da faixa de distribuição de massa molar e do grau de esterificação quando se analisa a T_g da matriz de pectina, ocorrem inevitavelmente alterações nos valores de T_g . Por exemplo, nos trabalhos de Mishra, Datt e Banthia em que eles estudaram filmes de pectina de mesma massa molar (30,000-100,000 g mol⁻¹) atribuiu-se como 95 °C a T_g para a pectina em estudo (MISHRA; DATT; BANTHIA, 2008). Em termos do grau de esterificação nos trabalhos de LAI, SUNG, CHIEN, que avaliaram a T_g de diferentes amostras de pectina com distintos graus de esterificação, baixo grau (22%) e grau intermediário (64%) os valores de T_g foram (75,2 °C e 96,2, °C), respectivamente (LAI, SUNG, CHIEN, 2000). Nos trabalhos de Iijima e seus colaboradores a T_g para a pectina com alto grau de esterificação (70-74%) adsorvida com água foi de 37 °C (IIJIMA et al., 2000).

5.1.6- Análises termogravimétricas (TGA) dos nanocristais de celulose

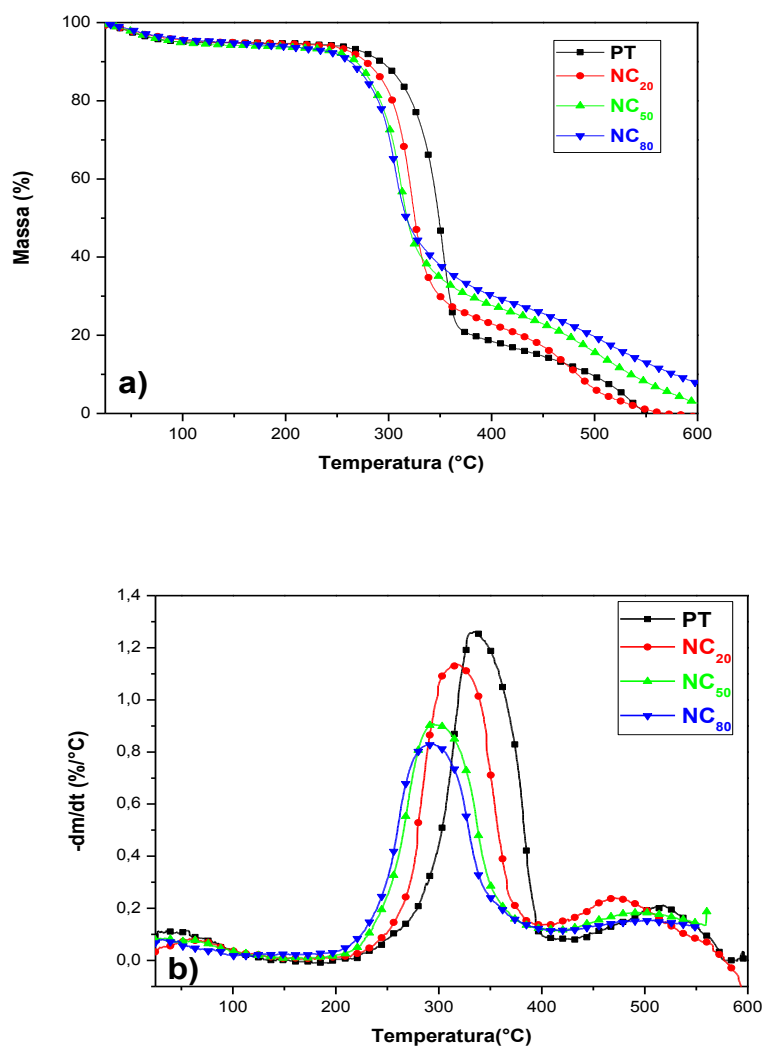
As curvas de TGA para a PT, NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀ são apresentadas na Figura 35a, e foram utilizadas para estimar a estabilidade térmica destas amostras, em termos de temperaturas e degradação on set (T_{onset}) obtido através do método da tangente e as temperaturas máximas de degradação ($T_{\text{máx}}$) foram obtidas através da análise dos picos de máximo das curvas de Termogravimetria derivativa (DTG), como exhibe a Figura 35b e os respectivos valores são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Temperatura de degradação on set (T_{onset}) e Temperatura máxima de degradação ($T_{\text{máx}}$) para a PT e para os NC.

Amostra	T_{onset}	$T_{\text{máx}}$
PT	326	344
NC ₂₀	299	319
NC ₅₀	287	308
NC ₈₀	283	303

Fonte: A autora.

Figura 35: Curvas de TGA para PT, NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀ (a) e Curvas de DTG para PT, NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀ (b).



Fonte: A autora.

Através da análise das curvas de TGA da PT e das amostras de NC, os principais processos de degradação podem ser destacados: o primeiro refere-se basicamente a degradação da estrutura química da celulose ($T_{on\ set}$), através da despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (ARAKI et al., 1998) e a segunda etapa da degradação ocorre a temperaturas próximas de 475 °C e pode ser atribuída à decomposição do resíduo carbonizado em compostos de baixa massa molar e produtos gasosos (ROMAN; WINTER, 2004).

É notável que o perfil das curvas termogravimétricas das amostras de NC difere do da PT, e conseqüentemente às estabilidades térmicas destes materiais são distintas. Uma diminuição na estabilidade térmica das amostras de NC em relação a PT

foi observada, pois durante o processo de extração dos NC com a hidrólise ácida, ocorre a degradação das cadeias de celulose da região amorfa e provoca assim uma diminuição no GP das amostras de NC.

Adicionalmente uma tendência foi observada quando se compara o conjunto de amostras de NC, na medida em que se aumentou o tempo de hidrólise, uma diminuição nas temperaturas do último estágio de degradação foi observada. Provavelmente isso pode estar relacionado, com o enxofre incorporado durante as reações de hidrólise, que atuam como retardantes de chama e que os grupos ésteres de sulfatos introduzidos exercem um efeito catalítico nas reações de degradação térmica dos NC (ROMAN; WINTER, 2004; TEIXEIRA et al., 2010) e a diminuição na MMv média dos NC também pode ter contribuído para a diminuição nas temperaturas de degradação dos NC.

5.2 Preparação dos filmes nanocompósitos e escolha do melhor elemento de reforço para matriz de pectina de maçã utilizando análise dinâmico-mecânica dos filmes nanocompósitos

Tem sido bem documentado na literatura, que quanto maior a razão de aspecto das nanopartículas melhor é sua capacidade enquanto elemento de reforço (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; AZEREDO et al., 2009). Assim, com base nos valores da L/D das nanopartículas em estudo neste trabalho, como exhibe a Tabela 8, o que possui maior potenciabilidade para atuar como elemento de reforço nos nanocompósitos seria o NC₅₀, dada a maior L/D. Porém, a fim de se comprovar experimentalmente que o NC₅₀ possui melhor capacidade de reforço, três filmes nanocompósitos com o mesmo nível de carga foram preparados utilizando o NC₂₀, o NC₅₀ e o NC₈₀. A etapa posterior, foi a escolha de qual a porcentagem de NC que deveria ser utilizada.

Há alguns trabalhos na literatura que assumem que existe dificuldade na incorporação de NC em matrizes poliméricas hidrofílicas em formulações de nanocompósitos quando se utiliza concentrações superiores a 10% m/m de NC (PARALIKAR; SIMONSEN; LOMBARDI, 2008; SILVA et al., 2009) devido a aglomeração das nanopartículas.

Diante dessas informações, assumiu-se que o nível máximo de NC em porcentagem m/m que deveria ser utilizado seria 8% m/m. Posteriormente, com base no

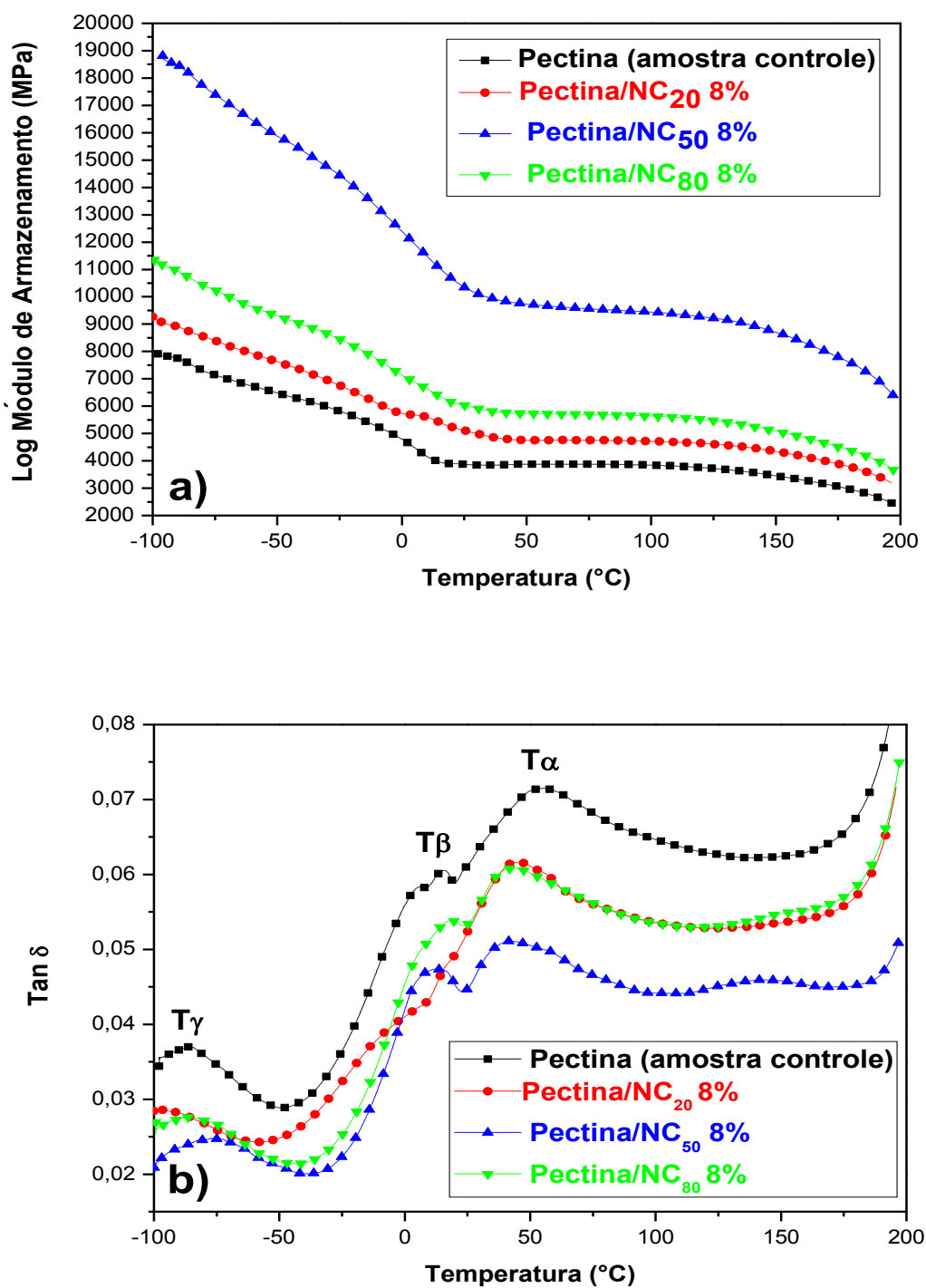
valor da razão de aspecto para o NC₅₀, nas densidades teórica dos NC 1,57 g cm⁻³ (DUFRESNE, 2003; SILVÉRIO et al., 2014) e no valor da densidade da matriz de pectina determinada experimentalmente utilizando picnometria cujo valor foi de 1,35 g cm⁻³, calculou-se o limiar de percolação em % v/v (utilizando a equação 1) e posteriormente os rearranjos matemáticos foram feitos a fim de encontrar os valores em termos de % m/m.

O limiar de percolação em % m/m encontrado para o NC₅₀ foi de 2,01% m/m. E assumiu-se que o nível máximo de NC₅₀ que deveria ser utilizado foi de 8% m/m com intuito de se evitar ou se quer minimizar uma possível aglomeração dos NC nos filmes nanocompósitos. Diante dos valores para o limite máximo (8% m/m) e do valor teórico para a percolação (2% m/m), assumiu-se que o limite mínimo empregado seria de 1% m/m (valor abaixo do limite de percolação). O outro nível empregado foi de 4% m/m. Em resumo, as percentagens escolhidas em relação ao nível máximo foram reduzidas proporcionalmente, e contemplaram valores abaixo do limiar de percolação (1% m/m), limiar (2% m/m) e acima do limiar (4% e 8% m/m), onde este último refere-se à percentagem máxima incorporada aos filmes.

Na análise de DMTA obtêm-se além das curvas de E', as curvas de tan δ cujo (ponto máximo da curva) pode ser atribuído a T_g, por esse motivo não se realizou análise de DSC para os filmes nanocompósitos. Além disso, de acordo com alguns registros da literatura os filmes de pectina quando submetidos a ensaios em que se empregam baixas temperaturas em torno de -100 °C existem relaxações que acontecem em faixas de temperatura negativa, mesmo em regiões em que há restrição de mobilidade (FISHMAN et al., 2000). Assim optou-se por trabalhar apenas utilizando o DMTA e retirar as informações referentes às propriedades mecânicas (E') e atribuir a T_g para a matriz e para os nanocompósitos em estudo.

As Figuras 36a e 36b mostram a evolução das curvas de E' e de tan δ medidas como função da temperatura para o filme de pectina puro e para os filmes nanocompósitos com três tipos diferentes de NC isto é (NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀) para avaliar o seu desempenho mecânico enquanto agente de reforço nos filmes nanocompósitos com 8% m/m de NC, a fim de obter qual o tipo de NC mais adequado como elemento de reforço para a matriz polimérica de pectina com base na melhora nas propriedades mecânicas (E') de acordo com os dados de DMTA.

Figura 36: Dados de DMTA obtidos para o filme de pectina puro e para os filmes nanocompósitos de pectina/NC₂₀, pectina/NC₅₀, e pectina/NC₈₀ nanocompósitos com 8% m/m de NC em (a) o módulo de armazenamento (E'), e (b) $\tan \delta$ dos filmes nanocompósitos em função da temperatura.



Fonte: A autora.

As curvas do E' , como exibem a Figura 36a mostram que, em temperaturas negativas, na qual há restrição de mobilidade das cadeias poliméricas (imposta pela diminuição da temperatura) a capacidade de reforço de todos os NC foi mais evidente devido ao aumento nos valores de E' . No entanto, mesmo com o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, devido ao aumento da temperatura, todos os NC ainda são capazes de atuarem como elemento de reforço para a matriz de pectina.

Para uma comparação em termos de valores para esse conjunto de amostras escolheu-se duas temperaturas, a primeira em região de temperatura negativa e a segunda em região de temperatura positiva para avaliação dos valores de E' em relação à temperatura. As temperaturas selecionadas foram $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (essa faixa extrema de temperatura contempla as temperaturas em que os ensaios de aplicabilidade foram realizados) e serão posteriormente apresentados.

Os valores experimentais de E' , a $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ são apresentados na Tabela 10. Por exemplo, um aumento de 7140 MPa, a $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o polímero puro (pectina) para 17.404 MPa para o nanocompósito com 8% m/m NC₅₀, o que corresponde a um aumento de 144%. Este comportamento diminuiu na região de maior mobilidade, ou seja, na região denominada elastômerica ou do inglês (Rubbery Plateau). Por exemplo, a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ o nanocompósito apresentou um valor de módulo de 9558 MPa, o que representa uma melhora de 147% superior ao da matriz pura que corresponde a 3874 MPa.

A Tabela 10 exhibe os valores para o E' em duas temperaturas distintas $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o filme de pectina puro e para os filmes nanocompósitos produzidos com os NC₂₀, NC₅₀ e NC₈₀. Também são apresentados, os valores atribuídos para os processos de relaxação, presentes nas curvas de $\tan \delta$.

Tabela 10: Principais processos de relaxação para a matriz de pectina e para os nanocompósitos abaixo da temperatura de transição vítrea (T_γ), em faixa de temperatura positiva (T_β) e na temperatura de transição vítrea (T_g), Módulo de armazenamento (E') estimado a -75 e 75 °C para o filme de pectina puro e para os nanocompósitos com 8% m/m de NC.

Amostras	Espessura	E'-75 °C	E'75 °C	T_γ	T_β	T_g
	(cm)	(MPa)	(MPa)	(°C)	(°C)	(°C)
Pectina	0,0643	7140	3874	-88	14	54
Pectina/NC ₂₀	0,0677	8401	4749	-88	12	44
Pectina/NC ₅₀	0,0432	17407	9558	-87	13	42
Pectina/NC ₈₀	0,0423	10240	5697	-89	17	43

Fonte: A autora.

Nas curvas de $\tan \delta$ apresentadas na Figura 36b, existem três processos de relaxação poliméricas que ocorrem em diferentes faixas de temperatura. O primeiro processo de relaxação ocorre na região vítrea, em uma região onde há restrição mobilidade das cadeias poliméricas, abaixo da T_g , em temperaturas aproximadamente de -88 °C, como exhibe os dados expostos na Tabela 10, e neste trabalho foi designado como T_γ . O segundo processo de relaxação polimérica acontece em faixa de temperatura positiva, que neste trabalho foi designado como T_β . E finalmente o último processo de relaxação foi designado como T_α ou mais conhecido como T_g .

A designação foi feita da seguinte maneira: o processo de relaxação de maior destaque refere-se a T_α ou T_g . De acordo com a literatura consultada (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001) constam exemplos para os processos de relaxação do polímero Poli metacrilato de metila que ocorrem em distintas faixas de temperatura como já foi previamente apresentado no Capítulo 2. Por mais que os materiais sejam distintos, certa similaridade foi observada, no que se refere aos três processos de relaxação poliméricas observados nas curvas de $\tan \delta$, e por esse motivo a designação foi feita desta forma.

A ocorrência destes processos pode estar relacionada com as características estruturais da matriz de pectina, que é um heteropolímero composto principalmente de

ácido galacturônico com alguns açúcares, tais como, xilose, fucose, ramnose, arabinose, galactose, entre outros (ESPITIA et al., 2014), como pode ser visto na Figura 8. Estes açúcares sob a forma de grupos pendentes na cadeia de ácido galacturônico podem sofrer movimentos internos localizados de alguns átomos ou estes grupos podem rotacionar (CASSU; FELISBERTI, 2005; JONES, 1999) o que pode estar relacionado ao aparecimento do primeiro processo de relaxação nas curvas de $\tan \delta$ da Figura 33b, assinalado como T_γ .

O segundo processo de relaxação ocorre em temperaturas positivas em torno de 12,5°C (queda no perfil da curva de E') e marca a ocorrência de uma relaxação polimérica que pode estar relacionada possivelmente com a mobilidade adquirida pelos pequenos segmentos que compõem a matriz de pectina de maçã. O terceiro processo de relaxação ocorre também em região de temperatura positiva, em temperaturas próximas de 50 °C. Este processo de relaxação pode estar relacionado também a uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, sendo denominado como T_g . A atribuição da T_g como sendo o terceiro processo de relaxação foi feita utilizando os resultados de análise térmica (DSC) durante as caracterizações da matriz de pectina de maçã. Como já foi previamente apresentado na seção 5.1.5, a T_g da matriz obtida utilizando o DSC foi de 58,6 °C. As diferenças observadas em termos de valores numéricos podem estar relacionadas com a utilização de técnicas distintas para caracterização.

A ocorrência de dois processos de relaxação polimérica em faixas de temperaturas positivas pode estar relacionada com a diversidade estrutural e química da matriz de pectina, indicando que os diferentes constituintes adquirem uma maior mobilidade em diferentes faixas de temperatura. Os segmentos menores em faixas de temperatura menores e os segmentos maiores em faixas de temperaturas maiores.

Nas condições experimentais utilizadas, os dados de DMTA revelaram que a incorporação de NC enquanto elemento de reforço nos nanocompósitos provocou alterações na T_g dos nanocompósitos. De acordo com os dados de DMTA, como esperado todos os três tipos de NC utilizados nas formulações dos filmes nanocompósitos foram capazes de atuar como elemento de reforço para a matriz de pectina, devido ao aumento nos valores de E' , como exibe a Figura 36 a. No entanto, entre os três tipos diferentes de NC utilizados, o NC₅₀ apresentou-se como o mais adequado, pois, possui maior L/D como exibe os dados da Tabela 8, e quando comparado com as outras cargas apresentou um expressivo aumento nos valores de E' (em torno de 19.000 MPa) como exibe a Figura 36 a (curva em azul).

Diante do exposto, e de dados reportados na literatura sobre a capacidade de uma nanopartícula em atuar como elemento de reforço com base na L/D (BOURMAUD; PIMBERT, 2008; AZEREDO et al., 2009) o NC₅₀ possui grande potencial para ser empregado como elemento de reforço nos nanocompósitos dado a elevada L/D e proporcionou um aumento maior no E' dos nanocompósitos preparados (obtido através dos dados de DMTA) quando comparado com os outros NC em estudo neste trabalho. Portanto, é evidente que o NC₅₀ possui grande potencial para ser empregado como agente de reforço em nanocompósitos, e devido a isso, outros nanocompósitos com outros níveis de NC₅₀ foram preparados, e os resultados obtidos serão apresentados posteriormente.

5.3 Caracterizações dos nanocompósitos pectina/NC₅₀ na ausência e na presença de plastificantes

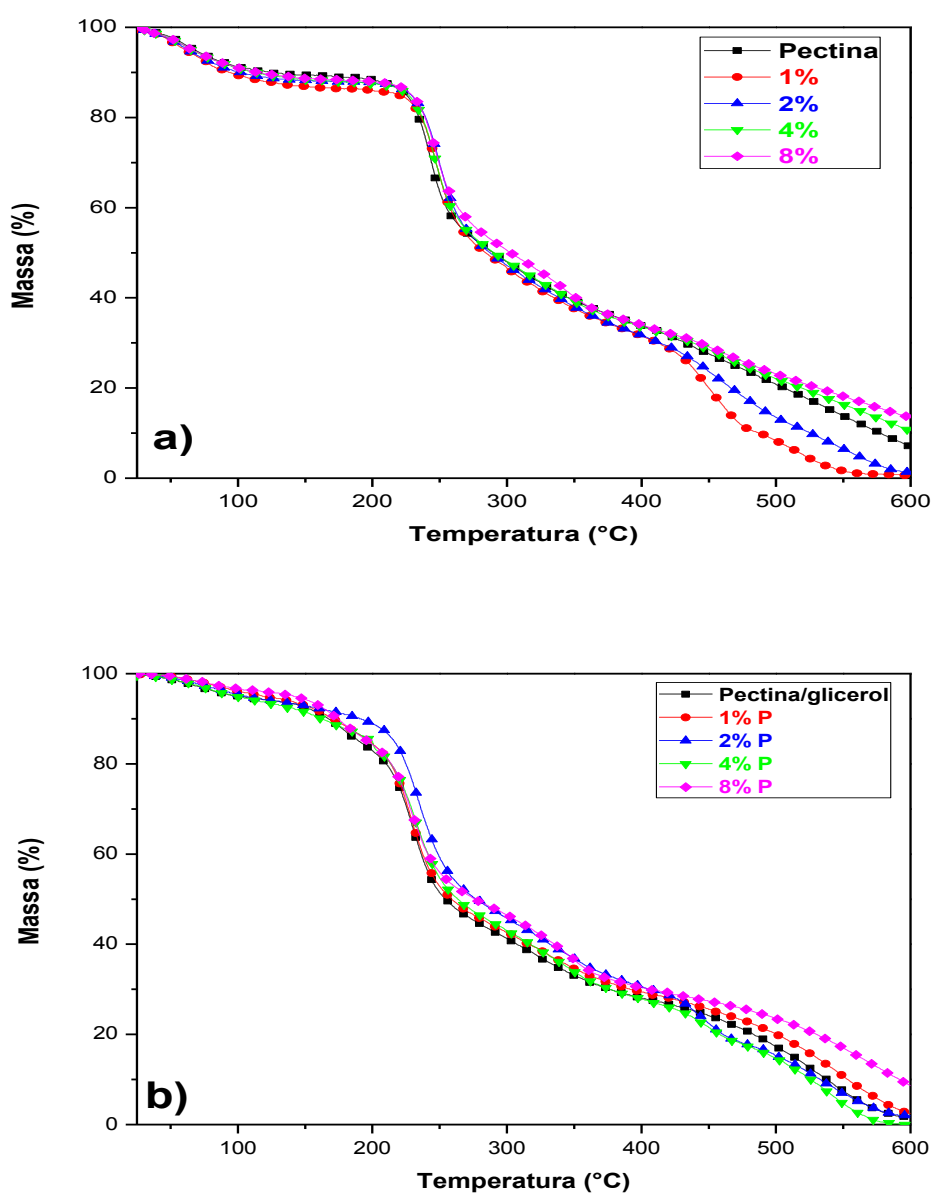
Neste trabalho, após a escolha do NC₅₀ como o elemento de reforço mais adequado para a matriz de pectina, outras percentagens de NC₅₀ foram utilizadas na elaboração de novos filmes nanocompósitos. Estes filmes foram denominados com base na percentagem de NC₅₀ utilizada como segue: 1%, 2%, 4% e 8%. Os filmes foram caracterizados em termos de propriedades térmicas, mecânicas e de barreira. Posteriormente, os filmes nanocompósitos com 25% m/m de glicerol como plastificante também foram produzidos, e denominados como segue: 1% P, 2% P, 4% P e 8% P. De maneira análoga, foram caracterizados em termos de propriedades térmicas, mecânicas e de barreira. A seguir os resultados obtidos serão apresentados.

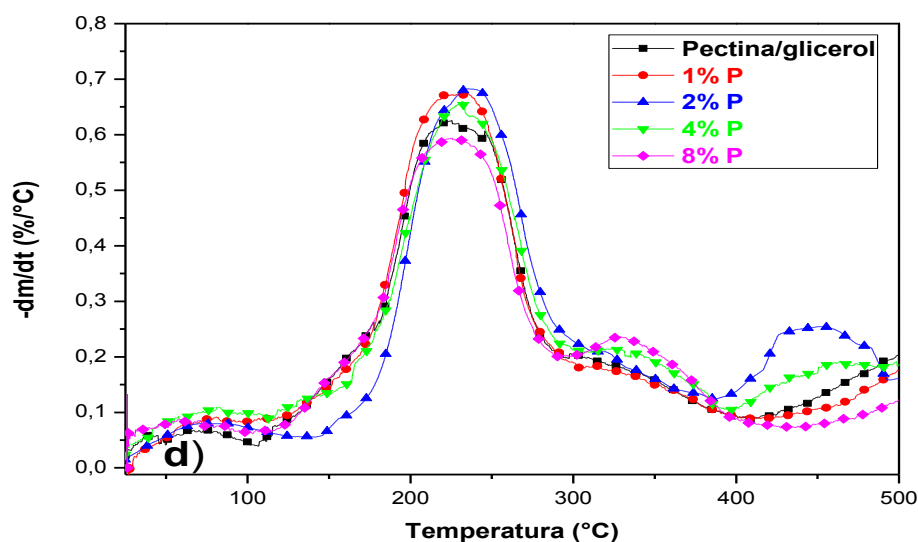
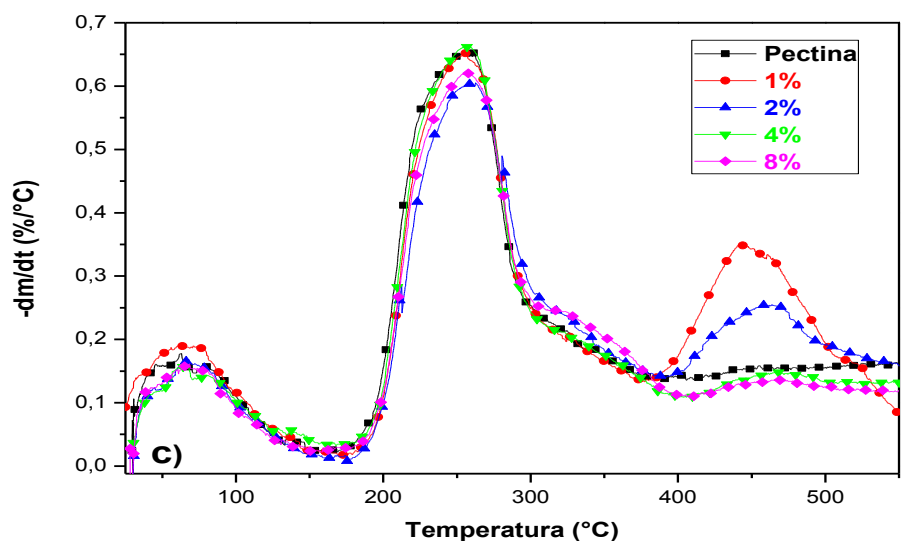
5.3.1 Análise termogravimétrica para os filmes nanocompósitos

As curvas termogravimétricas para o filme de pectina puro e para os nanocompósitos sem plastificante são apresentadas na Figura 37a, e para o filme de pectina com glicerol e para os nanocompósitos com plastificante são apresentados na Figura 37b. Ambos os termogramas foram utilizadas para estimar a estabilidade térmica destas amostras, em termos de T_{onset} e T_{máx}. As curvas de DTG são apresentadas na Figura 37c para os filme de pectina puro e para os nanocompósitos sem plastificante, e

na Figura 37d para o filme de pectina com glicerol e para os nanocompósitos com glicerol.

Figura 37: Curvas de TGA para os nanocompósitos sem plastificante (a), Curvas de TGA para os nanocompósitos com plastificante (b), Curvas de DTG para os nanocompósitos sem plastificante (c) e Curvas de DTG para os nanocompósitos com plastificante (d).





Fonte: A autora.

Através da análise das curvas termogravimétricas da pectina pura e dos nanocompósitos sem glicerol apresentadas na Figura 37a, e as curvas de DTG apresentadas na Figura 37c, três principais etapas de degradação podem ser destacadas tanto para a matriz quanto para os nanocompósitos. Para a matriz de pectina, a primeira etapa ocorre a temperaturas de cerca de 230 °C, (T_{onset}), a segunda em torno de 250 °C (mudança no perfil da curva e segundo pico na curva de DTG) e estão associados com a despolimerização das cadeias de pectina (GHAFARI et al., 2007). Estas duas etapas de degradação podem estar relacionados com a ampla faixa de massa molar (30,000-

100,000 g mol⁻¹) deste polímero. A terceira etapa de degradação ocorre a temperaturas de cerca de 450 °C e está associada com a degradação e decomposição do resíduo carbonizado em produtos gasosos de baixa massa molecular (ROMAN; WINTER, 2004).

De maneira análoga, a estabilidade térmica dos nanocompósitos sem glicerol, também exibem três etapas de degradação, e estas temperaturas são muito próximas das temperaturas de degradação da matriz de pectina, a temperatura média para todos os nanocompósitos foi de 230 ± 3 °C, 269 ± 3 °C e 446 ± 4 °C respectivamente. Isso indica que a adição dos NC não alterou significativamente a temperatura de degradação da matriz de pectina. Resultados semelhantes foram obtidos por Silvério e seus colaboradores em nanocompósitos de Poli álcool vinílico e NC (SILVÉRIO et al., 2013). Entretanto há registros na literatura, como nos trabalhos de Cruz, que a incorporação de NC em filmes de gelatina e galactomanana provocaram um aumento na estabilidade térmica dos filmes. O valor de temperatura atribuído à estabilidade térmica do filme puro foi de 162 °C e nos filmes com 5% de NC foi 191 °C (CRUZ, 2014).

As curvas termogravimétricas da pectina com glicerol e dos nanocompósitos com glicerol são apresentadas na Figura 37b, e as curvas de DTG são apresentadas na Figura 37d. A adição de glicerol provocou uma redução na estabilidade térmica da matriz de pectina com plastificante e de todos os nanocompósitos com plastificante, devido a uma diminuição nas interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas causadas pela adição do plastificante. A estabilidade térmica de nanocompósitos com glicerol também mostrou três etapas de degradação cujas temperaturas foram próximas da matriz de pectina com glicerol, (195 °C, 256 °C, 420 °C) estas temperaturas foram, respectivamente, 196 °C, 250 °C e 411 °C.

Os polímeros quando submetidos a um tratamento térmico, podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas por ruptura de ligações químicas nas cadeias principal e lateral. A resistência térmica dos materiais poliméricos é influenciada por fatores tais como: as forças intermoleculares existentes entre as cadeias poliméricas, rigidez da estrutura e grau de ramificações (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

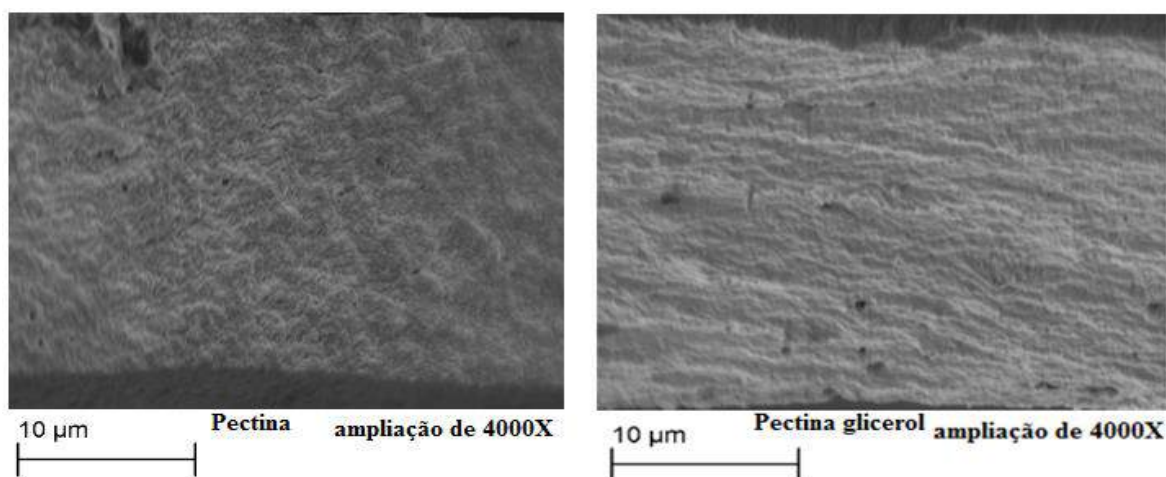
Neste sentido, a adição de glicerol nos nanocompósitos provocou uma diminuição na estabilidade térmica dos mesmos. Isso pode estar relacionado à separação das cadeias poliméricas da matriz de pectina e dos NC adicionados obtida através da

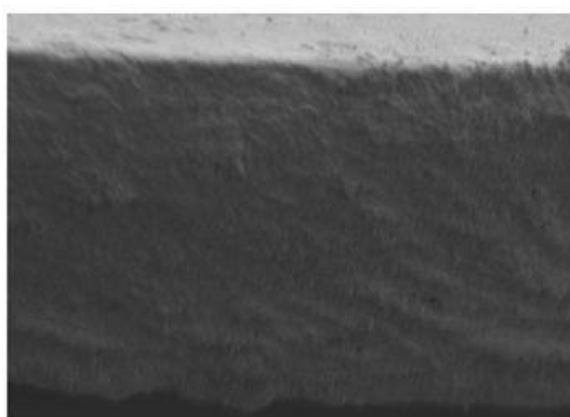
incorporação do glicerol como plastificante. Uma vez que, o processo de degradação dos polímeros através de aquecimento, compreende a quebra das ligações químicas devido ao calor, provocado pela diferença de temperatura entre a amostra e a fonte de aquecimento, e como o glicerol proporcionou um maior afastamento das cadeias poliméricas devido à diminuição das interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas de pectina e de NC, contribuindo para a diminuição da estabilidade térmica dos nanocompósitos.

5.3.2 Análise Morfológica dos nanocompósitos com Micrografia eletrônica de Varredura

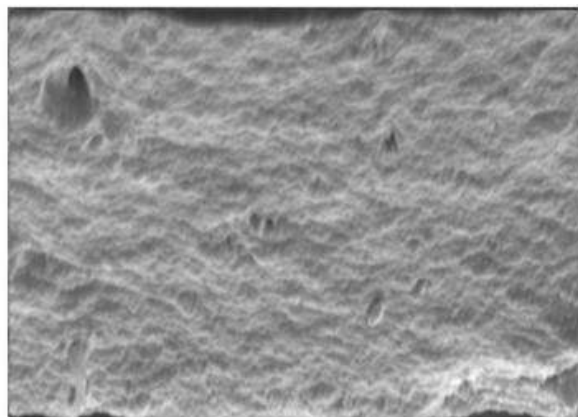
Os nanocompósitos foram caracterizados em termos de propriedades morfológicas utilizando MEV. A Figura 38 exibe as micrografias obtidas a partir da fratura em nitrogênio dos nanocompósitos. As imagens são apresentadas de forma comparativa entre os filmes de pectina puro e de pectina com glicerol e dos nanocompósitos sem e com glicerol, respectivamente.

Figura 38: Micrografias de MEV para os filmes de pectina com e sem glicerol e para todos os nanocompósitos produzidos com e sem glicerol.

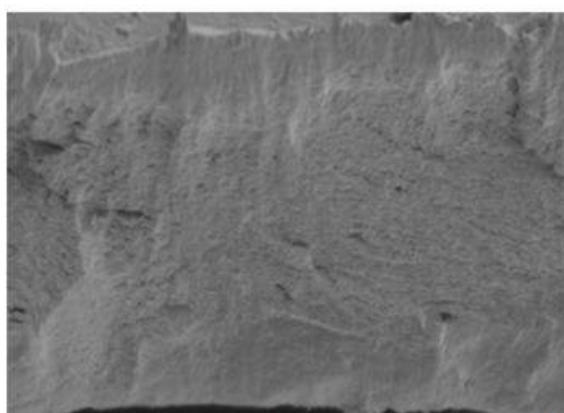




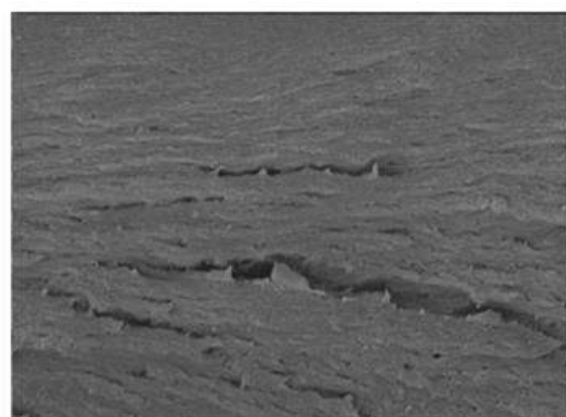
10 μ m 1% ampliação de 4000X



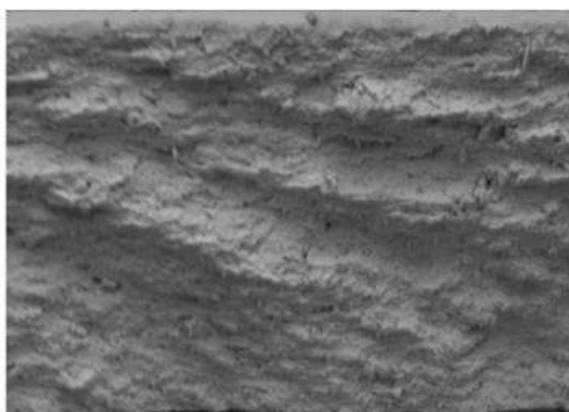
10 μ m 1%P ampliação de 4000X



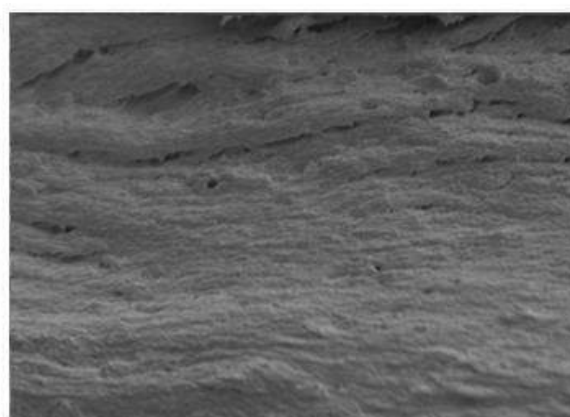
10 μ m 2% ampliação de 4000X



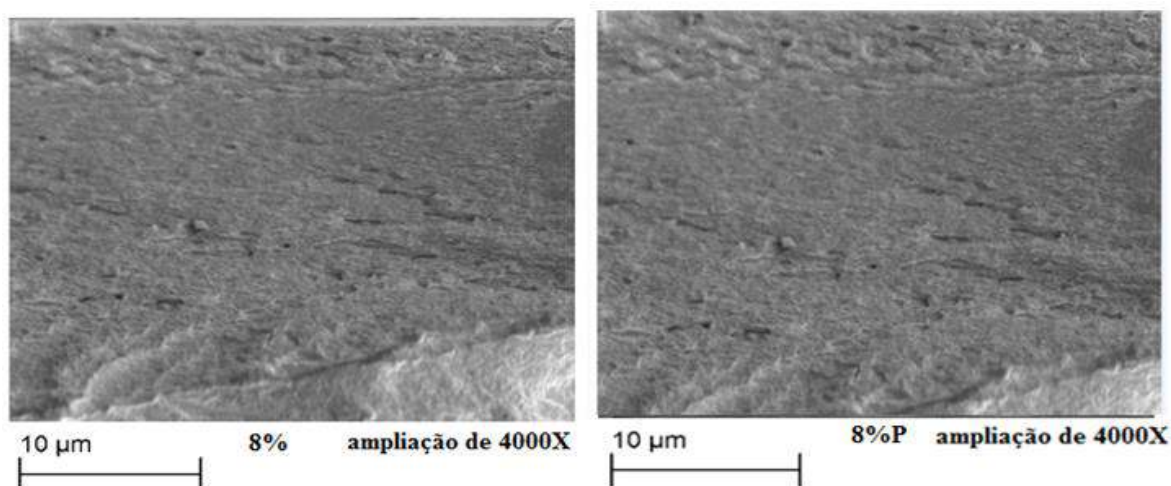
10 μ m 2%P ampliação de 4000X



10 μ m 4% ampliação de 4000X



10 μ m 4%P ampliação de 4000X



Fonte: A autora.

As micrografias apresentadas na Figura 38 mostraram que todos os filmes apresentaram-se na forma de membranas densas, com textura áspera e com pequenas fissuras. A fratura iniciou a formação de pequenas trincas (como exibe a micrografia de 2%P), porém é evidente que houve uma boa dispersão dos NC₅₀ na matriz e evidentemente, impediu a proliferação de trincas mesmo quando se empregou 8% m/m de NC₅₀.

Nos trabalhos de Paralíkar e seus colaboradores que estudaram membranas de álcool poli vinílico com NC resultados semelhantes foram obtidos. As micrografias de MEV mostraram que as membranas são densas, sem a presença de poros ou fraturas (PARALÍKAR; SIMONSEN; LOMBARDI, 2008).

Nos trabalhos de Moura e seus colaboradores, que estudaram a preparação de novos nanocompósitos comestíveis contendo nanoemulsão de canela e pectina, as micrografias de MEV para o filme de pectina puro apresentou-se com característica mais rugosa devido à adição da nanoemulsão (MOURA et al., 2014). Resultados semelhantes também foram obtidos neste trabalho, pois os filmes de pectina e os filmes nanocompósitos, de maneira similar apresentaram característica rugosa, na forma de membranas densas sem poros. Porém, nos filmes em que se adicionou glicerol nas formulações, a incorporação do glicerol proporcionou um leve efeito de alisamento da superfície dos mesmos, isto é, as micrografias ilustram superfícies menos rugosas, possivelmente devido à diminuição na fragilidade. Este efeito é mais evidente no nanocompósito com 4% m/m de NC₅₀ e seu respectivo comparativo com o nanocompósito com 4% m/m de NC₅₀ com glicerol.

Os resultados obtidos com o MEV corroboram com as observações macroscópicas dos filmes nanocompósitos, pois os filmes onde a incorporação do glicerol não foi feita apresentam-se como membranas homogêneas, porém com aspecto áspero, frágeis e quebradiças. As formulações em que foi feita a incorporação do aditivo, as membranas também foram homogêneas, houve uma diminuição no aspecto áspero, um ganho em flexibilidade e consequentemente uma diminuição na rigidez das mesmas.

A não formação de poros nas membranas confirma que as membranas são homogêneas, e que houve uma boa interação entre todos os componentes, pois não houve separação de fases entre eles, mesmo nos nanocompósitos em que se fez a adição de glicerol como plastificante. As nanopartículas adicionadas nas formulações dos filmes nanocompósitos passam a ocupar as pequenas fissuras aumentando assim sua compactação. Esse efeito ocasiona uma maior compactação no filme, contribuindo para o mecanismo de reforço, o que corrobora com os dados de DMTA dos nanocompósitos com diferentes percentagens de NC₅₀ que serão posteriormente discutidos, pois todas as percentagens utilizadas foram capazes de atuar como elemento de reforço na matriz de pectina.

5.3.3 Permeabilidade a gases

Os filmes de pectina puro, pectina com glicerol e de todos os nanocompósitos foram submetidos ao ensaio de permeabilidade de gases, utilizando o aparato experimental exibido na Figura 18. A verificação acerca da permeabilidade a gases dos filmes foi testada com dois gases (ar sintético e dióxido de carbono).

A Tabela 11 exhibe o tempo de permanência em cada um dos gases utilizados bem como a pressão máxima suportada para cada um dos filmes. Os resultados obtidos são apresentados na forma de média com o respectivo desvio padrão.

Tabela 11: Relação entre a pressão máxima do gás utilizado e tempo de permanência do filme avaliado antes do rompimento do mesmo.

Amostra	Pressão do Ar sintético/ bar	Tempo de permanência em Ar sintético /min	Pressão do Dióxido de Carbono/ bar	Tempo de permanência em Dióxido de Carbono/ min
Pectina	$5,0 \pm 0,3$	40 ± 5	$6,0 \pm 0,2$	45 ± 5
1%	$4,5 \pm 0,2$	35 ± 4	$5,0 \pm 0,2$	40 ± 3
2%	$4,0 \pm 0,3$	30 ± 3	$4,0 \pm 0,3$	35 ± 5
4%	$4,5 \pm 0,2$	35 ± 6	$4,5 \pm 0,4$	35 ± 4
8%	$4,0 \pm 0,3$	35 ± 4	$4,0 \pm 0,3$	30 ± 3
Pectina/glicerol	$5,0 \pm 0,3$	45 ± 5	$5,0 \pm 0,2$	30 ± 5
1% P	$5,5 \pm 0,2$	50 ± 5	$5,5 \pm 0,3$	30 ± 4
2% P	$5,0 \pm 0,3$	45 ± 4	$5,0 \pm 0,3$	40 ± 5
4% P	$5,5 \pm 0,3$	40 ± 3	$5,0 \pm 0,2$	45 ± 4
8% P	$6,0 \pm 0,2$	90 ± 5	$6,5 \pm 0,3$	60 ± 6

Fonte: A autora.

Diante dos dados expostos na Tabela 11, todas as amostras atuam como barreira a passagem de gases, pois em nenhuma das amostras analisadas houve permeação de gases, através da membrana analisada. Entretanto, os resultados obtidos mostram que os filmes nanocompósitos com glicerol conseguiram suportar pressões mais elevadas e resistiram a um tempo maior também. Isso pode estar relacionado à fragilidade dos filmes de pectina puro e dos filmes nanocompósitos sem glicerol, pois estes são bastante quebradiços e frágeis.

Os resultados apresentados mostram os valores de pressão máxima suportada, pois, quando se aumentou os valores de pressão, houve permeação devido à ruptura do filme evidenciada por um som característico e pela formação de uma grande quantidade de bolhas de ar no recipiente com água.

As micrografias de MEV fornecem subsídios para suportar os resultados obtidos no ensaio de permeabilidade a gases, pois, todas as membranas analisadas são membranas densas, sem a presença de poros em sua estrutura, o que facilitaria a

permeação de gases através da membrana polimérica analisada. Assim as membranas apresentam potencial de ser empregadas como barreira a gases.

A escolha destes dois gases está relacionada à aplicação dos filmes como revestimento para morangos, pois são os gases envolvidos no processo de respiração dos seres vivos. A mistura de ar sintético foi utilizada para simular a mistura de gases envolvida na composição do ar. Posteriormente, os resultados referentes aos testes de aplicação dos filmes nanocompósitos para revestimento de morangos serão adequadamente apresentados.

5.3.4 Permeabilidade ao vapor de água e Ângulo de contato dos filmes

Dois processos físico-químicos estão envolvidos no ensaio de permeabilidade aos vapores de água, sendo eles, o processo de sorção (adsorção e absorção) e a difusão. Experimentalmente, fez-se a adição de água deionizada no interior da cela de pesagem, e com o passar do tempo às moléculas de água presente no interior da cela, devido ao processo de adsorção, isto é, houve acúmulo das moléculas de água na superfície do filme analisado. Estas moléculas migraram do interior da cela para a superfície do filme em estudo. Esse processo foi facilitado devido à característica intrínseca dos filmes de serem hidrofílicos, ou seja, a afinidade pela água favoreceu o processo de difusão das moléculas de água de uma região mais concentrada (interior da cela) para a região menos concentrada (superfície externa do filme polimérico em estudo).

As celas de pesagem foram adequadamente condicionadas em um dessecador com um agente controlador da umidade relativa do sistema, que neste trabalho foi o pentóxido de Fósforo, que por ser bastante higroscópico, absorve água rapidamente. Assim, as moléculas de água que inicialmente se adsorveram, posteriormente difundiram através do filme analisado, e foram facilmente absorvidas pelo pentóxido de fósforo.

Com o passar do tempo, foi evidenciado que de fato esses dois processos ocorreram, pois houve a adsorção de moléculas de água na superfície do filme e, posterior difusão das mesmas através do filme polimérico em estudo, devido à diminuição da massa do conjunto analisado (cela de pesagem, água e filme polimérico) e posterior absorção das moléculas de água na superfície externa do pentóxido

(inicialmente na forma de um pó branco) que com o passar do tempo de análise torna-se líquido.

Este experimento deve ser realizado em um ambiente de temperatura controlada, pois, a variável temperatura, altera o grau de agitação das moléculas e consequentemente provoca reflexos no processo de adsorção e de difusão das mesmas sob a superfície do filme. Além do que, se temperaturas muito elevadas forem utilizadas a água presente no interior da cela pode eventualmente evaporar.

Neste ensaio avaliou-se a diferença de permeabilidade em relação aos vapores de água entre os diferentes filmes em estudo, para isso as amostras foram divididas em três conjuntos de amostras, sendo os ensaios realizados em diferentes dias, por isso os valores que serão apresentados para a temperatura (T) e para os valores de ΔP_v são distintos.

Assim, o conjunto 1 refere-se ao filme de PVC cuja T foi de $20,9 \pm 0,13$ °C e a ΔP_v foi de 18,55 Torr, o conjunto 2 refere-se aos filmes de pectina puro e aos filmes nanocompósitos sem incorporação de glicerol, cuja temperatura (T) foi de $21,1 \pm 1,14$ °C, e a ΔP_v foi de 18,78 Torr, e finalmente o conjunto 3 refere-se aos filmes de pectina com glicerol e aos filmes nanocompósitos com glicerol cuja T foi de $22,4 \pm 1,02$ °C, e a ΔP_v foi de 20,32 Torr.

A Tabela 12 exhibe os valores da espessura dos filmes utilizados no ensaio, (e) bem como os valores do coeficiente angular do gráfico entre a variação da massa perdida em função do tempo do ensaio, representada por $(\Delta m/\Delta t)$, o fluxo, J, e a permeabilidade ao vapor de água representado por P_w para cada um dos filmes. Os resultados são apresentados em termos de valores médios com o respectivo desvio padrão.

Tabela 12: Valores de espessura, coeficiente angular da curva de perda de massa versus tempo de permeabilidade ($\Delta m/\Delta t$), fluxo total (J), permeabilidade ao vapor de água (Pw) para os filmes testados em duplicata.

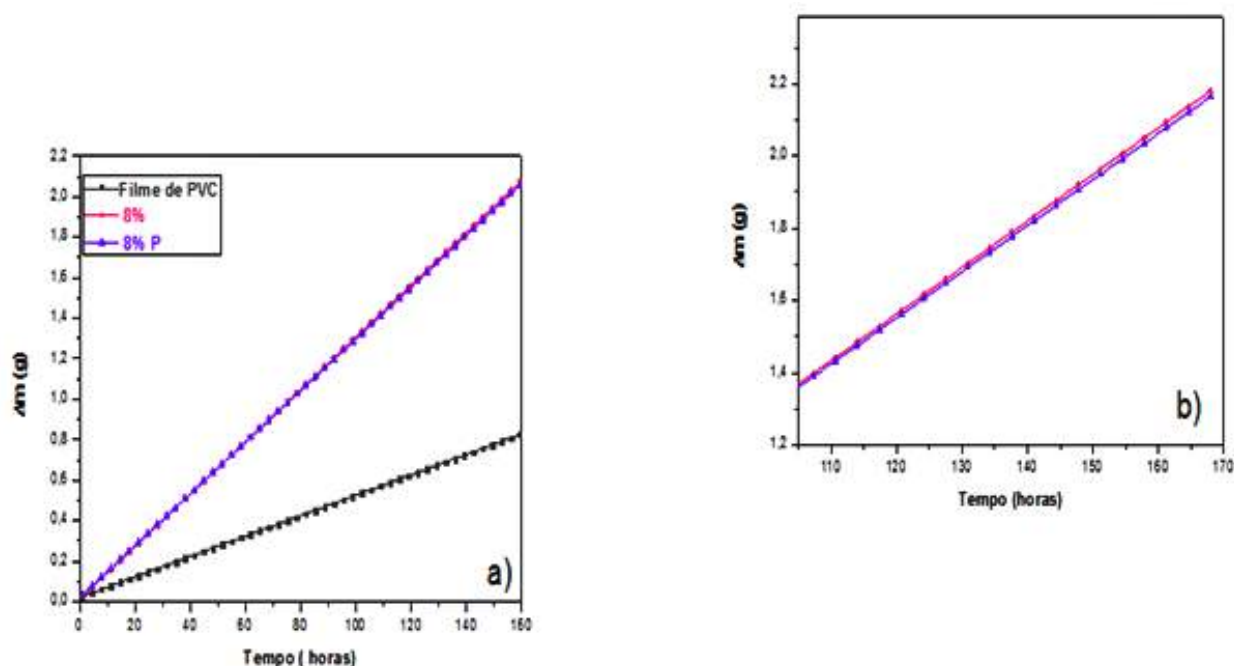
Amostra	Espessura (cm)	$\Delta m/\Delta t$ (g/h)	J (g/h.cm ²)	Pw (cm ² /s)	Média de Pw (cm ² /s) \pm desvio padrão
PVC (1)	$1,20 \times 10^{-03}$	0,00473	$6,410 \times 10^{-04}$	$1,172 \times 10^{-05}$	$1,250 \times 10^{-05} \pm 1,103 \times 10^{-06}$
PVC (2)	$1,20 \times 10^{-03}$	0,00536	$7,271 \times 10^{-04}$	$1,328 \times 10^{-05}$	
Pectina (1)	$1,63 \times 10^{-03}$	0,01300	$1,763 \times 10^{-03}$	$4,330 \times 10^{-05}$	$4,395 \times 10^{-05} \pm 9,192 \times 10^{-07}$
Pectina (2)	$1,65 \times 10^{-03}$	0,01323	$1,794 \times 10^{-03}$	$4,460 \times 10^{-05}$	
1% (1)	$1,73 \times 10^{-03}$	0,01404	$1,904 \times 10^{-03}$	$4,963 \times 10^{-05}$	$4,883 \times 10^{-05} \pm 1,124 \times 10^{-06}$
1% (2)	$1,78 \times 10^{-03}$	0,01321	$1,792 \times 10^{-03}$	$4,804 \times 10^{-05}$	
2% (1)	$1,21 \times 10^{-03}$	0,01595	$2,163 \times 10^{-03}$	$3,943 \times 10^{-05}$	$3,471 \times 10^{-05} \pm 6,668 \times 10^{-06}$
2% (2)	$1,07 \times 10^{-03}$	0,01372	$1,861 \times 10^{-03}$	$3,000 \times 10^{-05}$	
4% (1)	$1,73 \times 10^{-03}$	0,01259	$1,708 \times 10^{-03}$	$4,450 \times 10^{-05}$	$4,419 \times 10^{-05} \pm 4,455 \times 10^{-07}$
4% (2)	$1,07 \times 10^{-03}$	0,01278	$1,733 \times 10^{-03}$	$4,387 \times 10^{-05}$	
8% (1)	$1,63 \times 10^{-03}$	0,01286	$1,744 \times 10^{-03}$	$4,283 \times 10^{-05}$	$4,143 \times 10^{-05} \pm 1,980 \times 10^{-06}$
8% (2)	$1,52 \times 10^{-03}$	0,01289	$1,748 \times 10^{-03}$	$4,003 \times 10^{-05}$	
Pectina/glicerol (1)	$4,78 \times 10^{-03}$	0,01355	$1,838 \times 10^{-03}$	$1,228 \times 10^{-04}$	$1,371 \times 10^{-04} \pm 2,022 \times 10^{-05}$
Pectina/glicerol (2)	$5,94 \times 10^{-03}$	0,01344	$1,823 \times 10^{-03}$	$1,514 \times 10^{-04}$	
1% P (1)	$5,45 \times 10^{-03}$	0,01315	$1,784 \times 10^{-03}$	$1,359 \times 10^{-04}$	$1,306 \times 10^{-04} \pm 7,566 \times 10^{-05}$
1% P (2)	$5,01 \times 10^{-03}$	0,01318	$1,788 \times 10^{-03}$	$1,252 \times 10^{-04}$	
2% P (1)	$5,43 \times 10^{-03}$	0,01232	$1,671 \times 10^{-03}$	$1,268 \times 10^{-04}$	$1,353 \times 10^{-04} \pm 1,202 \times 10^{-05}$
2% P (2)	$5,3 \times 10^{-03}$	0,01323	$1,794 \times 10^{-03}$	$1,438 \times 10^{-04}$	
4% P (1)	$4,67 \times 10^{-03}$	0,01270	$1,723 \times 10^{-03}$	$1,125 \times 10^{-04}$	$1,641 \times 10^{-04} \pm 7,297 \times 10^{-05}$
4% P (2)	$8,13 \times 10^{-03}$	0,0139	$1,897 \times 10^{-03}$	$2,157 \times 10^{-04}$	
8% P (1)	$4,22 \times 10^{-03}$	0,01275	$1,729 \times 10^{-03}$	$1,020 \times 10^{-04}$	$1,047 \times 10^{-04} \pm 3,818 \times 10^{-06}$
8% P (2)	$4,27 \times 10^{-03}$	0,01326	$1,798 \times 10^{-03}$	$1,074 \times 10^{-04}$	

Fonte: A autora.

A Figura 39a exibe as curvas para o gráfico de Δm vs Δt para três amostras sendo elas: filme de PVC, filme nanocompósito com 8% m/m de NC₅₀ sem glicerol (8%) e filme nanocompósito com 8% m/m de NC₅₀ e com 25% m/m de glicerol (8% P) que foram utilizadas no teste de aplicabilidade na forma de filmes, que será

posteriormente apresentado. A Figura 39b exibe uma ampliação do gráfico exposto na Figura 39a para facilitar a visualização.

Figura 39: Gráfico da variação da perda de massa (Δm) em função da variação do tempo (horas) para o filme de PVC, filme nanocompósito 8% e filme nanocompósito 8% P (a) e ampliação em (b).



Fonte: A autora.

As demais curvas referentes às outras amostras apresentam comportamento semelhante e são apresentadas no APÊNDICE, mas os valores referentes à $(\Delta m/\Delta t)$ podem ser consultados na Tabela 12. Em termos de valores de fluxo ambos os filmes nanocompósitos em estudo neste trabalho apresentam valores muito próximos entre si como exibe as curvas apresentadas na Figura 39a, o filme de PVC apresentou comportamento similar, porém difere na inclinação da curva.

Quando se analisa os valores de P_w para os filmes nanocompósitos, expressos na Tabela 12, os valores de P_w diferem muito pouco entre si, mas podem ser dividido em dois conjuntos, o que não foi feita a incorporação e com a incorporação do glicerol. Assim, diante da dificuldade em se discutir os resultados de P_w das amostras as medidas de ângulo de contato são necessárias, pois fornecem subsídios para uma mais adequada discussão dos resultados que foram obtidos. Vale ressaltar que as realizações das medidas de ângulo de contato sofrem influências de alguns fatores tais

como: a natureza das superfícies sólidas em que se realiza o ensaio, pois normalmente é bastante difícil obter-se uma superfície isenta de impurezas.

A Tabela 13 exibe os valores de Pw e de ângulo de contato das amostras de maneira comparativa.

Tabela 13: Valores de Permeabilidade ao vapor de água (Pw) e ângulo de contato.

Amostra	Média de Pw (cm ² /s) ± desvio padrão	Ângulo de contato em água (°)
PVC	$1,250 \times 10^{-05} \pm 1,103 \times 10^{-06}$	$79,66 \pm 0,39$
Pectina	$4,395 \times 10^{-05} \pm 9,192 \times 10^{-07}$	$57,08 \pm 0,82$
1%	$4,883 \times 10^{-05} \pm 1,124 \times 10^{-06}$	$55,09 \pm 0,42$
2%	$3,471 \times 10^{-05} \pm 6,668 \times 10^{-06}$	$53,27 \pm 0,49$
4%	$4,419 \times 10^{-05} \pm 4,455 \times 10^{-07}$	$51,50 \pm 0,74$
8%	$4,143 \times 10^{-05} \pm 1,980 \times 10^{-06}$	$50,98 \pm 0,78$
Pectina/Glicerol	$1,371 \times 10^{-04} \pm 2,022 \times 10^{-05}$	$54,49 \pm 1,14$
1% P	$1,306 \times 10^{-04} \pm 7,566 \times 10^{-05}$	$51,14 \pm 0,97$
2% P	$1,353 \times 10^{-04} \pm 1,202 \times 10^{-05}$	$48,91 \pm 0,73$
4% P	$1,641 \times 10^{-04} \pm 7,297 \times 10^{-05}$	$41,38 \pm 0,83$
8% P	$1,047 \times 10^{-04} \pm 3,818 \times 10^{-06}$	$29,92 \pm 0,80$

Fonte: A autora.

Como esperado, o filme de PVC apresentou menor valor de Pw quando comparado com os filmes nanocompósitos, o que corrobora com os valores do ângulo de contato, apresentados na Tabela 13, indicando que este polímero possui certa hidrofobicidade em relação à água.

Os valores de ângulo de contato mostram uma tendência, pois à medida que houve a incorporação dos NC₅₀, houve uma diminuição nos valores de ângulo de contato dos filmes. E mais especificadamente, à medida que a percentagem de NC₅₀ foi progressivamente aumentada, uma redução nos valores foi observada, onde o caso em

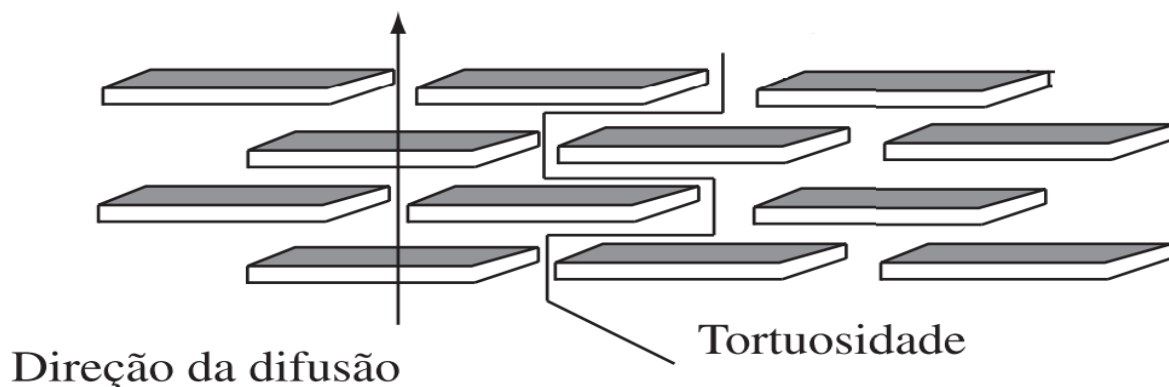
que esta tendência se torna bastante evidente refere-se ao comparativo dos filmes 8% e 8%P que diferem entre si, de acordo com a formulação no emprego de glicerol a formulação do 8% P.

De acordo com os dados expostos na Tabela 13, um aumento na Pw do filme com 1% (m/m) de NC₅₀ em nanocompósitos sem glicerol, foi observado. O aumento na Pw e a diminuição dos valores de ângulo de contato podem ser explicados pela natureza hidrofílica dos NC, em comparação com a matriz de pectina. No entanto, quando a carga foi aumentada para (2 e 8% m/m de NC₅₀), respectivamente, foram reduzidos os valores de Pw, porque há formação de rede entre as cadeias de celulose, devido à interação entre os NC através das interações intramoleculares e intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio, que induzem a um decréscimo nos valores de Pw, em comparação com a matriz de pectina pura. Resultados semelhantes também foram obtidos por Bras e colaboradores (BRAS et al., 2010).

Neste sentido, esperava-se que a incorporação de 4% m/m de NC₅₀ também provocasse uma diminuição nos valores de Pw dos filmes devido à formação da rede entre as cadeias de celulose, porém os valores de Pw para esse filme teve um leve aumento. Isto pode ser atribuído à má dispersão dos NC na matriz de pectina nos filmes avaliados. Em contrapartida, nos filmes nanocompósitos com 8% m/m, ou seja, filme 8% foi observada uma redução nos valores de Pw, indicando que não houve a aglomeração dos NC nos filmes avaliados.

Há relatos na literatura como nos trabalhos de Paralíkar e seus colaboradores que os NC utilizados nos filmes nanocompósitos como agente de reforço podem reduzir a Pw dos nanocompósitos (PARALÍKAR; SIMONSEN; LOMBARDI, 2008). O mecanismo proposto foi relacionado com a elevada cristalinidade, a forma de haste, e a induzida tortuosidade do NC dispersos na matriz de pectina como exhibe a Figura 40 formando o nanocompósito polimérico (BRAS et al., 2010). Assim como ocorre uma diminuição nos valores de fluxo devido ao caminho mais tortuoso proporcionado pela adição dos NC na matriz, para as moléculas de água que estão neste processo de difusão.

Figura 40: Ilustração representativa da tortuosidade imposta pela adição dos nanocristais de celulose na matriz de pectina.



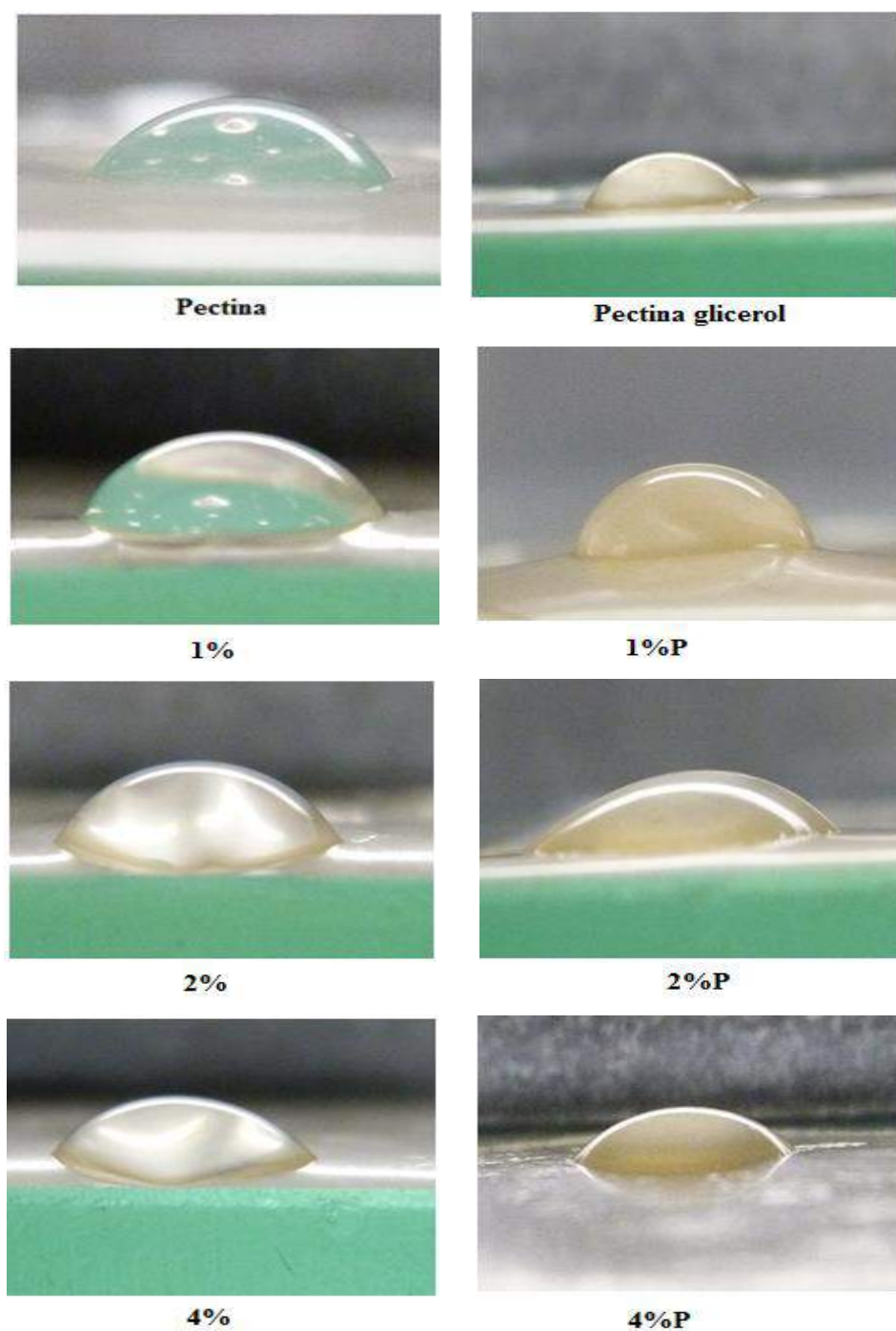
Fonte: Morales et al., 2010.

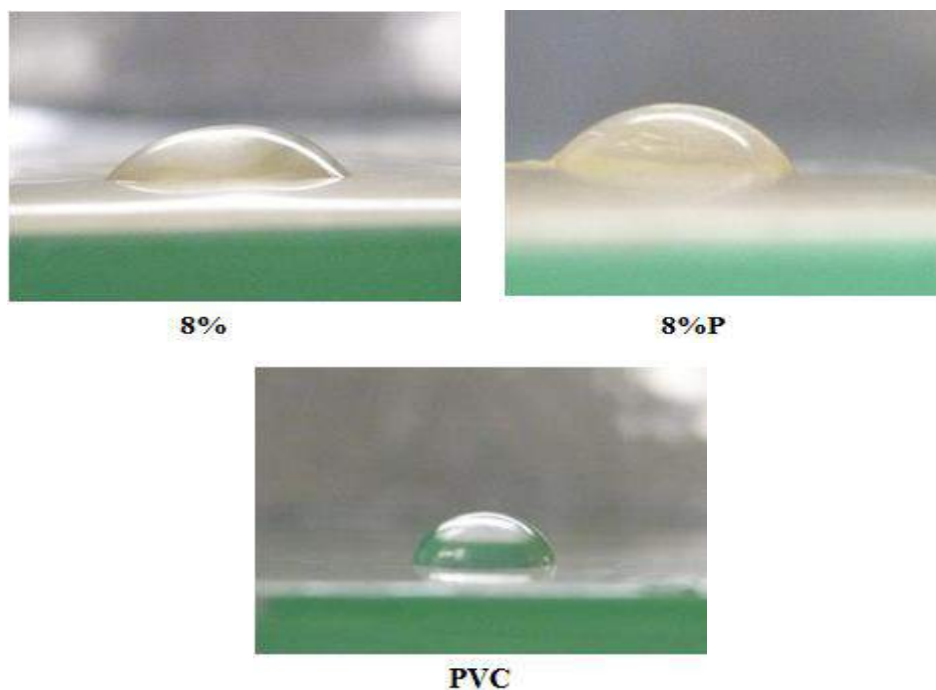
Quando se analisa o conjunto dos filmes de pectina e dos filmes nanocompósitos em que a incorporação do glicerol foi feita, os valores de P_w aumentaram cerca de 10x, quando comparados com os filmes em que a incorporação do glicerol não foi realizada. Além disso, uma diminuição nos valores do ângulo de contato, como exibe a Tabela 13, também foi observada. Essa diminuição pode ser explicada pela natureza hidrofílica do glicerol e dos NC em comparação com a matriz de pectina. Resultados semelhantes foram observados por (GALUS; UCHÁŃSKI; LENART, 2013) quando a concentração de glicerol foi de 30, 50 e 70% (m/m) respectivamente, em filmes de pectina, a P_w aumentou ligeiramente quando a quantidade de glicerol foi aumentada progressivamente.

Assim a adição do plastificante (glicerol) provocou reflexos na estabilidade térmica dos nanocompósitos apresentados na seção 5.3.1, e nas propriedades de barreira, pois contribuiu para aumentar a solubilidade do nanocompósito em água, pois o aditivo (glicerol) e o penetrante (água) contribuíram para o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, pois, aumenta a interação entre a matriz-aditivo-penetrante, e proporcionou um efeito de amaciamento nos filmes nanocompósitos, observado pelo aumento na flexibilidade dos filmes em estudo, e consequentemente provocaram um aumento nos valores do Fluxo, J , (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; HAQ; HASNAIN; AZAM, 2014).

A Figura 41 exibe as fotografias ilustrativas da gota formada no ângulo de contato dos filmes nanocompósitos e do filme de PVC em água, assim que a gota de água foi depositada sobre a superfície do filme.

Figura 41: Fotografias do ângulo de contato em água para os filmes de pectina com e sem glicerol e para todos os nanocompósitos produzidos com e sem glicerol e do filme de PVC.





Fonte: A autora.

Como foi anteriormente discutido no item 5.3.3, todos os filmes poliméricos em estudo neste trabalho atuaram como barreira a passagem de gases, no entanto como exibe os dados das Tabelas 12 e 13 permitiram a passagem de moléculas de água. Isso pode estar relacionado às características intrínsecas dos filmes analisados, pois, os filmes são hidrofílicos devido a sua composição predominantemente polar, atribuídos a grande quantidade de grupos hidroxilas e as intensas e extensas interações intermoleculares e intramoleculares do tipo ligação de hidrogênio.

Neste sentido, os gases utilizados foram uma mistura de ar sintético, utilizado para simular a composição do ar atmosférico que é composto predominantemente pelos gases diatômicos Nitrogênio e Oxigênio, e pelo gás monoatômico Argônio. Excepcionalmente, a mistura de ar sintético é composta apenas pelos gases diatômicos. Assim, ambos os gases analisados (ar sintético e dióxido de carbono) são predominantemente moléculas apolares, e com isso, a passagem dos mesmos através dos filmes poliméricos em estudo não sofreu influências da hidrofilicidade das mesmas.

Há relatos na literatura de filmes de pectina com outros aditivos, em que houve permeação de gases, como nos trabalhos de Batista e seus colaboradores, em que se fez a adição de ácidos graxos a filmes de pectina e houve permeação de gás Oxigênio através dos filmes. Os filmes de Pectina de baixo grau de esterificação com ácido

láurico em torno de 6% m/m, foi de $9,98 \pm 1,55 \text{ cm}^3\mu\text{m/m}^2\text{d kPa}$, com ácido palmítico $10,89 \pm 1,33 \text{ cm}^3\mu\text{m/m}^2\text{d kPa}$ e ácido esteárico $11,49 \pm 0,38 \text{ cm}^3\mu\text{m/m}^2\text{d kPa}$. As diferenças podem estar relacionadas, pois a pectina utilizada foi de baixo grau de esterificação e os aditivos adicionados são de natureza predominantemente apolar, assim os ácidos graxos adicionados não foram incorporados de maneira homogênea pela matriz de pectina e consequentemente, a matriz se tornou mais exposta facilitando a passagem dos gases pela estrutura dos filmes (BATISTA; TANADA-PALMU; GROSSO, 2005).

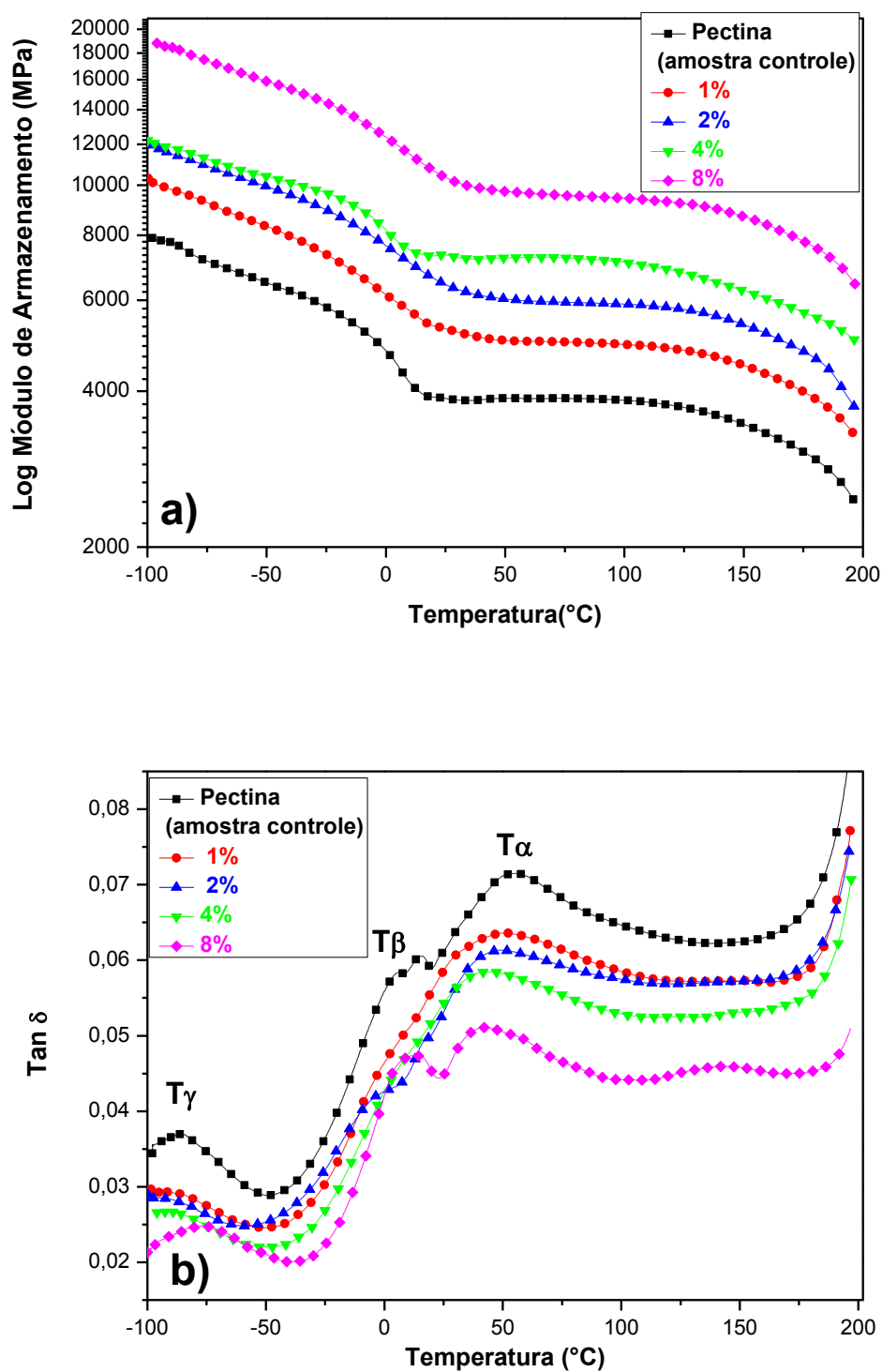
5.3.5 Análise dinâmico-mecânica dos filmes nanocompósitos com diferentes percentagens de NC₅₀ na ausência e na presença de glicerol como plastificante

Dada a escolha prévia dos NC₅₀ como o mais adequado para atuar como elemento de reforço para a matriz de pectina de maçã, novos filmes nanocompósitos foram produzidos com distintas percentagens deste elemento de reforço. Estes filmes também foram caracterizados em termos de propriedades térmicas (seção 5.3.1) e de barreira (seções 5.3.3 e 5.3.4) como já foi previamente apresentado.

Os resultados das propriedades mecânicas utilizando o DMTA serão apresentados da seguinte maneira: primeiramente para os filmes nanocompósitos em que não há incorporação de glicerol em termos de curvas de E' e as curvas de $\tan \delta$ para discussão dos processos de relaxação polimérica existentes. Posteriormente de maneira análoga, serão apresentados os resultados para os filmes nanocompósitos em que houve a incorporação do glicerol.

A Figura 42a exibe a evolução das curvas de E' medidas como uma função da temperatura para o filme de pectina puro e para os filmes nanocompósitos com 1, 2, 4 e 8% m/m de NC₅₀, a fim de avaliar como os NC adicionados nas formulações dos filmes, podem influenciar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. A Figura 42b exibe as curvas de $\tan \delta$ medidas como uma função da temperatura para o filme de pectina puro e para os filmes nanocompósitos com diferentes níveis de NC₅₀ e sem glicerol.

Figura 42: Dados de DMTA obtidos para o filme de pectina puro e para os filmes nanocompósitos de pectina/NC₅₀, com diferentes níveis de NC em (a) o módulo de armazenamento (E'), e (b) $\tan \delta$ dos filmes nanocompósitos em função da temperatura.



O intuito em se adicionar os NC nas formulações dos nanocompósitos, foi justamente de que houvesse um aumento nos valores de E' , reflexos da capacidade de reforço dos NC, devido a sua elevada L/D, como apresentado nas curvas de E' (Figura 42a). De fato como esperado, ocorreu um significativo reforço nos filmes nanocompósitos, evidente nas regiões de mobilidade restrita, imposta pelo abaixamento da temperatura (temperaturas negativas). Para todas as amostras dos nanocompósitos sem plastificante na região de aproximadamente $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ houve um aumento proporcional nos valores de E' à medida que se aumentou o percentual de NC, como mostra os dados expostos na Tabela 14 e as curvas de E' apresentadas na Figura 42a.

O Primeiro conjunto de dados da Tabela 14 foi elaborado utilizando as curvas das Figuras 42a e 42b e referem-se à matriz e aos filmes nanocompósitos sem o aditivo glicerol. Já o segundo conjunto de dados foi elaborado utilizando as curvas das Figuras 43a e 43b e referem-se à matriz e aos filmes nanocompósitos na presença do aditivo glicerol.

Tabela 14: Principais processos de relaxação para a matriz da pectina e para os nanocompósitos sem e com glicerol abaixo da temperatura de transição vítrea (T_{γ}), em faixa de temperatura positiva (T_{β}) e na temperatura de transição vítrea (T_g), módulo de armazenamento (E') estimado a -75 e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o filme puro de pectina e para os nanocompósitos.

Amostras	Espessura (cm)	$E'_{-75\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{75\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	T_{γ} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{β} ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Pectina	0,0643	7140	3874	-88	14	54
1%	0,0584	9258	4977	-88	11	48
2%	0,0440	10899	5941	-89	12	46
4%	0,0313	11232	7241	-90	13	44
8%	0,0432	17407	9558	-75	17	41
Pectina/glicerol	0,0677	7070	3922	---	---	39
1% P	0,0660	9890	2311	---	-60	41
2% P	0,0669	9750	3647	---	-58	40
4% P	0,0813	11572	2439	---	-47	45
8% P	0,0576	13144	3884	---	-49	21

Fonte: A autora.

Analogamente ao que foi obtido para nanocompósitos com diferentes tipos de NC utilizados como elemento de reforço na matriz de pectina, exibidas na Figura 36a na região de maior mobilidade, isto é, na região elastômerica, não houve um aumento significativo nos valores de E' para as amostras, quando se compara com os valores obtidos na região de mobilidade restrita imposta pela diminuição da temperatura, na região vítrea, mas os NC foram capazes de atuar como elemento de reforço em regiões de temperatura negativa e de temperatura positiva, com base no aumento nos valores de E' como apresentado na Tabela 14.

Pela análise comparativa das curvas de $\tan \delta$ de acordo com a Figura 42b mostram que as curvas apresentam perfil característico, onde as amostras que mais se destacaram são a da matriz de pectina de maçã e o filme nanocompósito com 8% m/m de NC₅₀ (8%), três processos distintos de relaxação polimérica ocorrem em faixas distintas de temperatura, como exhibe os dados expostos na Tabela 14. A denominação referente à atribuição destes processos foi previamente apresentada na seção 5.2.

Uma diminuição na T_g dos nanocompósitos, também foi observada como exhibe os dados experimentais, 54 °C para o filme de pectina puro e 41 °C para o nanocompósito com 8% m/m de NC₅₀, mostrando que o NC provocou alterações na T_g dos nanocompósitos. O fato dos NC adicionados provocarem uma diminuição dos valores da T_g dos filmes nanocompósitos, indica que estes podem ter atuado como plastificantes, no sentido de que promoveram uma considerável separação entre as cadeias poliméricas nos filmes nanocompósitos, além de exercer o efeito de reforço.

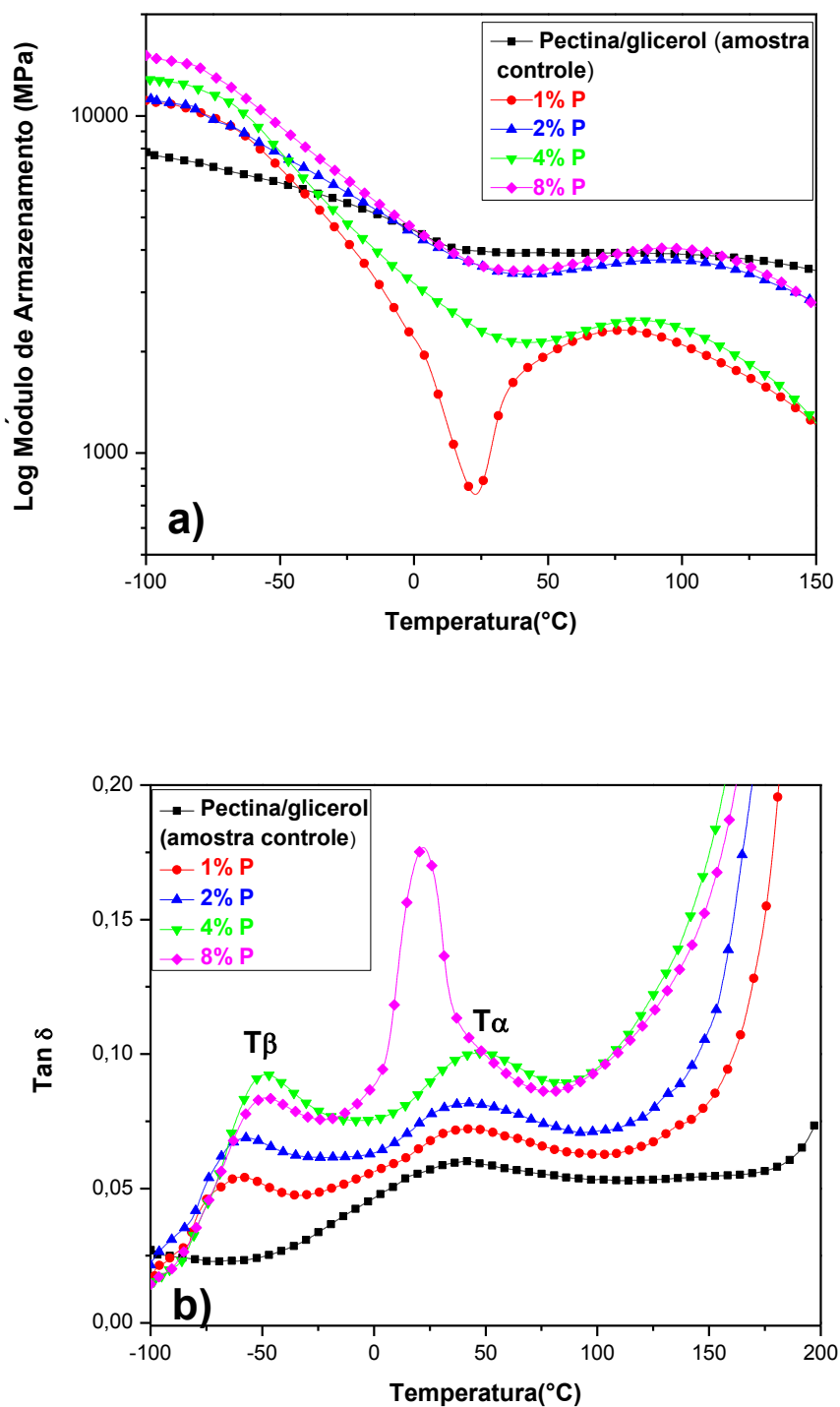
Os filmes nanocompósitos produzidos foram bastante quebradiços e frágeis, o que dificulta a trabalhabilidade com os mesmos, assim neste sentido adição de um plastificante foi realizada. A incorporação do plastificante as formulações, possibilita que haja interações entre a matriz e NC (elemento de reforço) e o aditivo incorporado, pois ocorre adicionalmente interação entre a matriz, os NC e o aditivo (plastificante) e não mais somente entre a matriz e os NC. O plastificante utilizado nas formulações dos nanocompósitos foi o glicerol, devido a sua natureza polar, atribuída aos grupos hidroxilas que possibilitaram a ocorrência de filmes nanocompósitos homogêneos devido à interação entre a matriz, o elemento de reforço (NC) e o aditivo (glicerol), como reportado na seção 5.3.2 com os resultados de MEV dos filmes nanocompósitos. Como esperado, a adição de plastificantes nos nanocompósitos, provocou um aumento na flexibilidade dos filmes, melhorando a trabalhabilidade dos mesmos.

Nas seções anteriores foram apresentados os resultados obtidos nas caracterizações dos filmes nanocompósitos com e sem glicerol, e foram estabelecidas as devidas comparações, com os filmes sem plastificante. Como apresentado, a adição de glicerol como plastificante provocou alterações nas propriedades térmicas e de barreira dos nanocompósitos em estudo. De maneira análoga, a adição de glicerol também teve reflexos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

A Figura 43a exibe as curvas de E' medidas como uma função da temperatura para o filme de pectina com glicerol e para os filmes nanocompósitos com 1, 2, 4 e 8% m/m de NC₅₀ e 25% m/m de glicerol a fim de avaliar os efeitos da adição do glicerol, e do conteúdo de NC₅₀ sobre as propriedades dos nanocompósitos. A Figura 43b exibe as curvas de $\tan \delta$ medidas como uma função da temperatura para o filme de pectina com glicerol e para os filmes nanocompósitos com 1, 2, 4 e 8% m/m de NC₅₀ e 25% m/m de glicerol.

A escolha dos 25% m/m de glicerol em relação a massa final dos filmes, foi selecionado com base em testes preliminares, onde esta percentagem apresentou o melhor comportamento.

Figura 43: Dados de DMTA obtidos para o filme de pectina puro e para os filmes nanocompósitos de pectina/NC₅₀ com glicerol com diferentes níveis de NC em (a) o módulo de armazenamento (E'), e (b) $\tan \delta$ dos filmes nanocompósitos em função da temperatura.



Fonte: A autora.

A adição de NC provocou alterações no perfil das curvas de E' para todos os nanocompósitos com plastificante, como exibe a Figura 43a, uma vez que a quantidade de glicerol adicionada foi a mesma para todos os nanocompósitos. Este comportamento, possivelmente pode ser explicado da seguinte forma: a propriedade mecânica E' está relacionada à rigidez do material, e como a adição de glicerol nos nanocompósitos, diminuiu a rigidez dos mesmos, era esperado que o E' dos mesmos diminuíssem devido ao efeito da incorporação do glicerol (plastificante).

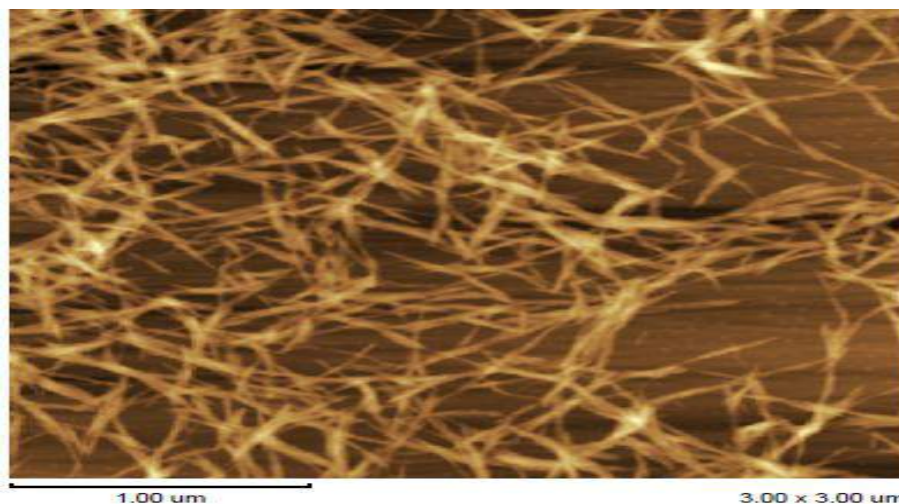
Pela análise comparativa das curvas de E' da Figura 43a e dos dados expostos na Tabela 14 os NC foram capazes de atuarem como elemento de reforço apenas em regiões de temperatura negativa. Já na região elastômerica somente as formulações em que se empregaram as percentagens de 2% e 8% m/m de NC, (2% P e 8% P) apresentaram comportamento similar ao da matriz de pectina com glicerol.

Como mostra as curvas de E' da Figura 43a, duas curvas apresentaram comportamento anômalos quando comparadas com as demais curvas. Para a primeira curva (curva em vermelho) quando apenas 1% m/m de NC foi adicionado. A hipótese suportada pela teoria de percolação dos NC pode ser utilizada para a explicação deste comportamento anômalo, devido à pequena adição de NC. Essa teoria atribui a formação de uma rede rígida através de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre as cadeias de NC, como ilustra a micrografia de AFM da Figura 44.

Esta hipótese é suportada pelos cálculos obtidos utilizando o modelo de percolação, como apresentado na seção 4.15, cujo valor foi de 2% m/m. Assim, obviamente 1% m/m encontra-se abaixo do limiar, indicando que a quantidade de NC incorporada pode ter sido insuficiente para a formação da rede tridimensional apresentada na Figura 44. Acima do limiar de percolação, presume-se que as nanopartículas podem se ligar e formar uma rede contínua tridimensional mais facilmente dada a maior quantidade de NC adicionada nos nanocompósitos (KALIA et al., 2011).

Como exibe a Figura 44, a formação desta rede tridimensional entre as cadeias de celulose, ocorreu a partir do nanocompósito com 2% m/m de NC₅₀. Na medida em que o nível de NC foi aumentado para 2% m/m, este comportamento tornou-se menos evidente, (exceto na curva com 4% m/m que será posteriormente comentado) indicando que a quantidade de NC empregado, pode estar relacionada com a formação desta rede rígida tridimensional formada entre as cadeias dos NC.

Figura 44: Micrografia de AFM representativa da formação da rede tridimensional dos NC₅₀, atribuída à teoria de percolação das nanopartículas.



Fonte: A autora.

Quando se analisa a curva com 4% m/m (curva em verde) da Figura 43a, esta curva também exibe comportamento anômalo. Como a percentagem incorporada encontra-se acima do limiar de percolação esperava-se que essa curva apresentasse comportamento semelhante ao da curva para o 2% m/m de NC₅₀ (curva em azul). Este comportamento anômalo pode estar relacionado com a má dispersão dos NC durante o preparo deste filme nanocompósito. Neste sentido, à medida que a percentagem foi aumentada para 8% m/m (curva em rosa) apresentou comportamento similar ao das outras curvas, indicando possivelmente que na medida em que a percentagem de NC₅₀ incorporada atingisse valores no mínimo iguais aos valores do limiar de percolação (2 % m/m) esperava-se que as curvas apresentassem comportamento similar.

Como apresentado nas curvas de $\tan \delta$ da Figura 43b, mostra que tanto para a matriz de pectina de maçã quanto para todos os filmes nanocompósitos com glicerol foram observados dois processos de relaxação polimérica evidente (T_β e T_g). Neste sentido, tanto a matriz (sem NC) quanto os nanocompósitos apresentaram perfil semelhante, isso pode possivelmente estar relacionado com a incorporação do glicerol às formulações, contribuindo, devido à separação das cadeias poliméricas, para o aparecimento de apenas um processo de relaxação em temperatura positiva (T_g).

A incorporação de NC no preparo dos filmes nanocompósitos provocou alterações nos valores de T_g dos nanocompósitos sem plastificante, isto é, houve uma diminuição nos valores. Neste sentido, é evidente que, quando o glicerol foi adicionado

para atuar de fato como plastificante nos nanocompósitos, contribuiu para diminuir ainda mais os valores de T_g dos nanocompósitos, quando se compara diretamente os nanocompósitos com uma mesma percentagem de NC, diferindo entre si apenas devido à adição do glicerol como exibe os dados expostos na Tabela 14. Este comportamento pode ser explicado devido ao possível efeito sinérgico entre os NC e o glicerol adicionados a matriz de pectina, o que corrobora com as micrografias de MEV dos mesmos, apresentadas na Figura 38, pois os filmes nanocompósitos apresentaram homogeneidade, sugerindo que houve boa interação entre os constituintes utilizados no preparo dos filmes nanocompósitos.

Diante do exposto, a ocorrência de distintos processos de relaxação polimérica pode ser atribuída à diversidade estrutural e química da matriz de pectina de maçã, e mais especificamente à adição de NC e do glicerol que provocaram alterações nos processos de relaxação da matriz. Neste sentido, quando se analisa de maneira comparativa as curvas de $\tan \delta$ das Figuras 42b e 43b foi possível observar que as curvas apresentaram perfis distintos.

As curvas apresentadas na Figura 42b mostraram que a matriz de pectina de maçã e os filmes nanocompósitos apresentaram três processos de relaxação polimérica evidente (T_γ , T_β e T_g) e que as curvas apresentaram certa similaridade quando se compara os perfis. Já quando se analisa as curvas da matriz e de todos os filmes nanocompósitos na presença de glicerol (Figuras 43b) estas apresentam perfil semelhante entre si, porém diferente das curvas dos filmes em que não houve incorporação do glicerol. Neste sentido, a incorporação do glicerol contribuiu para provocar uma diminuição nas temperaturas dos processos de relaxação polimérica (T_β e T_g) em relação aos filmes em que não houve incorporação deste aditivo e pode ter deslocado o processo de relaxação polimérica (T_γ) para faixas de temperatura ainda mais negativas, mas de acordo com as condições experimentais utilizadas este processo de relaxação não foi observado.

5.4 Teste de aplicações para revestimento de morangos na forma de filmes

Diante de todas as caracterizações dos filmes nanocompósitos sem e com glicerol como plastificante, a formulação de filme com 8% m/m foi escolhida como sendo a mais adequada para ser empregada nos testes de aplicações com os morangos. Em particular, diante dos resultados obtidos com o DMTA os filmes sem plastificante

com 8% m/m de NC₅₀ apresentaram resultados interessantes devido à expressiva capacidade de reforço das nanopartículas. Os resultados obtidos nos testes de permeabilidade a gases e aos vapores de água também demonstram que as membranas possuem grande potencial de aplicações, pois atuam notavelmente como barreira a passagem de gases, e houve uma pequena diminuição nos valores de Pw destes filmes.

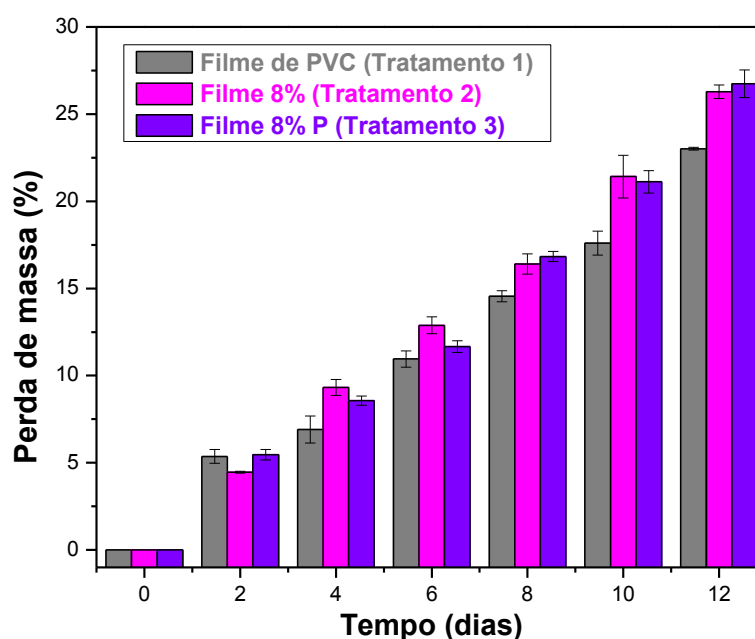
Para termos comparativos utilizou-se o filme nanocompósito produzido também com 8% m/m de NC₅₀ com glicerol, pois em termos de propriedades mecânicas, obtidos a partir dos resultados de DMTA, apresentaram comportamento similar ao da matriz na presença de glicerol considerando a capacidade de reforço em faixas de temperatura positiva.

Quanto ao teste de aplicação dois parâmetros foram analisados, a perda de massa dos conjuntos, como já foi previamente apresentado, (copinho de PS + morango + o filme empregado no tratamento) foram pesados em intervalos de dois dias durante doze dias de armazenamento em geladeira, e a força aplicada para a perfuração dos filmes bem como a deformação sofrida pelos filmes, utilizando o texturômetro.

Este longo tempo de armazenamento, foi escolhido justamente para se extrapolar as condições de armazenamento dos morangos com os filmes em estudo, pois, quando in natura, estes frutos devem ser consumidos em no máximo dois a três dias quando armazenados sob condições satisfatórias, para que não haja alterações em suas características intrínsecas.

A Figura 45 exibe um gráfico representativo da perda de massa dos morangos revestidos com os filmes de cada um dos tratamentos analisados, sendo eles tratamento 1 (Filme de PVC), tratamento 2 (Filme nanocompósito com 8% m/m de NC₅₀) e tratamento 3 (filme nanocompósito com 8% m/m de NC₅₀ e 25% m/m de glicerol).

Figura 45: Gráfico de perda de massa para os morangos revestidos como os filmes de cada um dos tratamentos avaliados.



Fonte: A autora.

A perda de massa dos conjuntos submetidos aos três tratamentos foi avaliada durante o tempo de armazenamento. Normalmente, a perda de massa ocorre durante o armazenamento devido ao seu processo respiratório, a transferência de umidade e alguns processos de oxidação (COLLA; SOBRAL; MENEGALLI, 2006). A perda de massa do conjunto refere-se à perda de massa dos morangos, e houve um aumento com o tempo de armazenamento para todos os tratamentos, como exibe a Figura 45.

Quando se estabeleceram os comparativos em termos de perda de massa entre os três filmes de cada um dos tratamentos, o tratamento 1 apresentou um melhor comportamento na perda de massa, em comparação com outros tratamentos, ao longo do tempo de armazenamento avaliado. Isso pode estar relacionado à diferença existente entre os valores de P_w das amostras, utilizadas nos tratamentos. Como resultado, a P_w inferior para o filme empregado no tratamento 1, poderia oferecer uma maior resistência à passagem de água presente no fruto, através do filme. Resultados semelhantes também foram obtidos por Mali e Grossmann que utilizaram filme de amido de Yam e filme de

PVC como embalagem para estender o tempo de armazenamento de morangos (MALI; GROSSMANN, 2003).

Quando se analisa o tempo de dois dias, pois é neste tempo que geralmente os morangos são consumidos quando in natura e quando armazenados sob condições satisfatórias para que não haja alterações nas suas características, em termos de coloração, sabor e textura; os morangos revestidos com os filmes do tratamento 1 e do tratamento 3 apresentaram valores comparáveis em termos de minimização de perda de massa (%), como exhibe a Figura 45. Adicionalmente, neste mesmo tempo de armazenamento o filme do tratamento 2, apresentou menores valores em termos de minimização de perda de massa (%), porém, mesmo com este resultado interessante do ponto de vista da potencialidade, estes filmes são quebradiços e frágeis o que inviabiliza a utilização para esta aplicabilidade em específico, devido a dificuldade com a trabalhabilidade.

As formulações utilizadas nos tratamentos 1 e 3 são distintas entre si, pois a do tratamento 1 é a embalagem que é tradicionalmente empregada no revestimento de alimentos de um modo geral, e a do tratamento 3 refere-se a formulação em estudo neste trabalho e avaliação do seu potencial para a aplicabilidade para o revestimento de morangos utilizando os filmes como embalagens. Mas mesmo diante dessas diferenças, ambas as formulações apresentaram valores comparáveis em termos de minimização de perda de massa (%). Além disso, a formulação do tratamento 3 possui uma certa flexibilidade proporcionada pela incorporação do glicerol as formulações, porém contribuiu para aumentar a hidrofiliabilidade do filme.

Com intuito em se avaliar as diferenças entre os filmes de cada um dos tratamentos em termos de força aplicada para a perfuração dos filmes dada em (N), bem como a deformação dada em (mm) sofrida pelos filmes, os valores de força máxima obtida para os filmes foram: tratamento 1 ($5,09 \pm 0,44$) N, tratamento 2 ($14,83 \pm 3,69$) N e para o tratamento 3 ($7,67 \pm 2,04$) N.

As diferenças encontradas em termos de desvio padrão para os filmes dos tratamentos 1, 2 e 3 respectivamente, estão associadas à espessura dos filmes em estudo. Para o filme de PVC (tratamento 1) por se tratar da embalagem que é tradicionalmente utilizada esta possui controle em termos de espessura do filme, como pode ser visto através dos dados de espessura apresentados na Tabela 12. Já para os filmes nanocompósitos em estudo neste trabalho (Tratamentos 2 e 3) pela própria condição de

preparo dos filmes, não é possível realizar o controle em termos de espessura destes filmes, como pode ser visto através dos dados de espessura apresentados na Tabela 12.

O filme de PVC (tratamento 1) apresentou o menor valor, possivelmente devido a sua natureza elástica, o que facilita a trabalhabilidade com o mesmo, possibilitando o revestimento de alimentos e/ou frutas. O valor mais elevado, atribuído ao segundo filme, nanocompósito com 8% m/m de NC₅₀ (tratamento 2), esta possivelmente relacionado à contribuição das nanopartículas de NC adicionadas, o que confere certa rigidez ao filme. Finalmente, para o filme nanocompósito com 8% m/m de NC₅₀ com glicerol (tratamento 3), possivelmente devido ao efeito sinérgico entre o NC e o glicerol adicionados a formulação dos filmes, contribuíram para a redução da força máxima aplicada para a perfuração dos filmes em comparação com o filme nanocompósito sem glicerol (tratamento 2). Em resumo, a incorporação do glicerol à formulação do filme do tratamento 3 proporcionou uma diminuição na rigidez do filme, refletida na diminuição nos valores de força máxima para a perfuração dos mesmos.

Da mesma forma, houve também alteração nos valores de deformação para as amostras: tratamento 1 ($6,79 \pm 0,30$) mm, tratamento 2 ($1,23 \pm 0,19$) mm e tratamento 3 ($3,39 \pm 0,16$) mm. O filme de PVC exibiu o valor mais elevado devido à sua natureza altamente elástica, resistindo a uma deformação maior quando comparado com outros filmes. O menor valor foi observado, no tratamento 2, devido à adição de NC, o que torna o filme bastante rígido porém, frágil na deformação por perfuração. O filme utilizado no tratamento 3 devido à adição de glicerol apresentou uma maior deformação devido ao efeito de plasticidade fornecido pela adição de glicerol, que também foi observado por outros autores (MALI; GROSSMANN, 2003).

Os resultados obtidos são interessantes, pois mesmo com a hidrofiliabilidade dos filmes nanocompósitos, estes não sofreram qualquer tipo de alteração durante o tempo de armazenamento em geladeira, um ambiente com umidade, resistindo por doze dias. É bem verdade que, este simples teste de aplicação, foi necessário para a obtenção de resultados que sejam satisfatórios e que corroborem, quando se afirma que os filmes nanocompósitos produzidos a partir de biopolímeros possuem potencial para serem utilizados como possíveis substitutos para os filmes plásticos oriundos de fontes petroquímicas. Porém, obviamente como demonstra os dados, o filme de PVC tradicionalmente utilizado ainda apresentou os melhores resultados em termos de perda de massa e nos teste de força necessária para a perfuração dos filmes e a deformação suportada pelos mesmos.

Mas os resultados que foram obtidos neste trabalho indicam que no tempo de armazenamento de dois dias, ambos os filmes provenientes dos tratamentos 1 e 3 exibem resultados semelhantes em termos de perda de massa. Esse resultado em particular, foi bastante interessante, pois, como já foi comentado anteriormente devido ao curto tempo de prateleira dos morangos, e a alta taxa de respiração inviabilizam o consumo desta fruta após um longo tempo de armazenamento.

Em particular neste mesmo tempo de dois dias, o filme nanocompósito com 8% m/m de NC₅₀ (tratamento 2) exibiu como já foi previamente comentado menores valores em termos de minimização de perda de massa para os conjuntos (copo de PS+ morangos+ filme empregado no tratamento). Os resultados obtidos com o ensaio de Permeação aos vapores de água (tratamento 1, $P_w = 1,250 \times 10^{-05} \pm 1,103 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, tratamento 2, $P_w = 4,143 \times 10^{-05} \pm 1,980 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, tratamento 3, $P_w = 1,047 \times 10^{-04} \pm 3,818 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), os filmes empregados nos tratamentos 1 e 2 apresentaram valores comparáveis em termos de P_w , indicando que o filme do tratamento 2 apresenta sim em termos de P_w potencialidade para ser utilizado como revestimento para morangos. Mesmo diante da potencialidade em termos de P_w o filme do tratamento 2 apresentou-se como um filme rígido e frágil, e não possui a flexibilidade necessária para ser aplicado como embalagens, o que auxilia na trabalhabilidade com os mesmos.

Neste sentido, os filmes empregados no tratamento 3 apresentaram uma flexibilidade, que é desejada para facilitar a trabalhabilidade e a aplicação dos mesmos, que foi proporcionada pela incorporação do glicerol tendo como consequência um aumento na P_w e no caráter hidrofílico. No entanto, diante dos resultados encontrados mesmo com a diferença em termos de P_w os filmes com aditivo glicerol podem ser utilizados para a aplicação desejada.

5.5 Testes de aplicações para revestimento de morangos na forma de solução filmogênica

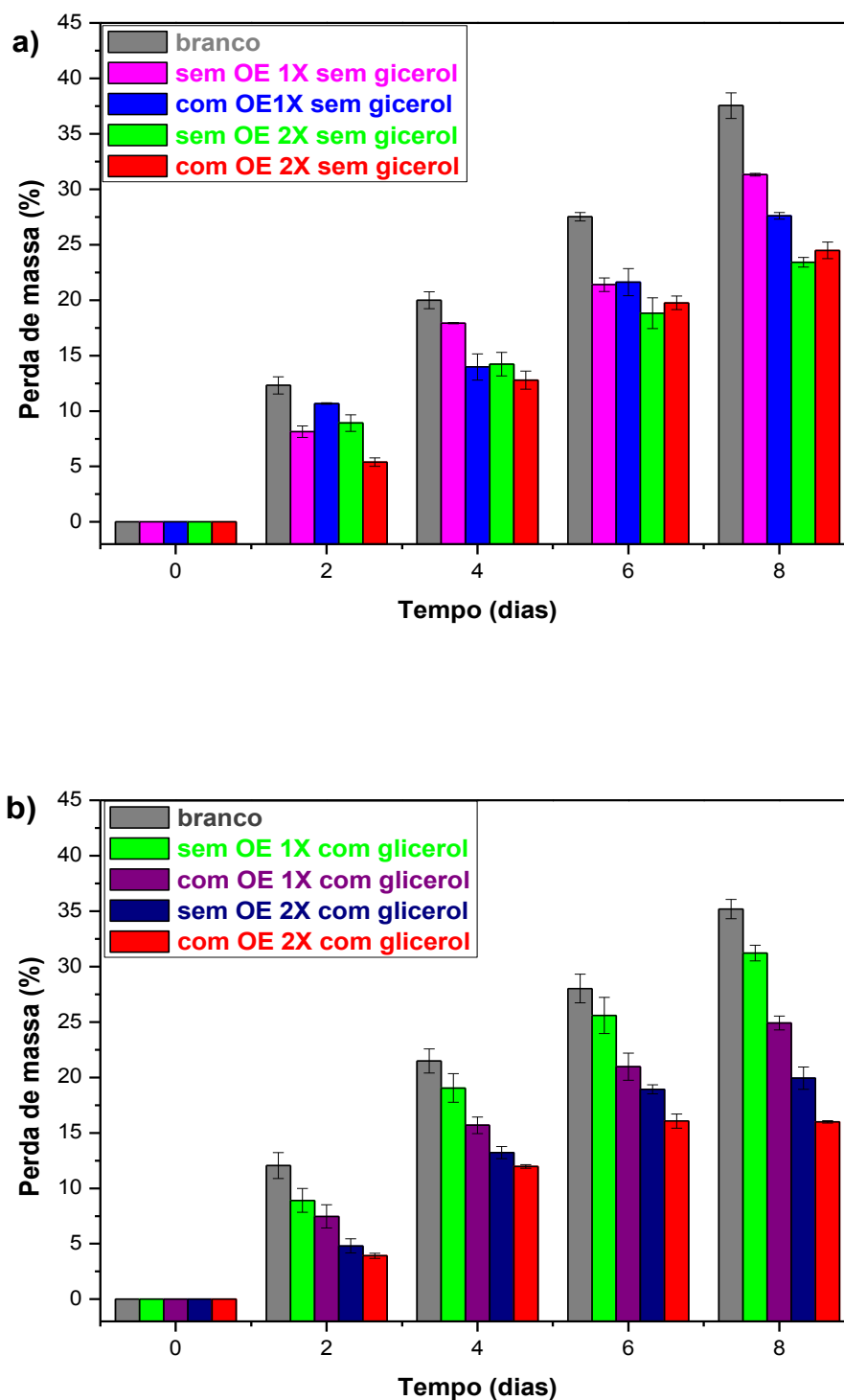
As formulações empregadas no preparo dos filmes nanocompósitos utilizados no teste de revestimento dos morangos apresentado na seção 5.4 foram utilizados como ingredientes no preparo das soluções filmogênicas para revestimento de morangos, juntamente com o OE de capim-limão.

Os testes de aplicação na forma de revestimentos comestíveis foram realizados através do processo de imersão dos morangos nas respectivas soluções filmogênicas, e avaliou-se a perda de massa (%) e a força necessária para a perfuração dos mesmos utilizando o texturômetro.

Diante dos registros já publicados, os revestimentos comestíveis empregados nas formulações atuam como barreira protetiva controlando assim a perda de massa dos mesmos. Neste trabalho no emprego dos revestimentos comestíveis para os morangos algumas variáveis foram impostas, sendo elas a presença ou ausência de glicerol como plastificante, a adição ou não do OE de capim-limão (potencial agente antifúngico) e por fim a quantidade de imersões realizadas uma ou duas vezes.

A Figura 46 apresenta os gráficos relativos à perda de massa em função do tempo de armazenamento para as formulações em que não houve adição de glicerol (a) e para as formulações em que houve adição de glicerol (b).

Figura 46: Gráfico de perda de massa para os morangos revestidos com as formulações empregadas no preparo dos revestimentos comestíveis (a) formulações sem adição de glicerol e em (b) formulações em que houve adição de glicerol.



Fonte: A autora.

Como esperado com o decorrer do tempo de armazenamento houve perda de massa para todos os morangos analisados. Evidentemente, nos morangos em que houve a aplicação dos revestimentos comestíveis houve uma diminuição nos valores de perda de massa (%), como exibe as Figuras 46 a e 46b em relação ao controle, isto é, o branco. Resultados semelhantes em termos de perda de massa (%) também foram obtidos por e Mazaro e seus colaboradores (MAZARO et al., 2008), e por Amal e seus colaboradores (AMAL et al., 2010).

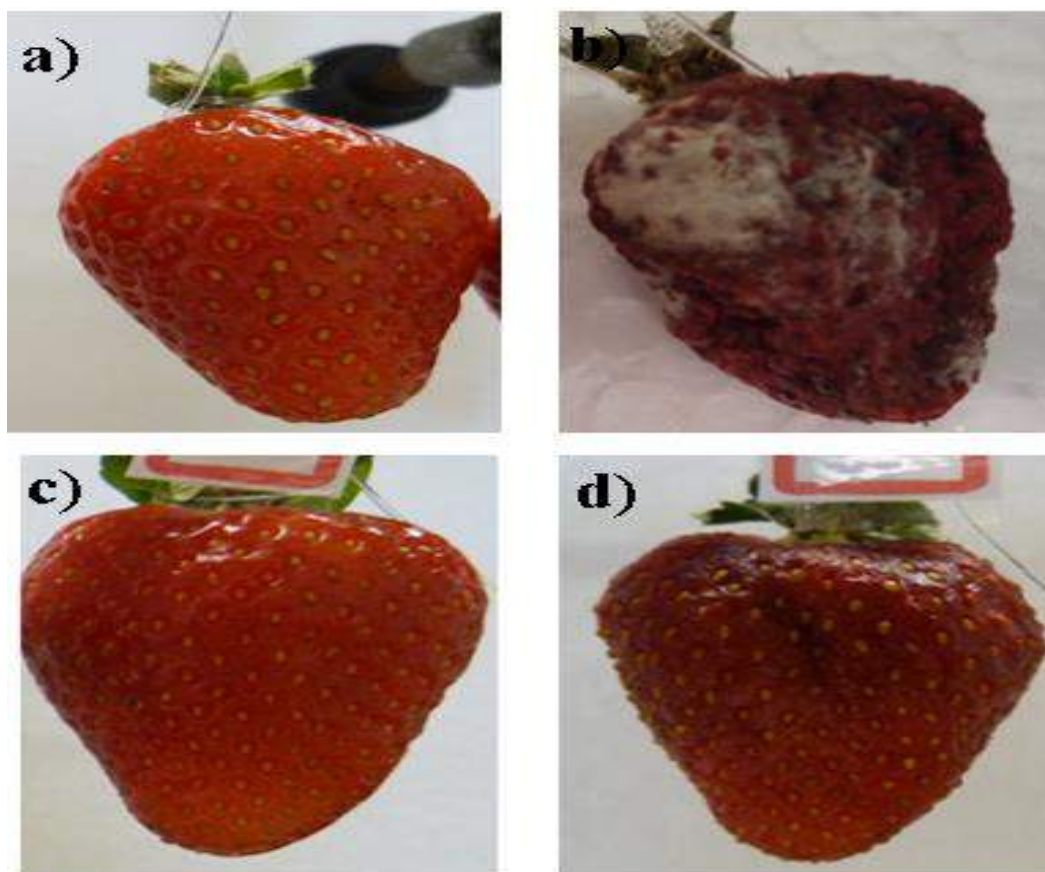
Quando se compara todos os tipos de revestimentos empregados, as formulações em que as imersões foram realizadas por duas vezes, independentemente da formulação, isto é, se houve ou não presença de glicerol e/ou OE, as amostras apresentaram uma minimização nos valores de perda de massa (%), indicando possivelmente que as camadas formadas sobre a superfície dos morangos recobriram uma maior extensão da fruta. Assim, entre as formulações utilizadas, em que se realizou a aplicação seja por uma ou duas vezes do OE, em todos os tempos de armazenamento os valores de perda de massa (%) foram sem exceções inferiores aos valores de perda de massa obtidos para o branco. Sendo os melhores resultados obtidos quando se aplicou o OE e realizou-se a imersão por duas vezes.

Porém na tentativa de se escolher dentre todas as formulações empregadas e as variáveis envolvidas, avaliaram-se os resultados de perda de massa (%) em relação ao tempo de armazenamento de dois dias, que é o tempo que geralmente estes frutos são consumidos in natura, quando armazenados sob condições satisfatórias, para que não haja alterações nas características dos frutos. Pois, à medida que se estende o tempo de armazenamento houve consequentemente uma maior perda de massa (%) e os morangos apresentaram aspecto de frutas desidratadas, pois, a perda de massa está diretamente relacionada à perda de água destes frutos. Assim, a formulação mais adequada em termos de minimização na perda de massa (%) foi a formulação em que se utilizou glicerol e OE, e o processo de imersão foi realizado por duas vezes (com OE 2X com glicerol).

Essa diminuição nos valores de perda de massa possivelmente se deve a certa hidrofobicidade do revestimento formado sobre a superfície do filme imposto pela hidrofobicidade do OE. Neste sentido, como os revestimentos atuam como barreiras protetiva aos frutos revestidos podem auxiliar na conservação do aspecto hidratado dos frutos, dificultando a evaporação das moléculas de água presentes no fruto revestido, como exibe a Figura 47.

A Figura 47 apresenta um comparativo entre dois morangos utilizados no teste de aplicabilidade, um em que não houve incorporação do revestimento comestível e o outro em que houve a incorporação do revestimento da melhor formulação em termos de minimização de perda de massa (%), ou seja, (Com OE 2X com glicerol) em tempos distintos do teste de aplicabilidade, no tempo zero (início do teste) e após oito dias de armazenamento (término do teste).

Figura 47: Representação comparativa entre as imagens do morango sem revestimento no tempo zero de armazenamento (a) e após os oito dias de armazenamento (b), morango revestido no tempo zero de armazenamento (c) e após oito dias de armazenamento (d).



Fonte: A autora.

Resultados semelhantes foram obtidos por Campos e seus colaboradores que estudaram a conservação de morangos pós-colheita a frio em temperatura de 10 °C utilizando quitosana e amido. Os resultados indicam que os morangos em que os

revestimentos foram aplicados houve uma redução na perda de massa, melhorando a aparência dos frutos após nove dias de armazenamento (CAMPOS; KWIATKOWSKI; CLEMENTE, 2011).

Como exibe a Figura 47 nos morangos em que não houve aplicação de revestimentos o aspecto visual é bastante diferente. Evidentemente a perda de massa ocorreu tanto no morango não revestido quanto no morango não revestido. Porém a expressiva perda de massa que ocorreu no morango branco, em torno de 35% após os oito dias de armazenamento destes morangos corrobora com as imagens apresentadas, isto é, pode ter contribuído para provocar alterações na coloração dos frutos, que passa de um vermelho mais vibrante em (a) para um vermelho mais escuro, apresentando-se na forma de frutos com aspecto desidratado (b), o que evidentemente não ocorreu nos morangos revestidos. Porém adicionalmente houve o crescimento de microrganismos no morango denominado como branco (morango não revestido, representado pelos bolores em coloração branca sob a superfície do fruto).

Diferentemente, no morango em que houve a aplicação do revestimento com OE de capim-limão e glicerol, houve uma menor perda de massa (em torno de 15%) e, os morangos mesmo após os oito dias de armazenamento mantêm de certa forma a coloração inicial, com pequenas alterações na superfície devido à perda de massa que evidentemente ocorreu. E o mais interessante, não houve o crescimento de microrganismos sobre a superfície dos frutos revestidos. De acordo com a literatura consultada, os fungos que atacam os morangos em destaque aos *Phytophthora fragariae*, *Phytophthora nicotianae* e *Phytophthora cactorum* são responsáveis pela presença de bolor branco (REIS; COSTA, 2011).

Os resultados encontrados para os morangos revestidos com OE de capim-limão acerca do não crescimento de fungos em sua superfície confirmam os resultados que foram encontrados na literatura sobre a atividade antifúngica do OE de capim-limão, como nos trabalhos de Moura e seus colaboradores (Moura et al., 2012).

Utilizou-se o texturômetro para analisar a força necessária para a perfuração dos morangos em que se realizou o revestimento comestível, para analisar como o revestimento adicionado à fruta altera a textura dos mesmos, evidenciado através dos valores de força máxima para a perfuração dos mesmos.

Como exibe a Tabela 15 todos os revestimentos empregados nos morangos provocaram alterações na força necessária para a perfuração dos mesmos. Esses resultados confirmam que os revestimentos utilizados formam sobre a superfície dos

frutos, uma película extremamente fina que atua como barreira protetiva. Esses resultados corroboram, de maneira geral, para que haja perfuração dos morangos revestidos, é necessário aplicar uma força ligeiramente superior à força necessária para perfurar os morangos em que não houve aplicação de nenhum revestimento, denominado neste trabalho como branco. Resultados semelhantes também foram obtidos com morangos revestidos com gelatina, xantana, sorbitol e 3% de óleo de canola. Os morangos revestidos apresentaram uma firmeza superior ao controle (HAERTEL, 2013). A Tabela 15 exhibe os dados obtidos para a força máxima para a perfuração dos mesmos.

Tabela 15: Força necessária para a perfuração dos morangos.

Amostra	Força empregada para perfurar os morangos (N)
Branco	0,1281 ± 0,0714
Sem OE 1X sem glicerol	0,2548 ± 0,0266
Com OE 1X sem glicerol	0,2047 ± 0,0194
Sem OE 2X sem glicerol	0,2084 ± 0,0134
Com OE 2X sem glicerol	0,1563 ± 0,0067
Sem OE 1X com glicerol	0,2276 ± 0,0071
Com OE 1X com glicerol	0,1521 ± 0,0091
Sem OE 2X com glicerol	0,1989 ± 0,0063
Com OE 2X com glicerol	0,1411 ± 0,0124

Fonte: A autora.

Foi possível observar que nos revestimentos que se realizou a imersão por duas vezes na presença de OE os valores para a força necessária para a perfuração dos morangos foram próximos entre si e próximos da amostra denominada como branco.

Um efeito interessante é que a formulação que apresentou o maior valor para força máxima para a perfuração dos morangos refere-se à adição de NC e pectina, (Sem OE 1X sem glicerol) onde os NC adicionados devido a sua elevada rigidez podem deixar a superfície dos frutos mais resistente. Entretanto à medida que se adicionou o glicerol houve uma diminuição, porém ainda os valores são relativamente altos. Nesta linha, à medida que o OE de capim-limão foi adicionado houve uma diminuição nos

valores de força máxima. Esses resultados podem estar relacionados, ao efeito do glicerol adicionado que embora seja solúvel em água, apresenta aspecto ligeiramente oleoso, e esse efeito juntamente com o OE, contribuiu para tornar a superfície dos morangos, ligeiramente mais oleosa, e menos resistente.

De acordo com os dados expostos na Tabela 15, uma análise interessante pode ser realizada. Quando se compara as formulações na presença e na ausência de glicerol e de OE cujo processo de imersão foi realizado apenas 1X os resultados obtidos corroboram, quando se atribui a incorporação do glicerol e do OE na diminuição dos valores de força máxima para a perfuração dos morangos revestidos. Porém, quando se realiza a mesma comparação, agora, porém, com as formulações em que os processos de imersão foram realizados por 2X os resultados obtidos são muito próximos entre si e não corroboram com esta atribuição. Neste sentido, para as formulações em que os processos de imersão foram realizados por 2X, como os resultados obtidos para a força máxima não sofrem diferenças significativas independente da formulação empregada, sugere que a não alteração nos valores pode ser atribuída à quantidade de imersões e não aos ingredientes utilizados no preparo dos revestimentos.

Esses valores de força máxima foram obtidos para os morangos revestidos no tempo zero de armazenamento. Entretanto como há registros na literatura, em que se avaliou a textura através da manutenção na firmeza dos morangos com o decorrer do tempo de armazenamento, houve uma diminuição na textura dos morangos revestidos com carboximetilcelulose, hidropilmetilcelulose e quitosana como ingredientes das formulações dos revestimentos, o que confirma que com o decorrer do tempo de armazenamento o processo de senescência ocorre inevitavelmente (GOL; PATEL; RAMANA RAO, 2013).

Finalmente em termos de minimização da perda de massa (%) o revestimento em que se empregou o OE, o glicerol e os processos de imersão foram realizados por duas vezes, isto é a formulação denominada (Com OE 2X com glicerol) apresentou-se como sendo a formulação mais adequada quanto a esse quesito. Entretanto, quando se analisa a textura dos mesmos em termos de força máxima para perfuração destes, essa formulação apresenta valores para a força máxima próximos dos morangos em que o revestimento não foi aplicado. E neste quesito, a formulação que se destacou foi a que não emprega OE e nem glicerol e com apenas uma imersão, isto é a formulação denominada (Sem OE 1X sem glicerol). Assim, diante destes resultados conflitantes, formulações distintas se destacaram em termos de quesitos diferentes.

CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES

Com os tempos empregados foi possível a extração dos NC, apenas com o tempo de vinte minutos os NC apresentaram-se na forma de aglomerados como suportado pelas micrografias de AFM. Na medida em que o tempo de reação foi progressivamente aumentado, houve uma diminuição na Massa Molar viscosimétrica, e uma diminuição na estabilidade térmica dos NC devido ao aumento na percentagem de enxofre incorporado durante as reações de hidrólise.

De acordo com os dados de DMTA, os NC obtidos com cinquenta minutos (NC₅₀) se destacaram como os mais adequados para atuarem como elemento de reforço para a matriz de pectina de maçã, devido ao aumento nos valores de Módulo de armazenamento (E') o que corrobora com os valores de razão de aspecto dos mesmos. As curvas de $\tan \delta$ mostraram a existência de relaxações poliméricas bastante distintas, que neste trabalho foram denominadas como T_γ , T_β e T_g .

Os filmes nanocompósitos produzidos neste trabalho apresentaram-se como filmes rígidos e frágeis, e com isso, a adição de glicerol (plastificante) foi necessária e provocou alterações nas propriedades térmicas, de barreira aos vapores de água e mecânicas.

Os resultados de permeação a gases apontam que os filmes atuam como barreira a passagem de gases, e os resultados obtidos são suportados pelos resultados de MEV, pois os filmes apresentam-se como membranas densas, sem a presença de poros, que eventualmente facilitaria a permeação de gases. No entanto, houve permeação aos vapores de água, o que pode ser atribuído à natureza hidrofílica dos filmes em estudo, o que corrobora com as medidas de ângulo de contato, pois a incorporação do glicerol tornou os filmes ainda mais hidrofílicos.

Dada a escolha prévia dos NC₅₀ como os NC mais adequados para atuarem como elemento de reforço para a matriz de pectina de maçã, os filmes nanocompósitos na ausência e na presença de glicerol foram caracterizados em termos de propriedades mecânicas utilizando o DMTA. Primeiramente, para os nanocompósitos em que não houve a incorporação do glicerol os NC atuaram como elemento de reforço em distintas faixas de temperatura e proporcionaram um aumento nos valores de E' na medida em que a percentagem de NC₅₀ foi progressivamente aumentada.

Já nos nanocompósitos em que se realizou a incorporação do glicerol as formulações as curvas de E' mostraram que os NC atuaram como elemento de reforço somente em faixas de temperatura negativa, e as amostras contendo 1 e 4% (m/m) de NC apresentaram comportamentos anômalos quando comparado com as demais curvas, em decorrência das quantidades de NC₅₀ incorporadas e da má dispersão dos NC durante o preparo dos filmes nanocompósitos, respectivamente.

Quanto aos testes de aplicabilidade, o revestimento cuja formulação empregada continha pectina de maçã, 8% m/m de NC₅₀ e 25% m/m de glicerol (designado como tratamento 3) foi o que apresentou melhor resultado para a perda de massa (%) e força máxima para perfuração, quando comparado aos valores obtidos para o filme tradicional de PVC. Mostrando com isso sua potencialidade como revestimento.

Dentre as formulações que foram empregadas, as que mais se destacaram em termos de minimização de perda de massa (%) foi a formulação denominada (Com OE 2x com glicerol), e em termos de suportar a força máxima para a perfuração dos morangos revestidos foi a formulação denominada (Sem OE 1X sem glicerol).

Com este trabalho foi possível verificar que uma mesma formulação: 8% m/m de suspensão de NC₅₀, suspensão de pectina de maçã, 25% m/m de glicerol, podem ser utilizadas em distintas aplicações, como no preparo de filmes nanocompósitos para revestimento de morangos, e como ingredientes para o preparo de soluções filmogênicas, que foram utilizadas no revestimento comestível de morangos. Os morangos foram escolhidos com intuito de estender o tempo de prateleira destes frutos que é extremamente curto.

CAPÍTULO 7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos a serem realizados posteriormente pode-se citar:

- ✓ Avaliação de técnicas tais como o Potencial Zeta para análise da estabilidade das suspensões de nanocristais obtidas;
- ✓ Realização de testes microbiológicos com fungos para verificar a potencialidade do óleo essencial de capim-limão e das formulações empregada nos nanocompósitos;
- ✓ Realização dos testes sensoriais com morangos revestidos para verificar se os revestimentos aplicados podem provocar alterações na aceitação destes frutos pelos consumidores, e se alteram suas características como coloração, sabor e textura.
- ✓ Realização de modificações nas formulações dos filmes, tais como emprego de agentes reticulantes como o glutaraldeído (pentanodiol) na tentativa de melhorar a elevada hidrofiliade dos filmes nanocompósitos, utilizando o glicerol como plastificante, pois o material resultante pode apresentar flexibilidade reduzida, o que inviabiliza a aplicação desejada.
- ✓ Efetuar modificações químicas de superfície nos NC incorporados na tentativa de se modificar a superfície dos NC, tais como reações de carboximetilação, por exemplo, e incorporação na matriz de pectina de maçã, que possui uma grande quantidade de grupamentos carboxilas, seguido da análise e caracterização de como estas alterações reflete nas propriedades finais dos materiais.

CAPÍTULO 8 REFERÊNCIAS

- ADAY, M. S.; CANER, C. The shelf life extension of fresh strawberries using an oxygen absorber in the biobased package. *LWT - Food Science and Technology*, v. 52, p. 102-109, 2013.
- ALDANA, D. S.; ANDRADE-OCHOA, S.; AGUILAR, C. N.; CONTRERAS-ESQUIVEL, J. C.; NEVÁREZ-MOORILLÓN, G. V. Antibacterial activity of pectic-based edible films incorporated with mexican lime essential oil. *Food Control*, v. 50, p. 907-912, 2015.
- AMAL, S. H. A.; EL-MOGY, M. M.; ABOUL-ANEAN, H. E.; ALSANIUS, B. W. Improving strawberry fruit storability by edible coating as a carrier of thymol or calcium chloride. *Journal of Horticultural Science & Ornamental Plants*, v. 2, p. 88-97, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM- Standard test methods for water vapor transmission of material. Philadelphia, 1996. NORMA ASTM E96-E95.
- ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, v. 33, p. 8344-8353, 2000.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 142, p.75-82, 1998.
- ASSIS, O. B. G.; De BRITO, D. Revisão : coberturas comestíveis protetoras em frutas : fundamentos e aplicações. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.17, p. 87-97, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Tendência de alta nas exportações de celulose e de papel se mantém em fevereiro. Desenvolvido por Associação Brasileira de Celulose e Papel, 2014. São Paulo, SP, 2014. Disponível em: < <http://bracelpa.org.br/bra2/index.php?q=node/759>>. Acesso em: 14 fev. 2015. Site.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. Desenvolvido por: Associação Brasileira de Embalagem, 2015. Apresenta informações sobre o papel e as funções das embalagens. Disponível em< <http://www.abre.org.br/setor/apresentacao-do-setor/a-embalagem/funcoes-das-embalagens/>>. Acesso em: 18 maio. 2015. Site.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins Físico-Química**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 427p.
- AZARAKHSH, N.; OSMAN, A.; GHAZALI, H. M.; TAN, C. P.; MOHD-ADZAHAN, N. Optimization of alginate and gellan-based edible coating formulations for fresh-cut pineapples. *International Food Research Journal*, v. 19, p. 279-285, 2012.

- AZEREDO, H. M. C. Películas comestíveis em frutas conservadas por métodos combinados: potencial da aplicação. *B. Ceppa Curitiba*, v. 21, p. 267-278, 2003.
- 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, p. N31-N35, 2009.
- AZEVEDO, V. M.; DIAS, N. A. A.; BORGES, S. V.; PEREIRA, T. C.; PEREIRA, C. F. G.; PINTO, P. A.; PICCOLI, R. H. Atividade antimicrobiana de óleo essencial de tomilho em filmes biodegradáveis de isolado proteico de soro de leite. In: XIV SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE POLÍMEROS/ XII CONGRESSO IBERO AMERICANO DE POLÍMEROS., 2014, Porto de Galinhas. **XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros/ XII Congresso Ibero Americano de Polímeros**. Porto de Galinhas: Associação Brasileira de Polímeros, ABPOL, 2014.
- AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; PAILLET, M.; DUFRESNE, A. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. *Macromolecules*, v. 37, p. 4113-4116, 2004.
- BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes à base de pectina. *Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.25, p. 781-788, 2005.
- 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, p. 1048-1054, 2005.
- BICA, C. I. D.; REDOUANE B.; GEISLER, E.; ROCHAS, C. Dynamics of cellulose whiskers in agarose gels. 1. Polarized dynamic light scattering. *Macromolecules*, v. 34, p. 5275-5279, 2001.
- BINDU, P.; THOMAS, S. Viscoelastic behavior and reinforcement mechanism in rubber nanocomposites in the vicinity of spherical nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, v.117, p. 12632-12648, 2013.
- BOLUK, Y.; LAHIJI, R.; ZHAO, L.; McDERMOTT, M. T. Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC). *An International Journal Devoted to the Principles and Applications of Colloid and Interface Science*, v. 377, p. 297-303, 2011.
- BORGES, C. D.; MENDONÇA, C. R. B.; ZAMBIAZI, R. C.; NOGUEIRA, D.; PINTO, E. M.; PAIVA, F. F. Conservação de morangos com revestimentos à base de goma xantana e óleo essencial de sálvia. *Bioscience Journal*, v.29, p. 1071-1083, 2013.
- BORYSIK, S.; GARBARCZYK, J. Applying the Waxes method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, v. 11, p. 104-106, 2003.

BOURMAUD, A.; PIMBERT, S. Investigations on mechanical properties of poly(propylene) and poly(lactic acid reinforced by miscanthus fibers. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, v.39, p.1444-1454, 2008.

BRAS, J.; HASSAN, M. L.; BRUZESSE, C.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A.; DUFRESNE, A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, v. 32, p. 627-633, 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da diretoria colegiada dispõe sobre a aprovação de uso de aditivos alimentares para produtos de frutas e de vegetais e geleia de mocotó. Resolução nº 8, de 06 de março de 2013. Brasília, 2013. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1cac3e004edacb17a9e8ab8a610f4177/RDC+N+08++2013+Aditivos+frutas+e+vegetais.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 17 fev. 2015. Site.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 818p.

CALO, J. R.; CRANDALL, P. G.; O'BRYAN, C. A.; RICKE, S. C. Essential oils as antimicrobials in food systems- A review. *Food Control*, v. 54, p. 111-119, 2015.

CAMPOS, R. P.; KWIATKOWSKI, A.; CLEMENTE, E. Post-harvest conservation of organic strawberries coated with cassava starch and chitosan. *Revista Ceres*, v. 58, p. 554-560, 2011.

CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACKI, G.; SCHEER, A. P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. *Polímeros*, v. 22, p.149-157, 2012.

CAO, X., CHEN, Y., CHANG, P. R.; STUMBORG, M.; HUNEAULT, M. A. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, p. 3804-3810, 2008.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, v. 28, p. 255-263, 2005.

CAUX, L. S.; AMORIM, S. C.; BARONY, B. A.; FROSSARD, V. A. Limitações da viscosidade da polpa branqueada de eucalipto como determinante para sua qualidade. *O Papel*, v. 71, p. 43-55, 2010.

CELLUFORCE. Desenvolvido por: CelluForceC, 2012. Apresenta informações sobre a produção e aplicabilidade dos nanocristais de celulose. Disponível em <http://celluforce.com/en/product_description.php>. Acesso em: 15 fev. 2015. Site.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N. A new value for the heat of fusion of a perfect crystal of cellulose acetate. *Polymer Bulletin*, v. 56, p. 475-484, 2006.

- COLLA, E.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Effect of composite edible coating from *Amaranthus Cruentus* flour and Stearic Acid on Refrigerated Strawberry (*Fragaria Ananassa*) Quality. *Latin American Applied Research*, v. 36, p. 249-254, 2006.
- CORDENUNSI, B. R.; NASCIMENTO, J. R. O.; LAJOLO, F. M. Physico-chemical changes related to quality of five strawberry fruit cultivars during cool-storage. *Food Chemistry*, v. 83, p. 167-173, 2003.
- CORRÊA, S. J. P. *Utilização de filmes a base de pectina contendo extrato de própolis vermelha para recobrimento de sementes de girassol*. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente)- Universidade Tiradentes, Aracaju, 2011.
- CRUZ, M. R. *Filmes de gelatina e galactomanana incorporados com nanocelulose de fibra de algaroba (prosopis juliflora)*. 2014. 71f Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- da SILVA, C. A.; BRAGA, M. R. Liberação e atividade de moléculas indutoras de fitoalexinas em rubiáceas tropicais: influência da metilesterificação de pectinas. *Revista Brasileira de Botânica*, v. 27, p. 379-393, 2004.
- de MESQUITA, J. P. *Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais*. 2012. 165f. Tese (Doutorado em Ciências-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; SOUSA, K. G. M.; CRUZ, R. C. Estudo viscosimétrico de prepolímeros uretânicos. *Polímeros*, v. 17, p. 294-298, 2007.
- DONG, X. M.; REVOL, J-F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystalline preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, v. 5, p.19-32, 1998.
- DUFRESNE, A. Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. *Composite Interfaces*, v. 10, p. 369-387, 2003.
- DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials**. 1ªed. Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012. 436p.
- ESPITIA, P. J. P.; DU, W-X.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; SOARES, N. F. F.; MCHUGH, T. H. Edible films pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties-A review. *Food Hydrocolloids*, v. 35, p. 287-296, 2014.
- FAKHOURI, F. M.; CASARI, A. C. A.; MARIANO, M.; YAMASHITA, F.; INNOCENTINI MEI, L. H.; SOLDI, V.; MARTELLI, S. M. Effect of a gelatin-based edible coating containing cellulose nanocrystals (CNC) on the quality and nutrient retention of fresh strawberries during storage. *Materials Science and Engineering*, 64, p. 1-7, 2014.

FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J. Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, v. 28, p. 6365-6367, 1995.

FISHMAN, M.L. COFFIN, D. R.; KONSTANCE, R.P.; ONWULATA, C.I. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. *Carbohydrate Polymers*, v. 41, p. 317-325, 2000.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 480-488, 2013.

FONTES, L. C. B.; SARMENTO, S. B. S.; SPOTO, M. H. F. DIAS, C. T. Dos S. Conservação de maçã minimamente processada com o uso de películas comestíveis. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.28, p. 872-880, 2008.

FORTRESS SPECIALTY CELLULOSE. Desenvolvido por: Fortress Paper Ltd, 2012. Apresenta informações sobre a criação da primeira planta de produção industrial de Nanocristais de Celulose no Canadá. Disponível em: <<http://specialtycellulose.com/worlds-largescale-nanocrystalline-cellulose-plant-launches-canada-worlds-largescale-nanocrystalline-cellulose-plant-launches-canada.htm>>. Acesso em: 15 fev. 2015. Site.

GALUS, S.; UCHAŃSKI, P.; LENART, A. Colour, mechanical properties and water vapour permeability of pectin films. *Acta Agrophysica*, v. 20, p. 375-384, 2013.

GARCIA, L. C.; PEREIRA, L. M.; de LUCA SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; HUBINGER, M. D. Effect of antimicrobial starch edible coating on shelf-life of fresh strawberries. *Packaging Technology and Science*, v. 25, p. 413-425, 2012.

GARSIDE, P.; WYETH, P. Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: Thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance. *Studies in Conservation*, v. 48, p. 269-275, 2003.

GHAFFARI, A.; NAVAEE, K.; OSKOUI, M.; BAYATI, K.; RAFIEE-TEHRANI, M. Preparation and characterization of free mixed-film of pectin/chitosan/Eudragit® RS intended for sigmoidal drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 67, p. 175-86, 2007.

GHAOUTH, A.; ARUL, J.; PONNAMPALAM, R.; BOULET, M. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries. *Journal of Food Science*, v. 56, p. 1618-1620, 1991.

GOL, N. B.; PATEL, P. R.; RAMANA RAO, T.V. Improvement of quality and shelf-life of strawberries with edible coatings enriched with chitosan. *Postharvest Biology and Technology*, v. 85, p. 185-195, 2013.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, v. 58, p. 206-211, 1993.

GRUNERT, M.; WINTER, W. T. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 10, p. 27-30, 2002.

GUIMARÃES, L. G. De L.; CARDOSO, M. Das G.; De SOUSA, P. E. De ANDRADE, J.; VIEIRA, S. S. Atividades antioxidante e fungitóxica do óleo essencial de capim-limão e do citral. *Revista Ciência Agronômica*, v. 42, p. 464-472, 2011.

HABIBI, Y.; GOFFIN, A-L.; SCHILTZ, N.; DUQUESNE, E.; DUBOIS, P.; DUFRESNE, A. Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *Journal Materials Chemistry*, v. 18, p. 5002-5010, 2008.

HAERTEL, A. O. S. *Compostos bioativos e características físico-químicas de morangos cv. Camarosa minimamente processados submetidos a revestimento à base de gelatina, xantana e óleo de canola*. 2013. 96f. Dissertação (Mestrado em Nutrição e Alimentos)- Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.

HAN, C.; ZHAO, Y.; LEONARD, S. W.; TRABER, M. G. Edible coatings to improve storability and enhance nutritional value of fresh and frozen strawberries (*Fragaria x Ananassa*) and raspberries (*Rubus Ideaus*). *Postharvest Biology and Technology*, v. 33, p. 67-78, 2004.

HAQ, M. A.; HASNAIN, A.; AZAM, M. Characterization of edible gum cordia film: effects of plasticizers. *LWT - Food Science and Technology*, v. 55, p. 163-169, 2014.

HENRIQUE, M. A. *Estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de Carço de manga, Eucalipto e celofane*. 2014. 79p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

IJIMA, M.; NAKAMURA, K. HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Phase transition of pectin with sorbed water. *Carbohydrate Polymers*, v.41, p. 101-106, 2000.

JAFARIZADEH MALMIRI, H.; OSMAN, A.; TAN, C. P.; ABDUL RAHMAN, R. Development of an edible coating based on chitosan-glycerol to delay 'Berangan' banana (*Musa sapientum* cv. Berangan) ripening process. *International Food Research Journal*, v. 18, p. 989-997, 2011.

JONES, D. S. Dynamic mechanical analysis of polymeric systems of pharmaceutical and biomedical significance. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 179, p. 167-178, 1999.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A. Effect of acid extraction and alcohol precipitation precipitation conditions on the yield and purity of soy hull pectin. *Food Chemistry*, v. 73, p. 393-396, 2001.

KALIA, S.; DUFRESNE, A.; MATHEW, B.; CHERIAN, B.; KAITH, B. S.; AVÉROUS, L.; NJUGUNA, J.; NASSIOPOULOS, E. Cellulose-based bio-and nanocomposites: A review. *International Journal of Polymer Science*, v. 2011, p. 1-35, 2011.

KAYA, M.; SOUSA, A. G.; CRÉPEAU, M.-J.; SØRENSEN, S. O.; RALET, M.-C. Characterization of citrus pectin samples extracted under different conditions: influence of acid type and pH of extraction. *Annals of Botany*, v. 114, p. 1319-1326, 2014.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition* v. 44, p. 2-37, 2005.

LAI, Y.-C.; SUNG, P.-H.; CHIEN, J. T. Evaluation of compatibility of rice starch and pectins by glass transitions and sub-T_g endotherms and the effect of compatibility on gel viscosity and water loss. *Cereal Chemistry*, v. 77, p. 544-550, 2000.

LI, Q.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 47, p. 1069-1077, 2009.

LI, W.; WANG, R.; LIU, S. Nanocrystalline cellulose prepared from softwood Kraft Pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis. *BioResources*, v. 4, p. 4271-4281, 2011.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Polímeros. Determinação de Peso molecular e análise térmica.** 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001. 366p.

LUVIELMO, M. De M.; LAMAS, S. V. Revestimentos comestíveis em frutas. *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, v. 8, p. 8-15, 2012.

MACHADO, T. F.; PEREIRA, R. C. A.; De SOUSA, C. T.; BATISTA, V. C. V.; PEREIRA, I. M. C. **Atividade antimicrobiana do óleo essencial de capim limão.** 1ª edição. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical. 1ª edição. Brasília: Embrapa Agroindústria Tropical. 15p. 2011. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/79658/1/ESSENCIAL-DE-CAPIM-LIMAO.pdf>>. Acesso em: 23 de fev. 2015.

MAHESWARI, C. U.; REDDY, K. O.; MUZENDA, E.; GUDURI, B.R.; RAJULU, A. V. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue- *Cocos nucifera* L. *Biomass and Bioenergy*, v. 46, p. 555-563, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of Yam Films on Storability and Quality of Fresh Strawberries (*Fragaria ananassa*). *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p. 7005-7011, 2003.

MAN, Z.; MUHAMMAD, N.; SARWONO, A.; BUSTAM, M. A.; KUMAR, M.V.; RAFIQ, S. Preparation of cellulose nanocrystals using an ionic liquid. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 19, p. 726-731, 2011.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 1291-1299, 2011.

MAZARO, S. M.; DESPECHAMPS, C.; MIO, L. L. A.; BIASI, L. A.; De GOUVEA, A.; SAUTTER, C.K. Comportamento pós-colheita de frutos de morangueiro após a aplicação pré-colheita de quitosana e acibenzolar-S-metil. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 30, p. 185-190, 2008.

MELLO JUNIOR, J. A. *Polpação Kraft e Kraft/AQ da madeira de híbrido Eucalyptus urograndis destinada à produção de polpa para dissolução*. 2010. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais Lignocelulósicos) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2010.

MENDIETA-TABOADA, O.; De CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. *Química Nova*, v. 31, p. 384-393, 2008.

MIHINDUKULASURIYA, S. D. F.; LIM, L-T. Nanotechnology Development in Food Packaging: A Review. *Trends in Food Science & Technology*, v. 40, p. 149-167, 2014.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Desenvolvido por: Joomla, 2015. Apresenta informações sobre o consumo consciente de materiais plásticos. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/saco-e-um-saco/saiba-mais>>. Acesso em: 25 fev. 2015. Site.

MISHRA, R. K.; ANIS, A.; MONDAL, S.; DUTT, M.; BANTHIA, A. K. Preparation and characterization of amidated pectin based polymer electrolyte membranes. *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 27, p. 639-646, 2009.

MISHRA, R. K.; BANTHIA, A. K.; MAJEED, A. B. A. Pectin based formulations for biomedical applications: a review. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, v. 5, p. 1-7, 2012.

MISHRA, R. K.; DATT, M.; BANTHIA, A. K. Synthesis and characterization of pectin/PVP hydrogel membranes for drug delivery system. *An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*, v. 9, p. 395-403, 2008.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

MORAES, I.V. M. *Morango processado minimamente e conservado sob-refrigeração e atmosfera controlada*. 2005. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MORALES, A. R.; Da CRUZ, C. V. M.; PERES, L.; ITO, E. N. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL- Avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 39-45, 2010.

MORELLI, F. C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor D'água. *Polímeros*, v. 20, p. 121-125, 2010.

MOURA, G.S.; SCHWAN-ESTRADA, K. R. F.; ALVES, A. P. F.; FRANZENER, G.; STANGARLIN, J. R. Controle da antracnose em maracujá-amarelo por derivados de capim-limão (*Cymbopogon citratus*). *Arquivos do Instituto Biológico*, v. 79, p. 371-379, 2012.

MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; SOUZA, J. R.; MATTOSO, L. H. C. Preparação de novos nanobiocompósitos comestíveis ativos contendo nanoemulsão de canela e pectina. *Polímeros*, v. 24, p. 486-490, 2014.

NAIK, M. I.; FOMDA, B. A.; JAYKUMAR, E.; BLAT, J. A. Antibacterial activity of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) oil against some selected pathogenic bacteria. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, v. 3, p. 535-538, 2010.

NASCIMENTO, B. *Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil*. 2010. 143f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

PARALIKAR, S. A.; SIMONSEN, J.; LOMBARDI, J. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 320, p. 248-258, 2008.

PARK, S.; STAN, S. D.; DAESCHEL, M. A.; ZHAO, Y. Antifungal coatings on fresh strawberries (*Fragaria x ananassa*) to control mold growth during cold storage. *Journal of Food Science*, v. 70, p. M202- M207, 2005.

PASCALL, M.; LIN, S-J. The application of edible polymeric films and coatings in the food industry. *Journal of Food Processing & Technology*, v. 4, p. 1000e116, 2013.

PROGRAMA BRASILEIRO PARA A MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA & PRODUÇÃO INTEGRADA DE MORANGO -PBMH & PIMo. Normas de Classificação de Morango. Desenvolvido por Centro de Qualidade em Horticultura - CEAGESP. Apresenta informações sobre morangos. Disponível em <<http://www.hortibrasil.org.br/jnw/images/stories/folders/morango.pdf>>. 2009. Acesso em: 25 fev. 2015.

RÄNBY, B. G.; BANDERET, A.; SILLÉN, L. G. Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 3, p. 649-650, 1949.

REDDY, M. M.; SINGARAVELU, V.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 1653-1689, 2013.

REIS, A.; COSTA, H. **Circular técnica sobre as principais doenças do morangueiro no Brasil e seu controle**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento, 2011. 9f. Contêm informações sobre a cultura do morangueiro e sobre as principais doenças provocadas por patógenos. Apostila.

RHIM, J-W.; PARK, H-M.; HA, C-S. Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 1629-1652, 2013.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, v. 5, p. 1671-1677, 2004.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GRGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, p. 83-92, 2010.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whisker, Their Properties and Their Application in Nanocomposites Field. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 612-626, 2005.

SATYAMURTHY, P.; JAIN, P.; BALASUBRAMANYA, R. H.; VIGNESHWARAN, N. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 122-129, 2011.

SCANDINAVIAN PULP PAPER AND BOARD- SCAN -Standard test viscosity of Cellulose in Cupriethylenediamine Solution (CED). Stockholm, 1980. NORMA SCAN C 15:62.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de Celulose. *O Papel*, v. 70, p. 34-52, 2009.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, p. 661-671, 2009.

SILVÉRIO, H. A. *Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de sabugo de milho, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando Poli (álcool vinílico) como matriz*. 2013. 120p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Effect of incorporating cellulose nanocrystals from corn cob on the tensile, thermal and barrier properties of poly(Vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, p. 1-9, 2013.

SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; SILVA, I. S. V.; ROSA, J. R.; PASQUINI, D.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L. Mechanical, thermal, and barrier properties of methylcellulose/cellulose nanocrystals nanocomposites. *Polímeros*, v. 24, p. 683-688, 2014.

SIQUEIRA, G.; TAPIN-LINGUA, S.; BRAS, J.; PEREZ, D. S.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose*, v. 17, p. 1147-1158, 2010.

SOARES, N. F. F.; SILVA, D. F. P.; CAMILLOTO, G. P.; OLIVEIRA, C. P.; PINHEIRO, N. M.; MEDEIROS, E. A. A. Antimicrobial edible coating in post-harvest conservation of guava. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 33, p. 281-289, 2011.

SOLOMON, O. F.; CIUTA, I. Z. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 6, p. 683-686, 1962.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 2006. 880p.

SRIAMORNSAK, P. Chemistry of Pectin and Its Pharmaceutical Uses : A Review. *Silpakorn University Journal of Social Sciences Humanities and Arts*, v. 3, p. 206-228, 2003.

SUGIYAMA, J.; CHANZY, H.; MARET, G. Orientation of cellulose microcrystals by strong magnetic fields. *Macromolecules*, v. 25, p. 4232-4234, 1992.

SUNDAR RAJ, A. A.; RUBILA, S.; JAYABALAN, R.; RANGANATHAN. T. V. A review on Pectin: Chemistry due to general properties of pectin and its pharmaceutical uses. *Open Access Scientific Reports*, v. 1, p.1-4, 2012.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - SCAN - Standard test viscosity of pulp (capillary viscometer method). Atlanta, 1999. NORMA TAPPI T 230 om-04.

TEIXEIRA, E. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products*, v. 33, p. 63-66, 2011.

TEIXEIRA, E. M.; De OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros*, v. 20, p. 264-268, 2010.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus* kraftpulp: Preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, p. 80-88, 2012.

TRIGO, J. A.; ABERTINI, S.; SPOTO, M. H. F.; SARMENTO, S. B. S.; LAI REYES, A. E.; SARRIÉS, G. A. Efeito de revestimentos comestíveis na conservação de mamões minimamente processados. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 15, p. 125-133, 2012.

TZORTZAKIS, N. G.; ECONOMAKIS, C. D. Antifungal (*Cymbopogon citratus* L.) essential oil against key postharvest pathogens. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 8, p. 253-258, 2007.

UMA DEVI, S. K.; THIRUGANESH, R.; SURESH, S. Preparation and characterization of pectin pellets of Aceclofenac for colon targeted drug delivery. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, v. 2, p. 361-374, 2010.

UMMARTYOTIN, S.; MANUSPIYA, H. A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 41, p. 402-412, 2015.

VANDERROOST, M.; RAGAERT, P.; DEVLIEGHERE, F.; De MEULENAER, B. Intelligent Food Packaging: The next Generation. *Trends in Food Science & Technology*, v. 39, p. 47-62, 2014.

VARGAS, M.; ALBORS A.; CHIRALT, A.; GONZÁLES-MARTÍNEZ, C. Quality of cold-stored strawberries as affected by chitosan-oleic acid edible coatings. *Postharvest Biology and Technology*, v. 41, p. 164-171, 2006.

VIEIRA, M. G. A.; Da SILVA, M. A.; DOS SANTOS, L. O.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, v. 47, p. 254-263, 2011.

VILLADIEGO, A. M. D.; SOARES, N. De F. F.; ANDRADE, N. J.; PUSCHMANN, R.; MINIM, V. P. R.; CRUZ, R. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produto alimentícios. *Revista Ceres*, v. 52, p. 221-244, 2005.

VORAGEN, A. G. J.; COENEN, G.-J.; VERHOEF, R. P.; SCHOLS, H. A. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Structural Chemistry*, v. 20, p. 263-275, 2009.

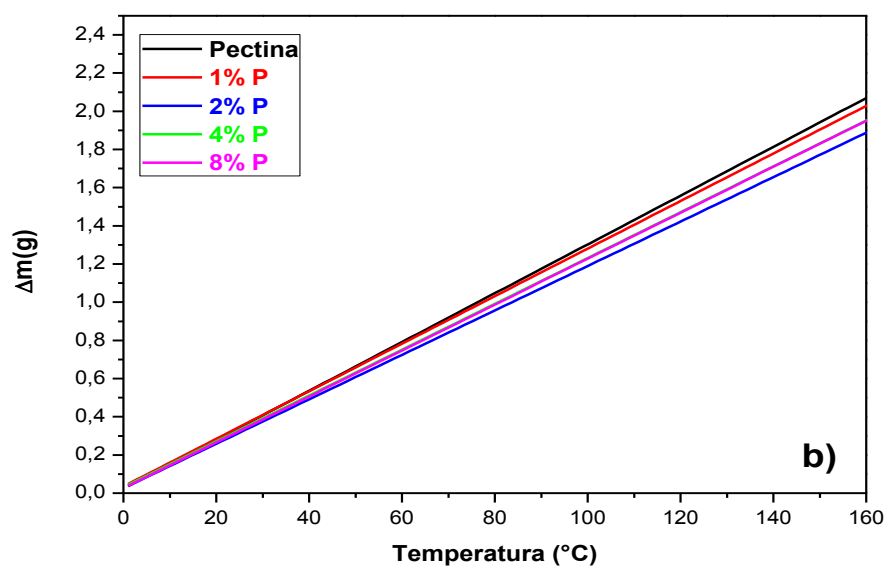
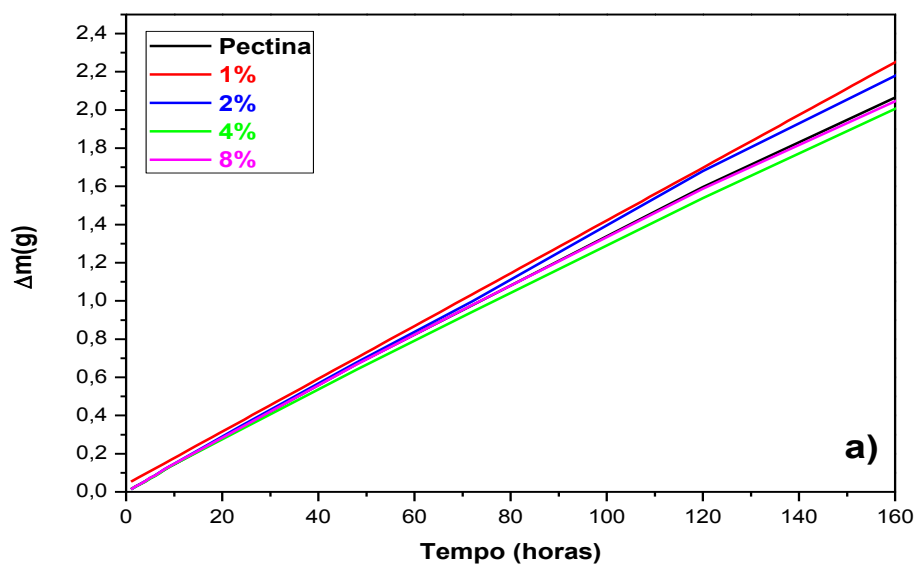
WANG, X.; QUANRU, C.; XIN, LÜ. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*, v. 38, p. 129-137, 2014.

YU, H.; QIN, Z.; LIANG, B.; LIU, N.; ZHOU, Z.; CHEN, L. Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, v.1, p. 3938-3944, 2013.

YUAN, Y.; LEE RANDALL, T. Contact Angle and Wetting Properties. In: _____. *Surface Science Techniques*. 1ª ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: G. Bracco, B. Holst (eds), 2013. Capítulo 1, p. 1-33. Disponível em : <http://www.springer.com/.../9783642342424-c1.pdf?>. Acesso em: 19 maio 2015.

APÊNDICE

A seguir são apresentadas as curvas de Fluxo para os filmes de pectina e para os filmes nanocompósitos sem glicerol em (a) e para o filme de pectina com glicerol e para os filmes nanocompósitos com glicerol em (b).



Fonte: A Autora.

