



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

INGRID SOUZA VIEIRA DA SILVA

CORRELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES DE
TRANSPORTES TÉRMICA E A MORFOLOGIA DE FILMES DE
BLENDAS DE PECTINA DE MAÇÃ/HIDROCOLOIDE DA
SEMENTE DA CHIA

UBERLÂNDIA- MG

2020

INGRID SOUZA VIEIRA DA SILVA

CORRELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES DE
TRANSPORTES, TÉRMICA E A MORFOLOGIA DE FILMES DE
BLENDAS DE PECTINA DE MAÇÃ/HIDROCOLOIDE DA
SEMENTE DA CHIA

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Físico-química de macromoléculas e coloides.

Orientadora: Prof.^a Dra. Harumi Otaguro

UBERLÂNDIA-MG

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 Silva, Ingrid Souza Vieira da, 1990-
2020 CORRELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES DE TRANSPORTES,
TÉRMICA E A MORFOLOGIA DE FILMES DE BLENDAS DE PECTINA
DE MAÇÃ/HIDROCOLOIDE DA SEMENTE DA CHIA [recurso
eletrônico] / Ingrid Souza Vieira da Silva. - 2020.

Orientador: Harumi Otaguro.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.243>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Otaguro, Harumi ,1966-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química.
III. Título.

CDU: 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902

Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química			
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 104, PPGQUI			
Data:	dezenove de fevereiro de dois mil e vinte	Hora de início:	8:30	Hora de encerramento:
Matrícula do Discente:	11613QMI004			
Nome do Discente:	Ingrid Souza Vieira da Silva			
Título do Trabalho:	Correlações entre as propriedades de transportes, térmica e a morfologia de filmes de blendas de pectina de maçã/hidrocoloide da semente da chia			
Área de concentração:	Química			
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides			
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Estudo e caracterização de matrizes e/ou blendas poliméricas oriundas de polímeros de fonte renovável/não renovável, e suas aplicações			

Reuniu-se no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones , Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Irene Teresinha Santos Garcia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Maria José Alves de Oliveira, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Cnen-SP; Gilberto Augusto de Oliveira Brito e Vivian Consuelo Reolon Schimidt, da Universidade Federal de Uberlândia e Harumi Otaguro, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Dr(a). Harumi Otaguro, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Harumi Otaguro, Presidente**, em 19/02/2020, às 14:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gilberto Augusto de Oliveira Brito, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/02/2020, às 14:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vivian Consuelo Reolon Schmidt, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/02/2020, às 14:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria José Alves de Oliveira, Usuário Externo**, em 19/02/2020, às 14:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Irene Teresinha Santos Garcia, Usuário Externo**, em 19/02/2020, às 16:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1881758** e o código CRC **0D73DE40**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz Carlos (*in memoriam*) e Mariza, fonte inesgotável de carinho, compreensão e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, e a Nossa Senhora que sempre intercedeu por mim nas minhas orações, por mais essa conquista na minha vida.

A Prof.^a Dra. Harumi Otaguro pela orientação, amizade, paciência, atenção, carinho, e pela confiança no meu trabalho. Todas as vezes que precisei sempre esteve disposta a me auxiliar.

Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini pelos trabalhos em cooperação, pelas discussões.

A Prof.^a Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção pelas contribuições, pelas discussões e por todos os ensinamentos, pela paciência e boa vontade.

Ao Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras pela elaboração do planejamento fatorial multivariado.

A Prof.^a Dra. Raquel Maria Ferreira de Sousa pelas contribuições com o ensaio de atividade antioxidante.

A Prof.^a Dra. Leila Aparecida de Castro Motta pelo auxílio com os ensaios de tração. E em especial, ao Welles Júnior de Oliveira pela paciência, boa vontade em ajudar durante a realização dos ensaios.

Ao Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes da Universidade Federal do Triângulo Mineiro pelas contribuições com o ensaio do ângulo de contato.

A Me Sizue Ota Rogeo, pesquisadora do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN São Paulo pela realização dos ensaios de citotoxicidade dos filmes.

A Prof.^a Dra. Regina Paula Garcia Santos pela disponibilidade do microscópio óptico.

Ao Prof. Dr. Anízio Marcio de Faria responsável pelo Laboratório de Equipamentos Multusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (FINEP/2013 INFR1301.13.0371.00) e em especial ao Me. Alisson Leandro por realizar o ensaio de ASAP das amostras.

Ao Me Marcos Vinícius Silva e a Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, Laboratório de Equipamentos Multusuários do Pontal da

Universidade Federal de Uberlândia (FINEP/2013 INFR1301.13.0371.00) LAMEP - Laboratório de Materiais, Eletroquímica e Polímeros/ICENP-UFU pela realização do ensaio de DSC para os polímeros comerciais.

A Prof. Dra. Vívian Consuelo Reolon Schmidt pela disponibilidade, boa vontade, e pelo empréstimo do equipamento de tape casting.

Ao meu pai, (*in memoriam*) pelo incentivo, confiança, e principalmente pelo auxílio durante o preparo das amostras para os ensaios mecânicos, que mesmo muito debilitado sempre esteve ao meu lado, me incentivando, torcendo por mim. E por todos os ensinamento ao longo da vida.

A minha mãe Mariza e a minha irmã Lurian pelo amor, carinho e paciência principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Pesquisa em Reciclagem de Polímeros (LABREPOL): Renata, Michelle, Vítor Campos, Bárbara, Betina, Mel, Natália, Elaine, Wilson, Rondinelle, Loyanne, Isabela, Carol, Ana Paula, Danilo, Lynicker, Thiago pelos momentos de convivência, conversas, descontração, pelas contribuições. Pela boa vontade ao me ouvirem sempre que precisei, por toda a ajuda.

Aos técnicos Roni Marcos pelas análises de Termogravimetria (TGA), Rafael Ramos Heilbuth pela análise de Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), Guilherme de Lima Fernandes pela análise de Microscopia de Força Atômica (AFM).

A Mayta pela boa vontade!

Ao Programa de Pós Graduação em Química e ao Instituto de Química, e ao laboratório multiusuários pela oportunidade em desenvolver os trabalhos de pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 pela bolsa de doutorado.

A Rede mineira de Química (RQMG) pela compra da Pectina de maçã e do glutaraldeído.

Agradeço imensamente a cada um de vocês, pois, com certeza, a presença de vocês tornou esta trajetória mais agradável, mesmo com todas as dificuldades e imprevistos.

Aos professores Dr. Guimes Rodrigues Filho (IQ UFU), Dr. Luís Carlos de Moraes (UFTM) e Dr. Gilberto Augusto de Oliveira (ICENP/UFU) por aceitarem compor a banca de qualificação, por todas as contribuições.

Aos professores do exame de defesa pelas contribuições. E a todos que torceram e auxiliaram de alguma forma na concretização deste trabalho.

Muito Obrigada!

“Investir em conhecimentos rende sempre os melhores frutos”.

Benjamin Franklin

RESUMO

Neste trabalho, diferentes formulações de blendas poliméricas foram estudadas com variações nos teores percentuais de pectina de maçã, hidrocoloide obtido a partir das sementes de chia (*Salvia hispanica L.*), juntamente com os aditivos (glicerol e glutaraldeído). Para compor as composições destas formulações utilizou-se um planejamento multivariado, o qual permite variar concomitantemente os teores tanto das matrizes quanto dos aditivos. As amostras de blendas poliméricas foram obtidas a partir da metodologia casting, e submetidas ao ensaio de tração para identificação com base nos resultados de propriedades mecânicas, quais as formulações mais adequadas. Em seguida, a partir da escolha das melhores formulações um segundo planejamento foi elaborado, no qual houve uma diminuição progressiva nos teores de glutaraldeído. Procedeu-se de maneira análoga ao realizado para o primeiro planejamento. Sob o ponto de vista da compatibilidade, todas as formulações foram compatíveis, uma vez que houve melhora nos resultados da propriedade investigada. Os aditivos alteraram significativamente as propriedades mecânicas, conferindo uma diminuição na rigidez, e um aumento em termos de deformação, mas também especialmente em relação ao glutaraldeído houve alterações sob o ponto da extensão acerca do processo de reticulação, mais evidente nas formulações com teor mais elevado deste aditivo, isso porque, nestas formulações houve um aumento no teor de inchamento, uma diminuição no teor de gel (conteúdo insolúvel) após extração aquosa, diminuição na componente polar da energia de superfície, aumento em relação aos valores de temperatura de transição vítreia. Sob o ponto de vista morfológico, a fração volumétrica de pectina de maçã contribuiu para mudanças nas propriedades de transporte aos vapores de água, minimizando-os, o que se torna interessante visando aplicabilidade enquanto embalagens alimentícias. As formulações não apresentaram citotoxicidade, mesmo com teores elevados de glutaraldeído. Além disso, as blendas possuem potencial antioxidante, estimado em aproximadamente 60%, atribuído majoritariamente à contribuição da matriz de hidrocoloide de chia. As isotermas de sorção forneceram repostas acerca da elevada sensibilidade das amostras, independentemente da formulação analisada, em relação à atividade de água (a_w) do meio. Dentro das condições de análise, a formação de *clusteres* de moléculas de água foi maximizada acima de a_w 0,7. Os dados de permeação aos vapores de água permitiram realizar correlações sobre a miscibilidade do sistema, em menores valores de fração volumétrica de pectina de maçã, e imiscibilidade para maiores valores, com bom ajuste para o modelo de Maxwell, considerando a geometria esférica desta matriz. Os difratogramas de DR-X revelaram que todas as amostras apresentam perfil característico de materiais semicristalinos. A formação de *clusteres* alterou as propriedades térmicas das amostras, estreitando o perfil da endoterma e deslocamento do evento térmico para temperaturas muito elevadas, cujas alterações foram atribuídas a remoção de moléculas de água livre (*clusteres*); já em ambiente favorável a formação dos aglomerados ocorreu um alargamento da endoterma. Uma formulação foi escolhida e utilizada para estimativa do *shelf-life* das amostras, com base nos resultados obtidos com a isoterma de sorção, e permeação aos vapores de água. Os ensaios simulados dentro do potencial de aplicação foram satisfatórios e forneceram suporte para novas investigações, ainda, dentro da área de materiais poliméricos provenientes de fontes renováveis.

PALAVRAS CHAVES: Pectina de maçã, hidrocoloide chia, morfologia, propriedades de barreira, compatibilidade, *shelf-life*.

ABSTRACT

In this work, different formulations of polymeric blends were studied with variations of apple pectin and hydrocolloid percentages obtained from chia seeds (*Salvia hispanica L.*), together with additives (glycerol and glutaraldehyde). For the compositions of these formulations, a multivariate design was used, which allows the contents of both matrices and additives to vary concurrently. The samples of polymeric blends were obtained from the casting methodology, and submitted to the tensile test for identification based on the mechanical properties of the most suitable formulations studied, in relation to pure matrices. Then, based on the choice of the best formulations, a second plan was prepared, in which there was a progressive decrease in the glutaraldehyde contents. The procedure was similar to that carried out for the first planning. From the point of view of compatibility, all formulations were compatible, since there was an improvement in the results of the investigated property. The additives significantly altered the mechanical properties, resulting in a decrease in stiffness, and an increase in terms of deformation, but also especially in relation to glutaraldehyde there were changes in the extension about the crosslinking process, more evident in formulations with higher content of this additive, because, in these formulations there was an increase in the swelling content, a decrease in the gel content (insoluble content) after aqueous extraction, a decrease in the polar component of the surface energy, an increase in relation to the glass transition temperature values. From the morphological point of view, the volumetric fraction of apple pectin contributed to changes in the transport properties of water vapor, minimizing them, which becomes interesting with a view to applicability as food packaging. The formulations did not show cytotoxicity, even with high levels of glutaraldehyde. In addition, blends formulations have an antioxidant potential, estimated at approximately 60%, mainly attributed to the contribution of the chia hydrocolloid matrix. The sorption isotherms provided answers about the high sensitivity of the samples, regardless of the formulation analyzed, in relation to the water activity (a_w) of the medium. Within the conditions of analysis, the formation of clusters of water molecules was maximized above a_w 0.7. The data of permeation to water vapors allowed making correlations on the miscibility of the system, in lower values of volumetric fraction of apple pectin, and immiscibility for higher values, with good fit for the Maxwell model, considering the spherical geometry of this matrix. The XRD diffractograms revealed that all samples have a characteristic profile of semicrystalline materials. The formation of *clusters* altered the thermal properties of the samples, narrowing the endotherm profile and displacement of the thermal event to very high temperatures, whose changes were attributed to the removal of free water molecules (*clusters*), already when in a favorable environment the formation of agglomerates occurred an enlargement of the endotherm. A more suitable formulation was chosen and used to estimate the *shelf life* of the samples, based on the results obtained with the sorption isotherm, and permeation to water vapors. Thus, the simulated tests within the application potential were satisfactory and provided support for further investigations, even within the area of polymeric materials from renewable sources.

KEYWORDS: Apple pectin, hydrocolloid chia, morphology, barrier properties, compatibility, shelf-life.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Algumas siglas que foram utilizadas no trabalho, tratam-se de abreviaturas de acordo com a língua inglesa, devido à grande utilização dentro da área de materiais poliméricos. Segue abaixo as siglas e abreviações utilizadas neste trabalho.

- a: é uma constante que é função da geometria do polímero conhecida como fator de forma
A: área do filme
AA: atividade antioxidante
 $Abs_{amostra}$: Absorbância da amostra
 Abs_{branco} : Absorbância do branco
 $Abs_{controle}$: Absorbância do controle
AFM: Microscopia de força Atômica
 A_p : área de permeação
ANOVA: análise de variância
ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR: Refletância Total Atenuada
 a_w : atividade de água
b: coeficiente angular isoterma de sorção
BET: Brunauer, Emmett e Teller
C: concentração
 $c_I G_{II}$: função de clusteres
 C_B : constante de BET
 C_{E50} : concentração eficiente em consumir 50% do DPPH
 C_G : constante de Guggenheim
 C_L : constante de Langmuir
 dm/dt : taxa de variação da massa com o tempo
 dC/dx : gradiente de concentração
D: coeficiente de difusão
DHA: ácido 3-deoxi-lixo-2-heptulosárico
 D^w : coeficiente de difusão aos vapores de água
DMF: Dimetil formamida
DMSO: Dimetil sulfóxido
DMTA: Análise Térmica Dinâmico Mecânica
DO: densidade óptica
 $DO_{amostra}$: densidade óptica da amostra
 $DO_{controle}$: densidade óptica do controle
DPE: desvio padrão da estimativa
DPPH: radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila
DRX: Difração de Raios-X
DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial
EVA: poli (etileno-co-acetato de vinila)

ERM: erro relativo médio

ΔH_{fus} : Entalpia de fusão

ΔG_m : variação da energia de Gibbs para mistura

$\Delta m/\Delta t$: relação entre a variação da massa em função da variação do tempo

Δm : variação da massa

Δt : variação do tempo

E: Módulo de Young

E': Módulo de Armazenamento

E'': Módulo de Perda

ε : deformação

F: fator de correção

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GAB: Guggenheim-Anderson-de Boer

GE: grau de esterificação

HAT: hydrogen atom transfer, transferência de hidrogênio atômico

I: coeficiente linear ou intercepto curva de sorção

IC₅₀: refere-se a concentração do extrato que induz 50% de lise ou morte celular

IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

J: Fluxo

k: fator de correção isoterma de GAB

K: constante equação de Difusão

KDA: ácido 3 deoxi-mano-2-octulosônico

kmhs: constante de proporcionalidade da equação de Mark-Houwink-Sakurada

K_H: constante de Huggins

K_v: coeficiente de viscosidade

L: espessura

m_{amostra inicial}: massa de amostra utilizada no início do procedimento (g)

m_{amostra seca cartucho}: massa de amostra presente no cartucho após a secagem (g)

m_{cartucho}: massa do cartucho seco (g)

m_{cinzas}: massa de cinzas (g)

m/m: relação massa massa

m_{úmida}: massa de amostra úmida (g)

m_s: massa do sólido

m_{seca}: massa de amostra seca (g)

m_{1º etapa}: refere-se a massa de amostra seca após as etapas de digestão

m_{2º etapa}: refere-se a massa de amostra após a etapa de incineração

MEM: meio essencial mínimo utilizado no ensaio de citotoxicidade

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MO: Microscopia óptica

MM_v: massa molar viscosimétrica

M_t: refere-se ao ganho de massa no intervalo de tempo (t)

M_∞: refere a massa atingida no equilíbrio

n: número de medidas realizadas

N: expoente que indica o mecanismo de difusão
 η_{int} : viscosidade intrínseca
 η_{red} : viscosidade reduzida
 η_{sp} : viscosidade específica
 P_A : pressão de vapor da substância A
 P° : pressão de vapor sob condições padrão
PBS: tampão fosfato salino com pH 7,4
PE: Poli etileno
PEBD: poli etileno de baixa densidade
PEAD: poli etileno de alta densidade
PET: poli tereftalato de etileno
 P_{int} : pressão interna
PM: perda de massa
 P_{out} : pressão externa
PP: poli propileno
PS: poli estireno
 $P_{solução}$: refere-se a pressão de vapor da solução
PSX: Polisiloxano
PSF: Polisulfona
PVA: álcool poli vinílico
PVC: poli cloreto de vinila
PVDC: poli cloreto de vinilideno
PVDF: poli fluoreto de vinilideno
 P_v : Pressão de vapor água
rpm: rotação por minuto
 ρ : densidade
 R^2 : coeficiente de correlação em relação ao ajuste dos dados experimentais com o modelo
 R_a : parâmetro de rugosidade R_a
 R_z : parâmetro de rugosidade R_z
SPLET: perda sequencial de próton na transferência de elétron
t: tempo
 $t_{amostra}$: tempo de eluição da amostra
 $t_{solvente}$: tempo de eluição do solvente
T: temperatura
 T : tenacidade
 $\tan \delta$: tangente de delta ou E''/E'
 T_β : temperatura da relaxação β
 T_g ou T_α : temperatura de transição vítreia ou transição alfa
 T_γ : temperatura de relaxação em temperatura negativa
TGA: Análise Termogravimétrica
 $T_{on\ set}$: temperatura de degradação on set obtida pelo método das tangentes
 $\sigma_{máx}$: tensão máxima na ruptura
UR: umidade relativa
 V_a : volume da amostra

V_b : volume do branco

VC : viabilidade celular

V_{exp} : valor obtido experimentalmente

V_{model} : valor predito pelo modelo

WVP : permeabilidade ao vapor de água

X_a : fração molar da espécie A

X : conteúdo de umidade

X_i : conteúdo de umidade inicial

X_c : conteúdo de umidade crítico

X_{eq} : conteúdo de umidade no equilíbrio

X_{mB} : conteúdo de umidade na monocamada para isoterma de BET

X_{mG} : conteúdo de umidade na monocamada para isoterma de GAB

X_{mL} : conteúdo de umidade na monocamada para isoterma de Langmuir

θ : ângulo de contato (graus)

γ_L^d : componente dispersiva do líquido

γ_L^p : componente polar do líquido

γ_s^d : energia de superfície componente dispersiva

γ_s^p : energia de superfície componente polar

γ_L : tensão superficial

γ_T : energia de superfície total

\emptyset : fração volumétrica

ΔG : variação da energia de Gibbs

ΔH : variação da entalpia

ΔS : variação da entropia

ΔP : variação da pressão de vapor do lado externo e do lado interno dentro da embalagem

Γ : conteúdo de umidade inacabado

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura química da pectina.....	38
Figura 2: Fotografias da flor de chia (a), região da planta onde as sementes são armazenadas (b), flores secas (c) e sementes de chia (d).	39
Figura 3: Estruturas químicas de alguns compostos fenólicos presentes na semente da chia de acordo com a literatura.....	41
Figura 4: Imagens de microscopia óptica de um grão de semente de chia em contato com água em função do tempo de hidratação para formação do hidrocoloide.	42
Figura 5: Representação da estrutura do polissacarídeo do hidrocoloide obtido a partir das sementes de chia.....	44
Figura 6: Fluxograma representativo dos principais tipos de aditivos empregados em matrizes poliméricas, com intuito de melhoria ou adequação em termos de propriedades.	47
Figura 7: Representação do processo de reticulação utilizando glutaraldeído como agente reticulante.	48
Figura 8: Representação da estrutura química do radical estável DPPH (a) e da hidrazina formada após reação (b).	51
Figura 9: Representação dos mecanismos envolvidos na reação do DPPH com os compostos fenólicos.	52
Figura 10: Curvas de tan δ para uma blenda com duas fases (a) e blenda miscível (b). As notações linha sólida referem-se ao componente puro, e a notação linha pontilhada para a blenda.....	54
Figura 11: Curva representativa do resultado do ensaio de tração.....	56
Figura 12: Tipos de isotermas estudadas por Brunauer; Deming; Deming; Teller 1940.	60
Figura 13: Isoterma de sorção para uma amostra genérica.	62
Figura 14: Representação para a formação dos clusteres de moléculas de água.	63
Figura 15: Representação para o modelo de sorção de Langmuir.	64
Figura 16: Representação para o modelo de sorção de BET e GAB.	65
Figura 17: Representação ilustrativa sobre os processos envolvidos no fenômeno de permeação em filmes poliméricos em relação ao penetrante água.....	69
Figura 18: Representação para as possíveis morfologias de blendas poliméricas	71

Figura 19: Representação para o modelo em paralelo (a) e para o modelo em série (b). As letra C e D destacadas representam a fase contínua (C) e fase dispersa (D) respectivamente.....	73
Figura 20: Representação gráfica para a permeabilidade ao oxigênio de uma blenda entre Polisiloxano (PSX) com Polisulfona (PSF) normalizada em relação ao PSF plotada como uma função linear da composição da mistura em termos de PSX. Comparativo do dado experimental.....	74
Figura 21: Representação gráfica para a permeabilidade ao oxigênio de uma blenda entre Polisiloxano (PSX) com Polisulfona (PSF) normalizada em relação ao PSF plotada como uma função da composição da mistura em termos de PSX. Comparativo do dado experimental.....	75
Figura 22: Predição dos conteúdos de umidade a partir da isoterma de sorção.....	77
Figura 23: Fotografias de alguns exemplos de alimentos desidratados, cenoura (a), pimentão vermelho (b), cebola (c), tomate (d), banana (e), abacaxi (f), maçã (g) e damasco (h).	81
Figura 24: Fluxograma com as etapas realizadas experimentalmente para caracterização das formulações de blendas poliméricas.	84
Figura 25: Fluxograma com as outras técnicas de caracterização empregada para avaliação de outras propriedades das blendas poliméricas.....	85
Figura 26: Sistema utilizado na extração do hidrocoloide em (a), ampliação do hidrocoloide produzido durante a agitação mecânica do sistema (b) e etapa de filtração (c) do hidrocoloide extraído e (d) hidrocoloide produzido.....	87
Figura 27: Fotografias das etapas realizadas durante a purificação do hidrocoloide de acordo com Timilsena et al (2016). Em (a) material não purificado, em (b) amostra de hidrocoloide após adição de etanol, e em (c) após etapa de filtração.....	89
Figura 28: Fotografias do hidrocoloide após etapa de lavagem com acetona (a), após etapa de filtração (b) e lavagem com éter dietílico (c).	89
Figura 29: Fotografia do hidrocoloide no início da reidratação (a) e após a completa reidratação do mesmo (b).	90
Figura 30: Fotografia das amostras de semente de chia (a) e do hidrocoloide obtido (b).	91
Figura 31: Representação das principais reações que ocorrem durante o processo de digestão da amostra.	93

Figura 32: Fotografia do equipamento de Kjeldahl, e ilustração das etapas envolvidas na destilação da amônia e sua conversão a borato de amônio (a), representação das principais reações envolvidas na etapa de destilação e titulação (b).....	94
Figura 33: Imagem do banho termostático viscosimétrico utilizado nas medidas de viscosidade das amostras.....	97
Figura 34: Fotografia do filme produzido de formulação (41,25% pectina, 13,75% hidrocoloide, 25,00% glicerol e 20,00% glutaraldeído) (a) e dos corpos de prova utilizados no ensaio mecânico (b).	104
Figura 35: Fotografia da Instron 5965 utilizada nos ensaios de tração, com célula de carga.....	105
Figura 36: Representação do copo de alumínio utilizado no ensaio de permeação aos vapores de água.	108
Figura 37: Representação ilustrativa para a curva de perda de massa como função do tempo obtida com o ensaio de permeação.	109
Figura 38: Representação do sistema usado no ensaio de sorção.	114
Figura 39: Fotografia do aparato experimental para extração soxhlet para avaliação do teor de gel, atribuído ao intumescimento das amostras em estudo.....	125
Figura 40: Etapa de preparo do filme polimérico através da metodologia tappe casting (a), etapa de selagem para confecção do filme polimérico utilizando maquinário específico (b), retirada do excesso de material polimérico não utilizado na confecção da embalagem (c) e por fim o alimento embalado (d).	127
Figura 41: Fotografia do sistema tappe casting utilizado na preparação dos filmes poliméricos acoplado ao banho termostatizado (a), região onde se deposita a solução filmogênica (b), imagem do filme polimérico produzido (c).	128
Figura 42: Fotografias dos filmes poliméricos utilizados no ensaio de aplicabilidade (a) filme polimérico de formulação 4.0 (41,25% pectina de maçã, 13,75% hidrocoloide, 25,00% glicerol e 20,00% de glutaraldeído) em estudo, (b) filme polimérico de celofane e (c) filme polimérico de PVC comercial. As imagens d-f exibem os filmes contendo as maçãs desidratadas respectivamente.	129
Figura 43: Micrografias de MEV para o hidrocoloide produzido por TAVARES <i>et al</i> (2018) na razão de 1:20 em (a) o material foi liofilizado, seco em estufa (b) e hidrocoloide produzido neste trabalho (c).	135

Figura 44: Curvas de viscosidade utilizando a equação de Huggins para estimativa da viscosidade intrínseca do hidrocoloide não purificado em (a) e após as etapas de purificação em (b).....	143
Figura 45: Comparativo em relação a coloração visual do hidrocoloide não purificado (a) e após etapas de purificação em (b), filme polimérico do hidrocoloide não purificado em (c) e do hidrocoloide purificado em (d).....	145
Figura 46: Curva de viscosidade utilizando a equação de Huggins para a estimativa da viscosidade intrínseca da pectina de maçã	147
Figura 47: Curvas de tensão x deformação para o conjunto de amostras do planejamento I em função das formulações em termos dos diferentes teores percentuais de pectina, hidrocoloide, glicerol e glutaraldeído, respectivamente.....	150
Figura 48: Gráfico de Pareto para a resposta tensão máxima na ruptura.....	153
Figura 49: Diagrama dos valores de módulo de Young em função da tenacidade para o conjunto das dezesseis formulações estudadas.....	155
Figura 50: Curvas de tensão x deformação para as amostras do planejamento II em função dos diferentes teores percentuais de pectina, hidrocoloide, glicerol e glutaraldeído acondicionadas em 30% de UR	157
Figura 51: Gráficos de módulo de Young em função da tenacidade para as amostras do planejamento II.....	164
Figura 52: Difratogramas de DRX para avaliação da estrutura das matrizes e das formulações poliméricas 2.0, 2.3, 4.0 e 4.3	170
Figura 53: Microscopia de AFM dos filmes das amostras de pectina de maçã (a), hidrocoloide (b), blendas de formulação 2.0 (c), formulação 2.3 (d), formulação 4.0 (e), formulação 4.3 (f) respectivamente	173
Figura 54: Espectros de FTIR/ATR dos filmes poliméricos para avaliação dos principais grupos funcionais presentes (a), ampliação do espectro da amostra de hidrocoloide na região de 400-1800 cm ⁻¹ (b), ampliação do espectro na região de 400-1800 cm ⁻¹ para pectina de maçã (c), e ampliação do espectro na faixa de 800-1400 cm ⁻¹ (d).....	175
Figura 55: Representação para a ocorrência do processo de reticulação de uma cadeia polimérica com um agente reticulante genérico, cujo processo de reticulação ocorreu em uma menor extensão (a) e em uma maior extensão em (b).	180
Figura 56: Avaliação do potencial citotóxico dos filmes poliméricos	185
Figura 57: Atividade antioxidante para as matrizes, aditivos e para as formulações de filmes poliméricos utilizando o ensaio de DPPH	187

Figura 58: Curvas de CE ₅₀ em função da concentração de amostra para a formulação 4.0 (a) e 4.3 (b) respectivamente.....	189
Figura 59: Gráfico de variação na massa em função do tempo das amostras armazenadas em 70°C (a) e curvas de fluxo (J) das amostras (b).....	191
Figura 60: Imagens de MEV das amostras de semente de chia triturada na forma de pó (a-b), filme hidrocoloide (c), pó de pectina de maçã (d), formulações 2.0 (e), 2.3 (f), 4.0 (g), 4,3 (h), ampliação de 500X. As fraturas são apresentadas para as formulações 2.0 (i), 2.3 (j), 4.0 (k), 4.3 (l) com ampliação de 1000X.....	194
Figura 61: Correlação entre os valores de WVP para as formulações das blendas poliméricas em função da fração volumétrica da matriz de pectina de maçã.....	201
Figura 62: Representação dos valores de WVP para o modelo miscível em comparação com os dados experimentais.....	202
Figura 63: Representação comparativa entre os dados experimentais em relação ao modelo em série.....	204
Figura 64: Micrografias de AMF para as matrizes poliméricas de hidrocoloide (a) e de pectina de maçã (b).....	205
Figura 65: Representação comparativa entre o modelo de Maxwell e os dados experimentais.....	206
Figura 66: Isotermas para as amostras de hidrocoloide e pectina de maçã (a), blendas poliméricas formulações 2.0 e 2.3 (b) e formulações 4.0 e 4.3 (c) respectivamente....	208
Figura 67: Função de <i>clusteres</i> ($c_1 G_{11}$) em função da a_w estimada para as formulações poliméricas 2.0 e 4.0 (a) e 2.3 e 4.3 (b) em relação ao valor teórico.....	210
Figura 68: Isotermas experimentais e ajuste do modelo de BET, matrizes individuais (a), formulações 2.0 e 4.0 (b) e formulações (2.3 e 4.3) em (c).....	213
Figura 69: Comparativo entre a monomocada de moléculas de água estimadas através de BET e os dados de WVP.....	215
Figura 70: Comparativo entre a monomocada de moléculas de água estimadas através de BET (X_{mB}) e a constante C_B como função das amostras.....	216
Figura 71: Representação para as formas, as quais as moléculas de água podem estar presentes em materiais.....	217
Figura 72: Isotermas experimentais e ajuste do modelo de GAB, matrizes individuais (a), formulações 2.0 e 4.0 (b) e formulações (2.3 e 4.3) em (c).....	220
Figura 73: Comparativo entre a monocamada de moléculas de água estimadas através de GAB e os dados de WVP.....	222

Figura 74: Comparativo entre as constantes X_{mG} e C_G como função da formulação das amostras.....	224
Figura 75: Curvas típicas de $Mt/Meem$ função de $t^{1/2}$ para as amostras armazenadas em aw 0,95 (a), aproximação indicando a região utilizada para o ajuste linear para estimativa do D_w em (b), curvas típicas de $Mt/Meem$ função de t para as amostras armazenadas em aw 0.95 (c) e aproximação da região referente aos pontos adquiridos durante as primeiras horas do ensaio (d) e curva típica de $Mt/Meem$ função de t para amostra 2.0 (e).	227
Figura 76: Coeficiente de difusão do penetrante água (D^w) em função da a_w	230
Figura 77: Imagens de microscopia óptica para as amostras de hidrocoloide (a), pectina de maçã (b), formulação 2.0 (c), formulação 2.3 (d), formulação 4.0 (e), formulação 4.3 (f) respectivamente.	231
Figura 78: Imagens de ângulo de contato em água para hidrocoloide (a), pectina de maçã (b), blenda 2.0 (c), blenda 2.3 (d), blenda 4.0 (e), blenda 4.3 (f) respectivamente.	235
Figura 79: Imagens de ângulo de contato em DMSO para hidrocoloide (a), pectina de maçã (b), blenda 2.0 (c), blenda 2.3 (d), blenda 4.0 (e), blenda 4.3 (f) respectivamente.	238
Figura 80: Imagens de ângulo de contato em etilenoglicol para hidrocoloide (a), pectina de maçã (b), blenda 2.0 (c), blenda 2.3 (d), blenda 4.0 (e), blenda 4.3 (f) respectivamente.	239
Figura 81: Curva cinética para o solvente água (a), etileno glicol (b) e para DMSO em (c).....	241
Figura 82: Curvas de energia de superfície para estimativa dos parâmetros γ_s^p e γ_s^d das amostras em estudo, em (a) pectina de maçã, (b) hidrocoloide, (c) formulações 2.0, (d) 2.3, (e) 4.0 e (f) 4.3 respectivamente.	244
Figura 83: Curvas de TGA para os aditivos (a), matrizes poliméricas (b) e formulações de filmes poliméricos (c) respectivamente em atmosfera inerte.	246
Figura 84: Curvas de DSC para a amostra de pectina de maçã acondicionada em baixa a_w (a) e para o hidrocoloide (b), em (c) a matriz de pectina de maçã em elevada aw e em (d) para o hidrocoloide em alta a_w	250
Figura 85: Curvas de DSC para as amostras de formulação de blendas poliméricas 2.0 e 2.3 em baixa a_w (a) e 4.0 e 4.3 (b) e para as formulações 2.0 e 2.3 em elevada a_w (c) e 4.0 e 4.3 em (d) respectivamente.	254
Figura 86: Curvas de módulo de armazenamento (a) e de $\tan \delta$ em (b) para as amostra de filmes poliméricos.	257

Figura 87: Curvas representativas das amostras das matrizes puras bem como para as formulações (2.0, 2.3, 4.0 e 4.3) acondicionadas em 30% de UR (a) e 89% de UR (b).	262
Figura 88: Isoterma de sorção das amostras utilizadas no ensaio de aplicabilidade (a) e ampliação para as amostras comerciais de PVC e celofane (b).	268
Figura 89: Imagens de MEV para o filme de celofane (a) e de microscopia óptica para o filme de PVC(b) a partir de registros da literatura consultada.	269
Figura 90: Isoterma de sorção para as amostras desidratadas trituradas (pulverizada) (a) e inteira (b).....	272
Figura 91: Estimativa do shelf-life das amostras de maçãs trituradas como função do tempo de armazenamento	277

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição monossacarídica dos açúcares constituintes do hidrocoloide de chia.....	46
Tabela 2: Formulações dos filmes poliméricos baseado no planejamento multivariado.....	102
Tabela 3: Formulações do novo conjunto de amostras após diminuição no teor do glutaraldeído.....	106
Tabela 4: Formulações das amostras utilizadas para o ensaio de WVP.....	111
Tabela 5: Soluções utilizadas no ensaio de sorção e as respectivas a_w média obtida experimentalmente a 20°C	115
Tabela 6: Informações sobre as energias dispersiva e polar dos solventes utilizados.	120
Tabela 7: Influência das condições de extração em relação ao rendimento do hidrocoloide.....	133
Tabela 8: Composição química da semente de chia e do hidrocoloide não purificado obtido.....	136
Tabela 9: Comparativo entre a composição química do hidrocoloide produzido neste trabalho com alguns registros da literatura.....	138
Tabela 10: Comparativos entre os reflexos provocados pela condição de extração em relação à composição química da matriz de hidrocoloide desse trabalho com alguns registros da literatura.	140
Tabela 11: Valores médios para espessura (L), tensão máxima na ruptura (σ máx), deformação (ϵ), tenacidade (T) e módulo de Young (E) das amostras do planejamento I.....	152
Tabela 12: Valores médios para espessura (L) dos corpos de prova, bem como para as propriedades mecânicas, tensão máxima na ruptura (σ máx), deformação (ϵ), tenacidade (T) e módulo de Young (E) das amostras do planejamento II acondicionadas em 30% de UR.....	159
Tabela 13: Comparativo das propriedades mecânicas com os resultados da literatura.....	166
Tabela 14: Comparativo em termos de IC_r e propriedades mecânicas das amostras..	172
Tabela 15: Avaliação da extensão do processo de formulação em decorrência das formulações dos filmes poliméricos utilizando alguns resultados obtidos com distintas análises.....	179

Tabela 16: Viabilidade celular (%) em função das concentrações dos extratos analisados*	183
Tabela 17: Valores de espessura (L) e fluxo (J) das amostras. *	192
Tabela 18: Avaliação morfológica através dos resultados de ASAP.	196
Tabela 19: Comparativo entre os valores de temperatura de transição vítreia (T_g) e permeação aos vapores de água (WVP) das amostras.....	197
Tabela 20: Valores de fração volumétrica (\emptyset) de cada uma das matrizes, assim como os valores de WVP obtidos.	200
Tabela 21: Parâmetros estimados através do modelo de BET.	214
Tabela 22: Parâmetros de ajuste para isoterma de GAB para as amostras*.	221
Tabela 23: Comparativo entre os valores de C_B e C_G e entalpia (ΔH) para as amostras estimadas utilizando os dados da análise de DSC.	225
Tabela 24: Valores de ângulo de contato ($^\circ$), energia livre de superfície componente dispersiva (γ_s^d), energia livre de superfície componente polar (γ_s^p), e energia livre de superfície total (γ_s).	236
Tabela 25: Temperaturas de degradação onset (T_{onset}), perda de massa (PM) e resíduo para as amostras em atmosfera inerte.	247
Tabela 26: Valores de temperatura máxima ($T_{máx}$) bem como de entalpia correspondente (ΔH) das amostras acondicionadas em a_w distintas, ângulo de contato em água para as amostras.	251
Tabela 27: Valores de temperatura máxima ($T_{máx}$) e entalpias correspondentes para os eventos observados.	255
Tabela 28: Valores de E' estimados em duas temperaturas diferentes (-50 e 50 °C) e temperaturas atribuídas as relaxações poliméricas das amostras a partir dos resultados das curvas de $\tan \delta$	259
Tabela 29: Valores dos dados de propriedades mecânicas quando acondicionados previamente em distintas a_w	264
Tabela 30: Comparativo entre os resultados obtidos para as amostras de formulação 2.0 e 4.0 em relação às propriedades mecânicas e de barreira.	266
Tabela 31: Resultados do WVP em a_w de 0,75 das amostras utilizadas no ensaio de aplicabilidade.....	270
Tabela 32: Ajuste para a isoterma de GAB das amostras de maçãs inteira e triturada, respectivamente.	273

Tabela 33: Valores médios das massas das amostras submetidas ao ensaio de aplicabilidade.....	275
Tabela 34: Valores dos parâmetros utilizados para o cálculo do shelf-life utilizando a equação 18	275

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	31
REVISÃO DA LITERATURA.....	36
1.0 Matrizes poliméricas.....	36
1.1 <i>Pectina de maçã.....</i>	37
1.2 <i>Semente da chia (Salvia hispanica L).....</i>	39
1.2.1 <i>Hidrocoloide obtido a partir da extração aquosa das sementes de chia (Salvia Hispanica L.)</i>	42
2.0 Aditivos para formulações de filmes poliméricos	47
3.0 Blendas poliméricas	52
4.0 Propriedades investigadas em blendas poliméricas na forma de filmes ...	55
4.1 <i>Propriedades mecânicas</i>	55
4.2 <i>Propriedades de transporte</i>	57
4.2.1 <i>Atividade de água</i>	58
4.2.2 <i>Isotermas de sorção</i>	59
4.2.3 <i>Permeação aos vapores de água (WVP)</i>	68
4.3 <i>Estudo de caso: aplicação do filme polimérico na forma de blenda como revestimento para alimentos desidratados</i>	80
CAPÍTULO II: OBJETIVOS.....	82
CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS.....	83
3.0 Materiais e reagentes	83
3.1 Preparo das suspensões de pectina de maçã.....	86
3.2 Obtenção do hidrocoloide da semente da chia	86
3.2.1 <i>Etapa de purificação do hidrocoloide visando retirada de proteínas para avaliação na massa molar viscosimétrica</i>	88
3.3 Determinação da composição química das sementes de chia e do hidrocoloide não purificado	91

3.3.1 Determinação do teor percentual de umidade.....	91
3.3.2 Determinação do teor percentual de cinzas	92
3.3.3 Determinação do teor de proteína bruta pelo método Kjeldahl.....	92
3.3.5 Determinação do teor de fibra baseado no método de Henneberg	96
3.3.6 Estimativa do teor de carboidratos	97
3.4 Estimativa da Massa molar viscosimétrica média (MMv) das matrizes	97
3.5 Planejamento I: Fatorial 2⁴ para formulações dos filmes poliméricos	100
3.6 Avaliação das propriedades mecânicas através do ensaio de tração	103
3.7 Planejamento II: Avaliação na diminuição do teor de glutaraldeído nas formulações dos filmes poliméricos	105
3.8 Difração de Raios- X (DRX).....	107
3.9 Permeação aos vapores de água	107
3.10 Densidade dos filmes poliméricos para estimativa da fração volumétrica	112
3.11 Isotermas de sorção em diferentes atividades de água (a_w)	114
3.11.1 Ajuste dos dados experimentais em relação aos modelos matemáticos de GAB, BET e Langmuir.....	115
3.11.2 Função de clusteres	116
3.12.3 Estimativa do coeficiente de difusão do penetrante água (D^W).....	117
3.13 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	118
3.14 Microscopia de Força Atômica (AFM)	118
3.15 Microscopia óptica (MO)	118
3.16 Análise Termogravimétrica (TGA)	118
3.17 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	118
3.18 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em modo Reflectância Total Atenuada (ATR)	119
3.19 Ângulo de Contato e energia de superfície	119
3.20 Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA).....	121

3.21 Ensaio de citotoxicidade pelo método do vermelho neutro (2-amino-3-metil-7dimetil-amino-cloreto de fenazina).....	122
3.22 Avaliação da atividade antioxidante pelo método do sequestro do radical estável 2-2 difenil picril hidrazil (DPPH).....	124
3.23 Extração aquosa utilizando soxhlet.....	125
<i>3.23.1 Estimativa do teor de inchamento percentual</i>	125
<i>3.23.2 Estimativa do teor de gel (solubilidade) atribuído ao processo de reticulação</i>	126
3.24 Ensaio de aplicabilidade dos filmes poliméricos como revestimento para maçãs desidratadas	126
3.25 Análise estatística	130
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO	131
4.0 Caracterização da matriz de hidrocoloide obtido a partir da semente da chia em termos do rendimento (%) e da composição química	131
<i>4.0.1 Rendimento percentual</i>	132
<i>4.0.2 Composição química percentual</i>	136
<i>4.0.3 Estimativa da Massa molar viscosimétrica (MM_v) para o hidrocoloide e para a matriz de pectina de maçã</i>	142
4.1 Caracterização dos filmes poliméricos planejamento 2⁴ através do ensaio de tração: seleção das melhores formulações em termos de propriedades mecânicas	149
4.2 Caracterização dos filmes poliméricos planejamento II em termos de propriedades mecânicas através ensaio de tração.	157
4.3 Avaliação dos grupos funcionais presentes nos filmes poliméricos utilizando ATR/FTIR: análise acerca do processo de reticulação	174
4.4 Avaliação do potencial citotóxico e antioxidante dos filmes poliméricos através de distintas formulações produzidas	182
4.5 Avaliação das propriedades de barreira dos filmes poliméricos: permeação aos vapores de água (WVP), isoterma de sorção e estimativa do coeficiente de difusão (D^w).....	190

4.5.1 Estudo da miscibilidade do sistema polimérico pectina de maçã/hidrocoloide obtido a partir da semente da chia através dos dados de WVP	199
4.6. Ângulo de contato em distintos solventes e energia de superfície	235
4.7 Propriedades térmicas: análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termodinâmica mecânica (DMTA).....	245
4.8 Avaliação do <i>shelf-life</i> de maçãs desidratadas: um estudo sobre as propriedades de barreira da formulação 4.0.....	266
CAPÍTULO V: CONCLUSÕES.....	279
TRABALHOS FUTUROS	285
REFERÊNCIAS.....	286
APÊNDICE A.....	302

Trabalhos oriundos desta Tese

1-Apresentação oral do trabalho: **Blendas poliméricas de pectina de maçã/hidrocoloide da semente de chia: avaliação da atividade antioxidante**, no 14ºCongresso Brasileiro de Polímeros CBPOL realizado de 22 aa 26 de outubro de 2017 na cidade de Águas de Lindóia, 2017.

2- Apresentação na forma de pôster do trabalho: **Revestimentos comestíveis de pectina de maçã com óleo essencial de capim-limão para frutas "in natura"**, no XXXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química realizado de 24 de novembro a 26 de novembro de 2017 na cidade de Itajubá.

Trabalho referente a participação no Programa Doutor Legal, realizado pela Diretoria de Pesquisa DIRPE e a Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação- PROPP da Universidade Federal de Uberlândia.

3- Artigo publicado no periódico Carbohydrate Polymers: **Polymeric blends of hydrocolloid from chia seeds/apple pectin with potential antioxidant for food packaging applications, v. 202, p. 203-210, 2018.**

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.061>

3- Apresentação na forma de pôster do trabalho: Blendas de pectina/hidrocoloide da semente da chia: influência da umidade relativa nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas no 2º Workshop Mineiro de Polímeros realizado de 21 a 22 de novembro de 2018 na cidade de Belo Horizonte, 2018.

4- Apresentação na forma de pôster do trabalho: **Filmes sensíveis a alteração de pH obtido a partir do hidrocoloide purificado da semente da chia**, no 15º Congresso Brasileiro de Polímeros CBPOL realizado de 27 a 31 de outubro de 2019 na cidade de Bento Gonçalves, 2019.

INTRODUÇÃO

Os problemas associados com a elevada quantidade de materiais plásticos utilizados diariamente, especialmente as embalagens alimentícias, associados ao elevado tempo de degradação no meio ambiente têm motivado e incentivado diversas pesquisas no âmbito acadêmico, visando à produção de filmes plásticos biodegradáveis passíveis de serem empregados alternativamente como embalagens e/ou revestimentos para alimentos (HAN *et al.*, 2018).

Neste sentido, a ampla classe de biopolímeros apresenta inúmeras possibilidades com diversidade estrutural e química, nas quais podem ser encontrados compostos constituídos majoritariamente por carboidratos, proteínas, ou mistura de ambos. Estes podem ser empregados como matéria-prima para o preparo de filmes poliméricos, como é o caso dos hidrocoloides, mas também como espessantes, estabilizadores, coagulantes e pomadas (nos ferimentos e curativos) e materiais para as indústrias alimentícia, farmacêutica e de biotecnologia (ABDUL KHALIL *et al.*, 2018)

Matrizes provenientes de biopolímeros de maneira geral, apresentam boas propriedades de formação de filmes por causa da elevada massa molecular. Boa parte destes materiais apresentam-se como hidrofílicos, outros com elevada solubilidade em água, e por isso as interações intermoleculares, principalmente as do tipo ligação de hidrogênio exercem influência significativa nas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e de barreira destes materiais. Para algumas matrizes poliméricas, faz-se necessário o emprego de aditivos, tais como agentes plastificantes, reticulantes, antimicrobianos e antioxidantes para adequação em termos destas propriedades.

Outro ponto que justifica o estudo de matrizes poliméricas provenientes de fontes renováveis se refere à relativa facilidade de obtenção dos filmes, uma vez que a grande maioria destes, podem ser obtidas via casting (evaporação do solvente, muitas vezes água destilada, e posterior formação do filme). Adicionalmente, não é necessária a utilização de solventes orgânicos.

Dentro da classe de materiais poliméricos produzidos a partir de fontes renováveis, a produção de blendas pode fornecer resultados interessantes. A grande ideia ao se preparar blendas poliméricas é combinar ao máximo as propriedades individuais de cada uma das matrizes, sem mudar drasticamente as suas propriedades. No entanto, em alguns casos a incorporação de aditivos é importante, pois auxiliam na adequação em termos de propriedades de interesse, como mecânicas e ou de barreira.

Em relação às matrizes em estudo neste trabalho, a matriz de pectina de maçã devido a sua diversidade química, apresenta boas propriedades de formação de filmes, boa estabilidade térmica, porém, apresenta elevada rigidez e fragilidade.

As sementes de chia (*Salvia hispanica L.*) quando em contato com água, produzem um material com composição química diversificada, bastante promissor, que tem sido muito estudado. As sementes são comestíveis e têm ganhado atenção crescente devido à presença de ácidos graxos, fibras, proteínas e antioxidantes naturais (DICK *et al.*, 2015; MUÑHOZ *et al.*, 2012; MUJTABA *et al.*, 2019).

É possível a partir de uma extração aquosa sob condições adequadas de extração obter um coloide¹, denominado como hidrocoloide com composição química diversificada.

Há na literatura trabalhos, em que a presença de agentes antioxidantes na semente da chia foram estudados (COELHO; SALLAS MELLADO, 2014; CAPITANI *et al.*, 2012). Esse material possui uma composição química bastante diversificada incluindo proteínas, fibras, e carboidratos.

MUÑHOZ *et al.* (2012a) estudaram a obtenção de filmes na forma de blendas a partir do hidrocoloide obtido das sementes da chia com o concentrado proteico do leite, na presença de glicerol como plastificante. Os resultados mostraram filmes com a presença de aglomerados em decorrência da composição das formulações.

DICK *et al.* (2015) avaliaram a capacidade de formação de filmes a partir da matriz de hidrocoloide, na presença de diferentes percentuais de glicerol, 25, 50 e 75% m/m. Como esperado, devido ao aumento percentual em relação ao teor do aditivo, ocorreram alterações em relação às propriedades de barreira, tornando os filmes mais permeáveis. As propriedades mecânicas, tensão na ruptura e a rigidez (módulo de Young) do material diminuíram significativamente.

Recentemente MUJTABA *et al.* (2019) estudaram o hidrocoloide obtido a partir da semente da chia, como matriz polimérica para o preparo de filmes nanocompósitos com nanocristais de amido como elemento de reforço, na presença de glicerol como agente plastificante.

De acordo com os autores, a incorporação das nanopartículas aumentou a estabilidade térmica dos filmes nanocompósitos. Além disso, o filme tornou-se mais

¹ Coloides se referem a uma classe de materiais constituídos de uma fase dispersa e um meio dispersante, com pelo menos uma das fases constituintes com dimensões em escala nanométrica (SHAW, 1975).

rígido com a incorporação de nanocristais de amido, devido à forte interação entre a matriz polimérica e o elemento de reforço. Por outro lado, a hidrofobicidade geral do nanocompósito diminuiu devido à natureza hidrofílica do elemento de reforço.

Haja vista, que são poucos os trabalhos na literatura que apresentam resultados em termos das propriedades do hidrocoloide como matriz polimérica sem a presença de aditivos torna-se relevante o estudo deste hidrocoloide em sua forma pura, isto é, sem aditivos a fim de que se possam realizar os devidos comparativos, com as blendas poliméricas produzidas.

Ambas as matrizes puras analisadas individualmente apresentam potencial de produção de filmes poliméricos, porém, com propriedades intrínsecas (elevada rigidez e fragilidade) limitantes. Assim, a preparação de misturas de polímeros com aditivos é importante e pode fornecer bons resultados em termos das propriedades mecânicas, e de transporte, quando comparados com as matrizes individualmente. Adicionalmente, a presença dos aditivos auxiliam na melhora em relação a processabilidade e manuseio destes.

Na literatura, não constam registros sobre a produção e caracterização de filmes poliméricos, produzidos a partir da mistura destas matrizes na presença de aditivos. O grande desafio do trabalho foi compor diferentes formulações de filmes poliméricos, tendo como matrizes poliméricas a pectina de maçã e o hidrocoloide, com a utilização de aditivos. Nesse sentido, um dos diferenciais do trabalho, frente aos registros já previamente citados encontra-se justamente em utilizar o hidrocoloide como matriz polimérica e também como uma fonte de antioxidante, presentes no filme polimérico.

Em virtude do que foi mencionado, este trabalho visa contribuir com o estudo de diferentes formulações de blendas poliméricas, para a produção de filmes, nos quais diferentes porcentagens das matrizes e de aditivos foram avaliados a fim de identificar as formulações mais adequadas, considerando os resultados obtidos a partir do ensaio de tração, como será apresentado posteriormente, como critérios de escolha.

É de conhecimento que os filmes poliméricos para atuarem como embalagens alternativas em relação às embalagens oriundas de fontes fósseis devem possuir baixa solubilidade em água, e baixa hidrofilicidade. Para adequação frente a essas propriedades foi necessário a incorporação do agente reticulante, glutaraldeído, as formulações em dois teores distintos, (5% e 20% m/m) com base na massa final do filme.

A caracterização dos filmes também foi realizada em termos de propriedades de transporte (sorção, e permeação aos vapores de água). As isotermas de sorção para as

amostras foram realizadas com intuito de conhecer o perfil de sorção das amostras, em decorrência das distintas formulações. Além disso, buscou-se avaliar qual a influência da atividade de água (a_w) em relação ao ganho de massa das amostras durante a sorção, e a partir destes dados, estimar o coeficiente de difusão aos vapores de água (D^w) em função da a_w .

O cálculo para a estimativa da função de *clusteres* (c_1G_{11}) foi necessário para o entendimento e discussão dos resultados obtidos com a sorção das amostras. Avaliou-se a influência da função de *clusteres*, a partir de uma determinada a_w , nas propriedades térmicas e mecânicas dos filmes.

Para o conhecimento acerca das propriedades de barreira dos filmes, foi realizado o ensaio de permeação aos vapores de água (WVP). Para os devidos comparativos duas embalagens de mercado, o celofane, e o filme de policloreto de vinila (PVC) também foram ensaiados.

As propriedades morfológicas foram estudadas a partir de três distintas técnicas de caracterização, a Microscopia eletrônica de varredura (MEV), a Microscopia de força atômica (AFM), a Microscopia óptica (MO), e também a partir da análise de Difração de raios x (DR-X).

O potencial de atividade antioxidante das melhores formulações, bem como das matrizes e dos aditivos individualmente foi analisado. O teste de citotoxicidade foi importante nos filmes em decorrência do potencial citotóxico do aditivo glutaraldeído.

Após todo o estudo de preparação e caracterização das blendas poliméricas, a formulação mais adequada no que se refere aos bons resultados em termos de propriedades mecânicas, de barreira, hidrofilicidade, extensão do processo de reticulação, e do mais elevado potencial antioxidante, foi a blenda denominada formulação 4.0 constituída por (41% pectina de maçã, 14% hidrocoloide, 25% glicerol e 20% glutaraldeído) como sendo a mais adequada para seguir com o teste de aplicabilidade.

O teste de aplicabilidade foi realizado a partir do armazenamento de maçãs desidratadas na forma de pó com o intuito de avaliar a influência do tipo de embalagem em relação à higroscopicidade do material. Uma embalagem (espécie de saquinho) a partir da formulação 4.0, do filme de celofane e do filme de PVC foram utilizados para os devidos comparativos.

A partir de alguns cálculos realizados com base nos valores de WVP em um ambiente com a_w conhecida, com os dados a partir das isotermas de sorção em função da a_w e do ganho de massa do conjunto, isto é, do alimento e da embalagem empregada, foi

possível estimar o *shelf life* (tempo de prateleira) do alimento revestido. Em linhas gerais, o *shelf life* está relacionado ao tempo em que um alimento mantém em um nível aceitável suas características organolépticas.

Este estudo de aplicabilidade é importante, porque os resultados obtidos apontam o potencial de modo mais realístico dos filmes poliméricos aqui apresentados de serem empregados como embalagens para alimentos, dentro das condições analisadas.

Esta tese foi estruturada da seguinte forma em revisão da literatura (Capítulo I), Objetivos (Capítulo II), Materiais e Métodos (Capítulo III), Resultados e Discussão (IV), Conclusões (Capítulo V), Referências Bibliográficas (Capítulo VI).

REVISÃO DA LITERATURA

1.0 Matrizes poliméricas

Há alguns anos têm se buscado à possibilidade de produção e caracterização de filmes poliméricos a partir de fontes renováveis, como uma alternativa aos polímeros de fonte petroquímica. Nesse sentido, existe uma infinidade de possibilidades de materiais que podem ser empregados como matrizes poliméricas para o preparo de filmes, tais como os derivados celulósicos, como metilcelulose, carboximetilcelulose, hidroxipropilmel celulose, amido e seus derivados, quitosana, pectinas dentre outros.

Esses polímeros mesmo com composição química distinta, possuem de certo modo propriedades semelhantes em decorrência dos grupos funcionais presentes em sua estrutura. Possuem elevada solubilidade em água, caráter hidrofilico e podem formar intensas e extensas interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio contribuindo para a elevada rigidez e baixos valores de deformações percentuais dos filmes, sob o ponto de vista de propriedades mecânicas. Além disso, apresentam elevada massa molecular, contribuindo assim para uma boa capacidade de formação de filmes poliméricos.

Com essas características, dependendo da aplicação almejada, torna-se interessante a incorporação de aditivos e de outras matrizes poliméricas visando à adequação em termos das propriedades de interesse, como uma redução na rigidez e aumento na flexibilidade.

As matrizes poliméricas empregadas neste trabalho foram a pectina de maçã obtida comercialmente na forma de pó, e o hidrocoloide resultante da extração aquosa das sementes da chia (*Salvia hispanica L.*).

A utilização da pectina de maçã foi justificada devido aos bons resultados obtidos com o estudo prévio realizado com esta matriz (SILVA *et al.*, 2017) na produção de filmes nanocompósitos com nanocristais de celulose como elemento de reforço, no revestimento de morangos.

As sementes de algumas espécies botânicas das seguintes famílias: *Brassicaceae*, *Linaceae*, *Plantaginaceae*, *Solanaceae*, *Lamiaceae*, *Acanthaceae* quando em contato com água, hidratam-se levando à obtenção de um material com coloração clara e altamente viscoso, o qual permanece intimamente ligado as sementes, denominado como mucilagem ou hidrocoloide (SOUKOULIS; GAIANI; HOFFMANN, *et al.*, 2018).

De acordo com CÁRDENAS; ARGUELLES; GOYCOOLEA (1997), em geral, a composição química dos hidrocoloides contêm proporções variáveis de arabinose, galactose, ramnose, xilose e ácido galacturônico como as principais unidades de monossacarídeos constituintes.

Os hidrocoloides têm se tornado uma interessante matéria-prima para as indústrias alimentícia e de cosméticos devido a sua abundância, ao seu caráter biodegradável, atóxico e pronta disponibilidade (PRAJAPATI *et al.*, 2013).

Porém, uma das principais desvantagens ao se trabalhar com materiais oriundos de fontes renováveis, é a alteração em decorrência do tipo de solo, clima, temperatura, pois estas variáveis influenciam diretamente o processo de biossíntese da planta, sendo difíceis de serem controladas. Assim, o que se sugere é trabalhar com um único lote de matéria-prima, a fim de evitar este interferente em relação ao hidrocoloide produzido.

Na sequência serão apresentadas mais informações para a matriz de pectina de maçã (item 1.1) e para o hidrocoloide obtido a partir da semente da chia (item 1.2) estudadas no trabalho.

1.1 Pectina de maçã

Pectina pode ser definido com um complexo polissacarídeo, presente como constituinte da parede celular das plantas, que auxilia na hidratação das plantas (devido à formação de géis), adesão celular, resistência mecânica, e participação nos mecanismos de defesa contra ataques de patógenos (CAFFALL; MOHNEN, 2009).

Este co-polímero possui uma estrutura química complexa (Figura 1) sendo constituído majoritariamente por ácido galacturônico, considerado a unidade monomérica para este biopolímero. No entanto, há a presença de outros açúcares tais como: ramnose, galactose, xilose, como ramificações a cadeia principal.

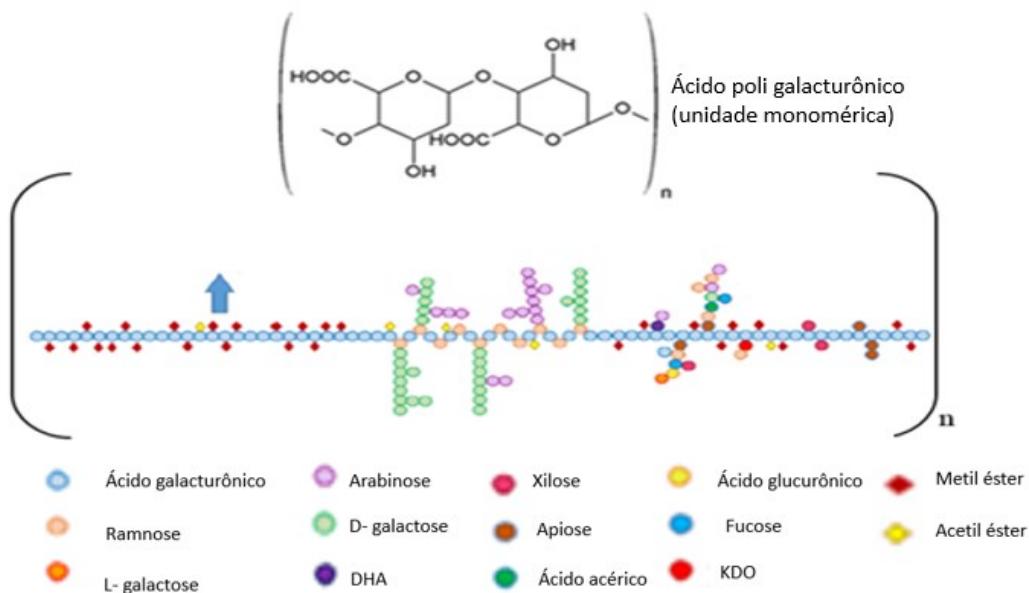
Há também a presença de açúcares menos comuns, como ácido acérico² ácido 3-deoxi-lixo-2-heptulosárico (DHA)³ e o ácido 3 deoxi-mano-2-octulosônico (KDA)⁴ (ESPIRIA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2018). Os nomes de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) são apresentados nas notas de rodapé.

² Ácido acérico, nome IUPAC (4 beta-hidroxi metil tetra-hidrofuran-2,3, alfa,4 triol).

³DHA: nome IUPAC (ácido 4,5,6,7,8-pentahidroxil-2-oxo-octanóico)

⁴ KDA: nome IUPAC: ácido 3 deoxi-mano-2-octulosônico.

Figura 1: Representação da estrutura química da pectina.



Fonte: Adaptado de Wang *et al.*, (2018).

As principais aplicações deste biopolímero na indústria alimentícia estão relacionadas à sua capacidade de formação de géis, sendo muito utilizado nas formulações de geleias, doces, sucos de frutas, dentre outros (ENDRESS; CHRISTENSEN, 2009; CANTERI *et al.*, 2012).

O grau de esterificação, isto é, a razão entre os grupos ácido galacturônico esterificados em relação aos grupos não esterificados, permite classificar as pectinas como sendo de alto grau (> 50%) ou baixo grau (<50%), (CANTERI *et al.*, 2012; ESPITIA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2018). Este parâmetro em conjunto com a distribuição de massa molecular exercem influência nas propriedades deste co-polímero.

As principais fontes comerciais de pectina são obtidas de fontes cítricas e da maçã devido ao maior conteúdo deste biopolímero. De acordo com CANTERI *et al.* (2012) no bagaço da maçã em base seca constam entre 15-20% e nos albedos (parte branca fibrosa presente nas cascas de frutas cítricas) correspondem entre 30-35% deste biopolímero.

Em relação ao processo de extração refere-se em linhas gerais a uma extração na presença de ácidos seguido por etapa de precipitação em álcoois (ENDRESS; CHRISTENSEN, 2009).

1.2 Semente da chia (*Salvia hispanica L*)

As sementes de chia pertencem a família *Lamiaceae* nativa no México, sendo cultivada a muitos anos. ORONA-TAMAYO, VALVERDE; PAREDES-LÓPEZ (2017) estimaram a composição química da semente de chia em aproximadamente: 15-24% de proteínas, 26-41% de carboidratos e de 25-40% de lipídeos.

COELHO; SALAS-MELLADO (2014) identificaram a presença de ácido linoleico (omêga 6) e ácido linolênico (omêga 3) em aproximadamente 17% e 63% respectivamente.

Pode ser encontrada também a presença de fibras em aproximadamente 35%, assim como minerais, de cálcio, potássio, magnésio, ferro, cobre, zinco dentre outros (CAPITANI *et al.*, 2012). A Figura 2a-c exibe fotografias da flor de chia e das sementes de chia (2d).

Figura 2: Fotografias da flor de chia (a), região da planta onde as sementes são armazenadas (b), flores secas (c) e sementes de chia (d).



Fonte: Ludwing, (2015).

As sementes possuem em sua composição compostos fenólicos que apresentam atividade antioxidante (AA). CAPITANI *et al.* (2012) mostraram a presença dos ácidos cafeico e clorogênico, miricetina e kaempferol com teor de compostos fenólicos estimados na faixa de $3,3 \times 10^{-4}$ a $5,7 \times 10^{-4}$ mol kg⁻¹.

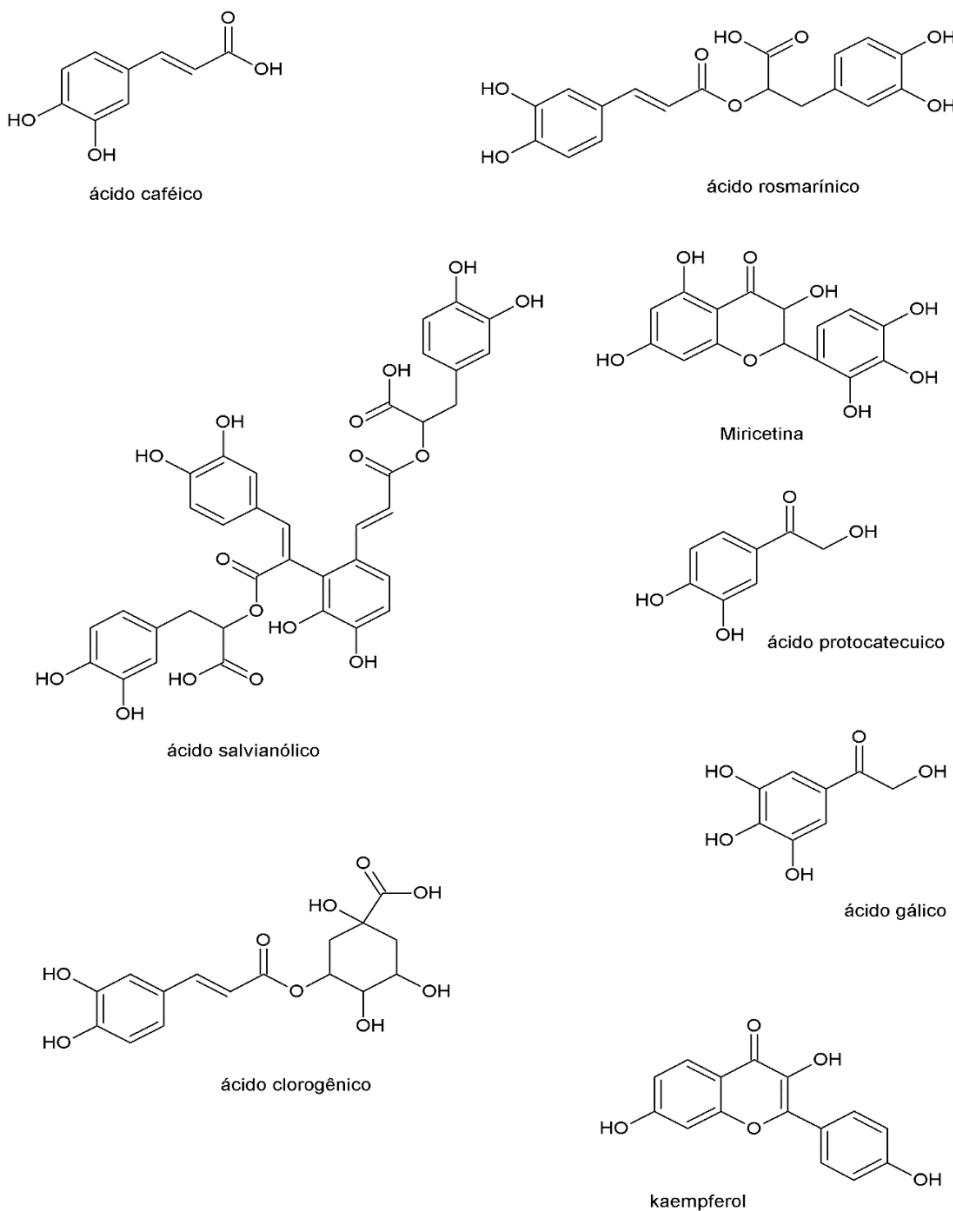
As sementes da chia possuem em sua composição química alguns compostos fenólicos, isto é, pelo menos um anel aromático ligado a grupos substituintes. MARTÍNEZ-CRUZ; PAREDES-LÓPEZ (2014) identificaram a presença dos ácidos rosmarínico, protocatecuico, cafeico e gálico nas sementes de chia, cujos teores estimados foram 0,92 mg g⁻¹, 0,74 mg g⁻¹, 0,02 mg g⁻¹ e 0,01 mg g⁻¹ respectivamente. IXTAINA *et al.* (2011), a partir dos resultados obtidos com a técnica de Cromatografia líquida de alta

eficiência, identificaram a presença de ácido cafeico, kaempferol, miricetina, ácido clorogênico no extrato da semente da chia.

Mais recentemente, OLIVEIRA-ALVES *et al.* (2017) identificaram a presença de ácido cafeico, ácido rosmarínico, ácido salvianólico, nos extratos metanólicos das amostras de semente de chia utilizando a mesma técnica citada por IXTAINA *et al.* (2011). O metanol é muito utilizado devido ao pequeno tamanho da cadeia carbônica, e apolaridade frente a outros álcoois utilizados como solvente. Porém, sua utilização tem sido minimizada em algumas situações devido ao seu potencial tóxico.

A Figura 3 apresenta as estruturas químicas dos principais compostos antioxidantes descritos na literatura. Estes compostos possuem em sua composição grupos hidrofílicos e também cadeias carbônicas insaturadas com a presença de muitos compostos fenólicos.

Figura 3: Estruturas químicas de alguns compostos fenólicos presentes na semente da chia de acordo com a literatura.



Fonte: Adaptado de Oliveira-Alves *et al.*, (2017); Ixtaina *et al.*, (2011).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) as sementes de chia são classificadas como novo alimento, ou seja, alimento que não é conhecido, comercializado ou consumido de forma significativa no Brasil, mas possui histórico de consumo em outros países (BRASIL, 2013).

As sementes de chia em contato com água formam um hidrocoloide com características interessantes, como será apresentado no item 1.2.1.

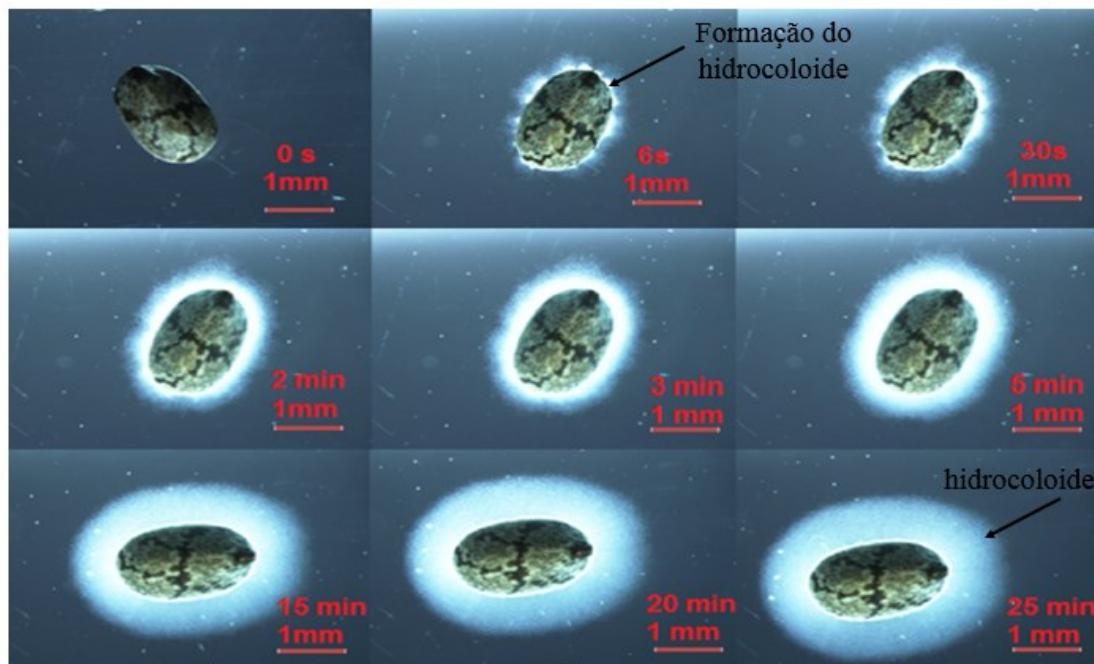
1.2.1 Hidrocoloide obtido a partir da extração aquosa das sementes de chia (*Salvia Hispanica L.*)

SAHA; BHATTACHARYA (2010) definem os hidrocoloides como sendo um grupo de polímeros de cadeia longa, constituídos por polissacarídeos e proteínas caracterizados por sua propriedade de formar dispersões viscosas quando em contato com água. Devido à presença de um grande número de grupos hidroxilas (-OH) em sua estrutura aumentam acentuadamente a sua afinidade por moléculas de água, tornando-os assim compostos hidrofílicos.

Recentemente ABDUL KHALIL *et al.* (2018) demonstraram que o termo hidrocoloide tem sido utilizado para se referir às substâncias que formam géis ou fornecem dispersões viscosas na presença de água.

SALGADO-CRUZ *et al.* (2013) avaliaram a morfologia das sementes de chia em água levando à formação de um material altamente viscoso, intimamente ligado às sementes, como pode ser visto na Figura 4, denominado neste trabalho como hidrocoloide.

Figura 4: Imagens de microscopia óptica de um grão de semente de chia em contato com água em função do tempo de hidratação para formação do hidrocoloide.



Fonte: Salgado-Cruz *et al.*, (2013).

Conforme pode ser visto na Figura 4 a partir do contato com a água, após 6 segundos já foi suficiente para observar a formação do hidrocoloide, com a presença de uma camada esbranquiçada ao redor da semente da chia, a qual se atribuiu como sendo o hidrocoloide.

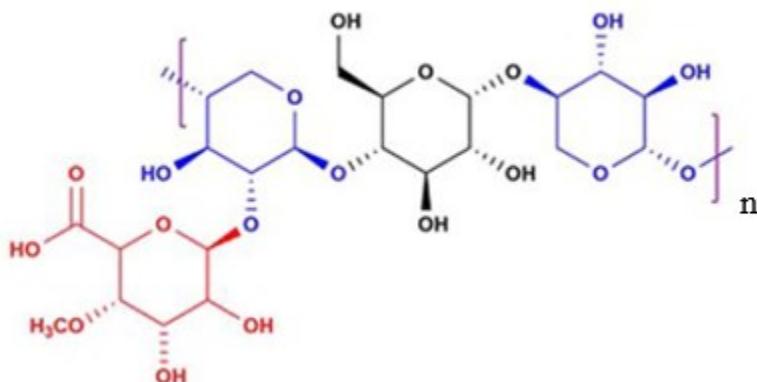
É importante destacar que a medida em que o tempo de hidratação foi progressivamente aumentado ocorreu um aumento na camada externa da semente, indicando que o aumento no tempo de hidratação favorece à formação deste material.

De acordo com SHAW (1975), sistemas coloidais são de natureza dispersa, ou seja, incluem uma distribuição de tamanho, assim como ocorre com os polímeros. O que se estima por intermédio das técnicas de caracterização é uma distribuição média em termos de massa molecular. Assim, dispersões de polímeros são misturas homogêneas, e podem ser classificados como coloides, porque a dimensão encontra-se no intervalo nanométrico, e possuem propriedades características de coloides, como por exemplo estabilidade entre as fases constituintes, (fase dispersa e meio de dispersão).

LIN; DANIEL; WHISTLER, (1994) foram um dos pioneiros nos estudos acerca da elucidação da estrutura química e faixa de massa molecular ($0,8 - 2,0 \times 10^6$ g mol $^{-1}$), para o polissacarídeo produzido em decorrência da extração aquosa das sementes de chia. De acordo com os autores, foram observados a presença dos monossacarídeos xilose, glicose e ácido glucurônico nas proporções de 2: 1: 1 respectivamente. Ainda de acordo com os autores, o hidrocoloide possui resíduos constituídos por 4-O-metil- α -D-glucopiranósil, ocorrendo como ramificações de O-2- β -D-xilopiranósil a cadeia principal constituída de unidades (1-4)- β -D-xilopiranósil.

Recentemente SAMATEH *et al.* (2018) propuseram uma representação para a unidade monomérica constituinte do hidrocoloide produzido, conforme exibe a Figura 5 a partir dos resultados reportados por LIN; DANIEL; WHISTLER, (1994).

Figura 5: Representação da estrutura do polissacarídeo do hidrocoloide obtido a partir das sementes de chia.



Fonte: Samateh *et al.*, (2018).

Na literatura constam alguns registros acerca da utilização do hidrocoloide como matriz polimérica. Nos trabalhos de MUÑOZ *et al.* (2012a) foram produzidas blendas poliméricas a partir do hidrocoloide com concentrado de proteína do leite na presença de glicerol como plastificante. Os resultados mostraram que as formulações produzidas de maneira geral, apresentaram boas propriedades mecânicas e baixa permeabilidade ao vapor de água (WVP).

DICK *et al.* (2015) estudaram a influência dos teores crescentes (25%, 50% e 75% m/m) de glicerol como aditivo na elaboração de filmes tendo como matriz polimérica o hidrocoloide. Os resultados mostraram que à medida que os teores do aditivo aumentavam nos filmes, estes tornavam-se mais permeáveis, e mais flexíveis evidenciado em termos dos resultados de propriedades mecânicas. No entanto, é importante destacar, que teores elevados de aditivos, como 50 e 75% não são recomendadas, pois, neste caso ocorre uma inversão no que se tem como matriz polimérica, em relação ao aditivo, e consequentemente ocorre a exsudação do aditivo.

Recentemente, MUJTABA *et al.* (2019) avaliaram o hidrocoloide obtido a partir da semente da chia como matriz polimérica, para produção de filmes nanocompósitos, com nanocristais de amido, como elemento de reforço. A incorporação das nanopartículas de amido não proporcionaram alterações significativas na estabilidade térmica dos filmes resultantes. O controle, isto é, apenas a matriz possui estabilidade térmica estimada em 287,23 °C, o filme nanocompósito com 3% elemento de reforço, 286,91 °C e filme com 6% de mucilagem 289,41 °C.

Como esperado, a inserção das nanopartículas de amido aumentaram a rigidez dos filmes nanocompósitos, evidenciado através do aumento nos valores do módulo de Young destes (MUJTABA *et al.*, 2019).

O hidrocoloide possui uma composição química diversificada sendo constituído por distintos teores percentuais de proteínas, lipídeos, minerais, e carboidratos. Até esse momento, os registros citados anteriormente são de hidrocoloides não purificados. Do ponto de vista experimental, a eliminação de etapas de purificação pode ser interessante, minimizando os custos inclusive.

No entanto, através da realização de algumas etapas de lavagem com solventes orgânicos torna-se possível obter um material com maior teor percentual de carboidratos. A seguir serão descritos a partir dos trabalhos de GOH *et al.* (2016), e TIMILSENA *et al.* (2015) nos quais as etapas de purificação do material foram realizadas e quais foram os reflexos destas etapas frente à composição química monossacarídica do hidrocoloide purificado.

TIMILSENA e seus colaboradores realizaram a etapa de purificação para o hidrocoloide, por meio de uma etapa de precipitação da fração polissacarídica (constituente majoritário) utilizando lavagens com os solventes: etanol, acetona e éter dietílico. A cada etapa de lavagem, o hidrocoloide foi obtido através de centrifugação. Os resultados em termos de composição química mostraram que o material purificado é composto majoritariamente por $93,8 \pm 0,5\%$ de carboidratos, com um teor mínimo de proteínas de $2,6 \pm 0,2\%$ (TIMILSENA *et al.*, 2015).

GOH e seus colaboradores (2016) realizaram procedimento bastante semelhante ao reportado por TIMILSENA *et al.* (2015), porém, utilizaram apenas o etanol como solvente na etapa de purificação do hidrocoloide. O teor de carboidratos obtido foi muito semelhante, estimado em $95,0 \pm 1,5\%$, com um teor mínimo de proteínas de $3,8 \pm 0,2\%$.

A análise comparativa em termos da composição dos carboidratos mostrou que com a utilização apenas do etanol como solvente, parece ser suficiente para remoção das impurezas, devido à similaridade em termos dos valores obtidos nos dois trabalhos.

A Tabela 1 apresenta os valores em termos da composição monossacarídica estimados por ambos os autores.

Tabela 1: Composição monossacarídica dos açúcares constituintes do hidrocoloide de chia.

Identificação do monossacarídeo	Porcentagem estimada por Timilsena <i>et al.</i> , (2015)	Porcentagem estimada por Goh <i>et al.</i> , (2016)	Porcentagem estimada por Goh <i>et al.</i> , (2016)
		Solúvel	Insolúvel
Glicose	19,6 ± 3,2	82,0 ± 3,5	42,0 ± 2,4
Xilose	38,5 ± 2,4	11,0 ± 0,80	28,0 ± 2,2
Galactose	6,1 ± 1,7	4,0 ± 0,2	3,0 ± 0,1
Manose	---	3,0 ± 0,4	3,0 ± 0,1
Arabinose	9,6 ± 1,8	1,0 ± 0,1	23 ± 1,1
Ácido galacturônico	5,3 ± 1,1	---	---
Ácido glucurônico	18,7 ± 2,1	---	1,00 ± 0,03

Fontes: Timilsena *et al.*, (2015); Goh *et al.*, (2016).

GOH e seus colaboradores realizaram o estudo do hidrocoloide considerando as duas frações, uma denominada solúvel de coloração mais clara com o aspecto gelatinoso, que permanece na parte superior do tubo após a centrifugação e uma fração insolúvel. Ambas as frações foram obtidas com liofilização. Para os autores, o mais elevado teor de glicose, xilose e arabinose na fração insolúvel poderia ser derivado da celulose e hemicelulose que provavelmente formavam a microestrutura das fibras polissacarídicas (GOH *et al.*, 2016). No entanto, informações sobre a composição química do hidrocoloide em termos dos teores percentuais de hemicelulose e celulose para corroborar com os resultados da composição monossacarídica não foram realizados.

Os valores obtidos por TIMILSENA *et al.* (2016) não há informações de qual fração foi analisada, e não constam informações sobre a microestrutura do hidrocoloide produzido.

Não há também registros mais recentes de informações sobre a determinação da composição dos açúcares presentes no hidrocoloide obtido a partir da extração aquosa das sementes de chia.

Explicar as discrepâncias em si, é difícil e acredita-se que o fator principal frente aos resultados obtidos pode ser atribuído: a origem, ao clima e tipo de solo no qual as sementes foram cultivadas. Outro ponto que dificulta a comparação em relação aos resultados é ausência de dados para o material não purificado, mas frente ao que foi

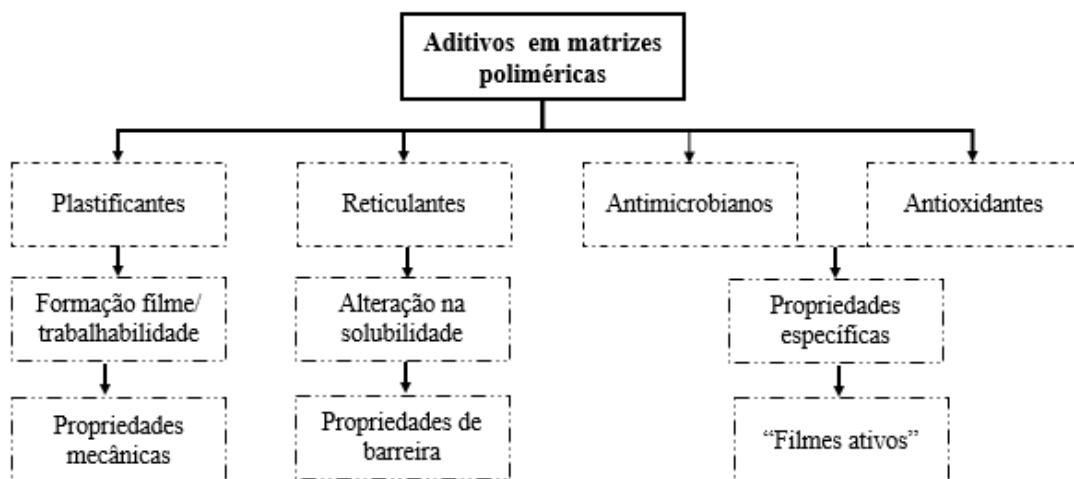
reportado, mostra que a etapa de purificação exerce grande influência em relação à composição monossacarídica do hidrocoloide.

2.0 Aditivos para formulações de filmes poliméricos

Os aditivos são muito empregados para melhora e ou adequação em termos de propriedades de interesse nas formulações de filmes poliméricos, especialmente nos quais as matrizes são provenientes de fontes renováveis.

A Figura 6 apresenta um fluxograma com os principais aditivos empregados, especialmente para as formulações de filmes poliméricos. Neste trabalho, o glicerol foi utilizado como aditivo plastificante e o glutaraldeído como aditivo reticulante para as formulações de filmes poliméricos.

Figura 6: Fluxograma representativo dos principais tipos de aditivos empregados em matrizes poliméricas, com intuito de melhora ou adequação em termos de propriedades.



Fonte: A autora.

Segundo OTONI *et al.* (2017) os plastificantes são substâncias com baixa massa molecular, não voláteis que são amplamente empregadas as formulações de filmes e/ou revestimentos. Atuam na redução das interações entre as cadeias poliméricas, separando-as, provocando reflexos em termos de propriedades mecânicas, redução na fragilidade e rigidez, bem como maior flexibilidade e tenacidade.

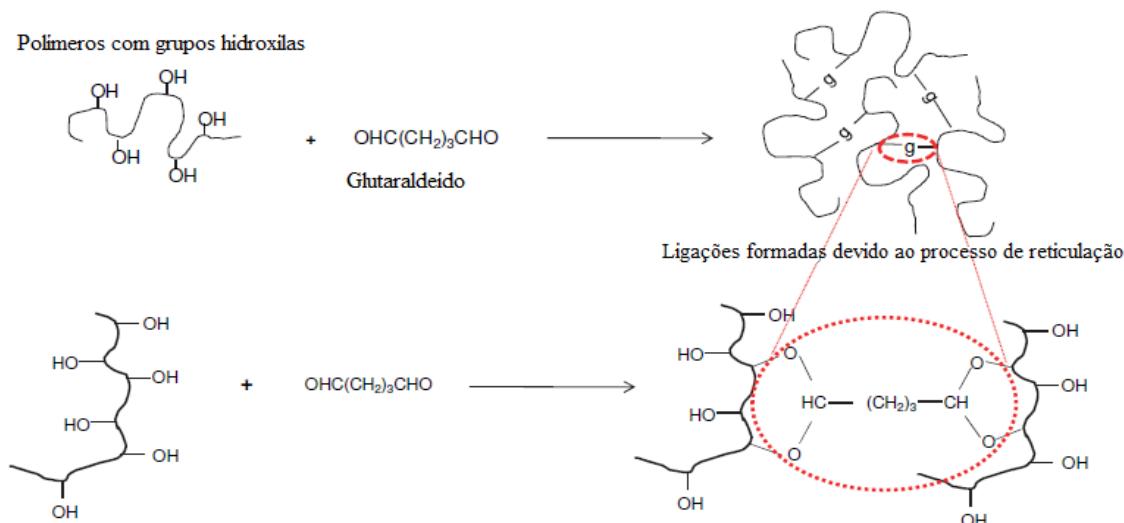
A utilização deste tipo de aditivo altera a mobilidade das cadeias poliméricas, provocando alterações também nas propriedades térmicas. Geralmente são observadas uma diminuição em relação à temperatura de transição vítreo (T_g). (SPERLING, 2006).

Dentro da classe de plastificantes, os polióis, com destaque para o glicerol (propano-1,2,3-triol) tem sido muito utilizado nas formulações de filmes poliméricos, principalmente devido a sua solubilidade em água, porque muitas vezes é o solvente empregado nas formulações de filmes poliméricos com matrizes baseadas em polissacarídeos e proteínas (VIEIRA *et al.*, 2011; OTONI *et al.*, 2017).

De acordo com REDDY; REDDY; JIANG (2015) os agentes reticulantes atuam estabelecendo novas interações intermoleculares com os grupos funcionais das matrizes, de modo que na grande maioria das vezes, fornecem uma melhora em termos de propriedades mecânicas e estabilidade térmica dos filmes. Devido ao processo de reticulação, ocorre uma diminuição na disponibilidade dos grupos funcionais, especialmente em relação aos grupos hidroxilas, e com isso reflexos em termos da solubilidade final do material são observados.

Neste trabalho o agente reticulante utilizado foi o glutaraldeído (pentano 1,5-dial). A Figura 7 exibe uma representação do processo de reticulação utilizando este aditivo.

Figura 7: Representação do processo de reticulação utilizando glutaraldeído como agente reticulante.



Fonte: Adaptado de Gulrez; Al-Assaf; Phillips, (2011).

Este aditivo tem sido bastante utilizado como agente reticulante para matrizes poliméricas, como em filmes obtidos a partir de blendas poliméricas de gelatina com zeína (FAN *et al.*, 2018), colágeno (TIAN; LIU; LI, 2016), e quitosana (FRICK *et al.*, 2018). No entanto, alguns registros na literatura alertam sobre o potencial citotóxico deste

aditivo (KARI, 1993, OTONI *et al.*, 2017). É importante destacar que, nestas referências não há relatos sobre resultados do potencial tóxico deste aditivo quando aplicado às formulações de filmes poliméricos.

Diante dos distintos teores deste aditivo empregado às formulações de filmes poliméricos foi indispensável a realização dos testes de citotoxicidade dos filmes, (como posteriormente será apresentado no capítulo III, seção 3.21). Este procedimento foi bastante importante, uma vez que, poderia inviabilizar a aplicabilidade destes materiais como embalagens se por ventura, houvesse toxicidade nos filmes, em decorrência das distintas formulações estudadas, e principalmente devido aos distintos teores de glutaraldeído.

Em relação aos aditivos antioxidantes e ou antimicrobianos, estes têm sido empregados, visando à produção de filmes poliméricos com um potencial ativo na preservação dos alimentos.

Ao contrário das embalagens tradicionais, que devem ser totalmente inertes, as embalagens ativas são projetadas para interagir com o conteúdo e/ou ambiente, além de desempenhar o papel desejado na preservação, e extensão do tempo de prateleira dos alimentos (GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2014; IHEATURU *et al.*, 2018).

Segundo GÓMEZ-ESTACA *et al.* (2014) os antioxidantes sintéticos são empregados dentro da indústria alimentícia, embora o potencial tóxico em decorrência da migração para os alimentos tem sido questionado. Nesse sentido, o estudo de antioxidantes provenientes de fontes renováveis e não tóxica surge como uma alternativa aos antioxidantes sintéticos. Nesse sentido, compostos fenólicos, conhecidos como metabólitos secundários das plantas, envolvidos nos mecanismos de defesa das plantas contra o ataque de patógenos, têm ganhado reconhecimento.

Para DOMÍNGUEZ *et al.* (2018) a utilização de extratos vegetais e óleos essenciais pode ser uma alternativa viável aos antioxidantes sintéticos, no que se refere à toxicidade e a migração para alimentos. No entanto, o uso de óleos essenciais possui uma desvantagem, pois, na grande maioria dos casos, possuem devido à presença dos compostos orgânicos voláteis, um aroma intenso. Em relação à segurança alimentar, é importante conhecer os limites de utilização dos óleos essenciais, para que quando em contato com alimentos, não ocorra alteração nas características organolépticas dos mesmos.

Alguns registros recentes da literatura mostram bons resultados, com a incorporação de diversas fontes de antioxidantes naturais. MELO *et al.* (2019) estudaram

a possibilidade de extração de compostos fenólicos a partir do resíduo do caroço de manga, através de uma extração soxhlet na presença de metanol como solvente. Como produto da extração diversos compostos fenólicos foram observados.

Para a adição destes compostos aos filmes poliméricos, foi necessária a incorporação de tensoativos para não haver separação entre as fases constituintes, isto é, a fase hidrofílica na qual o tensoativo encontra-se disperso, e a fase hidrofóbica representada pelos compostos fenólicos obtidos. De maneira geral, a adição de uma fonte de antioxidante proporcionou uma inibição do radical estável, 2,2, difenil-1 picril-hidrazila (DPPH), elevada e também devido ao seu potencial mais hidrofóbico contribuiu para a minimização em relação aos valores de WVP (MELO *et al.*, 2019).

Recentemente AFONSO *et al.* (2019) produziram filmes poliméricos através de uma matriz de quitosana. Adicionalmente, houve a incorporação de aditivos ativos às formulações dos filmes, o urucum (*Bixa Orellana L.*) em 1% m/m e o ácido ascórbico em 5% m/m. A adição dos aditivos tornou os filmes com estrutura porosa, coloração alaranjada e com boa flexibilidade.

Em se tratando da semente da chia, constam registros previamente publicados acerca do potencial antioxidante das sementes (IXTAINA *et al.*, 2011; CAPITANI *et al.*, 2012; MARTÍNEZ-CRUZ; PAREDES-LÓPEZ, 2014; OLIVEIRA-ALVES *et al.*, 2017).

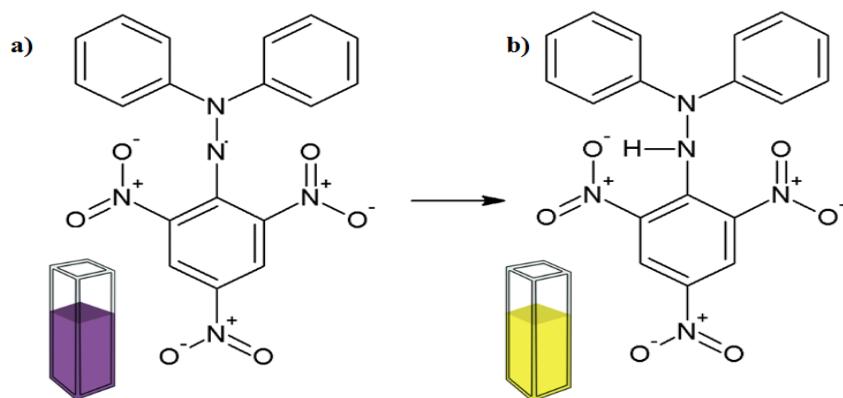
A ideia ao se estudar a possibilidade de obter o hidrocoloide a partir da extração aquosa das sementes da chia, frente aos resultados já previamente publicados na literatura, contemplava obter um material com características atrativas, do ponto de vista da elaboração de filmes poliméricos, isto é, boa capacidade de formação de filmes e adicionalmente possuísse AA. Esse foi um dos diferenciais deste trabalho frente à literatura.

Com intuito de favorecer a trabalhabilidade, além das propriedades mecânicas e de transporte, agentes plastificante e reticulante seriam empregados. Em relação ao potencial antioxidante, era esperado que, sob condições adequadas de extração, pudesse ser obtido um hidrocoloide com potencial AA, para que, durante a etapa de preparo dos filmes, não houvesse a necessidade de adição de mais um aditivo (antioxidante) as formulações.

Uma das metodologias mais utilizadas para a avaliação do potencial antioxidante de amostras de interesse é a metodologia do sequestro do radical estável 2,2-difenil-1-picril hidrazila (DPPH).

Esta metodologia se refere à reação entre o radical estável, (DPPH), que quando em contato com soluções de amostras com potencial antioxidante promove a reação química levando à formação de uma hidrazina como exibe a Figura 8.

Figura 8: Representação da estrutura química do radical estável DPPH (a) e da hidrazina formada após reação (b).



Fonte: Adaptado de Chim Activ, (2018).

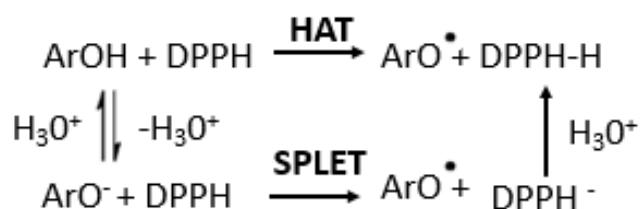
A solução de DPPH apresenta absorbância máxima em 517 nm, mostrando uma coloração roxa (Figura 8a). Após a adição de um composto antioxidante, a concentração do radical DPPH é reduzida devido ao seu consumo e a hidrazina correspondente é formada, a qual apresenta baixíssima absorção em 517 nm e possui coloração amarela (Figura 8b).

Conforme apresentado no item 1.2.1, as sementes de chia, possuem em sua composição química a presença de compostos fenólicos (Figura 3), os quais quando em contato com a solução de DPPH, são responsáveis pela AA observada. Neste trabalho, não foram realizados o fracionamento e identificação destes compostos fenólicos, pois um dos objetivos da tese foi avaliar o hidrocoloide enquanto uma matriz polimérica de composição diversificada, para a elaboração de filmes poliméricos.

De acordo com LIU (2010); PRIOR; WU; SCHAUCH (2005) a reação entre os compostos fenólicos com o radical DPPH pode ocorrer por dois mecanismos sendo eles: i) transferência de hidrogênio atômico do inglês, *hydrogen atom transfer* (HAT), na qual é medida a capacidade de um antioxidante sequestrar radicais livres pela doação de átomo de hidrogênio para o radical DPPH. ii) perda sequencial de próton na transferência de elétron, do inglês, *sequential proton loss electron transfer* (SPLET).

É possível visualizar uma representação dos possíveis mecanismos envolvidos na reação do DPPH, conforme Figura 9.

Figura 9: Representação dos mecanismos envolvidos na reação do DPPH com os compostos fenólicos.



Fonte: Adaptado de Liu, (2010).

Segundo SOUSA (2015) no mecanismo HAT, ocorre a quebra homolítica da ligação hidroxila (O-H), o átomo de hidrogênio do fenol é transferido para o radical DPPH, levando a produção de uma hidrazina (H-DPPH) e de um radical fenoxila (ArO[·]). Já no mecanismo SPLLET a hidroxila do grupo fenólico é desprotonada e forma-se o ânion fenóxido (ArO⁻). Este ânion doa um elétron ao radical DPPH, formando o radical fenoxila (ArO[·]) e o ânion DPPH⁻. Este último, doa seu par de elétrons a um H₃O⁺ do meio reacional levando a formação da hidrazina.

3.0 Blendas poliméricas

O termo blenda foi traduzido da literatura inglesa, “blend” e refere-se à mistura física de dois ou mais polímeros, em um mesmo estado, cujas interações predominantes são interações intermoleculares visando à obtenção de propriedades desejáveis (CANEVAROLO Jr, 2002).

O principal objetivo em preparar blendas de dois ou mais polímeros não é mudar drasticamente as propriedades de cada um dos componentes mas, combinar ao máximo as propriedades dos componentes puros, possibilitando o surgimento de novas propriedades no material resultante (YU, DEAN; LI, 2005).

A preparação de blendas poliméricas é uma excelente técnica, quando a modificação das propriedades faz-se necessária, porque é uma tecnologia de baixo custo, não sendo necessários investimentos aplicados na síntese de novos polímeros. Pode ser

realizada por duas metodologias diferentes, sendo elas (i) casting, ou seja, pela mistura dos polímeros em um solvente comum, e posterior evaporação deste para a obtenção de filmes finos; (ii) mistura dos polímeros no estado fundido utilizando de extrusoras, sendo bastante empregada industrialmente em larga escala (LUNA *et al.*, 2015).

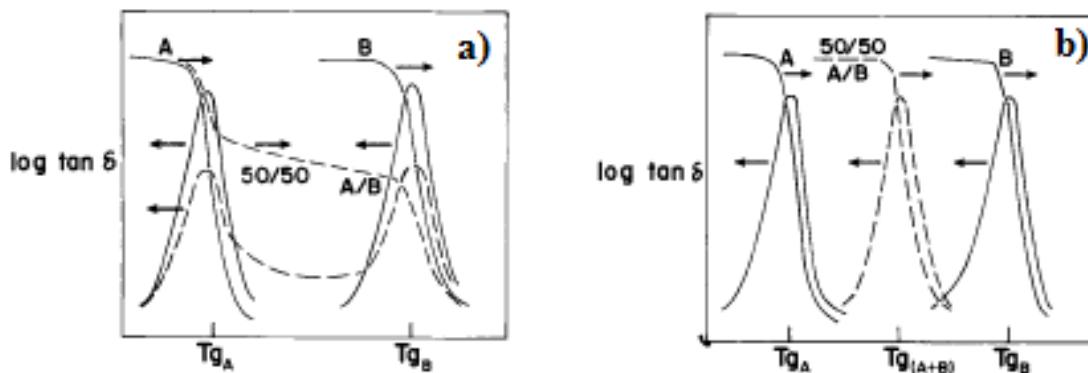
Conforme OLABISI; ROBESON; SHAW (1979) os resultados obtidos com as técnicas de caracterização permitem a avaliação da miscibilidade de blendas poliméricas. Um dos métodos bastante utilizados é a partir dos valores da temperatura de transição vítreia (T_g) das blendas, em relação aos constituintes individuais.

Conforme a literatura, para uma blenda imiscível há o aparecimento de duas T_g distintas (Figura 10a). Já uma blenda miscível exibe apenas uma T_g entre a T_g das matrizes individuais da blenda polimérica (Figura 10 b). Porém, existe um limite para avaliação da miscibilidade com misturas compostas de componentes que tenham uma diferença de aproximadamente 20 °C de diferença. Neste caso, a sensibilidade da técnica pode não conseguir detectar as diferenças existentes (OLABISI; ROBESON; SHAW, 1979).

A técnica de análise termodinâmico mecânica (DMTA) possibilita um ensaio, no qual a partir de uma frequência fixa, com amplitude oscilatória baixa, analisar o comportamento das amostras em uma ampla faixa de temperatura. A partir deste ensaio, basicamente duas propriedades podem ser obtidas, sendo elas: módulo de armazenamento (E'), uma medida da quantidade de energia armazenada pelo sistema polimérico durante o ciclo, e o módulo de perda (E''/E'), uma medida da energia dissipada durante o ciclo podem ser conhecidas.

Contudo, a discussão em relação a T_g das amostras de interesse é fundamentada a partir das curvas de tan δ em função da temperatura. Estas curvas são obtidas a partir da relação entre o E''/E' . Adicionalmente, outras relaxações poliméricas podem ser observadas além da relaxação principal (T_g).

Figura 10: Curvas de $\tan \delta$ para uma blenda com duas fases (a) e blenda miscível (b). As notações linha sólida referem-se ao componente puro, e a notação linha pontilhada para a blenda.



Fonte: Olabisi; Robeson; Shaw (1979).

A compatibilidade das blendas poliméricas é realizada através do sinergismo em relação aos componentes da blenda, no que diz respeito à melhora em termos de uma propriedade de interesse. Para HOPFENBERG; PAUL (1978) uma mistura de polímeros é geralmente considerada compatível se o resultado da mistura atende aos critérios de uso da aplicação pretendida.

A incorporação de aditivos auxilia do ponto de vista da trabalhabilidade com os materiais produzidos, e também nas propriedades dos materiais. Logo, influenciam em termos de bons resultados no que diz respeito a compatibilidade do sistema.

No presente estudo, as matrizes de pectina de maçã e o hidrocoloide obtido a partir das sementes da chia foram empregadas como componentes para as formulações de blendas poliméricas. Ambas as matrizes, na forma de blendas poliméricas formam filmes, porém, torna-se inviável trabalhar com as mesmas sem a presença de aditivos por causa da trabalhabilidade e dificuldade de retirada das placas de petri durante o preparo experimental dos filmes.

Como já apresentado anteriormente, a incorporação do hidrocoloide visou contribuir tanto como matriz polimérica para compor as formulações das blendas, assim como uma fonte de antioxidantes naturais, que sob condições adequadas esteja presente no filme, conferindo aos filmes potencial antioxidante.

A presença de dois aditivos auxiliou na obtenção de blendas compatíveis, inicialmente frente a bons resultados em termos de propriedades mecânicas, em especial, em termos da análise combinada dos valores de módulo de Young e da tenacidade do

material. Na sequência será descrito mais detalhadamente a importância destas propriedades em relação a caracterização das blendas poliméricas na forma de filmes.

4.0 Propriedades investigadas em blendas poliméricas na forma de filmes

Para uma adequada caracterização dos filmes poliméricos, as propriedades mecânicas e de transporte são muito importantes para avaliar o comportamento destes materiais. Os resultados mecânicos obtidos a partir do ensaio de tração são interessantes pois, com um único ensaio há possibilidade de discussão de quatro propriedades mecânicas, o módulo de Young, por extração gráfica a partir das curvas de tensão x deformação, a tensão máxima na ruptura, e deformação correspondente, e por último a partir da integral desta curva, tem-se os resultados de tenacidade.

Em relação às propriedades de transporte, os ensaios de permeação aos vapores de água, e as isotermas de sorção dos materiais, em distintas a_w , permitem, a partir dos tempos iniciais, estimar o valor para os coeficientes de difusão em relação aos vapores de água. Adicionalmente, pode-se realizar a avaliação do ajuste dos dados obtidos experimentalmente frente a equações teóricas da literatura, com intuito de estudar a adequabilidade dos dados em relação ao modelo matemático.

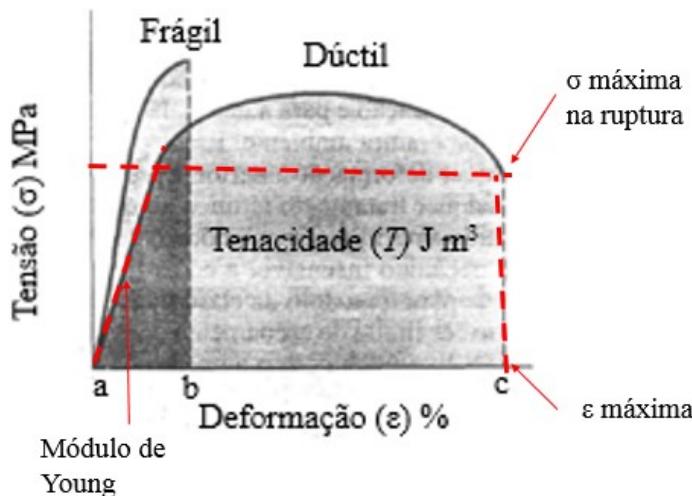
Em especial na área de alimentos, a qual o presente trabalho encontra-se esta interface, é importante avaliar a isotermia de sorção dos alimentos quando submetidos a distintas atividades de água. Uma das explicações se deve a elevada sensibilidade dos alimentos, e alterações em relação a esse parâmetro podem provocar alterações sensoriais nas propriedades do alimento. Nesse sentido, para avaliar o potencial de aplicação dos filmes produzidos neste trabalho foi necessário conhecer previamente o perfil de sorção destes.

4.1 Propriedades mecânicas

Um dos ensaios que fornecem respostas acerca das propriedades mecânicas, é o ensaio de tração. Um ensaio destrutivo, no qual a amostra é submetida a uma variação de carga (esforço) até sua fratura.

O corpo de prova deve ser preso pelas extremidades nas garras, sendo o ensaio dependente da geometria e da espessura da amostra (CALLISTER Jr; RETHWISH, 2013). A Figura 11 exibe uma curva representativa obtida com este ensaio.

Figura 11: Curva representativa do resultado do ensaio de tração.



Fonte: Adaptado de Callister Jr; Rethwisch, (2013).

A propriedade mecânica denominada tensão (σ) é uma relação entre os valores de força aplicada em relação à área do corpo de prova. Assim, é possível comparar valores de tensão independente da geometria do corpo de prova, já corrigida ao se considerar valores de tensão e não de força. A unidade mais utilizada é MPa. A tensão máxima na ruptura (σ_{\max}) se refere aos valores de σ quando ocorre a fratura do corpo de prova, sendo obtida pela projeção em relação à curva conforme destacado pelas regiões em vermelho na Figura 11. Outra propriedade mecânica avaliada com este ensaio é a deformação (ϵ), comumente expressa como sendo unidade de comprimento extendida/unidade de comprimento inicial ou percentual (%), e se refere a uma relação entre o comprimento inicial e o comprimento após a deformação (CALLISTER Jr; RETHWISH, 2013).

Existem dois tipos de deformação conhecidos na área de materiais, a deformação elástica, na qual após remoção da solicitação mecânica, o material retorna a sua forma original, não há rompimento de ligações químicas, e o material se deforma devido ao estiramento de ligações químicas. Na deformação plástica também conhecida como deformação permanente, o material se deforma devido ao rompimento de ligações químicas, ao desentrelaçamento e deslizamento de cadeias.

A propriedade mecânica ductilidade, representa o grau de deformação plástica que o material suportou até a fratura. Materiais ditos dúcteis apresentam muita ϵ plástica, evidenciado pelos valores crescentes de ϵ . Para os materiais ditos frágeis, estes

apresentam baixos valores de ϵ (CALLISTER Jr; RETHWISH, 2013). A Figura 11 exibe uma distinção entre os perfis das curvas para ambos os tipos de materiais.

A propriedade mecânica conhecida como módulo de Young ou módulo de elasticidade (E) é obtida a partir do ensaio de tração. Por definição, é a constante de proporcionalidade entre os valores de σ vs ϵ . É uma propriedade que está relacionada à rigidez do material, ou seja, resistência à deformação.

A partir da integral da curva de σ vs ϵ é possível estimar a propriedade mecânica conhecida como tenacidade (T) definida como sendo a propriedade de um material em absorver energia até a sua fratura. Possui unidades de energia por volume, como por exemplo $J\ m^{-3}$ (CALLISTER Jr; RETHWISH, 2013).

Em relação aos resultados de propriedades mecânicas, esta propriedade é pouco explorada, com um número reduzido de artigos publicados dentro da área de materiais poliméricos, nos quais este parâmetro não é avaliado. Por esse motivo, torna-se relevante estudá-lo, uma vez que é possível a conversão direta em termos de uma medida direta da quantidade de energia que o material suporta antes de fraturar. Dessa forma, este resultado é importante do ponto de vista da aplicabilidade dos materiais produzidos neste trabalho. Logo, formulações nas quais podem ser obtidos maiores valores de T são promissoras em relação a aplicabilidade.

Por esse motivo, como será posteriormente apresentado, este parâmetro foi utilizado juntamente com os valores obtidos para E como parâmetros, os quais permitiram a seleção das mais adequadas formulações.

Obviamente a utilização de aditivos provocam alterações nos perfis das curvas de σ vs ϵ . Este ensaio sofre influência da temperatura (T), e da umidade relativa (UR) na qual as amostras foram acondicionadas, pois as moléculas de água podem atuar como plastificantes. Com o intuito de se obter reproduzibilidade, recomenda-se a realização de ensaios em no mínimo dez corpos de prova a fim de se avaliar de maneira mais realística de todo o conjunto de amostras.

4.2 Propriedades de transporte

As propriedades de transporte neste trabalho foram estudadas através dos ensaios de sorção dos filmes poliméricos, em uma temperatura fixa, variando a a_w com o uso de distintas soluções salinas, de acordo com a ASTM E104-02 (2012). Os ensaios de WVP também foram realizados consoante a ASTM E 96-E95 (1996).

4.2.1 Atividade de água

A a_w é muito importante dentro da área de alimentos, pois as propriedades sensoriais e físico-químicas dos alimentos de modo geral, são sensíveis a alterações deste parâmetro. No presente estudo, as a_w foram controladas com distintas soluções salinas preparadas a partir de diferentes sais. Na sequência será apresentado, de forma breve o processo de dissolução de solutos durante o preparo das soluções, e a definição para o parâmetro a_w .

Diversos tipos de solutos não voláteis, foram utilizados no preparo das soluções salinas. Sabe-se que, ao se dissolver uma substância, ocorre variação na entalpia (ΔH) da solução. Essa variação deve-se ao calor liberado (processo exotérmico) ou absorvido (processo endotérmico) durante a dissolução. Como foi utilizada a água destilada como solvente fala-se em ΔH de hidratação (ATKINS; JONES 2006).

Entalpias de solução negativas indicam que energia é liberada, na forma de calor, quando uma substância se dissolve. Para saber se o processo de dissolução é espontâneo, dados temperatura e pressão constantes, é necessário analisar a variação da energia de Gibbs (ΔG) conforme equação 1, juntamente com a variação de entropia do sistema (ATKINS; JONES, 2006).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Em que:

ΔG : variação na energia de Gibbs

ΔH : variação na entalpia

ΔS : variação da entropia

T: temperatura

Fonte: Atkins; Jones, (2006).

As variações nos termos entálpico e entrópico contribuem para a alteração em relação à variação em termos de energia de Gibbs, para isso considere.

- i) Se o termo $|\Delta H| > |T\Delta S|$: considerando o processo como sendo exotérmico, então $\Delta G < 0$, ou seja, processo espontâneo.
- ii) Se o termo $|\Delta H| < |T\Delta S|$: considerando o processo como sendo exotérmico, então $\Delta G > 0$, ou seja, processo não-espontâneo.

Algumas propriedades das soluções são influenciadas pela presença de soluto, tratam-se das propriedades coligativas, que dependem da quantidade de partículas envolvidas. Dentre as propriedades coligativas, pode-se citar o abaixamento da pressão de vapor da solução, quando um soluto não volátil encontra-se presente.

A definição para o termo a_w de acordo com SCOTT (1957) está relacionada com a razão entre a pressão de vapor da solução em relação à pressão de vapor do líquido puro, conforme equação 2.

$$a_w = \frac{P_{solução}}{P^°} \quad (2)$$

Em que:

a_w : atividade de água

$P_{solução}$: pressão de vapor da solução

$P^°$: pressão de vapor do líquido no estado padrão

Fonte: Scott (1957).

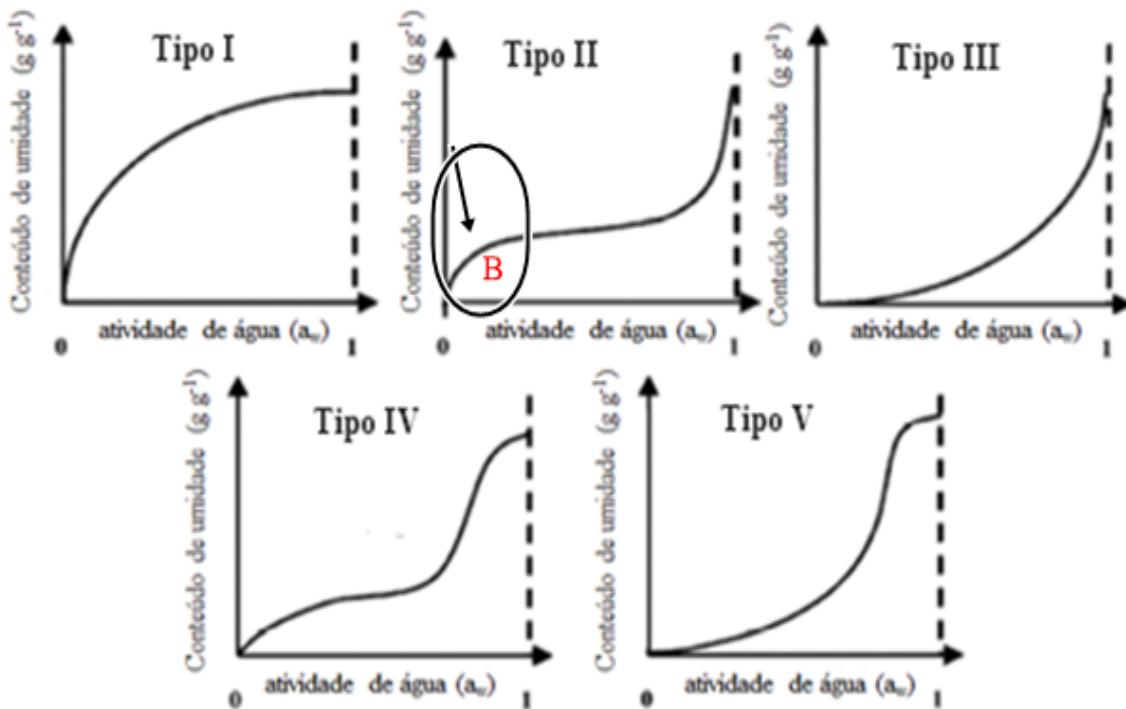
4.2.2 Isotermas de sorção

O conhecimento das propriedades de sorção de filmes poliméricos, com potencial aplicação na forma de embalagens é importante e relevante. As moléculas de água desempenham um papel importante em relação aos alimentos, pois podem participar das reações de deterioração, extensão ou diminuição do tempo de prateleira dos alimentos, alteração em termos de parâmetros físico-químicos dentre outros (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

As isotermas de sorção podem ser obtidas experimentalmente com a utilização de soluções saturadas de sais, previamente preparadas visando à obtenção de diferentes umidades relativas conforme ASTM E104 -02 (2012).

De acordo com SCOTT (1957) as isotermas de sorção de uma amostra podem ser representadas na forma gráfica, isto é, uma relação entre o teor de equilíbrio de água e a a_w para uma dada temperatura e pressão. BRUNAUER *et al.* (1940) estudaram o perfil das isotermas classificando-as de acordo com o formato das curvas, conforme exibe a Figura 12.

Figura 12: Tipos de isotermas estudadas por Brunauer; Deming; Deming; Teller 1940.



Fonte: Adaptado de Brunauer *et al.*, (1940).

THOMMES *et al.* (2015) descreveram algumas características para cada um dos tipos das isotermas, apresentadas na Figura 12, como será descrito na sequência.

A isoterma do tipo I: se refere à isoterma de Langmuir, na qual o processo de sorção ocorre predominantemente em monocamadas com um acréscimo no conteúdo de umidade em função de a_w . Estas isotermas são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade de adsorvente se aproxima de uma valor limite. Este limite é governado pela acessibilidade do volume do microporos em vez da área da superfície interna. As isotermas do tipo I são encontradas com materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos inferiores à 2,5 nm.

As isotermas do tipo II são dadas pela fissão da maioria dos gases em substâncias porosas ou não porosas. A forma é o resultado da adsorção irrestrita de monocamada e multicamadas até a_w próximos da unidade. Na Figura 12, o ponto de inflexão denominado B, marca o início da seção quase linear, correspondente à conclusão da monocamada. Uma curvatura mais gradual, isto é, um ponto B menos distinto, é uma indicação de uma quantidade significativa de sobreposição da cobertura de monocamada

e início da adsorção em multicamadas. O número de multicamadas é infinito, quando a_w se aproxima da unidade.

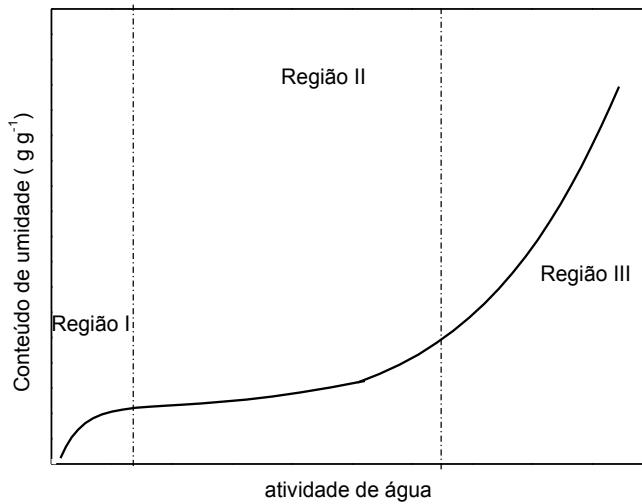
No caso da isoterma do tipo III (Figura 12) não é possível visualizar a região do ponto B, assim não há formação identificável de monocamada; as interações adsorvente-adsorvido são agora relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas ao redor dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Em contraste com a isoterma do tipo II, a quantidade adsorvida permanece finita na pressão de saturação, ou seja, em a_w próxima à unidade.

As isotermas do tipo IV (Figura 12) são dadas por adsorventes mesoporos. O comportamento de adsorção nos mesoporos é determinado pelas interações adsorventes-adsorventes, mas também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Nesse caso, a adsorção inicial de monocamada e multicamada nas paredes do mesoporos, que segue o mesmo caminho que o parte correspondente de uma isoterma do tipo II, é seguida por condensação dos poros. Uma característica típica das isotermas do tipo IV é uma platô de saturação final, de comprimento variável.

Em baixos valores de a_w , o perfil da isoterma do tipo V assemelha-se ao da isoterma do tipo III, e isso pode ser atribuído às interações adsorventes-adsorvente relativamente fracas. Contudo, à medida em que a a_w assume valores mais elevados, o agrupamento molecular é seguido por preenchimento de poros. Por exemplo, isotermas do tipo V são observadas para adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos (THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas de sorção podem fornecer informações interessantes a respeito da forma com que as moléculas de água interagem com o filme até atingir os alimentos. Considere uma isoterma genérica como a apresentada na Figura 13, conforme apresentado, três regiões foram destacadas.

Figura 13: Isoterma de sorção para uma amostra genérica.



Fonte: Adaptado de Barbosa-Cánovas *et al.*, (2007).

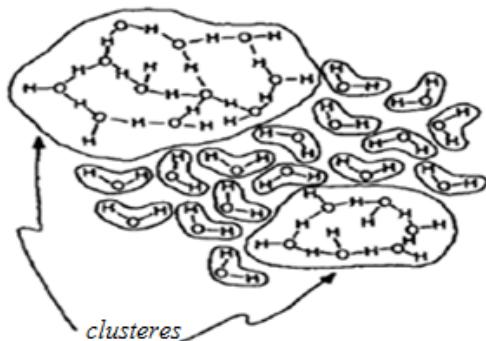
As regiões destacadas na Figura 13, estão relacionadas as distintas formas com que as moléculas de água interagem com o alimento e/ou com os filmes basicamente de duas formas, sendo elas: i) água fortemente ligada, geralmente encontrada na região da monocamada (região I), ii) água parcialmente ligada (região II), e iii) água livre (região III) disponível para reações químicas (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

As moléculas de água ditas livres, podem se auto-organizarem levando à formação de *clusteres*, isto é, aglomerados de moléculas de água, conforme exibe a Figura 14, influenciando algumas propriedades, no presente estudo, dos filmes poliméricos.

Conforme STARKWEATHER Jr, (1975) torna-se possível a estimativa da função de *clusteres* (C_1G_{II})⁵ através de uma equação matemática, na qual como base no conhecimento prévio da fração volumétrica e a a_w de interesse, permite a estimativa da função de *clusteres* (c_1G_{II}).

⁵ A terminologia da função de *clusteres* (C_1G_{II}) foi utilizada com base no trabalho de STARKWEATHER Jr (1975).

Figura 14: Representação para a formação dos clusteres de moléculas de água.



Fonte: Authelin *et al* (2014).

As moléculas do penetrante (água) podem estabelecer interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, especialmente entre as moléculas do penetrante e entre os grupos funcionais (hidroxila OH, carbonila e ácidos carboxílicos (COOH) ou ésteres (COO⁻) constituintes dos biopolímeros de modo geral.

Mas além disso, podem ocorrer alterações preferenciais em relação ao estabelecimento destas interações entre as moléculas do penetrante do que entre o penetrante e as cadeias poliméricas, levando à formação dos aglomerados governado pela a_w do meio. Logo, torna-se possível a estimativa numérica da função C_1G_{II} como função da a_w , na qual ocorre a formação dos aglomerados.

De acordo com JACOBS; JONES (1990), algumas propriedades particulares da água, como por exemplo: tamanho pequeno, e formação de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio têm reflexos interessantes na sorção dos materiais, nas propriedades térmicas e mecânicas, como será apresentado posteriormente. Neste trabalho, a função de *clusteres* foi estimada, e avaliou-se a influência de duas distintas a_w , uma na qual era possível a formação de *clusteres*, e outra não, em termos do perfil térmico das amostras através dos resultados da Calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Na literatura constam vários modelos teóricos utilizados para descrever o comportamento da sorção, em termos de alguns parâmetros descritos nas equações dos modelos. A seguir serão apresentadas de forma resumida, algumas informações pertinentes a cada um dos modelos utilizados no trabalho.

O modelo da isoterma de Langmuir foi desenvolvido por Irving Langmuir em 1916 para descrever o comportamento de sorção de gases. É um modelo, no qual é

possível estimar os parâmetros, teor de água presente na monocamada (X_{mL})⁶, bem como a constante C (C_L) conforme equação 3.

$$a_w \left(\frac{1}{X_{eq}} - \frac{1}{X_{mL}} \right) = \frac{1}{C_L X_{mL}} \quad (3)$$

Em que:

X_{eq} : teor de umidade de equilíbrio em base seca (g g^{-1})

a_w : atividade de água

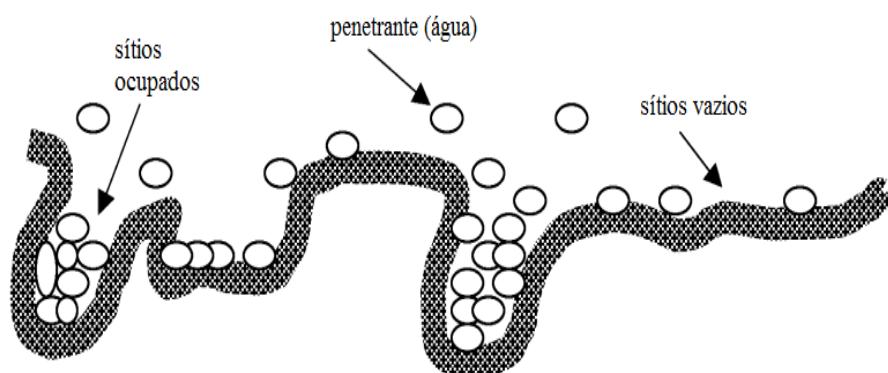
X_{mL} : conteúdo de umidade na monocamada (g de água/g de matéria seca) de acordo com o modelo de Langmuir

C_L : constante de Langmuir

Fonte: Andrade; Lemus; Pérez, (2011).

Em linhas gerais, o modelo de Langmuir assume a ocorrência do processo de sorção como sendo limitada a cobertura de uma monocamada, na qual, os sítios em que a sorção ocorre são independentes, não havendo interação entre os sítios já sorvidos (Figura 15). É uma isoterma que limita a faixa de a_w entre 0 a 0,3 aproximadamente, analisando a representação gráfica se refere à região I apresenta na Figura 13. Particularmente, no caso da água como penetrante, pode ocorrer a condensação de moléculas de água nos capilares. No entanto, esta isoterma ignora a ocorrência desse processo o que pode induzir a ocorrência de erros (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

Figura 15: Representação para o modelo de sorção de Langmuir.



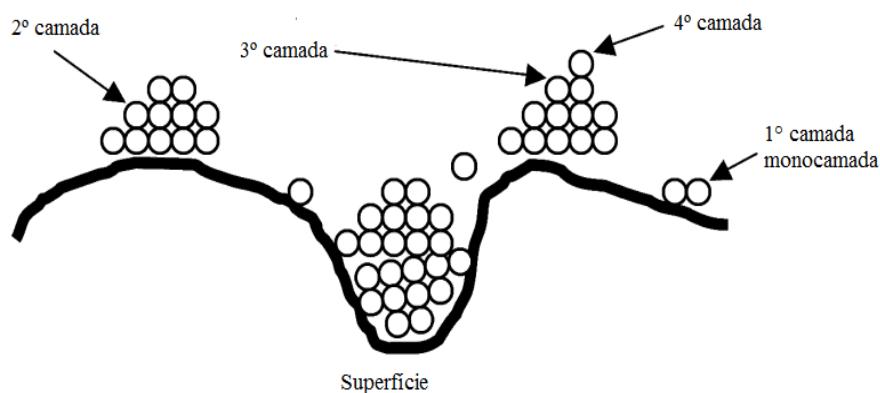
Fonte: Adaptado de Barbosa-Cánovas *et al* (2007).

⁶ O subscrito grafado com a letra L se refere aos valores estimados para a monocamada de moléculas de água (X_{mL}), e para a constante característica (C_L) do modelo de Langmuir.

Dentro da classificação proposta por BRUNAUER *et al.* (1940) conforme Figura 12, a isoterma de Langmuir descreve pela representação do tipo I, a região linear da isoterma indica que a sorção é proporcional a a_w , ao passo que a região com patamar relativamente constante, indica que os sítios de sorção encontram-se saturados.

O modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) é semelhante ao desenvolvido por Langmuir no que se refere às constantes descritas como: X_{mB} ⁷ e C_B respectivamente. Houve uma ampliação em relação à faixa de a_w se comparado com o modelo de Langmuir, mas ainda permanece restrita entre 0- 0,55. As isotermas descritas na Figura 12 (tipo II e tipo III) descrevem o modelo de BET. Este considera que o processo de sorção se inicia com a formação da monocamada, porém, mais moléculas do penetrante podem sorver sucessivamente formando as multicamadas, (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007), como apresentado na Figura 16.

Figura 16: Representação para o modelo de sorção de BET e GAB.



Fonte: Adaptado de Barbosa-Cánovas *et al* (2007).

Uma das limitações do modelo, conforme descrito na equação 5, é considerar que a energia de sorção nas multicamadas é igual, e não considerar que a condensação das moléculas do penetrante nos capilares. Com base nos valores do parâmetro C_B é possível relacionar o tipo de isoterma de acordo com a classificação de BRUNAUER; DEMING; DEMING; TELLER (1940). Para a isoterma do tipo II (vide Figura 12), os valores de C_B estão compreendidos entre 2-50. Já para a isoterma do tipo III, os valores de C_B devem estar compreendidos entre 0-2 (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

⁷ O subscrito grafado com a letra B se refere aos valores estimados para a monocamada de moléculas de água (X_{mB}), e para a constante característica (C_B) do modelo de BET.

$$X_{eq} = \frac{X_{mB} C_B a_w}{(1-a_w)(1+(C_B-1)a_w)} \quad (4)$$

Em que:

X_{eq} : teor de umidade de equilíbrio em base seca (g g^{-1})

a_w : atividade de água

X_{mB} : conteúdo de umidade na monocamada ($\text{g de água/g de matéria seca}$) de acordo com o modelo de BET

C_B : constante de BET

Fonte: Haq; Jafri; Hasnain, (2016).

Por fim, o modelo desenvolvido por Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), descrito na equação 5, vem como uma alternativa para o modelo de BET, ampliando a faixa de a_w e introduzindo uma constante adicional, contribuindo para a melhora no ajuste em relação aos dados experimentais. Por esse motivo, é amplamente estudada dentro da área alimentícia (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

$$X_{eq} = \frac{C_G K X_{mG} a_w}{[(1-ka_w)(1-ka_w+C_G ka_w)]} \quad (5)$$

Em que:

X_{eq} : teor de umidade de equilíbrio em base seca (g g^{-1})

a_w : atividade de água

X_{mG} ⁸: conteúdo de umidade na monocamada ($\text{g de água/g de matéria seca}$) de acordo com o modelo de GAB

C_G : constante de Guggenheim

k : fator de correção que representa a diferença entre as propriedades das moléculas multicamadas em relação ao líquido puro

Fonte: Andrade; Lemus; Pérez, (2011).

Segundo BARBOSA-CÁNOVAS *et al.* (2007) os valores de k podem variar entre 0,7 a 1, e os valores de C_G estão compreendidos entre 1-20. Conforme descrito por ANDRADE; LEMUS; PÉREZ (2011) o modelo de GAB considera que o estado das moléculas do penetrante na segunda camada é análogo ao das demais camadas, porém,

⁸ O subscrito grafado com a letra G se refere aos valores estimados para a monocamada de moléculas de água (X_{mG}), e para a constante característica (C_G) do modelo de GAB.

diferente das moléculas do penetrante no estado líquido. A constante k foi introduzida para corrigir a diferença em termos de potencial químico entre as moléculas da multicamada em relação ao líquido puro.

BLAHOVE; YANNIOTIS (2008) mostraram que a partir dos valores dos parâmetros C_G e k é possível conhecer o perfil característico para a isoterma de acordo com a classificação de BRUNAUER; DEMING; DEMING; TELLER (1940). Se o valor da constante k for compreendido entre $0 < k \leq 1$, e C_G for ≥ 2 , o perfil da isoterma é do tipo II vide Figura 12. Se os valores de C_G forem compreendidos entre $0 < C_G < 2$, a isoterma é do tipo III.

Ainda em relação às isotermas de sorção, com os resultados de ganho de massa em um determinado tempo (M_t), e a massa de equilíbrio (M_∞) das amostras, possibilita realizar a estimativa do coeficiente de difusão aos vapores de água (D^w).

De acordo com CRANCK (1975) o processo de difusão é o processo pelo qual, a matéria é transportada de uma parte do sistema para outro como resultado de movimentos moleculares aleatórios.

A partir das curvas de sorção das amostras de acordo com SPERLING (2006) o processo de sorção pode ser estimado quando $n=1/2$, como sendo um processo tipicamente Fickiano. Ao passo que, quando $n=1$, tem-se o caso conhecido como tipo II, o qual é comum para polímeros com teor elevado de *swelling*, isto é, inchamento das cadeias poliméricas.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K t^n \quad (6)$$

Em que:

M_t : massa no tempo t

M_∞ : massa no equilíbrio

t: tempo

K: constante da equação

n: expoente que indica o mecanismo de difusão

Fonte: Sperling (2006).

Inicialmente, foi considerado o processo como sendo tipicamente fickiano, e analisou-se o ajuste matemático, por ser mais fácil os cálculos.

4.2.3 Permeação aos vapores de água (WVP)

A lei de difusão de Fick em estado estacionário, ou seja, independente do tempo, é descrita conforme equação 7. O sinal negativo indica que o fluxo ocorre no sentido contrário do gradiente de concentração (ATKINS; De PAULA, 2012).

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

Em que:

D: coeficiente de difusão

J: fluxo

dC/dX : gradiente de concentração

Fonte: Atkins; De Paula (2012).

O J pode ser definido como sendo a quantidade de penetrante que difunde através de uma unidade de área média por unidade de tempo (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

Uma das maneiras mais utilizadas para se determinar o J das amostras de interesse é através do ensaio de WVP. Trata-se de um ensaio normatizado (ASTM E95-E96, 1996), o qual descreve que as amostras de interesse devem ser previamente acondicionadas em um ambiente no qual, haja um gradiente em relação à pressão de vapor, para que se possa experimentalmente medir a perda de massa na balança. Como aparato experimental tem-se utilizado um sistema composto de um copo de alumínio com alguns anéis de vedação, de modo que a amostra de filme polimérico possa ser adequadamente armazenada naquele recipiente.

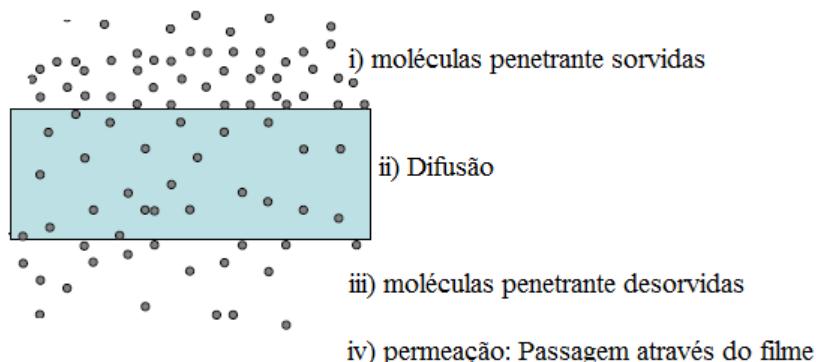
Ao interior do copinho adiciona-se água destilada como solvente, no entanto, pode-se trabalhar com soluções saturadas de sais, em uma a_w , previamente conhecida distinta da a_w igual a unidade (água destilada). Os copinhos são acondicionados em dessecador contendo pentóxido de fósforo. Aqui serão apresentadas informações mais gerais acerca do ensaio, uma vez que maiores informações sobre o procedimento experimental, e os cálculos realizados serão apresentados no Capítulo III.

O conhecimento do comportamento dos biofilmes, os quais possuem potencial aplicabilidade como embalagens, é importante para estimativa da extensão no *shelf-life* dos alimentos revestidos. Alguns fatores, como temperatura, espessura, área de

permeação afetam as propriedades de barreira das amostras e devem ser considerados nos cálculos (SIRACUSA, 2012).

A Figura 17 exibe uma representação para os processos envolvidos no fenômeno de permeação em filmes poliméricos em relação ao penetrante água.

Figura 17: Representação ilustrativa sobre os processos envolvidos no fenômeno de permeação em filmes poliméricos em relação ao penetrante água.



Fonte: Adaptado de Siracusa, (2012).

Considere que o retângulo azul seja uma superfície de um filme polimérico, isento de irregularidades em relação a sua morfologia. Inicialmente, ocorre a sorção das moléculas do penetrante na superfície do filme polimérico formando a monocamada de moléculas de água. O teor destas, pode ser estimado através de equações teóricas, como por exemplo, de GAB, BET, e Langmuir. Após a formação desta primeira monocamada, mais moléculas do penetrante podem ser adicionadas levando à formação das multicamadas descritas por GAB e BET.

Com um maior teor de moléculas do penetrante, estas podem se difundir através do filme polimérico, uma vez que, quebrem a resistência física imposta pela superfície do filme polimérico, como apresentado na Figura 17-ii. Uma parcela das moléculas do penetrante desorvem, como apresentado na Figura 17-iii. E finalmente, após todas estas etapas temos a ocorrência do processo de permeação, devido à passagem de moléculas do penetrante através do filme polimérico Figura 17-iv.

Em um primeiro momento foi necessário considerar um sistema idealizado, sem alterações morfológicas, pois estas podem influenciar tanto os processos de sorção-desorção, difusão e permeação. Para o caso de materiais poliméricos, com uma ampla diversidade estrutural e química, acredita-se que a ocorrência destes processos aconteçam

concomitantemente, não sendo possível estabelecer limites entre o início e término destes. Portanto, podem ocorrer flutuações e comportamentos anômalos em relação aos resultados obtidos, quando analisados de maneira separada.

Ainda a respeito de WVP, há duas possibilidades distintas de se avaliar as propriedades de um sistema polimérico através dos resultados obtidos com este ensaio. A primeira considera-se a presença de duas fases entre os constituintes da blenda. Há modelos teóricos que permitem analisar a miscibilidade do sistema em termos das fases constituintes, por ajuste destes dados experimentais.

A segunda possibilidade está relacionada com a estimativa do *shelf-life* de um determinado alimento quando embalado com o filme polimérico, através dos dados de WVP, juntamente com o conhecimento do perfil de sorção da amostra de interesse.

No CAPÍTULO IV serão apresentados os resultados obtidos utilizando ambas as possibilidades, isto é, a possibilidade de se trabalhar sob perspectivas distintas com base em um mesmo resultado experimental, o que é interessante e desejável para discussão dos resultados obtidos com o trabalho.

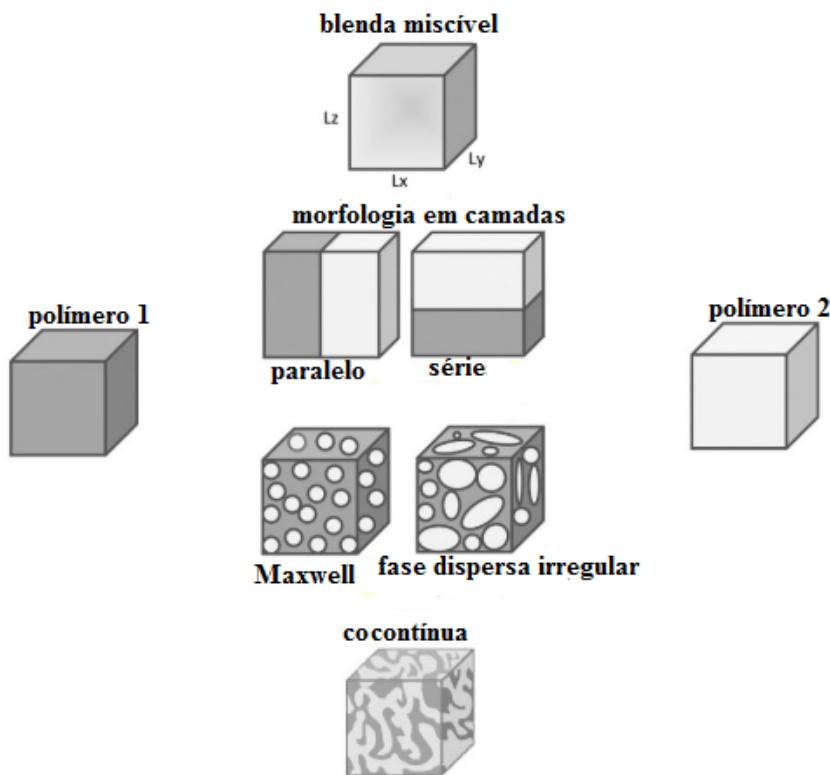
Na sequência serão descritas as considerações em termos de alguns modelos teóricos, para avaliar as fases das blendas poliméricas, assim como, para estimar o *shelf-life* através do ensaio de aplicabilidade sob condições simuladas.

i) *Uso dos valores de WVP para estimar miscibilidade e adequação em relação a modelos teóricos propostos para sistemas imiscíveis*

De acordo com HOPFENBERG; PAUL (1978), os resultados em termos das propriedades de transporte podem ser empregados para discutir a miscibilidade do sistema polimérico através de alguns modelos teóricos. As alterações em termos das propriedades de transporte podem indicar a ocorrência de um sistema no qual há separação de fases.

A Figura 18 apresenta de modo ilustrativo algumas morfologias possíveis em relação às blendas poliméricas, considerando um sistema constituído por dois polímeros.

Figura 18: Representação para as possíveis morfologias de blendas poliméricas



Fonte: Holt *et al.*, (2018).

Inicialmente é apresentado um sistema miscível, no qual de acordo com a morfologia não há separação entre as fases constituintes. Conforme ROBENSON (2010) é possível avaliar se um sistema polimérico é miscível através da equação 8.

$$\ln P_{blend} = \emptyset_A P_A + \emptyset_B P_B \quad (8)$$

Em que:

P_{blend} : permeabilidade da blenda

\emptyset_A : fração volumétrica do componente A

P_A : permeabilidade do componente A

\emptyset_B : fração volumétrica do componente B

P_B : permeabilidade do componente B

Fonte: Robenson (2010)

Na sequência, são apresentadas as morfologias possíveis para blendas poliméricas, nas quais há separação entre as fases sendo possível identificar duas fases. Para a fase dispersa, se considerarmos que esta pode se alinhar, teremos os modelos em série e em paralelo. O modelo descrito por Maxwell considera que a fase dispersa se

apresenta como partículas esféricas envolvendo a outra matriz polimérica (HOLT *et al.*, 2018).

A fase dispersa pode também não apresentar uma geometria definida mostrando-se na forma de pequenos aglomerados. E por fim, tem-se uma morfologia denominada como co-contínua, nesta representação há duas fases também, porém a interface entre elas não é evidente (HOLT *et al.*, 2018).

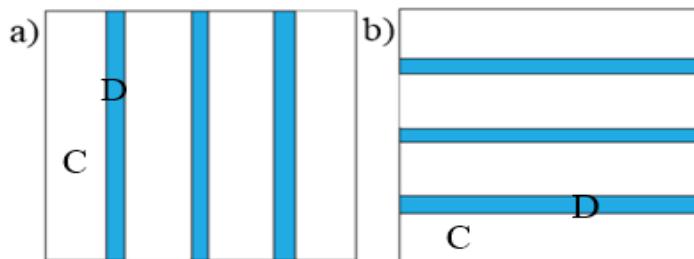
A presença de outra fase, seja organizada aleatoriamente ou de uma forma mais regular, com geometria definida ou não, têm efeitos sobre a permeabilidade do material final. É atribuída à fase descontínua como sendo responsável pela imposição de uma trajetória mais tortuosa à permeação em estado estacionário, assim como a difusão de um penetrante através de um filme polimérico (HOPFENBERG; PAUL, 1978).

Há na literatura trabalhos que descrevem modelagem matemática para os modelos, nos quais permite-se, com base nos valores de WVP dos componentes individuais da blenda e das frações volumétricas (\emptyset) destes, estimar se os dados se adequam ou não frente ao modelo. Alguns modelos são apenas matemáticos sem um significado físico atribuído. Um dos pioneiros na elucidação e propositura desses modelos foi Maxwell como reportado por (HOPFENBERG; PAUL, 1978; ZHANG; LIU, 2012).

CONNELLY; TURNER (1979) trouxeram em seus trabalhos uma breve revisão acerca do trabalho de Maxwell que estudou o problema da condutividade elétrica para uma dispersão diluída de esferas, considerando a interface entre uma esfera e o meio. Para isso, dois critérios deveriam ser satisfeitos: (i) igualdade no potencial, e (ii) igualdade de corrente na interface entre as fases. Os autores reportaram a ampliação das considerações de Maxwell para o transporte de materiais heterogêneos, nos quais há separação entre as fases. A discussão em termos da dedução das equações matemáticas não será realizada, contudo, as informações necessárias podem ser consultadas em (HOPFENBERG; PAUL, 1978; ZHANG; LIU, 2012).

Os modelos limites se referem ao alinhamento em relação às fases, considerando em um primeiro caso, a organização em série (Figura 19a), e o outro como uma organização em paralelo (Figura 19b) em relação à morfologia do sistema.

Figura 19: Representação para o modelo em paralelo (a) e para o modelo em série (b). As letra C e D destacadas representam a fase contínua (C) e fase dispersa (D) respectivamente.



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, (2012).

O modelo em paralelo prevê uma relação linear entre a permeabilidade da blenda polimérica em função da composição da mistura, conforme equação 9:

$$P_{blenda} = P_C \varnothing_C + P_D \varnothing_D \quad (9)$$

Em que:

P_{blenda} : permeabilidade da blenda polimérica

P_C : permeabilidade da fase contínua

\varnothing_c : fração volumétrica da fase contínua

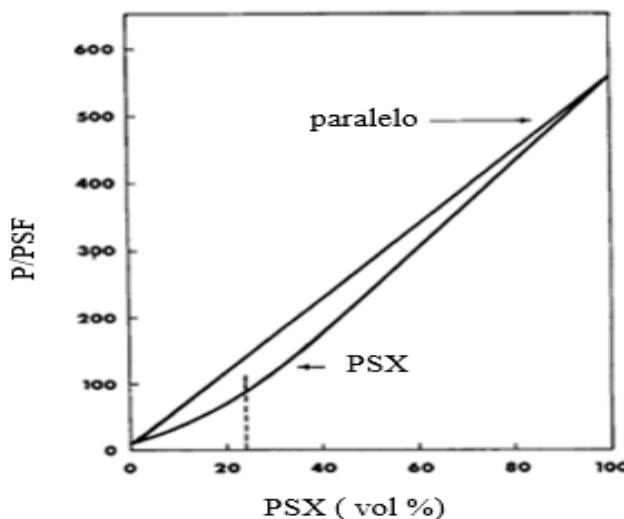
P_D : permeabilidade da fase dispersa

\varnothing_D : fração volumétrica da fase dispersa

Fonte: Hopfenberg; Paul, (1978).

Alguns trabalhos pioneiros como o de ROBESON *et al.* (1973) descreveram de forma comparativa os resultados experimentais em relação aos valores teóricos, previstos pelo modelo, para a permeação a gases para uma blenda polimérica de Polisiloxano (PSX) com Polisulfona (PSF). A Figura 20 exibe a representação gráfica entre os valores de permeabilidade da blenda normalizados em função da porcentagem volumétrica do componente PXS.

Figura 20: Representação gráfica para a permeabilidade ao oxigênio de uma blenda entre Polisiloxano (PSX) com Polisulfona (PSF) normalizada em relação ao PSF plotada como uma função linear da composição da mistura em termos de PSX. Comparativo do dado experimental.



Fonte: Robenson *et al.*, (1973).

De acordo com os autores, o modelo em paralelo descreve bem o sistema devido à similaridade dos valores teóricos preditos pelo modelo em relação aos dados experimentais, por volta de porcentagem volumétrica de PSX acima de 24%, para isso, veja a linha pontilhada da Figura 20 (ROBESON *et al.*, 1973) devido a tendência de ajuste linear dos dados de fração em volume de PSX.

Em relação ao modelo em série, é predita uma relação exponencial entre a permeabilidade da blenda polimérica em função da composição da mistura, conforme equação 10:

$$\frac{1}{P_{blenda}} = \frac{\phi_c}{P_c} + \frac{\phi_d}{P_d} \quad (10)$$

Em que:

P_{blenda} : permeabilidade da blenda polimérica

P_c : permeabilidade da fase contínua

ϕ_c : fração volumétrica da fase contínua

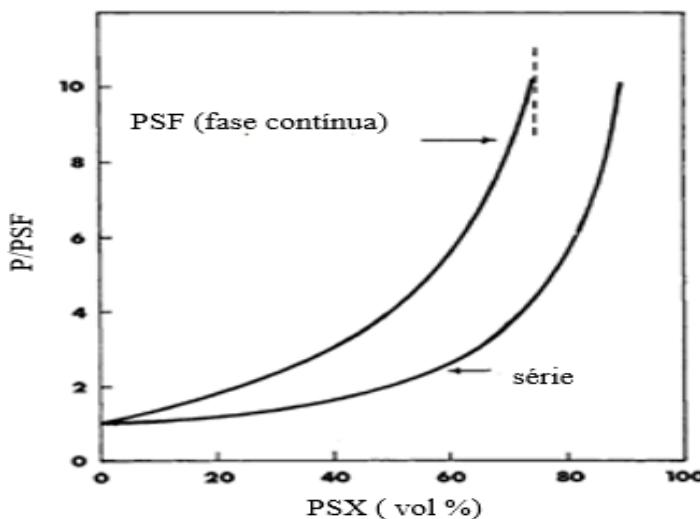
P_d : permeabilidade da fase dispersa

ϕ_d : fração volumétrica da fase dispersa

Fonte: Robenson *et al.*, (1973).

A Figura 21 exibe os resultados obtidos por ROBENSON *et al.* (1973) para o sistema polimérico de Polisiloxano (PSX) com Polisulfona (PSF) considerando o modelo em série.

Figura 21: Representação gráfica para a permeabilidade ao oxigênio de uma blenda entre Polisiloxano (PSX) com Polisulfona (PSF) normalizada em relação ao PSF plotada como uma função da composição da mistura em termos de PSX. Comparativo do dado experimental.



Fonte: Robenson *et al.*, (1973).

De acordo com os autores, o modelo é descrito somente para valores de porcentagem volumétrica inferiores à 74%, para isso, veja a linha pontilhada Figura 21 (ROBESON *et al.*, 1973).

Dentro ainda dos modelos teóricos, o modelo de Maxwell (equação 11) pode ser citado. Este considera que a morfologia da fase dispersa possui geometria esférica, conforme Figura 18. O modelo considera que não há interação entre as partículas.

$$P_{blenda} = \left[\frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (11)$$

Em que:

P_{blenda} : permeabilidade da blenda polimérica

P_c : permeabilidade da fase contínua

ϕ_d : fração volumétrica da fase dispersa

P_d : permeabilidade da fase dispersa

Fonte: Hopfenberg; Paul, (1978).

SANGRONIZ *et al.* (2017) utilizou o modelo de Maxwell para descrever os dados de WVP para uma blenda imiscível de poli ácido láctico com fenoxila na presença de um copolímero em bloco de poli ϵ - caprolactona. O ajuste foi satisfatório através de uma relação linear entre os valores de WVP em função da fração de fenoxila. Os resultados do ajuste do modelo de Maxwell corroboram com a morfologia das blendas poliméricas.

ii) *Uso dos valores de WVP para estimar o shelf life de alimentos*

Existe na literatura relatos acerca da possibilidade de se estimar o *shelf-life* de alimentos de interesse dentro de condições conhecidas em termos de a_w , WVP e sorção dentre outras. Desse modo, se torna interessante esta possibilidade de avaliação, sob outro ponto de vista, para os resultados das propriedades de transporte (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

Diante do exposto, como uma das possibilidades de aplicação dos filmes poliméricos em estudo é sua utilização como embalagens para alimentos, realizar essa interface entre a caracterização das propriedades de transporte e sua aplicação prática é importante, e pode fornecer resultados interessantes. Para efeitos comparativos, pode-se estudar dentro das condições selecionadas as embalagens tradicionais de mercado, e comparar os resultados como parâmetro de escalonamento para essa aplicação.

O conhecimento em relação a sorção dos materiais poliméricos é importante, porque alguns patógenos que atacam os alimentos são sensíveis a a_w presente no alimento. Por exemplo, na faixa de (0,35-0,45) pode ocorrer alterações na textura dos alimentos, e a partir de 0,6 pode ocorrer o crescimento de micro-organismos (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

A seguir serão apresentadas algumas equações, bem como algumas considerações a serem realizadas, visando à obtenção de uma ou mais equações, nas quais se possam estimar o tempo de vida do alimento embalado. Para isso, considere um sistema idealizado no qual a variação em relação ao ganho de massa com o tempo seja constante (equação 12):

$$\frac{dm}{Adt} = \frac{k}{lm_s} (P_{ext} - P_{int}) \quad (12)$$

Em que:

dm/dt : é o gradiente de massa pelo tempo

k =WVP: permeabilidade do filme

A : área da embalagem

m_s : massa do sólido

l : espessura da amostra

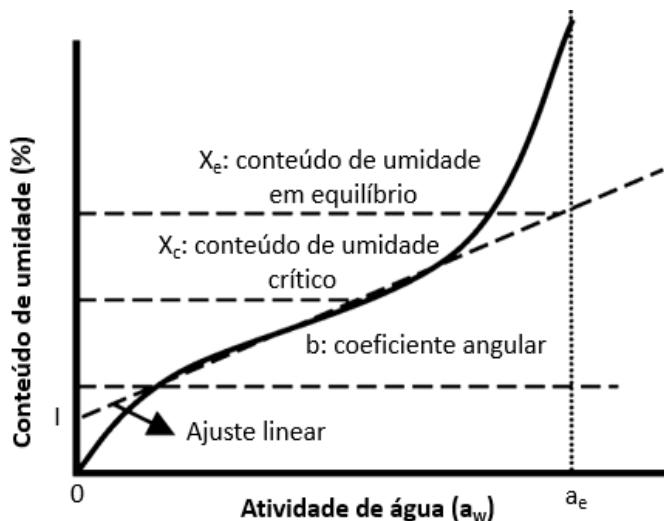
P_{int} : pressão de vapor interna

P_{ext} : pressão de vapor externa

Fonte: Barbosa-Cánovas *et al* (2007).

Considere que, o ganho de massa dentro e fora da embalagem pode ser descrito através da isoterma de sorção genérica apresentada na Figura 22.

Figura 22: Predição dos conteúdos de umidade a partir da isoterma de sorção.



Fonte: Adaptado de Barbosa-Cánovas *et al.*, (2007).

Ainda em relação a Figura 22, considere que: i) o ganho de massa para o alimento contido dentro da embalagem segue uma relação linear, com coeficiente angular (b) e intercepto (I). Como uma relação linear foi assumida, tem-se que no eixo y teremos a variação do conteúdo de umidade (X) e no eixo x, teremos a variação da a_w , de acordo com a equação 13:

$$X = I + b(a_w) \quad (13)$$

Em que:

X : conteúdo de umidade

I : coeficiente linear ou intercepto

b : coeficiente angular

a_w : atividade de água

Fonte: Barbosa-Cánovas *et al.*, (2007).

Considere também que: ii) o filme polimérico (embalagem) é a principal barreira à transferência de umidade, o que requer a suposição que o equilíbrio instantâneo da umidade seja alcançado dentro da embalagem ao longo do tempo (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007). Conforme apresenta a Figura 22, a linha pontilhada para a definição do coeficiente b, está compreendida entre o conteúdo inicial de umidade (X_i) e o conteúdo crítico (X_c), considerado como sendo o limite superior para o *shelf-life* (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

A partir das duas considerações descritas em (i e ii) pode-se escrever as equação 14.

$$m_{eq} = ba_{eq} + I = \frac{bP_{ext} + I}{P^o} \quad (14)$$

Em que:

m_{eq} : massa em equilíbrio a partir da

I: coeficiente linear ou intercepto

curva de sorção

P_{ext} : pressão externa

b: coeficiente angular

P^o : pressão de vapor padrão

a_e : atividade de água em equilíbrio a partir da curva de sorção

Fonte: Barbosa-Cánovas *et al.*, (2007).

De maneira análoga, foi realizado considerando os dados iniciais, conforme equação 15:

$$m_i = ba_i + I = \frac{bP_{int} + I}{P^o} \quad (15)$$

Em que:

m_i : massa inicial a partir da curva de sorção

a_i : atividade de água inicial a partir da curva de sorção

b: coeficiente angular

I: coeficiente linear ou intercepto

P_{int} : pressão interna

P^o : pressão de vapor padrão

Fonte: Barbosa-Cánovas *et al.*, (2007)

Os termos P_{int} e P_{ext} foram isolados nas equações 14 e 15 e em seguida foram substituídos na equação 12, com intuito de se obter uma nova relação conforme equação 16:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k}{l} \frac{A}{m_s} \left[\frac{P^o}{b} (m_{eq} - m) \right] \quad (16)$$

Em que:

dm/dt : é o gradiente de massa pelo tempo

m_s : massa do sólido

m_{eq} : massa em equilíbrio

l : espessura da amostra

m : massa em um tempo t

P^o : pressão de vapor padrão

$k=WVP$: permeabilidade do filme

b : coeficiente angular

A : área da embalagem

Fonte: Barbosa-Cánovas *et al.*, (2007).

Agora, integrando a equação 16, teremos, conforme descrito pela equação 17:

$$\int_{m_i}^m \frac{dm}{m_{eq}-m} = \int_0^t \frac{k}{l} \frac{A}{m_s} \frac{P^o}{b} dt \quad (17)$$

Em que:

dm/dt : é o gradiente de massa pelo tempo

m_s : massa do sólido

m_i : massa inicial

l : espessura da amostra

m : massa final

P^o : pressão de vapor padrão

$k=WVP$: permeabilidade do filme

b : coeficiente angular

A : área da embalagem

Fonte: Barbosa-Cánovas *et al.*, (2007).

A equação 18 permite a estimativa do *shelf-life*, de acordo com os autores BARBOSA-CÁNOVAS *et al.* (2007).

$$\ln \Gamma = \ln \left[\frac{m_e - m_i}{m_e - m} \right] = \frac{k}{l} \frac{A}{m_s} \frac{P^o}{b} t \quad (18)$$

Em que:

Γ : conteúdo de umidade inacabado

m_s : massa do sólido

m_{eq} : massa em equilíbrio

l : espessura da amostra

m : massa em um tempo t

P^o : pressão de vapor padrão

m_i : massa inicial

b : coeficiente angular da isoterma de sorção

$k=WVP$: permeabilidade do filme

t : tempo de *shelf-life*

Fonte: Barbosa-Cánovas *et al.*, (2007).

BARBOSA-CÁNOVAS *et al.* (2007) a partir das relações descritas anteriormente, avaliaram a influência das condições de armazenamento (35 °C e 100% UR) nos parâmetros organolépticos de batatas chips. Para efeitos comparativos, foram utilizados o filme de polietileno (PE) e o filme de poliéster para estimar o *shelf-life* das batatas chips. Os resultados mostraram que nestas condições de ensaio quando armazenado em embalagem de PE o tempo estimado foi de 4-5 dias. Enquanto que para o filme de milar o tempo estimado foi de 3 dias. As eventuais discrepâncias se devem as características morfológicas e de barreira (WVP e sorção) dos materiais.

Desta forma, com base no que foi trazido pelos autores citados acima, foi um incentivo à realização do estudo de aplicabilidade, dentro de condições pré-estabelecidas, para a melhor amostra do trabalho. É recomendado utilizar as embalagens tradicionais de mercado para estabelecer os devidos comparativos em relação ao uso de formulações de blendas poliméricas como revestimento. Neste trabalho foram utilizados os filmes de poli cloreto de vinila (PVC) e o filme de celofane como referências de embalagens comerciais.

Outro ponto que pode ser destacado se refere à possibilidade de estabelecer uma relação interdisciplinar entre a área de materiais poliméricos, oriundos de polímeros de fontes naturais, com a área de alimentos, sugerindo que o estudo é importante e relevante.

4.3 Estudo de caso: aplicação do filme polimérico na forma de blenda como revestimento para alimentos desidratados

É de conhecimento que os alimentos desidratados possuem uma elevada capacidade de hidratação quando em contato com água. Diante disso, optou-se por utilizar alimentos desidratados, isto é, com elevado potencial hidrofílico para verificar as propriedades de barreira do filme polimérico utilizado como embalagem.

Os alimentos são sensíveis a alterações na temperatura e na a_w . De forma geral, o conhecimento de uma faixa aceitável para este parâmetro dentro da indústria alimentícia é importante. Estes resultados são obtidos a partir das curvas de sorção para o alimento de interesse.

Uma das maneiras de prolongar o *shelf-life* dos alimentos é através da desidratação. Neste processo, os teores de água livre presentes no alimento podem ser removidos por evaporação, pois com uma fonte de calor a pressão de vapor da água presente no alimento pode ser facilmente removida (FIB, 2016).

O teor de água livre, como o próprio nome diz, encontra-se livre para participar de diversas reações químicas, e portanto, contribui para alterações nas características sensoriais do alimento. Em alguns casos, dependendo do nível de exposição, torna o meio favorável para a ocorrência e proliferação de micro-organismos, tornando o alimento impróprio para o consumo.

É importante destacar que com este processo não é possível garantir que toda água presente no alimento possa ser removida, porque a parcela de água ligada intimamente com o alimento na monocamada é muito difícil de ser removida.

Em relação aos alimentos desidratados existe no mercado uma ampla gama de possibilidades, desde frutas como: maçãs, bananas e abacaxis; temperos como: manjericão, pálrica, pimentas, cebolas, dentre outros, conforme exibe a Figura 23.

Figura 23: Fotografias de alguns exemplos de alimentos desidratados, cenoura (a), pimentão vermelho (b), cebola (c), tomate (d), banana (e), abacaxi (f), maçã (g) e damasco (h).



Fonte: Adaptado de FIB (2013).

Mais especificadamente dentro das inúmeras possibilidades de alimentos desidratados, optou-se pelas maçãs desidratadas, pois estas se assemelham em relação a perda de crocância com a alteração na a_w ; semelhante ao que foi descrito por BARBOSA-CÁNOVAS *et al.* (2007) com as batatas chips. A perda de crocância está relacionada às alterações morfológicas devido ao transporte de massa existente no alimento, com a hidratação do material de interesse.

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

Objetivo geral:

Analisar a influência da composição dos componentes da blenda polimérica de pectina de maçã/hidrocoloide da semente de chia com aditivos (glicerol e glutaraldeído) em termos de modificações nas propriedades de transporte, térmica, mecânicas e da morfologia dos filmes poliméricos.

Objetivos Específicos:

- ✓ Avaliar a composição química do hidrocoloide em relação às sementes de chia.
- ✓ Estudar a influência do processo de purificação do hidrocoloide de chia.
- ✓ Preparar filmes poliméricos baseados em um planejamento multivariado e avaliar as propriedades mecânicas destes biofilmes, para escolha das melhores formulações.
- ✓ Verificar a influência do teor de glutaraldeído nas propriedades mecânicas, térmicas, de transporte e morfológicas dos biofilmes.
- ✓ Analisar a citotoxicidade dos filmes em função do teor de glutaraldeído empregado.
- ✓ Investigar a área superficial e a presença de poros nos filmes poliméricos através da análise de adsorção de nitrogênio.
- ✓ Avaliar a influência da atividade de água nas isotermas de sorção em relação aos modelos de GAB e BET.
- ✓ Correlacionar o acondicionamento prévio em atmosfera controlada (umidade relativa conhecida), com as propriedades mecânicas e térmicas dos biofilmes.
- ✓ Utilizar os resultados de permeação aos vapores de água para avaliar a miscibilidade do sistema (através de modelos matemáticos).
- ✓ Identificar se os filmes produzidos possuem potencial antioxidante utilizando o método do DPPH.
- ✓ Realizar o estudo de caso sobre a aplicação da mais adequada formulação de filme polimérico como embalagem para maçãs desidratadas, visando identificar a adequabilidade desta em relação aos atributos sensoriais desse alimento.

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS

3.0 Materiais e reagentes

As sementes de chia (*S. hispanica L.*) e as maçãs desidratadas foram adquiridas em um supermercado local em Uberlândia, e armazenadas em sacos herméticos a 25 °C. O filme de celofane foi adquirido de uma papelaria também localizada nesta cidade, assim como o filme plástico de poli cloreto de vinila (PVC).

A pectina de maçã (30.000-100.000 g mol⁻¹, com grau de esterificação ≥ 70-75%), solução de glutaraldeído (50% em água), 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), pentóxido de fósforo (98,5%), piruvato de sódio, e éter dietílico foram adquiridos da Sigma-Aldrich em São Paulo.

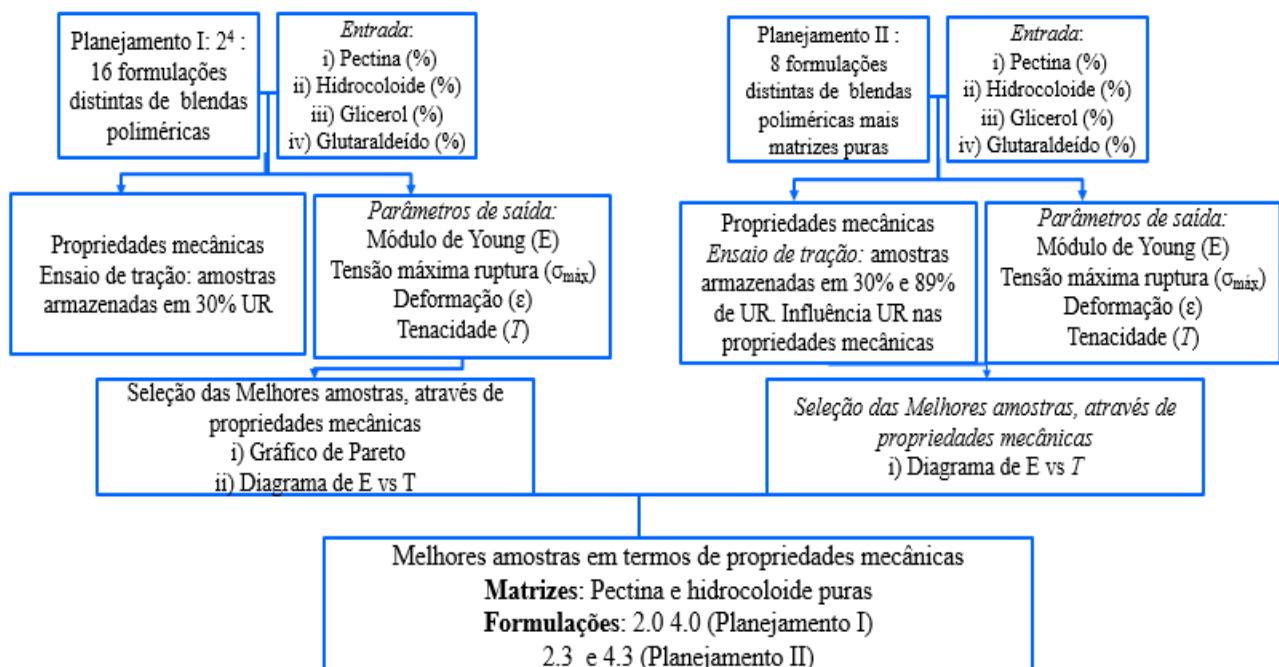
O glicerol, etanol, N-N dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etilenoglicol e cloreto de magnésio, vermelho de metila, verde de bromocresol, ácido bórico, sulfato de cobre, formaldeído foram adquiridos da Synth, São Paulo. O cloreto de lítio, ácido clorídrico, éter de petróleo foram adquiridos da Neon em São Paulo. Ácido sulfúrico (95-98%), cloreto de cálcio di-hidradato, cloreto de sódio e nitrato de potássio, hidróxido de sódio (Dinâmica). Tolueno, acetona, e óxido de alumínio (Vetec) São Paulo.

O tampão salino fosfato (PBS) com pH 7,4 foi adquirido da Prolab e o ácido acético (Hexis científica) (São Paulo).

Na sequência conforme Figura 24 será apresentado um fluxograma com as principais etapas realizadas durante a primeira etapa experimental do trabalho para obtenção e caracterização dos biofilmes. Inicialmente, a partir da construção do planejamento fatorial multivariado foi possível preparar 16 formulações de blendas poliméricas, com base em distintos teores de pectina de maçã/ hidrocoloide/ glicerol/ glutaraldeído respectivamente. É importante ressaltar, que esta será a terminologia empregada ao se referir às formulações durante o corpo do texto. Os filmes foram preparados utilizando a metodologia casting.

Em seguida, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração, isso porque, trata-se de um ensaio relativamente rápido, mas também possibilita a obtenção de quatro distintas propriedades mecânicas, as quais fornecem subsídio para escolha das melhores formulações visando à maximização em termos destas propriedades e além disso, reduzir o conjunto de amostras.

Figura 24: Fluxograma com as etapas realizadas experimentalmente para caracterização das formulações de blendas poliméricas.



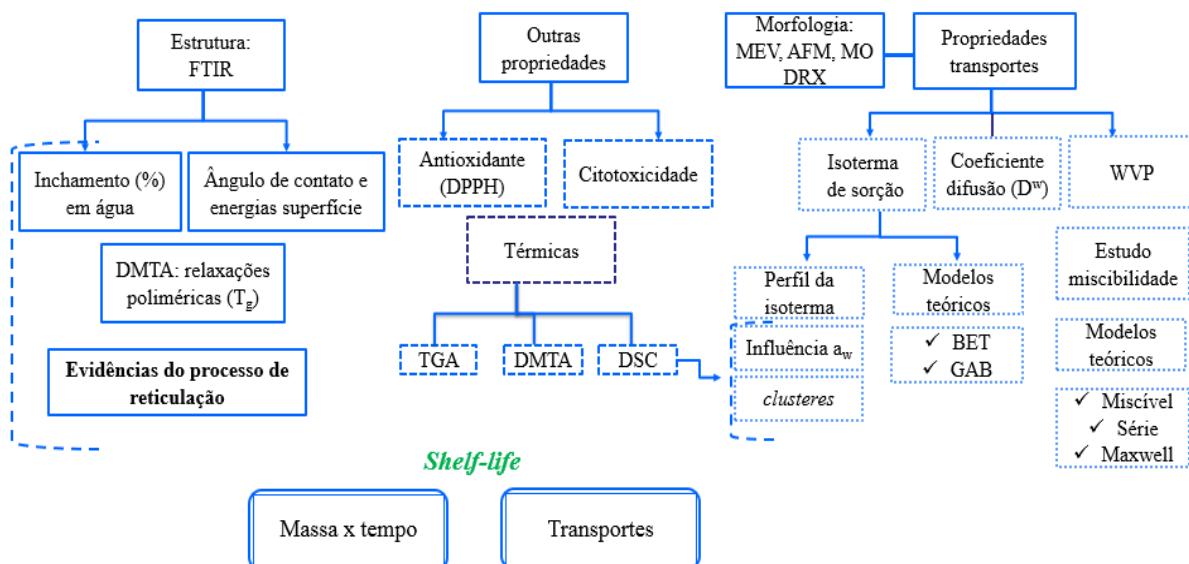
Fonte: A autora.

O diagrama de Pareto e a análise comparativa em termos de aumento nos valores E x T permitiram selecionar as formulações 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00) e 4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00).

Diante do elevado teor (20% m/m) do glutaraldeído empregado às formulações e do seu potencial citotóxico, descrito na literatura (KARI, 1993), fez-se necessário reduzir mais a porcentagem deste aditivo, mantendo a de glicerol fixa em 25% m/m e reajustando os teores percentuais de ambas as matrizes, a fim de compor um novo conjunto de formulações de blendas visando à maximização sob o ponto de vista dos resultados de propriedades mecânicas destas novas formulações.

As mais adequadas formulações dentro desse novo conjunto foram denominadas como 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00) e 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00). A partir dessa avaliação inicial dos resultados, procedeu-se para segunda etapa do trabalho, ou seja, caracterizar sob o ponto de vista de outras propriedades estas mais adequadas formulações, como apresentado no fluxograma da Figura 25.

Figura 25: Fluxograma com as outras técnicas de caracterização empregada para avaliação de outras propriedades das blendas poliméricas.



Fonte: A autora.

A avaliação da estrutura em termos de grupamentos funcionais foi realizada através dos espectros de Reflectância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR), mas também para avaliação em termos de evidencias acerca da extensão do processo de reticulação, juntamente com os resultados em termos do teor percentual de inchamento em água, medidas de ângulo de contato em água e a alteração em termos da energia de superfície, juntamente com os dados de T_g (estimadas a partir da análise de DMTA).

Contudo, fez-se necessário o conhecimento em termos de outras propriedades, tais como, o potencial antioxidante através da metodologia DPPH, e citotóxico das formulações de blendas.

Em relação às propriedades morfológicas distintas técnicas de caracterização foram empregadas para avaliação das amostras, sendo elas: a Microscopia eletrônica de varredura (MEV), a Microscopia de Força Atômica (AFM) e a Microscopia Óptica (MO).

As propriedades de transportes foram avaliadas inicialmente por meio das isotermas de sorção em distintas a_w de interesse, o perfil da isoterma e os ajustes em relação aos modelos teóricos de GAB e BET; a estimativa do coeficiente de difusão aos vapores de água (D^W), e o ensaio de WVP. Por fim, a estimativa da função de *clusteres* como função da a_w .

Os resultados de WVP juntamente com a avaliação morfológica a partir das distintas técnicas utilizadas permitiu avaliar a miscibilidade do sistema, por meio do

ajuste matemático em relação às equações teóricas dos modelos miscível, em série e Maxwell.

Sendo conhecida a a_w na qual a formação dos *clusteres* é potencializada, decidiu-se por avaliar quais seriam os reflexos sob o ponto de vista térmico, através das curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Por fim, dada a seleção da mais adequada formulação dentro do conjunto de amostras, a estimativa do *shelf-life* foi realizada considerando os resultados experimentais obtidos com a isoterma de sorção e WVP, mas também através de uma relação entre a variação na massa com o tempo de ensaio.

3.1 Preparo das suspensões de pectina de maçã

A suspensão de pectina de maçã foi preparada na concentração de 2% m/v equivalente a $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ por meio de agitação magnética constante a 900 rotações por minuto (rpm) durante 24 horas a temperatura de 25°C .

3.2 Obtenção do hidrocoloide da semente da chia

O procedimento para a obtenção do hidrocoloide a partir da semente da chia é bem estabelecido na literatura, consiste em uma extração aquosa, com as seguintes variáveis: a relação entre a quantidade de sementes e o volume de água; temperatura e o tempo de extração.

Porém, alguns fatores difíceis de serem controlados como o tipo de solo no qual as sementes foram cultivadas, tipo de clima, época da colheita, dentre outros, são variáveis também, e influenciam o processo de biossíntese da planta, logo, consequentemente pode alterar suas propriedades.

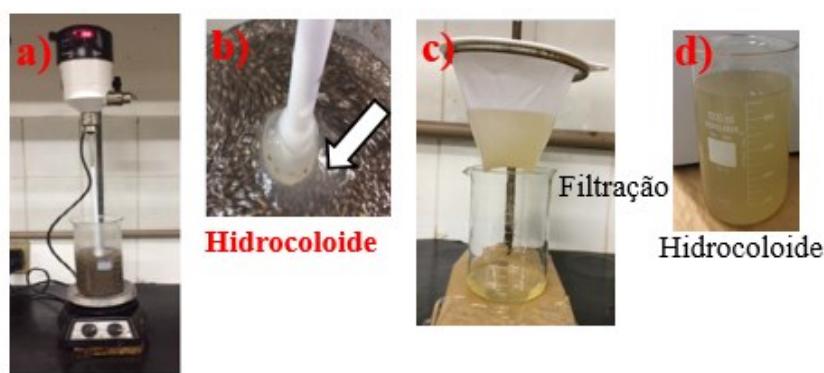
Em uma consulta prévia aos trabalhos de (GOH *et al.*, 2016; DICK *et al.*, 2015; MUÑHOZ *et al.*, 2012a-b) as razões massa/volume entre a quantidade de semente e do solvente (água destilada) variaram entre 1:20, 1:30, 1:40 respectivamente. Todas as extrações foram realizadas a temperatura de 25°C . O tempo de extração variou entre 2 horas (DICK *et al.*, 2015; MUÑHOZ *et al.*, 2012a-b) e 4 horas (GOH *et al.*, 2016). ABDULLAH; ABBOUD; SABRY (2017) com o uso de temperatura na faixa entre 40-50 °C para a obtenção do hidrocoloide.

Assim, diante dos registros obtidos na literatura foi estabelecido para este trabalho a relação 1:12,5 entre a quantidade de sementes e água destilada. Neste

procedimento o solvente foi aquecido previamente a 55 °C para posterior incorporação das sementes. A temperatura foi mantida constante por 1 hora sob agitação mecânica.

Em suma, a contribuição deste estudo em relação ao método de extração do hidrocoloide foi reduzir o tempo à metade e aumentar em 2,2 vezes o valor da temperatura. A Figura 26 exibe uma representação do processo de obtenção do hidrocoloide.

Figura 26: Sistema utilizado na extração do hidrocoloide em (a), ampliação do hidrocoloide produzido durante a agitação mecânica do sistema (b) e etapa de filtração (c) do hidrocoloide extraído e (d) hidrocoloide produzido.



Extração aquosa

- ✓ 1:12,5 razão entre o teor de sólido (sementes) e líquido (solvente)
- ✓ Temperatura de 55°C
- ✓ Tempo de hidratação 1 h
- ✓ Sistema sob agitação mecânica

Fonte: A autora.

Esse procedimento foi utilizado para a obtenção da matriz polimérica de hidrocoloide. É importante destacar que, para este hidrocoloide enquanto matriz polimérica, não se realizou nenhuma etapa de purificação, em um primeiro momento, uma vez que era pretendida a incorporação em sua forma bruta, utilizando toda a diversidade química que esta matriz poderia oferecer.

Sabe-se que o hidrocoloide possui em sua composição química fibras e proteínas. Do ponto de vista da aplicabilidade como matriz polimérica para compor as formulações de blendas poliméricas é interessante, pois podem auxiliar em termos de propriedades mecânicas, e de barreira, por exemplo. Contudo, como será posteriormente apresentado em momento adequado, para a estimativa da massa molar viscosimétrica (MM_v) estas espécies (fibras e proteínas) influenciaram as medidas do tempo de

escoamento das amostras mesmo em soluções diluídas, e de certa forma contribuem para superestimar a MM_v.

Dessa forma, foram realizadas algumas etapas prévias de lavagens com solventes orgânicos de distintas polaridades, para removê-las. Na sequência, o material após as etapas de lavagem foi denominado como hidrocoloide purificado, e teve sua MM_v estimada para os devidos comparativos.

3.2.1 Etapa de purificação do hidrocoloide visando retirada de proteínas para avaliação na massa molar viscosimétrica

É importante destacar que, esta etapa foi realizada somente para avaliar quais eram os efeitos da presença de proteínas e ou fibras na composição química do hidrocoloide em relação às medidas de viscosidade. Este procedimento não foi realizado para o hidrocoloide utilizado como matriz polimérica, durante o preparo das blendas poliméricas.

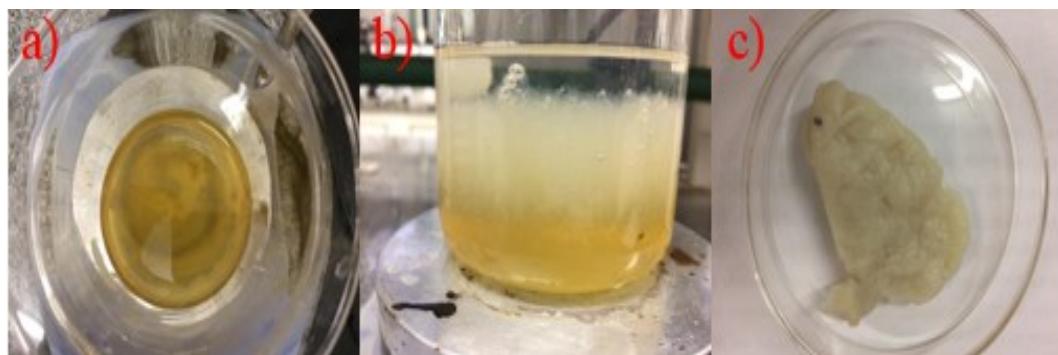
Do ponto de vista experimental optou-se em diminuir etapas em relação à obtenção do mesmo. Como será apresentado posteriormente, os resultados obtidos em termos das caracterizações deste material indicaram que mesmo com uma composição bastante complexa, este material é muito interessante enquanto matriz para o preparo de filmes poliméricos.

O procedimento utilizado para purificação do hidrocoloide foi baseado no trabalho de TIMILSENA *et al.* (2016) com algumas adaptações, pois, ao invés de utilizar o hidrocoloide seco, trabalhou-se com aproximadamente 250 mL de suspensão do hidrocoloide produzido conforme item 3.3. Esta alteração no procedimento foi realizada de modo a ter como matéria prima o hidrocoloide em estudo, uma vez que a razão entre as sementes de chia e o solvente é de 1:12,5 respectivamente. Enquanto, que Timilsena e seus colaboradores trabalham com a razão de 1:20. Além disso, o material resultante da extração é liofilizado, e separado com base em granulometria de 60 mesh (250 µm) e utilizado no estudo.

Cerca de 250,00 mL de suspensão do hidrocoloide foi submetido a agitação magnética a 400 rpm conforme (Figura 27a). Após a adição de 100,00 mL de etanol à quente (70°C) houve a formação de uma fase insolúvel conforme (Figura 27b); o material permaneceu sob agitação por 10 minutos. Em seguida, o material foi filtrado para remoção do material insolúvel conforme Figura 27c, e submetido a rotaevaporação

(temperatura de 90 °C e o tempo para retirada do solvente foi de 30 minutos) para seguir com as etapas de lavagem.

Figura 27: Fotografias das etapas realizadas durante a purificação do hidrocoloide de acordo com Timilsena et al (2016). Em (a) material não purificado, em (b) amostra de hidrocoloide após adição de etanol, e em (c) após etapa de filtração.

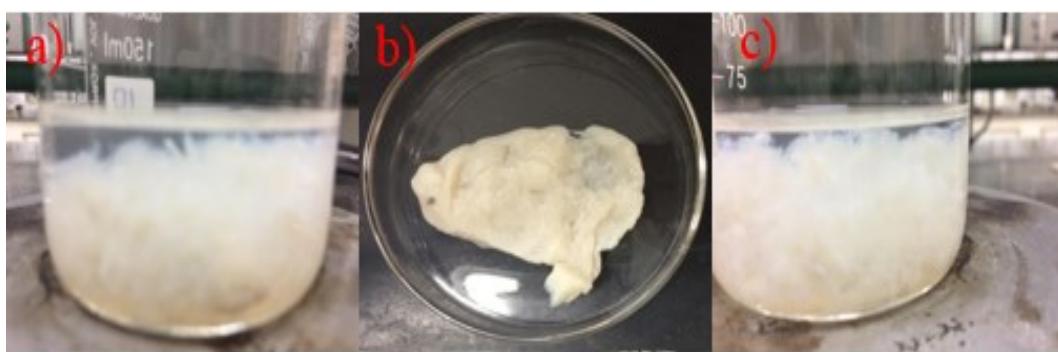


Fonte: A autora.

As etapas seguintes consistiram em duas lavagens, a primeira com acetona e a segunda com éter dietílico. De acordo com a referência consultada, não há informações sobre o volume do solvente e o tempo utilizado para lavagem do material insolúvel. Para tanto, o volume de 50,00 mL foi suficiente para imersão completa do material insolúvel, e este foi mantido sob agitação branda, aproximadamente 400 rpm por cerca de 5 minutos (Figura 28a).

Na sequência, o material insolúvel foi filtrado, conforme Figura 28b, e submetido a rotaevaporação (temperatura de 75 °C e tempo de 20 minutos), e em seguida realizou-se a última etapa de lavagem com o éter dietílico.

Figura 28: Fotografias do hidrocoloide após etapa de lavagem com acetona (a), após etapa de filtração (b) e lavagem com éter dietílico (c).

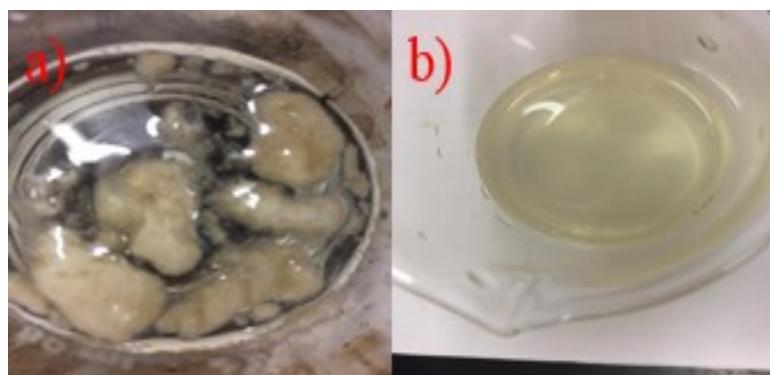


Fonte: A autora.

A Figura 28c exibe o material em contato com o éter dietílico. O tempo de agitação, o volume de solvente para imergir a amostra de interesse foi análogo ao descrito para a acetona. Por fim, para obtenção do material denominado como sendo, hidrocoloide purificado, submeteu-se este ao procedimento de rotaevaporação (a 45 °C por 20-25 minutos).

Na sequência, após a retirada do éter dietílico residual, foi adicionado ao material 250,00 mL de água destilada para reidratação do mesmo. A Figura 29a exibe uma fotografia do material no início do processo de reidratação, e a Figura 29b exibe uma imagem do material após completa reidratação do mesmo em contato com água destilada. O tempo de reidratação foi estimado em 1 hora aproximadamente, sob agitação de 400 rpm, a temperatura de 25 °C.

Figura 29: Fotografia do hidrocoloide no início da reidratação (a) e após a completa reidratação do mesmo (b).



Fonte: A autora.

Após a reidratação, cerca de 50,00 g do hidrocoloide purificado foi levado à estufa a temperatura de $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$ por um período de 12 horas para evaporação do solvente. Após o tempo estabelecido a placa com a amostra foi retirada da estufa, transferida para o dessecador com sílica, e a massa do conjunto foi registrada. O rendimento foi realizado com base na massa do hidrocoloide não purificado. A concentração da suspensão foi realizada com base na diferença de massa entre a massa úmida e a massa seca.

3.3 Determinação da composição química das sementes de chia e do hidrocoloide não purificado

As sementes de chia foram previamente Trituradas utilizando um liquidificador, e classificadas em peneiras de mesh, a fração que não passou pela peneira foi descartada. A granulometria da amostra foi estimada em 1,19 mm aproximadamente, conforme Figura 30.

Figura 30: Fotografia das amostras de semente de chia (a) e do hidrocoloide obtido (b).



Fonte: A autora.

O hidrocoloide obtido neste trabalho encontra-se na forma de uma dispersão aquosa, conforme exibe a Figura 26. Contudo, para a realização da estimativa da composição química desta amostra foi necessário realizar a etapa de secagem do mesmo, pois, a água poderia atuar como interferente durante as etapas de caracterização.

Para isso, este material foi transferido para uma placa de teflon e seco a $50 \pm 1^\circ\text{C}$ em estufa com circulação de ar para formação do filme. Após a obtenção do filme, a amostra de hidrocoloide foi pulverizada utilizando um liquidificador, e de maneira análoga ao que foi realizado para as sementes de chia, teve sua granulometria estimada.

A determinação da composição química das sementes de chia e do hidrocoloide obtido após a extração foi realizado no Laboratório de análise de solos e nutrição animal da Faculdades Associadas de Uberaba, em duplicatas. De acordo com os procedimentos operacionais padrões do laboratório foram estimados os teores percentuais de umidade, conteúdo mineral (cinzas), proteína bruta, extractivos e fibra bruta.

3.3.1 Determinação do teor percentual de umidade

O teor de umidade foi estimado em duplicatas utilizando a diferença percentual entre a massa da amostra úmida em relação à amostra seca em estufa. Em placas de petri de vidro aproximadamente 1g \pm 0,0001g de amostra foi seca em estufa

com circulação de ar a temperatura de 105 ± 1 °C por duas horas. Em seguida arrefeceu-se a placa de Petri em um dessecador com sílica até a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e a mesma foi pesada.

Posteriormente, a amostra foi retornada à estufa por 1 hora (105 ± 1 °C) repetiu-se o resfriamento e a pesagem por períodos sucessivos de hora em hora até que as pesagens não variassem por mais de 0,002 g. A perda de massa pesada na balança representa o teor de umidade da amostra. O resultado foi expresso em % de perda de massa do material, de acordo com a equação 19:

$$\text{Umidade (\%)} = \left(\frac{m_{\text{úmida}} - m_{\text{seca}}}{m_{\text{seca}}} \right) \times 100 \quad (19)$$

Em que:

$m_{\text{úmida}}$: massa de amostra úmida (g)

m_{seca} : massa de amostra seca (g)

3.3.2 Determinação do teor percentual de cinzas

A determinação do teor de cinzas das amostras foi realizada em duplicatas. Aproximadamente 1g com precisão de 0,0001 g de amostra foi adicionado em um cadinho de porcelana de massa conhecida, o qual foi levado em uma mufla a 600 °C por um período de três horas. O cadinho foi resfriado num dessecador até temperatura ambiente e pesado com o resíduo.

O teor de cinzas foi estimado com base na massa após a calcinação em comparação a massa de amostra seca, de acordo com a equação 20:

$$\text{Cinzas (\%)} = \left(\frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{seca}}} \right) \times 100 \quad (20)$$

Em que:

m_{cinzas} : massa de cinzas (g)

m_{seca} : massa de amostra seca (g)

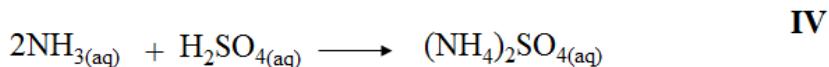
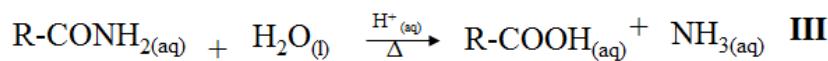
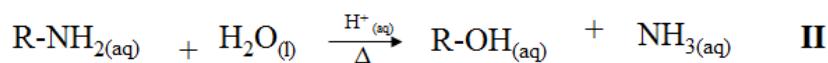
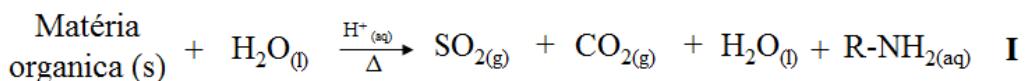
3.3.3 Determinação do teor de proteína bruta pelo método Kjeldahl

Este método baseia-se em três etapas digestão, destilação e titulação. Inicialmente ocorre a digestão da matéria orgânica, em presença de ácido sulfúrico e sulfato de cobre. Em seguida o nitrogênio presente na amostra na forma de amônia é

destilado em frasco de Kjeldahl. Posteriormente na presença de ácido bórico a amônia é convertida a borato de amônio, que é titulado com solução diluída de ácido clorídrico (GALVANI; GAERTNER, 2006).

As principais reações envolvidas neste processo se consideramos que o nitrogênio encontra-se presente na matéria orgânica nas formas de aminas ($\text{R}-\text{NH}_2$) e de amidas ($\text{R}-\text{CONH}_2$), estão apresentadas na Figura 31.

Figura 31: Representação das principais reações que ocorrem durante o processo de digestão da amostra.

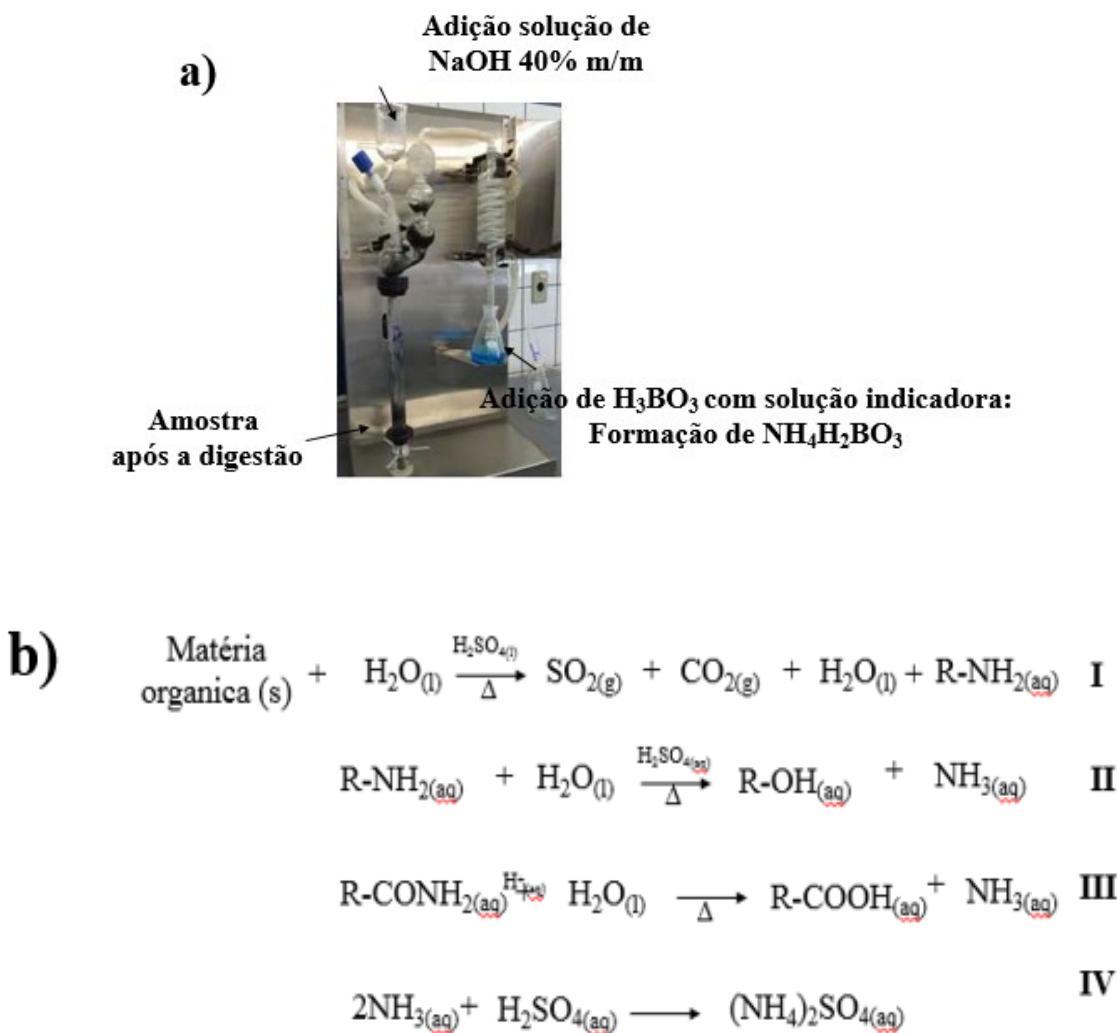


Fonte: Adaptado de Oliveira, Sousa, Galdos-Riveros, (2016).

Aproximadamente 0,5 g com precisão de 0,0001g de amostra foi transferida para o tubo de digestão em seguida adicionou-se 6,00 mL da solução catalisadora (ácido sulfúrico concentrado dissolvido em sulfato de cobre). A digestão foi realizada na capela de exaustão até que a solução adquirisse aspecto límpido, observando para que não fiquem pontos pretos na parede do tubo. A temperatura foi ajustada em razões de 50 °C a cada 20 minutos, até a temperatura de 450 °C. Estabilizada a temperatura, o sistema permaneceu por mais 20 minutos, sendo em seguida resfriado a 25 °C.

Previamente foi preparada a solução indicadora mista dos indicadores vermelho de metila e verde de bromocresol na razão de 0,132 g: 0,066 g: 500,00 mL de etanol respectivamente. Esta solução foi utilizada na segunda etapa do procedimento, a destilação da amônia. A Figura 32 exibe as ilustrações das etapas utilizadas neste ensaio.

Figura 32: Fotografia do equipamento de Kjeldahl, e ilustração das etapas envolvidas na destilação da amônia e sua conversão a borato de amônio (a), representação das principais reações envolvidas na etapa de destilação e titulação (b).



Fonte: Adaptado de Oliveira, Sousa, Galdos-Riveros, (2016).

Após a digestão da amostra, conforme exibe a Figura 32a foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio 40% m/m (previamente padronizada) ao funil que em contato com a amostra digerida resultou na formação da amônia como um dos produtos da reação.

Em seguida, cerca de 20,00 mL de uma solução de ácido bórico a 4% m/m foi transferido para um erlenmeyer de 250,00 mL juntamente com algumas gotas da solução indicadora mista para receber o destilado. Foi feita a conexão do tubo no suporte para que a destilação fosse realizada. Após a destilação a solução de borato de amônio foi titulada com solução de ácido clorídrico. A Figura 32b exibe as principais reações

envolvidas nas etapas de destilação da amônia e titulação do borato de amônio com solução de ácido diluído.

Os cálculos envolvidos para estimativa do teor de proteínas na amostra foi realizado de acordo (OLIVEIRA, SOUSA, GALDOS-RIVEROS, 2016), utilizando a equação 21:

$$\text{proteínas (\%)} = \left(\frac{(V_a - V_b) \times F \times 0,1 \times 0,014}{m_{\text{amostra}}} \right) \times 6,25 \quad (21)$$

Em que:

V_a : volume da amostra

V_b : volume do branco

F: Fator de correção da solução de HCl 0,01 mol L⁻¹

0,014: miliequivalente grama do nitrogênio

m_a : massa de amostra

6,25: é um fator para estimar o teor de proteínas considerando 16% de nitrogênio (100/16 = 6,25).

3.3.4 Determinação do teor de extrato etéreo ou lipídeos

O procedimento para determinação do teor de extrato étero, isto é, o teor de gordura bruta insolúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos foi realizado a partir de uma extração soxhlet com éter de petróleo.

Cerca de 2,0 g ($\pm 0,0001$ g) de amostra foi transferida para um cartucho de papel filtro, previamente seco e com massa conhecida. Em seguida, a um balão de 500 mL de fundo chato foram transferidos aproximadamente 250,00 mL de éter de petróleo.

O sistema foi mantido em refluxo a temperatura de 50 °C por 12 horas. Após o tempo de extração o cartucho com a amostra foi seco a temperatura de 105 ± 1 °C por duas horas, assim, o teor percentual de extrato etéreo foi estimado de acordo com a equação 22:

$$\text{extrato etéreo (\%)} = \left(\frac{m_{\text{amostra seca no cartucho}} - m_{\text{cartucho}}}{m_{\text{amostra inicial}}} \right) \times 100 \quad (22)$$

Em que:

$m_{\text{amostra seca no cartucho}}$: massa total da amostra e do cartucho após a secagem (g)

m_{cartucho} : massa do cartucho seco (g)

$m_{\text{amostra inicial}}$: massa de amostra utilizada no início do procedimento (g)

3.3.5 Determinação do teor de fibra baseado no método de Henneberg

As fibras podem ser definidas como sendo polissacarídeos, (exceto amido) e lignina que não são digeridos pelo intestino delgado humano (ADOLFO LUTZ, 2008).

A metodologia utilizada foi baseada no método de Henneberg no qual duas digestões, uma ácida que irá precipitar a lignina insolúvel, e a outra básica na qual irá dissolver a celulose (ADOLFO LUTZ, 2008).

Aproximadamente 2,0 g de amostra com precisão de 0,0001g foi transferida para um balão de 500 mL, juntamente com 175,00 mL de uma solução de ácido sulfúrico 1,25% v/v, e o sistema foi mantido sob refluxo por um período de 30 minutos após o início da ebulação, para digestão em meio ácido. Em seguida o material foi filtrado utilizando bomba de vácuo, e reservado para a segunda etapa.

De maneira análoga foi realizado a digestão básica, com solução de hidróxido de sódio. Após a etapa de filtração, o material resultante foi transferido para cadrinhos de porcelana, seco em estufa com circulação de ar, a temperatura de 105 °C por um período de 8 horas para estimativa da massa de amostra obtida após as duas digestões.

Posteriormente, o cadrinho com a amostra foi levado a mufla à 550 °C por um período de 2 horas. Em seguida, o mesmo foi resfriado até a temperatura de (aproximadamente 25 °C), e a massa das cinzas foi registrada. O cálculo do teor de fibras brutas foi realizado de acordo com a equação 23:

$$\text{Fibra bruta (\%)} = \frac{(m_{1^{\circ}\text{etapa}} - m_{2^{\circ}\text{etapa}})}{m_{\text{amostra}}} \quad (23)$$

Em que:

$m_{1^{\circ}\text{etapa}}$: massa de amostra seca após as etapas de digestão.

$m_{2^{\circ}\text{etapa}}$: massa de amostra após a etapa de incineração

m_{amostra} : massa de amostra utilizada no início do procedimento.

Os resultados obtidos, expressos como percentual de fibra bruta, se referem à somatória dos teores percentuais de lignina, hemicelulose e celulose presentes na amostra.

3.3.6 Estimativa do teor de carboidratos

O teor de carboidratos foi obtido pela diferença entre 100 e a soma das cinzas, lipídios, proteínas e fibra alimentar, de acordo com a literatura (COELHO; SALAS-MELLADO 2014; TAVARES *et al.*, 2018).

3.4 Estimativa da Massa molar viscosimétrica média (MMv) das matrizes

Experimentalmente o que se mede são os tempos de escoamento para o branco, bem como para as amostras em soluções diluídas, e a partir das medidas do tempo de escoamento torna-se possível medir a viscosidade em soluções diluídas varrendo uma faixa de concentrações de interesse, e consequentemente pode-se estimar a MMv das amostras.

As viscosidades intrínsecas da pectina de maçã foram medidas em um viscosímetro cinemático Cannon-Fenske (Cannon Instruments) de tamanho de tubo 100 e coeficiente de viscosidade $K_v = 1,42 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$ previamente estimado durante a calibração do viscosímetro com água destilada a temperatura de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

As medidas foram realizadas em um banho cinemático viscosimétrico (Figura 33) com temperatura controlada, sistema com iluminação para facilitar a visualização da amostra durante as medidas de tempo.

Figura 33: Imagem do banho termostático viscosimétrico utilizado nas medidas de viscosidade das amostras.



Fonte: A autora.

É válido destacar, que a amostra permanece completamente imersa dentro do banho durante todas as medidas garantindo assim a mesma temperatura para todo o sistema.

A pectina de maçã (em pó) foi solubilizada em água destilada para preparar soluções diluídas nas concentrações de 1×10^{-3} g mL⁻¹ até 5×10^{-3} g mL⁻¹. Para solubilização completa, as amostras foram agitadas magneticamente por um período de 2 horas.

O branco utilizado neste procedimento foi a água destilada. Aproximadamente 10,00 mL de cada uma das diferentes soluções diluídas foram transferidas para o viscosímetro Cannon-Fenske número 100 com auxílio de uma pipeta volumétrica. Para garantir o equilíbrio térmico entre a amostra, o viscosímetro e o banho cinemático, este conjunto permaneceu por cerca de 15 minutos em repouso. Após este período as medidas de tempo foram realizadas, totalizando uma média de dez valores de tempo.

Para a matriz do hidrocoloide, a estimativa da viscosidade foi realizada tanto para a amostra sem purificação como para a amostra purificada utilizando o viscosímetro Cannon-Fenske (Cannon Instruments) de tamanho de tubo 150 e coeficiente de viscosidade $K_v = 3,50 \times 10^{-4}$ cm² s⁻² previamente estimado durante a calibração do viscosímetro com água destilada a temperatura de $25 \pm 0,1$ °C.

É importante destacar que houve a necessidade de alteração nos viscosímetros, pois as soluções diluídas desta matriz não escoavam satisfatoriamente quando analisados no viscosímetro de número 100, devido ao diâmetro do capilar.

O pó fino desta matriz foi solubilizado em água destilada a concentração de 5×10^{-4} g mL⁻¹ até 4×10^{-3} g mL⁻¹. O tempo para a solubilização, bem como o solvente utilizado como branco, e o número de medidas foi análogo ao utilizado para a pectina de maçã.

Conforme LUCAS; SOARES; MONTEIRO (2001) a viscosidade de um líquido pode ser descrita pela equação 24:

$$\eta = \partial Kt \quad (24)$$

Em que:

K: constante do viscosímetro

t: tempo de escoamento

∂ : densidade

Fonte: Lucas; Soares; Monteiro, (2001).

A constante K é também conhecida como a constante do viscosímetro, sendo possível determiná-la experimentalmente, se os valores de densidade do líquido e os tempos de fluxo forem conhecidos. O que se realiza experimentalmente, são as medidas dos tempos de fluxo para o branco, isto é, apenas o solvente, e para a amostra. Para que, posteriormente, a partir de uma relação entre os tempos de escoamento possa ser então estimada a viscosidade relativa (η_{rel}) do material de interesse, conforme equação 25.

$$\eta_{rel} = \frac{\rho_{amostra} t_{amostra}}{\rho_{solvente} t_{solvente}} \quad (25)$$

Em que:

η_{rel} : viscosidade relativa

$t_{amostra}$: tempo de eluição da amostra

$\rho_{amostra}$: densidade da amostra

$t_{solvente}$: tempo de eluição do solvente

$\rho_{solvente}$: densidade do solvente

Fonte: Lucas; Soares; Monteiro, (2001).

Para estimar a viscosidade intrínseca das amostras utilizando a viscosimetria é necessário trabalhar com soluções diluídas da amostra, para que sejam minimizadas as interações entre as cadeias poliméricas, que dificultam o escoamento.

Desse modo, como as densidades da solução diluída da amostra, isto é, em concentrações muito baixas, equipara-se a densidade do líquido puro, por este motivo, para efeitos de cálculos matemáticos, a densidade não é considerada, apenas a relação entre os tempos é utilizada para estimar a η_{rel} .

A partir da η_{rel} utilizando a equação 25 foi possível calcular a viscosidade específica (η_{sp}) de acordo com a equação 26:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (26)$$

Em que:

η_{sp} : viscosidade específica

η_{rel} : viscosidade relativa

Fonte: Lucas; Soares; Monteiro, (2001).

A viscosidade intrínseca (η_{int}) foi determinada pela extrapolação gráfica dos valores de viscosidade reduzida (isto é, viscosidade específica/concentração, η_{sp}/C) para a diluição infinita usando as expressões empíricas de Huggins representadas pela equação 27: (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta_{int}] + K_H[\eta^2]C \quad (27)$$

Em que:

η_{sp} : viscosidade específica (adimensional)

C: concentração das soluções diluídas em g mL⁻¹

η_{int} : viscosidade intrínseca (mL g⁻¹)

K_H: constante de Huggins (adimensional)

Fonte: Lucas; Soares; Monteiro, (2001).

A equação de Mark-Houwink-Sakurada proporciona uma medida indireta da massa molar a partir dos dados de viscosidade, conforme exibe a equação 28 (SPERLING, 2006).

$$[\eta_{int}] = k_{MHV} MM_v^a \quad (28)$$

Em que:

η_{int} : viscosidade intrínseca (mL g⁻¹)

k_{MHS}: constante de proporcionalidade da equação de Mark-Houwink-Sakurada (mL g⁻¹)

MM_v: massa molar viscosimétrica (g mol⁻¹)

a: é uma constante que é função da geometria do polímero conhecida como fator de forma (adimensional).

Fonte: Sperling (2006).

3.5 Planejamento I: Fatorial 2⁴ para formulações dos filmes poliméricos

Alguns testes de formulações preliminares foram realizados com diferentes porcentagens de pectina de maçã e de hidrocoloide não purificado, inicialmente sem a presença de aditivos. A avaliação do aspecto visual do filme indicou que foi possível formar filmes poliméricos a partir da mistura 1:1 somente das matrizes, porém, os filmes apresentaram-se com elevada fragilidade e difíceis de manuseá-los.

A partir disso, foi necessário incorporar o glicerol como plastificante e o glutaraldeído como reticulante. A justificativa para ambos aditivos, deve-se à solubilidade em água, solvente empregado nas formulações dos filmes, o que possibilita a não separação de fases entre as matrizes, o solvente e os aditivos.

Para este trabalho, diferentes composições de formulações de filmes poliméricos foram preparadas através de um planejamento multivariado (2⁴) (Statistic

7.0), sem a presença de ponto central. O objetivo foi variar ao mesmo tempo as porcentagens das matrizes, bem como dos aditivos.

A escolha da porcentagem de 25% (nível mínimo) em relação ao aditivo glicerol foi realizada devido a alguns resultados obtidos previamente com este aditivo incorporado na matriz de pectina de maçã (SILVA *et al.*, 2017).

Diante disso, optou-se por avaliar os reflexos em se elevar em um fator de 12,5% (25+12,5%), isto é, nível máximo em termos de formação dos filmes. Porcentagens superiores ao 37,5% m/m não foram avaliadas, pois pode ocorrer alteração em relação ao que se atribui como sendo a matriz e o que se atribui como aditivo, em decorrência de teores elevados do aditivo.

Em relação ao aditivo glutaraldeído, optou-se por reduzir em 5% em relação ao nível mínimo de glicerol que seria incorporado, representado por 20% (nível mínimo). Em relação ao nível máximo (30%) houve um aumento em um fator de 10%.

Para estimativa das porcentagens de cada uma das matrizes, sendo conhecida previamente quais seriam as porcentagens de cada um dos aditivos empregados utilizou-se o software Microsoft Excel através da ferramenta Solver. Dessa forma, considera-se que o somatório de ambas as matrizes bem como dos aditivos deve totalizar 100%.

Através deste recurso, dentro do software Excel, assumindo apenas números positivos e maiores que zero; além disso não poderia haver formulações idênticas, ou seja, o conjunto numérico em termos de porcentagens das matrizes e de aditivos idênticos, possibilitou compor 16 formulações distintas conforme exibe a Tabela 2.

Tabela 2: Formulações dos filmes poliméricos baseado no planejamento multivariado.

Formulação	Pectina de maçã	Hidrocoloide	Glicerol	Glutaraldeído
	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
1	22,50	32,50	25,00	20,00
2	33,75	21,25	25,00	20,00
3	27,50	27,50	25,00	20,00
4	41,25	13,75	25,00	20,00
5	21,25	21,25	37,50	20,00
6	31,88	10,62	37,50	20,00
7	21,00	21,50	37,50	20,00
8	33,00	10,00	37,50	20,00
9	23,00	22,00	25,00	30,00
10	34,00	11,00	25,00	30,00
11	22,00	23,00	25,00	30,00
12	33,00	12,00	25,00	30,00
13	17,00	15,50	37,50	30,00
14	19,00	13,50	37,50	30,00
15	15,50	17,00	37,50	30,00
16	24,38	8,12	37,50	30,00

Fonte: A autora.

É imprescindível que o somatório seja igual a 100% para estabelecer os comparativos em relação às propriedades investigadas, uma vez que, se por ventura as formulações apresentassem somatório percentual discrepantes uns dos outros, seria difícil comparar dentro do conjunto.

3.5.1 Preparo dos biofilmes de acordo com as formulações do planejamento fatorial

Os filmes poliméricos foram produzidos de maneira aleatória, a partir das formulações do planejamento 1 (Tabela 2), para isso não foi seguida uma ordem discriminada no planejamento.

A metodologia empregada foi o casting, isto é, evaporação do solvente e posterior formação do filme sobre a superfície da placa de petri utilizada. Inicialmente,

foram realizados os cálculos em termos de porcentagem m/m considerando que a massa final dos filmes secos deveria ser de 5 g. Em relação às matrizes, os cálculos foram realizados considerando as concentrações de cada uma delas.

Alguns testes preliminares foram efetuados para a escolha dessa massa final de 5 g para que se pudesse aumentar a espessura (L) dos filmes através da massa final dos mesmos. Este procedimento foi necessário para que quando realizados os ensaios de tração, os resultados obtidos não apresentassem uma grande variação dentro do conjunto de corpos de prova analisados.

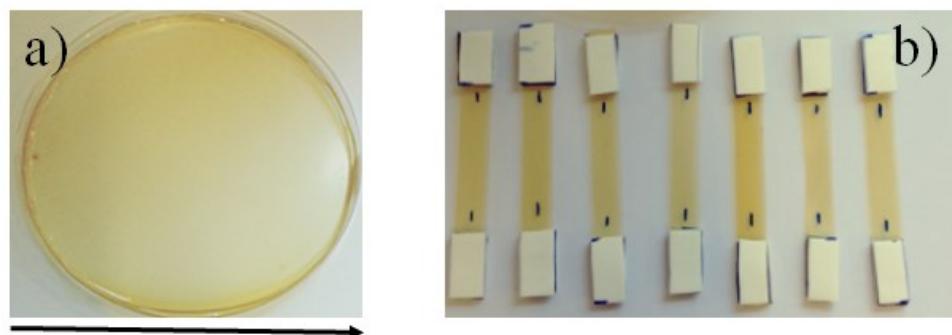
Experimentalmente, pesou-se inicialmente as massas relativas a cada um dos aditivos, em seguida as das matrizes. A suspensão resultante foi mantida sob agitação magnética a 700 rpm por 2 horas. Em seguida, foi transferida para placas de petri de poli estireno com dimensões de 150 x 15 mm.

Para obtenção dos filmes, os mesmos foram secos em estufa com circulação de ar a temperatura de 40 ± 1 °C. Após a etapa de secagem estes foram retirados das placas de petri e armazenados em sacos herméticos, para posterior etapa de realização dos ensaios mecânicos.

3.6 Avaliação das propriedades mecânicas através do ensaio de tração

A Figura 34a exibe uma imagem do filme produzido com a formulação 4 do planejamento experimental. A representação da seta logo abaixo da Figura 34a indica o sentido em que os cortes foram realizados: na horizontal e da esquerda para a direita. As amostras foram cortadas em dimensões de 9 cm de comprimento e 1 cm de largura (9x1) utilizando lâminas afiadas para evitar a formação de farpas durante a etapa de corte (Figura 34b). Para cada amostra foram preparados no mínimo 10 corpos de prova (ASTM D882-02, 2002).

Figura 34: Fotografia do filme produzido de formulação (41,25% pectina, 13,75% hidrocoloide, 25,00% glicerol e 20,00% glutaraldeído) (a) e dos corpos de prova utilizados no ensaio mecânico (b).



Fonte: A autora.

Ainda de acordo com a Figura 34b após o corte dos corpos de prova foi necessário colar de forma intercalada, a fita dupla face acrílica da 3M, quadrados de 20x10 mm do copolímero poli (etileno-co-acetato de vinila), conhecido usualmente como EVA, sobre o filme polimérico de ambos os lados. Esse procedimento foi realizado com o propósito de evitar que os filmes rompessem na garra durante o ensaio.

Após o preparo dos corpos de prova, a sua espessura foi medida utilizando um micrometro (Zaas Precison), considerando uma média de cinco pontos em mm. Na sequência foi feita a conversão para μm . Os corpos de prova foram armazenados em caixas de plástico e mantidos sob atmosfera de umidade controlada em 30% com solução saturada de cloreto de lítio a temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ por 48 horas, e 89% com solução de cloreto de magnésio.

Para seleção dos parâmetros de ensaio alguns registros da literatura foram consultados (MUÑOZ *et al.*, 2012b; DICK *et al.*, 2015; LOREVICE *et al.*, 2016) para os testes preliminares, e assim estimar a adequabilidade dos parâmetros sobre as respostas obtidas.

Os ensaios foram realizados em um equipamento de marca Instron 5965 conforme (Figura 35) com uma célula de carga de 5 kN, velocidade de estiramento de 25 mm min^{-1} . A distância entre as garras foi de 50 mm. Os ensaios foram realizados em uma sala climatizada a temperatura de $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Figura 35: Fotografia da Instron 5965 utilizada nos ensaios de tração, com célula de carga.



Fonte: A autora.

3.7 Planejamento II: Avaliação na diminuição do teor de glutaraldeído nas formulações dos filmes poliméricos

Diante da seleção das formulações mais adequadas de filmes poliméricos dentro do conjunto das 16 amostras do planejamento I (item 3.5), optou-se por investigar quais seriam os reflexos em termos de propriedades mecânicas na diminuição no teor de glutaraldeído as formulações. Esse procedimento foi realizado, pois há relatos na literatura do potencial citotóxico deste aditivo em sua forma pura (KARI, 1993).

Para efeitos comparativos, tomaram-se como base as formulações que apresentaram os melhores resultados (como será posteriormente apresentado na discussão dos resultados) em relação ao primeiro planejamento, as quais foram destacadas na Tabela 3 (em negrito).

A percentagem de glicerol foi mantida fixa, para evitar que, com níveis mais elevados ocorresse a exsudação do aditivo. O teor de glutaraldeído foi progressivamente reduzido por um fator de 5. Consequentemente, o teor de hidrocoloide e de pectina de maçã foram adequadamente corrigidos.

A Tabela 3 apresenta as formulações do novo conjunto de amostras. Os filmes das matrizes puras, sem a presença de aditivos, também foram preparados para efeitos comparativos.

Tabela 3: Formulações do novo conjunto de amostras após diminuição no teor do glutaraldeído.

Formulações	Pectina de maçã (%)	Hidrocoloide (%)	Glicerol (%)	Glutaraldeído (%)
Pectina de maçã	100	---	---	---
Hidrocoloide	---	100	---	---
2.0	33,75	21,25	25,00	20,00
2.1	41,25	18,75	25,00	15,00
2.2	41,25	23,75	25,00	10,00
2.3	41,25	28,75	25,00	5,00
2.4	41,25	33,75	25,00	0,00
4.0	41,25	13,75	25,00	20,00
4.1	30,00	30,00	25,00	15,00
4.2	32,50	32,50	25,00	10,00
4.3	35,00	35,00	25,00	5,00
4.4	37,50	37,50	25,00	0,00

Fonte: A autora.

Os corpos de prova foram armazenados em caixas de plástico e mantidos sob atmosfera de umidade controlada em 30% com solução insaturada de cloreto de lítio, e cloreto de magnésio 89% a temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ por 48 horas. O procedimento utilizado para a caracterização das propriedades mecânicas destes filmes foi análogo ao descrito no item 3.6.

A partir dos resultados obtidos, foi possível selecionar as melhores formulações em termos do diagrama de módulo de Young em função da tenacidade das amostras, semelhante ao que foi utilizado na primeira etapa do planejamento fatorial.

Com os resultados obtidos em termos das propriedades mecânicas, o conjunto de amostras em estudo foi reduzido, para quatro formulações de blendas poliméricas. Na sequência serão descritas técnicas utilizadas para a caracterização desse novo conjunto de amostras, agora mais reduzido, como segue.

3.8 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram realizados no Laboratório de análise de gases, química supramolecular, nanotecnologia e processos eletroquímicos (Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear- IPEN- São Paulo) obtidos à temperatura ambiente, com intervalo de 2θ de 5 a 40° , velocidade de varredura de 1° min^{-1} e resolução de $0,05^\circ$. O aparelho utilizado foi um difratômetro Rigaku mini Hex II, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu K α (1,5406 Å).

O índice de cristalinidade (IC_r) foi estimado por meio do ajuste em relação a equação Pseudovoigt 1 (equação 29) utilizando o software Origin 8.0.

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2+w^2} + (1-m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{(-4 \ln 2/w^2)(x-x_c)^2} \right] \quad (29)$$

Em que:

w : corresponde a largura meia altura dos halos e picos

x_c : corresponde ao valor do centro dos picos e do halo

A : corresponde à área do pico

m_u : é o fator de forma

Considerando o modelo de duas fases, o índice de cristalinidade relativo (ICr) das amostras foi calculado utilizando a equação 30:

$$ICr = \left(\frac{A_c}{A_c + A_a} \right) \times 100 \quad (30)$$

Em que:

A_c : área sob os picos cristalinos

A_a : área sob o halo amorfo

3.9 Permeação aos vapores de água

As propriedades de barreira, através dos dados de WVP dos filmes poliméricos, foram realizadas de acordo com a ASTM E96-E95 (1996) em triplicatas. A Figura 36 exibe uma representação do copo de alumínio com os anéis metálico de vedação e de borracha utilizado no ensaio.

O anel de alumínio possui área de permeação (A_p) de $7,373 \text{ cm}^2$, apresentado na Figura 36 foi utilizado como molde para o corte dos corpos de prova para o ensaio. A espessura das amostras (L) foi medida utilizando um micrometro Zaas Precison, reportado com uma média de cinco pontos distintos dentro da região de ensaio.

Figura 36: Representação do copo de alumínio utilizado no ensaio de permeação aos vapores de água.



Fonte: Adaptado de Silva, (2015).

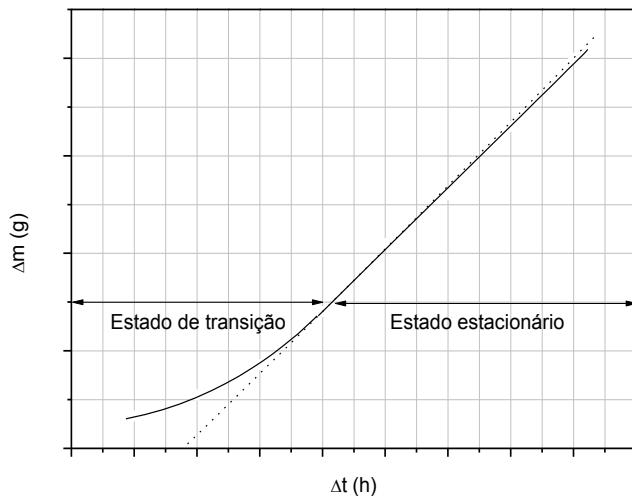
Antes da realização do ensaio, os corpos de prova foram armazenados em estufa com circulação de ar à temperatura de $70 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 1 hora. Foram realizadas pesagens sucessivas em intervalos de 1 hora por um período de 3 horas, na qual a variação na massa registrada foi inferior a 0,002g.

A cada um dos copinhos foi adicionado 10,00 mL de água destilada. Em seguida, com auxílio de uma pinça metálica a amostra foi colocada no interior do copinho, juntamente com o anel de borracha, anel metálico, anel de borracha e tampa de vedação.

Os copinhos foram armazenados em um dessecador com aproximadamente 50 g ($\pm 0,001\text{g}$) de pentóxido de fósforo (óxido de fósforo V) no fundo, com intuito de gerar um gradiente de pressão e permitir a permeação dos vapores de água através da amostra.

A variação na massa do conjunto foi acompanhada utilizando uma balança analítica. Durante o ensaio, o perfil gráfico de perda de massa de uma amostra genérica, pode exibir dois estágios (Figura 37). O primeiro, refere-se ao estado de transição no qual a variação não é constante. Já o segundo estágio, ao estado estacionário, no qual a variação apresenta comportamento constante com o tempo (ASTM E96-E95, 1996).

Figura 37: Representação ilustrativa para a curva de perda de massa como função do tempo obtida com o ensaio de permeação.



Fonte: A autora.

O conjunto constituído pelo copo de alumínio, água destilada e pela amostra foi pesado em intervalos de 30 minutos durante um período de 9 horas. A investigação experimental mostrou que esse tempo foi suficiente para alcançar o estado estacionário. Após as 9 horas, os conjuntos foram pesados em intervalos regulares de 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 horas.

A temperatura (T) do ensaio foi de $21 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e utilizada para estimar o valor da pressão de vapor (P_v). Os cálculos envolvidos para a determinação da WVP das amostras serão apresentados a seguir.

Durante a realização do ensaio, as massas dos conjuntos são registradas em função do tempo. Assim, a partir da diferença entre a massa obtida em cada uma das pesagens em relação a massa inicial do conjunto, foi possível calcular a variação da massa (Δm). A variação no tempo (Δt) também foi registrada.

Com os dados de Δm em função do Δt obtém-se um gráfico de correlação linear (regime estacionário da Figura 37) cujo coeficiente angular ($\Delta m/\Delta t$) representa a relação entre a variação da massa pela variação no tempo, sendo utilizado na próxima etapa dos cálculos.

O fluxo de vapor de água (J) foi calculado a partir dos valores de $(\Delta m/\Delta t)$ e A_p conforme equação 31:

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{1}{A_p} \quad (31)$$

Em que:

J: Fluxo

$\Delta m/\Delta t$: coeficiente angular da curva de variação da massa pela variação do tempo

A_p : área de permeação

Fonte: Morelli; Ruvolo Filho, (2010).

A WVP das amostras é estimada a partir dos valores de J (obtidos a partir da equação 29). Além disso, considera-se o valor da espessura (L) das amostras e o valor de P_v de acordo com a equação 32:

$$WVP = \frac{J \times L}{P_v} \quad (32)$$

Em que:

J: Fluxo de vapor de água

L: espessura das amostras

P_v : pressão de vapor da água na temperatura do ensaio

Fonte: Morelli; Ruvolo Filho, (2010).

A fim de tornar os resultados para WVP comparáveis aos obtidos na literatura estes serão convertidos para $g \text{ Pa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{m}^{-1}$. Como apresentado no Capítulo I a partir dos resultados de WVP, pode-se estudar a miscibilidade das formulações de blendas poliméricas, a partir do ajuste em relação aos modelos teóricos descritos na literatura. Contudo, para representações de forma gráfica em função da fração volumétrica de um dos componentes da blenda, por exemplo, algumas formulações apresentavam valores muito próximos entre si, o que dificultava sua representação gráfica. Assim apenas por esse motivo, visando à obtenção de mais pontos experimentais foram preparadas outras formulações de blendas poliméricas, conforme exibem os dados apresentados na Tabela 4.

Os valores da fração volumétrica foram obtidos considerando as respectivas porcentagens de cada um dos componentes da blenda, sendo conhecida a massa final dos filmes e a partir da densidade das amostras, como posteriormente será apresentado no item 3.10. As embalagens comerciais, filme de PVC e celofane também foram submetidas ao ensaio para os devidos comparativos dentro do conjunto de amostras.

Tabela 4: Formulações das amostras utilizadas para o ensaio de WVP.

Amostras	Pectina de	Hidrocoloide	Glicerol	Glutaraldeído	Fração	Fração volumétrica
	maçã (%) m/m	(%) m/m	(%) m/m	(%) m/m	volumétrica \varnothing_1 pectina	\varnothing_1 hidrocoloide
Pectina	100,00	0,00	0,00	0,00	1,00	---
Hidrocoloide	0,00	100,00	0,00	0,00	---	1,00
Blenda 2	33,75	21,25	25,00	20,00	0,9189	0,0799
Blenda 2 invertida	21,25	33,75	25,00	20,00	0,0799	0,9189
Blenda 2.3	41,25	28,75	25,00	5,00	0,9069	0,0924
Blenda 2.3 invertida	28,75	41,25	25,00	5,00	0,0924	0,9069
Blenda 4	41,25	13,75	25,00	20,00	0,8539	0,1450
Blenda 4 invertida	13,75	41,25	25,00	20,00	0,1450	0,8539
Blenda 4.3	35,00	35,00	25,00	5,00	0,9184	0,0809
Blenda X (\varnothing 0,4)	11,00	59,00	25,00	5,00	0,400	0,600
Blenda Y (\varnothing 0,6)	59,00	11,00	25,00	5,00	0,600	0,400
Blenda 4.4	37,50	37,50	25,00	0,00	0,7966	0,2029

Fonte: A autora.

É de conhecimento que o ensaio de WVP pode ser realizado utilizando soluções salinas com UR conhecidas para avaliar as propriedades de barreira nestas condições. Conforme descrito por BARBOSA-CÁNOVAS *et al.* (2007) os dados de WVP utilizados na estimativa do *shelf-life* de um determinado alimento foram obtidos utilizando soluções salinas que produzem UR conhecidas, para predizer naquela condição específica de ensaio, porque os alimentos são sensíveis a alterações na UR.

Para esta etapa apenas as amostras de formulação 4.0 (41,25% de pectina de maçã, 13,75% hidrocoloide, 25,00% de glicerol e 20,00% de glutaraldeído) e as duas embalagens comerciais (PVC e celofane) foram ensaiadas. A justificativa de escolha da formulação 4.0 será adequadamente explorada no capítulo IV (Resultados e Discussão), mas para este momento pode-se dizer, que os bons resultados obtidos através das técnicas de caracterização das propriedades, como por exemplo, melhora em termos de propriedades mecânicas, maior extensão acerca do processo de reticulação, maiores valores para ângulo de contato em água e menor valor para componente polar da energia de superfície, desta amostra forneceram subsídio para sua escolha em detrimento das demais.

O ensaio foi realizado de maneira análoga ao descrito anteriormente, exceto pela substituição da água destilada pela solução salina de UR 75%, preparada utilizando cloreto de sódio. Desse modo, têm-se os dados de WVP na temperatura de $21 \pm 0,5$ °C e UR de 75%, ao passo que com a utilização da água destilada, considera-se a UR como sendo 100%.

3.10 Densidade dos filmes poliméricos para estimativa da fração volumétrica

A densidade dos filmes poliméricos foi realizada utilizando picnometria. Inicialmente, um picnômetro de 10,00 mL foi previamente limpo e seco. A calibração do picnômetro foi realizada com água destilada. A massa do picnômetro vazio foi registrada, assim como do picnômetro com água destilada. Três medidas de massas de água foram realizadas, a fim de se estimar o valor médio.

As medidas foram realizadas a 25 °C. A partir desta temperatura, e com auxílio de valores da densidade da água em função da temperatura foi possível estimar a densidade do líquido na temperatura de ensaio. Através da relação matemática de densidade (ρ) (equação 33) e dos valores de massa de água e do picnômetro vazio foi possível estimar o volume real do picnômetro.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (33)$$

Em que:

ρ : densidade

m: massa

v: volume

Após etapa de calibração do picnômetro adicionou-se cerca de $1 \pm 0,0001$ g de amostra, adequadamente pulverizada no interior do picnômetro. Na sequência, o tolueno (solvente não inchante) foi adicionado ao interior do picnômetro. Este solvente foi empregado para que não ocorresse o inchamento das matrizes das blendas poliméricas, alterando os resultados em termos do volume ocupado pelas cadeias poliméricas.

Dessa forma, a partir do conhecimento da massa total do sistema, isto é, do picnômetro, da amostra de interesse e do solvente (tolueno), a massa de tolueno pode ser estimada, uma vez que tanto a massa do picnômetro vazio e a massa de amostra são conhecidas.

De maneira semelhante, considera-se que o somatório do volume de todo o sistema deve ser igual ao volume real do picnômetro (realizado na etapa de calibração com água destilada). Assim, tem-se duas incógnitas, o volume ocupado pela amostra, e o volume ocupado pelo tolueno. Contudo, o volume do tolueno pode ser estimado, através da densidade do líquido, pois a massa ocupada pelo tolueno era conhecida.

Dessa forma, por diferença entre o volume total (volume do picnômetro) e o volume ocupado pelo tolueno, pode-se estimar o volume ocupado pela amostra. Por fim, com base na razão entre a massa e o volume da amostra de interesse, estima-se a densidade dos filmes poliméricos.

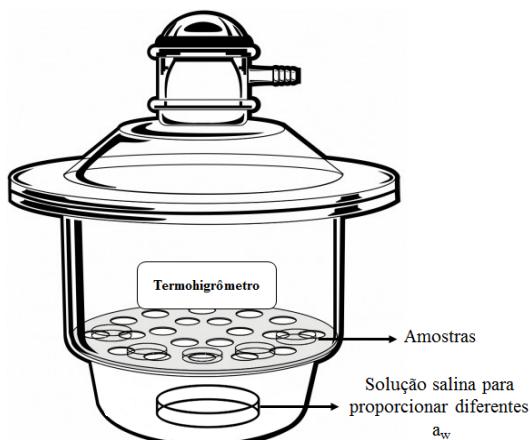
Para estimar a fração volumétrica dos componentes da blenda polimérica, algumas considerações foram realizadas: a massa final das formulações de filmes poliméricos é conhecida e fixa para todas as amostras, como por exemplo, 2,0 g; as porcentagens de cada um dos componentes da blenda são conhecidas conforme Tabela 3; a densidade de cada formulação de filme também é conhecida. Logo, é possível estimar o volume de cada um dos componentes da blenda, e dessa forma estimar a fração de cada componente em relação ao volume total.

3.11 Isotermas de sorção em diferentes atividades de água (a_w)

As isotermas de sorção das amostras de filmes poliméricos foi realizada utilizando o método gravimétrico descrito por (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007). Os ensaios foram realizados a temperatura de $21 \pm 0,5$ °C. O procedimento para a obtenção dos corpos de prova das amostras, e etapa de armazenamento em estufa com temperatura controlada foi realizado de maneira análoga ao descrito no item 3.10.

As amostras foram acondicionadas em dessecador de vidro contendo uma placa de petri com a solução, a fim de proporcionar a a_w de interesse, conforme exibe a Figura 38.

Figura 38: Representação do sistema usado no ensaio de sorção.



Fonte: Adaptado de MCientífica (2018).

Distintas soluções saturadas de cloreto de lítio, cloreto de cálcio di hidratado, cloreto de magnésio, nitrato de potássio foram utilizadas a fim de proporcionar distintas a_w . De acordo com (MORAES *et al.*, 2007) uma solução de ácido sulfúrico 45% m/m preparada a 20 °C oferece a_w de 0,4580.

A UR experimental, reportada como a_w , foi registrada durante todo o tempo de ensaio utilizando um termo higrômetro. O ganho de massa das amostras inicialmente foi monitorado a cada 1 hora por um período de 10 horas. Posteriormente as pesagens foram realizadas com 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 horas até o equilíbrio ser atingido. A escolha destes tempo foi suportada a partir de alguns testes preliminares realizados (não apresentados aqui), os quais indicaram que com o tempo de 168h o sistema já se encontrava em equilíbrio, mas também que em termos numéricos a diferença em termos de massa era muito pequena, para tempos mais elevados que 168h.

A Tabela 5 exibe os valores médios de a_w obtidos durante a realização do ensaio. A escolha destes tempos foi determinada por alguns testes preliminares (não apresentados aqui) indicando que com tempos superiores a 15 dias de ensaio, a variação em termos de massa foi muito pequena quando comparada à obtida por 7 dias de ensaio (168h).

Tabela 5: Soluções utilizadas no ensaio de sorção e as respectivas a_w média obtida experimentalmente a 20°C.

Sais	a_w
Cloreto de lítio (LiCl)	0,2000
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	0,4200
Cloreto de cálcio di hidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)	0,6877
Cloreto de sódio (NaCl)	0,7762
Cloreto de magnésio ($MgCl_2$)	0,8262
Nitrato de potássio (KNO_3)	0,9605

Fonte: A autora.

Para a construção da isoterma de sorção é importante utilizar diferentes soluções, as quais permitem diferentes valores de a_w . A adequada seleção das soluções, com a_w de interesse, é importante para construir uma boa representação gráfica, com valores de a_w crescentes, sem um intervalo grande entre os pontos.

Além disso, foi avaliada a qualidade do ajuste em relação aos dados experimentais frente a dois modelos teóricos de isotermas, sendo: GAB e BET. É de conhecimento que uma maior quantidade de pontos favorece um bom ajuste, permitindo uma melhor visualização de tendências.

3.11.1 Ajuste dos dados experimentais em relação aos modelos matemáticos de GAB, BET e Langmuir

Foi realizado o ajuste dos resultados de sorção em relação aos modelos matemáticos, nos quais os processos de sorção são considerados em multicamadas.

A validação dos modelos foi realizada através do ajuste de regressão não linear com o software Origin 8 (OriginLab), a partir do coeficiente de correlação (R^2) em relação a adequabilidade dos dados experimentais em relação ao predito pelo modelo.

No entanto, somente a avaliação do R² muitas vezes é insuficiente para uma boa avaliação do ajuste. Assim, neste trabalho foram avaliados também, os valores referentes ao erro relativo médio (ERM) e o desvio padrão da estimativa (DPE) como segue descrito nas equações 34 e 35 respectivamente:

$$ERM(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{V_{exp} - V_{modelo}}{V_{exp}} \right| \quad (34)$$

Em que:

ERM: erro relativo médio

V_{modelo}: valor predito pelo modelo

V_{exp}: valor obtido experimentalmente

O desvio padrão da estimativa (DPE) foi calculado utilizando a equação 35:

$$DPE (\%) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(V_{exp} - V_{modelo})^2}{n}} \quad (35)$$

Em que:

DPE: desvio padrão da estimativa

V_{exp}: valor obtido experimentalmente

V_{modelo}: valor predito pelo modelo

n: número de medidas realizadas

3.11.2 Função de clusteres

Clusteres ou aglomerados são terminologias utilizadas para descrever a possibilidade das moléculas de água se auto-organizarem levando à formação destas estruturas. Como previamente apresentado, a água, como penetrante possui um papel importante dentro da área de materiais poliméricos, por causa de suas propriedades únicas (pequeno tamanho e possibilidade de intensas e extensas interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio).

A partir dos estudos prévios realizados por STARKWEATHER Jr, (1975) há a possibilidade de estimar os valores numéricos atribuídos a função de clusteres ($c_1 G_{11}$) em função da variação de a_w conforme equação 36:

$$c_1 G_{11} = (1 - \phi_1) \left(\frac{\partial \ln \phi_1}{\partial \ln a_w} \right) - 1 \quad (36)$$

Em que:

c_1G_{II} : função de clusteres

a_w : atividade de água

ϕ_1 : fração volumétrica

Fonte: Starkweather Jr, (1975).

Conforme equação 36, c_1G_{II} é dependente da a_w . Desse modo, em baixos valores de a_w as moléculas de água não possuem tendência a se aglomerarem, assim c_1G_{II} assume valores menores que a unidade (-1), pois há uma maior tendência de contato entre as moléculas do penetrante e as cadeias poliméricas que constituem o polímero, do que entre as moléculas do penetrante.

Nesse sentido, quando a a_w assume valores mais elevados, com um maior teor de moléculas do penetrante, estas começam a interagir entre si, com uma maior tendência de contato entre as moléculas do penetrante, do que entre as moléculas do penetrante e as cadeias poliméricas das matrizes poliméricas, consequentemente possibilita a formação dos *clusteres* de moléculas de água.

3.12.3 Estimativa do coeficiente de difusão do penetrante água (D^w)

A partir dos resultados obtidos com o ensaio de sorção das amostras, utilizando os valores dos tempos iniciais da sorção e sendo conhecida a massa em equilíbrio, torna-se possível a estimativa do coeficiente de difusão do penetrante água (D^w) das amostras.

Considerou-se que o mecanismo de sorção apresentava um comportamento Fickiano, para avaliação dos resultados. Assim, para as amostras que este ajuste não foi satisfatório, novas considerações deverão ser realizadas. De acordo com CRANCK (1975) é possível deduzir o D^w a partir do gradiente inicial da curva de sorção, quando traçado contra a raiz quadrada do tempo, conforme equação 37.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L^2} \left(\frac{D^w}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

Em que:

M_t : corresponde ao ganho de massa das amostras no intervalo de tempo (t) de interesse

M_∞ : corresponde a massa atingida no equilíbrio

L : é a espessura da amostra

t : tempo de ensaio

D^w : coeficiente de difusão do penetrante água

Fonte: Cranck (1975).

3.13 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras dos filmes poliméricos foi avaliada utilizando um microscópio Carl Zeiss EVO MA10 operando a 10 kV. As amostras foram colocadas no porta amostra e recobertas com uma camada de ouro (1-10 nm) de espessura.

Para avaliação da fratura, partes menores de filmes poliméricos foram transferidos para um recipiente com nitrogênio líquido e congelados por 2 minutos. Em seguida, com auxílio de duas pinças metálicas os mesmos foram fraturados e transferidos para os portas amostras, e revestidos com uma camada de ouro.

3.14 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A partir dos filmes de formulações de blendas foi possível obter as imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente (25°C) 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} utilizando os filmes.

3.15 Microscopia óptica (MO)

A avaliação da morfologia dos filmes também foi avaliada utilizando um microscópio óptico Olympus modelo BX 51p com polarizador e mesa giratória. As imagens foram obtidas com ampliações de 50 X e 100 X.

3.16 Análise Termogravimétrica (TGA)

O perfil de degradação térmico das amostras foi avaliado sob atmosfera inerte utilizando o equipamento Shimadzu DTG-60H. As amostras com massa 7 mg ($\pm 0,0001\text{g}$) foram colocadas em um porta-amostra de alumina e aquecidas de 25 até 600 °C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} .

3.17 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das amostras foi obtido em um equipamento modelo Q-20 TA Instruments. Aproximadamente 10 mg ($\pm 0,0001\text{g}$) foi aquecida em cápsulas de alumínio hermético sob atmosfera de nitrogênio a vazão de 50 mL min^{-1} , na

faixa de temperatura de 20-200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para a matriz de pectina de maçã. As amostras de semente de chia triturada, hidrocoloide, e as formulações de filmes poliméricos foram analisadas de 20-275 °C.

Foi realizada uma isotermia em 20 °C por um período de 1 minuto para estabilização do sistema. Após atingir a temperatura máxima programada o equipamento foi resfriado utilizando um sistema com gelo, até 25 °C, e realizou-se a segunda varredura das amostras de maneira análoga. Os valores das entalpias foram calculados utilizando o software do equipamento (TA Analysis).

Após o conhecimento da formação de *clusteres* de moléculas de água a partir de uma determinada a_w , buscou-se com a técnica de DSC avaliar qual a influência da formação ou não de *clusteres* no comportamento em relação às propriedades térmicas dos filmes.

Dessa forma, as amostras de filmes poliméricos foram armazenadas em um dessecador com termohigrometro conforme (Figura 38) com soluções salinas saturadas de cloreto de lítio (a_w de 0,20) e cloreto de magnésio (a_w de 0,89) por um período de 48 horas. Após o tempo estabelecido, o comportamento térmico foi avaliado de maneira análoga ao descrito anteriormente.

3.18 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em modo Reflectância Total Atenuada (ATR)

A identificação dos principais grupos funcionais presentes nas amostras de filmes poliméricos foi investigada utilizando um espectrômetro Perkin Elmer no modo Reflectância Atenuada Total (ATR) com cristal de diamante. As amostras foram colocadas no porta amostra, e os ensaios realizados na faixa de comprimento de onda de 4000-400 cm⁻¹ com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

3.19 Ângulo de Contato e energia de superfície

As medidas de ângulo de contato dos filmes poliméricos foram realizadas no laboratório de Química, situado na Universidade Federal do Triângulo Mineiro, com equipamento de ângulo de contato da Theta Lite Optical Tensiometer TL 100 com a CCD de 60 frames por segundo.

O ensaio foi realizado a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. A Tabela 6 apresenta os valores das componentes, tensão superficial representado por (γ_L), e das componentes polar (γ_{L^P}) e dispersiva (γ_{L^d}) dos solventes utilizados no ensaio.

Tabela 6: Informações sobre as energias dispersiva e polar dos solventes utilizados.

Solventes	$\gamma_L \text{ mJ m}^{-2}$	$\gamma_{L^d} \text{ mJ m}^{-2}$	$\gamma_{L^P} \text{ mJ m}^{-2}$
Água destilada ¹	72,8	21,8	51,0
Etilenoglicol ¹	48,0	29,0	19,0
Dimetilsulfóxido (DMSO) ¹	44,0	36,0	8,0

Fonte: ¹Schuster; Schezov; Rosenberg, (2015).

Amostras dos filmes poliméricos foram coladas em lâminas de vidro ($26 \times 76 \times 1 \text{ mm}$). Sendo em seguida levadas ao equipamento de modo que as mesmas permanecessem niveladas antes das medidas dos valores de ângulo de contato.

Uma gota com volume de aproximadamente $3 \mu\text{L}$ de cada um dos solventes apresentados na Tabela 6 foi depositada sob a superfície das amostras. Imediatamente após o disparo da gota o software Oneattession (software do equipamento) foi inicializado para que as imagens do contato da gota com a amostra no intervalo de 0-180s fossem registradas. A câmera acoplada ao equipamento regista automaticamente as imagens de ângulo obtidas pelos lados direito e esquerdo da gota formada. Assim, os resultados obtidos serão reportados como uma média de valores após a estabilização da gota, minimizando o erro relativo. As medidas foram realizadas em triplicatas para cada um dos solventes estudados.

A energia de superfície dos filmes (γ_s) foi estimada a partir das contribuições das componentes dispersivas (γ_{L^d}) e polares (γ_{L^P}) utilizando a equação 38 (HEJDA; SOLAŘ; KOUSAL, 2010).

$$\frac{(1+\cos\theta)\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_{L^d}}} = \sqrt{\gamma_{s^d}} + \sqrt{\frac{\gamma_{L^P}}{\gamma_{L^d}}} \sqrt{\gamma_{s^p}} \quad (38)$$

Em que:

θ : ângulo de contato entre a interface líquido-ar em graus

γ_L : tensão superficial do líquido

γ_{L^d} : componente dispersiva de energia livre de superfície do líquido

γ_L^p : componente polar de energia livre de superfície do líquido

γ_S^d : componente dispersiva de energia livre de superfície do sólido

γ_S^p : componente polar de energia livre de superfície do sólido

Fonte: Hejda; Solař; Kousal, (2010).

Os cálculos foram realizados considerando a equação 38 como sendo uma equação de reta para que os parâmetros γ_S^d (coeficiente linear) e γ_S^p (coeficiente angular) pudessem ser estimados. A energia de superfície total (γ_T) foi estimada como sendo a somatória entre os valores encontrados para as componentes γ_S^d e γ_S^p .

3.20 Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA)

As propriedades dinâmico mecânica: módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan δ dos filmes poliméricos foram avaliadas utilizando o DMA Q800 (TA Instruments) no modo Multifrequency-strain, empregando o teste temperature ramp/frequency sweep.

Os filmes poliméricos foram recortados com base em um molde metálico com dimensões de retangulares de (20 x 5 x 0,05 mm). As medidas de espessura foram realizadas utilizando um micrômetro (Zaas Precison) sendo reportado como uma média de cinco pontos dos valores medidos.

Em relação aos parâmetros empregados no teste foram análogos aos reportados em (SILVA *et al.*, 2017), exceto em relação a faixa de temperatura estudada. Diante da possível ideia acerca da ocorrência de transições térmicas ocorrendo abaixo de -100 °C foi necessário investigar o comportamento da matriz de pectina na mesma faixa de temperaturas. No entanto, devido a limitações intrínsecas da técnica optou-se pela temperatura de -120 °C como sendo temperatura inicial do ensaio. Houve uma redução em 50 °C na temperatura final do ensaio de 200 °C (inicialmente) para 150 °C, uma vez que as transições de interesse ocorrem em temperaturas inferiores.

O equipamento foi operado em modo de tração com frequência de oscilação de 1 Hz, força estática de 10 mN, amplitude de oscilação de 15,0 μm e uma configuração automática de tensão de 125%. A faixa de temperatura estudada foi de -120 a 150 °C com uma taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹. Foi realizada uma isotermia em -120 °C por um período de 1 minuto para estabilização do sistema e início do registro dos dados adquiridos.

3.21 Ensaio de citotoxicidade pelo método do vermelho neutro (2-amino-3-metil-7dimetil-amino-cloreto de fenazina)

O ensaio de citotoxicidade *in vitro* das formulações de filmes poliméricos foi realizado com a finalidade de se avaliar os efeitos letais ao sistema biológico em nível celular em decorrência do aditivo glutaraldeído empregado.

Os ensaios foram realizados pela Pesquisadora Me Sizue Ota Rogero no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN, São Paulo). A metodologia empregada foi a incorporação do vermelho neutro, conforme (ROGERO *et al.*, 2003) descrito na sequência.

O corante vermelho neutro quando em contato com as células atravessa a membrana celular e se fixa corando-as. Se o material em estudo apresentar potencial citotóxico às células, o corante não se fixa as células, levando a morte celular (MUNDSTOCK *et al.*, 2012).

A cultura celular utilizada foi a linhagem celular NCTC Clone 929, células de tecido conectivo de camundongo. O meio de cultivo utilizado foi suplementado com soro fetal bovino (10%), juntamente com 0,1 mM de aminoácidos não essenciais e 1 mM de piruvato de sódio (MEM). As células foram mantidas em estufa úmida com 5% de dióxido de carbono a temperatura de 37 °C por 24 horas (ROGERO *et al.*, 2003; MUNDSTOCK *et al.*, 2012).

Após o cultivo das células, foi realizado o preparo das microplacas com as células cultivadas, a partir de uma suspensão celular com $5,0 \times 10^5$ células mL⁻¹. As microplacas possuem 96 poços, nos quais foram adicionados 0,20 mL da suspensão celular. As microplacas foram armazenadas de maneira análoga ao realizado na etapa do cultivo celular.

A próxima etapa consistiu no preparo dos extratos das amostras. Para os filmes poliméricos foi adicionado 1,00 mL de piruvato de sódio para cada cm² de área superficial. Como controle negativo foi utilizado uma solução de 0,1 g mL⁻¹ de MEM em óxido de alumínio. O controle positivo foi uma solução 0,02 %v/v de fenol (MUNDSTOCK *et al.*, 2012). Os extratos foram diluídos com o meio de cultura utilizado nas porcentagens de 100, 50, 25, 12,5, e 6,25% respectivamente.

Na sequência, o meio de cultura presente nas microplacas foi substituído pelas diluições dos extratos, em triplicatas. Os controles foram substituídos por MEM, e as microplacas novamente armazenadas em estufa a 37 °C por 24 horas. Após o tempo

estabelecido, os extratos foram substituídos por uma solução 0,05 g L⁻¹ de corante vermelho neutro. Após 3 horas do contato das células com o corante a 37 °C, analisou-se a incorporação do corante pelas células. Em seguida, o corante foi removido, e as células foram lavadas com tampão PBS, do inglês, *Phosphate-Buffered Saline solution*, tampão fosfato com pH em 7,4. A lavagem foi realizada por duas vezes, para garantir a remoção do corante (MUNDSTOCK *et al.*, 2012).

Em seguida, outra lavagem foi realizada com uma solução de cloreto de cálcio, CaCl₂ (1% m/v) em formaldeído (0,5 % v/v). Após o descarte, as microplacas foram lavadas com 0,200 mL de uma solução de ácido acético em etanol (1:1 v/v) (MUNDSTOCK *et al.*, 2012).

A última etapa consistiu na agitação das microplacas por um período de 10 minutos, e posterior análise da densidade óptica em um espectrofotômetro (modelo RC Sunrise da Tecan) e leitura em 540 nm e filtro em 620 nm. A viabilidade celular (VC) representa a porcentagem de células sobreviventes em relação ao controle. As densidades ópticas (DO) referem-se à quantidade de luz espalhada por uma solução de células. A VC pode ser estimada a partir da relação entre as DO da amostra em relação ao controle, conforme equação 39: (MUNDSTOCK *et al.*, 2012).

$$VC = \frac{DO_{amostra}}{DO_{controle}} \times 100 \quad (39)$$

Em que:

VC: viabilidade celular

DO_{amostra}: densidade óptica da amostra

DO_{controle}: densidade óptica do controle

Fonte: Mundstock *et al* (2012).

A partir dos resultados de VC em função da concentração dos extratos, foi possível estimar o parâmetro IC₅₀, ou seja, a concentração de extrato que ocasiona a morte ou lise de 50% das células.

3.22 Avaliação da atividade antioxidante pelo método do sequestro do radical estável 2-2 difenil picril hidrazil (DPPH)

A avaliação do potencial antioxidante do hidrocoloide produzido em solução aquosa, bem como de cada um dos componentes das formulações de blendas poliméricas, foi avaliado através da metodologia conhecida como DPPH.

De acordo com a literatura, esta metodologia tem sido muito utilizada na avaliação do potencial antioxidante de filmes poliméricos (LOPEZ DE DICASTILLO *et al.*, 2011; PASTOR *et al.*, 2013; KAM *et al.*, 2018).

A AA das matrizes individualmente foi realizada na forma de suspensão aquosa. Os aditivos puros, glicerol e glutaraldeído, em sua forma pura também foram avaliados. A ideia em se investigar de maneira isolada cada um destes visou estimar qual a contribuição dos mesmos na AA dos filmes poliméricos. Os ensaios foram realizados em triplicatas.

A metodologia empregada foi a do sequestro do radical DPPH. Aos 0,3 mL de amostra foram adicionados 2,7 mL de solução de DPPH diluído em etanol a concentração ($30 \mu\text{g mL}^{-1}$ e absorbância 0,99 em 517 nm) sob agitação manual e incubação no escuro por um período de 1 hora. Após o estabelecimento do tempo, a absorbância das amostras foi medida a 517 nm utilizando um espectrofotômetro Thermo Scientific Genesys 10s UV-Vis Spectrophotometer. A AA foi estimada utilizando equação 40.

$$AA(\%) = \frac{Abs_{controle} - (Abs_{amostra} - Abs_{branco})}{Abs_{controle}} \times 100 \quad (40)$$

Em que:

$Abs_{controle}$: Absorbância do controle

$Abs_{amostra}$: Absorbância da amostra

Abs_{branco} : Absorbância do branco

Fonte: A autora.

O controle refere-se à solução de 2,7 mL de DPPH ($30 \mu\text{g mL}^{-1}$), o branco refere-se à solução de 2,7 mL de etanol e 0,3mL de etanol, e amostra refere-se à solução de 2,7 mL de DPPH ($30 \mu\text{g mL}^{-1}$) e 0,3 mL de amostra em etanol.

Para avaliação da AA dos filmes poliméricos, previamente os mesmos foram triturados. Em seguida, de modo que a concentração das amostras, estivesse em

aproximadamente $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ os mesmos foram armazenados em etanol em eppendorfs de 2 mL, e mantidos no escuro por um período de 7 dias, de modo a garantir a adequada extração dos compostos com potencial AA presentes nos filmes poliméricos.

O parâmetro que indica a quantidade de amostra necessária para reduzir em 50% a concentração de DPPH (CE_{50}) foi estimado para as formulações de filmes poliméricos que apresentaram um maior valor de AA. Este parâmetro foi estimado através de um gráfico de AA em função das concentrações das amostras.

3.23 Extração aquosa utilizando soxhlet

3.23.1 Estimativa do teor de inchamento percentual

A investigação sobre a ocorrência e extensão do processo de reticulação em relação aos diferentes teores percentuais (5 e 20% m/m) de glutaraldeído empregado nas formulações de filmes poliméricos foi realizada através da extração soxhlet, com água destilada como solvente, conforme Figura 39 para estimar o teor de inchamento do material.

Figura 39: Fotografia do aparato experimental para extração soxhlet para avaliação do teor de gel, atribuído ao intumescimento das amostras em estudo.



Fonte: A autora.

Amostras de filmes poliméricos com massa conhecida de aproximadamente 1,0 g ($\pm 0,0001$) g foram mantidas em pequenos cartuchos de nylon, conforme Figura 39.

Foi necessário o uso deste material em detrimento do papel de filtro, porque as amostras quando em contato com água intumescem o que dificultaria a retirada das mesmas. Após um período de 4 horas (tempo necessário para que o líquido presente no interior do soxhlet apresentasse incolor), as amostras foram retiradas do soxhlet e armazenadas em placas de petri para retirada do excesso de água (solvente) ainda presente nos cartuchos, os quais por possuírem pequenos orifícios (malha 13) permitem a retirada de água em excesso.

Na sequência as amostras foram pesadas e por ganho de massa em relação ao valor inicial, o teor percentual atribuído ao inchamento do material pôde ser estimado. Este ensaio foi realizado em duplicatas, e os resultados serão apresentados em termos de valores médios.

3.23.2 Estimativa do teor de gel (solubilidade) atribuído ao processo de reticulação

A determinação da fração gel (conteúdo insolúvel) das formulações de blendas poliméricas foi realizada com intuito de se avaliar a ocorrência do processo de reticulação.

Amostras de filmes poliméricos com massa conhecida de aproximadamente 1,0 g ($\pm 0,0001$) g foram mantidas em pequenos cartuchos de nylon, conforme Figura 39. O procedimento de extração aquosa foi análogo ao reportado no item 3.23.1. Após o estabelecimento do tempo de extração (4h) as amostras foram secas em estufa a temperatura de 70 ± 1 °C até obter massa constante. A fração insolúvel do material é obtida a partir da diferença entre a massa seca e a massa úmida.

3.24 Ensaio de aplicabilidade dos filmes poliméricos como revestimento para maçãs desidratadas

Para a realização do ensaio de aplicabilidade da melhor formulação de blenda polimérica houve a necessidade de algumas modificações em relação ao procedimento experimental de obtenção do filme, como será descrito posteriormente.

Em relação às etapas a serem desenvolvidas experimentalmente para a confecção das embalagens, tomou-se como referência os procedimentos descritos em um vídeo da *American Chemical Society* (2016). Para melhor visualização das etapas realizadas, a partir das imagens apresentadas no vídeo a Figura 40 pôde ser elaborada.

Figura 40: Etapa de preparo do filme polimérico através da metodologia tappe casting (a), etapa de selagem para confecção do filme polimérico utilizando maquinário específico (b), retirada do excesso de material polimérico não utilizado na confecção da embalagem (c) e por fim o alimento embalado (d).



Fonte: American Chemical Society (2016).

Com base nas etapas descritas através das fotografias da Figura 40, procedeu-se com o preparo dos filmes poliméricos em estudo. Dentre todo o conjunto de amostras avaliado, a amostra de formulação 4.0 composta por (41,25% pectina de maçã, 13,75% hidrocoloide, 25,00% glicerol e 20,00% de glutaraldeído) foi selecionada devido aos melhores resultados obtidos. A discussão acerca dos motivos pelos quais esta foi selecionada será apresentada no CAPÍTULO IV.

Contudo, houve a necessidade de alteração em relação à metodologia de preparo desta formulação, visando um aumento em termos de espessura final para o filme polimérico. Alguns testes preliminares foram realizados, e dentre eles o que mais se destacou foi a alteração na forma em que a matriz de pectina de maçã deveria ser utilizada.

Desse modo, ao invés de utilizar a solução de pectina de maçã na concentração de 2% m/v como foi feito na etapa de preparação das blendas poliméricas (3.5.1), trabalhou-se com a massa do polímero em pó e sua dispersão foi realizada na suspensão do hidrocoloide, juntamente com ambos os aditivos.

Para a completa solubilização do polímero houve a necessidade de aumentar o tempo de agitação magnética para 48 horas.

O aparato da mesa do tappe casting foi gentilmente emprestado pela professora Dra. Vívian Consuelo Reolon Schmidt (UFU). A Figura 41a exibe uma fotografia do aparato utilizado experimentalmente, acoplado a um banho termostatizado para o controle de temperatura; na Figura 41b exibe a região na qual se deposita a solução

filmogênica utilizada para formação do filme polimérico para o processo de secagem e por fim, a Figura 41 c exibe uma imagem do filme polimérico após etapa de secagem.

Figura 41: Fotografia do sistema tappe casting utilizado na preparação dos filmes poliméricos acoplado ao banho termostatizado (a), região onde se deposita a solução filmogênica (b), imagem do filme polimérico produzido (c).



Fonte: A autora.

O sistema foi seco a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), adicionalmente um ventilador portátil foi utilizado para promover a circulação do ar, o tempo de secagem foi de 24 horas. Testes preliminares foram realizados utilizando o banho termostatizado como controlador de temperatura da chapa metálica, as temperaturas de 40 °C e de 50 °C, visando diminuir o tempo de secagem da amostra.

Porém, após a etapa de secagem dos filmes poliméricos estes apresentavam em sua microestrutura a presença de bolhas, as quais indicavam que o processo de saída do solvente da superfície (água destilada) nessas regiões era mais rápido do que o do interior do filme (bulk) ocasionando assim a presença de vazios no material.

Por esses motivos, decidiu-se realizar o teste sem a utilização do banho termostatizado. Os resultados obtidos mostraram que as bolhas macroscopicamente vistas de acordo com a metodologia anterior, não eram mais visualizadas.

Conforme exibe a Figura 41b foi necessário recobrir a chapa de alumínio com uma folha de filme plástico transparente comercial para o adequado espalhamento da solução filmogênica, e para não aderência do material polimérico na chapa, inviabilizando a retirada do filme polimérico posteriormente. A Figura 41c apresenta uma fotografia do filme polimérico produzido e utilizado nos ensaios de aplicabilidade.

De acordo com a Figura 40b para etapa de selagem do filme polimérico, como não dispúnhamos de uma seladora, este procedimento foi adaptado com um ferro sem

vapor, como uma fonte externa de temperatura controlada (nível 1 do equipamento). A Figura 42 exibe uma fotografia das embalagens confeccionadas através desta metodologia para o filme polimérico de formulação 4.0 (a), filme comercial de celofane (b) e o filme de PVC comercial em (c).

Figura 42: Fotografias dos filmes poliméricos utilizados no ensaio de aplicabilidade (a) filme polimérico de formulação 4.0 (41,25% pectina de maçã, 13,75% hidrocoloide, 25,00% glicerol e 20,00% de glutaraldeído) em estudo, (b) filme polimérico de celofane e (c) filme polimérico de PVC comercial. As imagens d-f exibem os filmes contendo as maçãs desidratadas respectivamente.



Fonte: A autora.

O tamanho dos filmes de embalagens foi de 6x4 cm, reduzido quando comparado com o apresentado na Figura 41c, devido ao tipo e tamanho de alimento a ser embalado. De acordo com o fabricante, os alimentos não apresentavam nenhum conservante ou aditivo.

Uma fração das maçãs foi Triturada em um liquidificador e o material particulado foi peneirado utilizando um peneira com granulometria mesh de 20, de modo que recolheu-se a fração que passou pela peneira.

Antes da realização em si do procedimento de aplicabilidade, foi necessário realizar, conforme descrito neste capítulo na seção (3.11), o ensaio de sorção em a_w controladas para as maçãs desidratadas, tanto na forma inteira como na forma fatiada.

Procedeu-se desse modo com ambas as formas, para que, através do resultado da isoterma de sorção, pudesse selecionar a amostra na qual houve um maior ganho de massa em a_w próxima a 0,77 (proporcionado pela solução de cloreto de sódio).

Essa consideração se justifica, porque o objetivo do teste de aplicabilidade foi avaliar o potencial de barreira dos filmes, logo expor o alimento em um ambiente desfavorável, sob o ponto de vista do ganho acentuado em termos de umidade, para estimar o potencial de barreira aos vapores de água das embalagens durante o teste.

Após o conhecimento do perfil de sorção, através da isoterma de sorção como será descrito no CAPÍTULO IV, devido ao ganho significativo em termos de massa para a amostra triturada (pó) especialmente em a_w acima de 0,50, optou-se por realizar o teste de aplicabilidade com as maçãs trituradas e em a_w (0,77).

As massas dos filmes poliméricos sem a presença de amostra foram registradas previamente, e pesados contendo amostra. Dessa forma, por diferença de massa determinou-se a massa de amostra utilizada no ensaio (aproximadamente 1,5 g).

Na sequência, as amostras foram armazenadas em um dessecador de vidro grande, e pesadas em intervalos de tempo conhecidos (7, 14, 21, 28, 35 e 42 dias). A alternância em relação aos dias se deve à necessidade de obtenção via gravimétrica de maiores diferenças em função do tempo de ensaio.

Adicionalmente os resultados para estimativa média do *shelf-life*, dentro das condições de ensaio podem ser apresentados em forma gráfica, o que justifica a necessidade de realização de mais do que um único ponto experimental.

Os cálculos foram realizados conforme descrito anteriormente no (CAPITULO I item 4.2.3, subitem ii) utilizando os valores de WVP na a_w na qual o ensaio foi realizado (0,77), além disso, os dados de ganho de massa, área da embalagem, e teor de umidade sorvida na multicamada foram considerados.

3.25 Análise estatística

Com intuito de analisar as diferenças entre os resultados obtidos, utilizou-se o teste de Análise de Variância (ANOVA) com o software Statistic 7.0. Os valores críticos de F com $\alpha = 0,05$ foram utilizados para avaliar a significância. Quando houve significância, as análises post-hoc utilizando o teste de comparação de Tukey HSD com ($\alpha = 0,05$) foi realizado para estabelecer as diferenças estatísticas entre as médias calculadas dos parâmetros estudados neste trabalho.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados obtidos durante o trabalho será realizada da seguinte maneira: em um primeiro momento, os resultados em termos da composição química da semente de chia, bem como do hidrocoloide produzido serão apresentados; em um segundo momento, a avaliação da estimativa da massa molar viscosimétrica (MM_v) das matrizes de pectina de maçã e do hidrocoloide em estudo, estabelecendo os devidos comparativos com a literatura.

Na sequência, a influência da realização de procedimentos de lavagem do hidrocoloide resultante com solventes orgânicos em relação ao aspecto visual (coloração) e da MM_v serão apresentados.

Após os resultados de caracterização das matrizes individuais, serão expostos os resultados obtidos com o planejamento multivariado (2^4), visando à seleção das mais adequadas formulações de blendas poliméricas em termos de propriedades mecânicas (módulo de Young e tenacidade).

Na sequência, serão descritos os resultados obtidos com o segundo planejamento realizado, no qual houve diminuição no teor do aditivo glutaraldeído nas formulações, seguindo de maneira análoga ao realizado para o primeiro planejamento. Por fim, um conjunto de 4 formulações de blendas, juntamente com as matrizes seguiram para as demais etapas de caracterização utilizando distintas técnicas.

As propriedades térmicas foram estudadas através das técnicas de TGA, DSC e DMTA; as morfológicas através das técnicas de MO, MEV, e AFM; as de barreira através dos ensaios de sorção e WVP. Outras propriedades intrínsecas dos filmes poliméricos também foram avaliadas, tais como: potenciais citotóxico e antioxidante.

Por último, os resultados obtidos com o ensaio de aplicabilidade através da estimativa do *shelf-life* para maçãs desidratadas, a partir das propriedades de barreira.

4.0 Caracterização da matriz de hidrocoloide obtido a partir da semente da chia em termos do rendimento (%) e da composição química

O rendimento percentual e a composição química foram utilizados para a caracterização do hidrocoloide produzido, em decorrência da condição empregada para extração. Os devidos comparativos com a literatura consultada serão apresentados, como segue.

4.0.1 Rendimento percentual

A extração aquosa sob condições adequadas possibilitou a obtenção de um hidrocoloide com elevada viscosidade e coloração ligeiramente amarelada (Figura 25). A concentração da suspensão aquosa do hidrocoloide foi determinada com base em uma relação entre a massa conhecida úmida e a massa seca da amostra em estufa. Esse procedimento foi necessário para facilitar os cálculos envolvidos durante a etapa de preparação das blendas poliméricas.

Os resultados revelaram uma concentração estimada em $7,8 \times 10^{-3}$ g g⁻¹ de suspensão e o rendimento em base seca estimado em 4,88 %. A escolha da presença de temperatura (55°C) durante a etapa de extração foi necessária visando uma redução em termos de viscosidade do material facilitando assim a obtenção do hidrocoloide utilizando filtração em filtro de tecido.

É possível a obtenção do hidrocoloide sem a presença de temperatura, porém como as sementes permanecem intimamente ligadas ao hidrocoloide torna-se difícil a sua separação utilizando a metodologia empregada neste trabalho.

A Tabela 7 exibe os valores em termos do rendimento percentual para a obtenção do hidrocoloide com base nos parâmetros experimentais utilizados, tais como: temperatura, razão entre o teor das sementes e de água destilada, isto é, a razão entre o teor de sólidos e o teor de líquidos, processo de secagem para obtenção do hidrocoloide em base seca e influência do pH.

Tabela 7: Influência das condições de extração em relação ao rendimento do hidrocoloide.

Linhas	Razão entre sólido/líquido	Local de obtenção sementes	T (°C)	pH ⁹	t (h)	Seco Liofilização	Seco em estufa	Rendimento (%)	Referência
1	1:12	Argentina	25	7	2	Sim	---	5,47 ± 0,04	ORIFICI <i>et al.</i> (2018)
2	1:12,5	Uberlândia-MG-Brasil	55	7	1	---	Sim	4,88 ± 0,01	Este trabalho
3	1:12	Argentina	75	7	2	Sim	---	5,39 ± 0,05	ORIFICI <i>et al.</i> (2018)
4	1:20	Catuípe-RS-Brasil	25 ¹⁰	7	2	---	Sim	3,59 ± 0,33	FERNANDES (2016)
5	1:20	Melborne-Austrália	25	7	2	Sim	---	5,60	TIMILSENA <i>et al.</i> (2015)
6	1:20	Campinas-SP-Brasil	80	7	2	Sim	---	7,86	FELISBERTO <i>et al.</i> (2015)
7	1:30	Catuípe-RS-Brasil	25	7	2	---	Sim	4,27 ± 0,38	FERNANDES (2016)
8	1:40	Catuípe-RS-Brasil	25	7	2	---	Sim	4,69 ± 0,05	FERNANDES (2016)
9	1:20	Catuípe-RS-Brasil	25	7	2	Sim	---	6,11 ± 0,26	FERNANDES (2016)
10	1:30	Catuípe-RS-Brasil	25	7	2	Sim	---	5,81 ± 0,09	FERNANDES (2016)
11	1:40	Catuípe-RS-Brasil	25	7	2	Sim	---	5,81 ± 0,23	FERNANDES (2016)
12	1:10	Entre-Ijuís-RS-Brasil	27	8	2	Sim	---	4,76	TAVARES <i>et al.</i> (2018)
13	1:20	Entre-Ijuís-RS-Brasil	27	8	2	Sim	---	8,46	TAVARES <i>et al.</i> (2018)
14	1:30	Entre-Ijuís-RS-Brasil	27	8	2	Sim	---	8,65	TAVARES <i>et al.</i> (2018)
15	1:40	Entre-Ijuís-RS-Brasil	27	8	2	Sim	---	8,31	TAVARES <i>et al.</i> (2018)
16	1:40	Entre-Ijuís-RS-Brasil	80	8	2	Sim	---	6,42	TAVARES <i>et al.</i> (2018)
17	1:40	Argentina	80	8	2	---	Sim	6,97	MUÑHOZ <i>et al.</i> (2012b)
18	1:10	Argentina	25	7	4	Sim	---	3,8 ± 0,1	CAPITANI <i>et al.</i> (2013)

⁹ Os autores não mencionam qual o exato pH do meio, assim supôs-se que seria neutro (pH= 7).

¹⁰ O autor relata temperatura ambiente, assim supôs-se que seria 25°C.

De acordo com a Tabela 7 os dados referentes ao rendimento percentual para obtenção do hidrocoloide são relativamente baixos, independente da metodologia utilizada experimentalmente, cujos valores são inferiores a 10%. Contudo, mesmo com um rendimento baixo, este material é muito interessante do ponto de vista de aplicação para filmes poliméricos, como será descrito, devido a sua diversidade química e presença de compostos com potencial antioxidante presente naturalmente no hidrocoloide.

Outro ponto que pode ser destacado é a relativa facilidade de obtenção deste, utilizando apenas água destilada como solvente para a extração. É importante destacar que na presença de solventes orgânicos como, por exemplo, acetona e etanol sem adição de água não ocorre a abertura da semente, e consequentemente, não há formação do hidrocoloide. Desse modo, para que haja a abertura da semente é necessária uma parcela de água destilada. Esses resultados foram obtidos com testes preliminares que foram realizados.

Ao analisar de maneira comparativa os resultados apresentados nas linhas 2 e 12 respectivamente, da Tabela 7, foi possível observar que mesmo sem alteração no pH e com um tempo de hidratação reduzido à metade obteve-se valores muito próximos para o rendimento comparáveis ao obtido por TAVARES *et al.* (2018).

Neste sentido, se analisarmos agora o resultado apresentado na linha 2, com os resultados exibidos nas linhas 1e 3 da (Tabela 7) os valores se mostraram próximos aos obtidos por ORIFICI *et al.* (2018), mesmo com alterações em relação à temperatura e ao tempo de extração, dado uma relação sólido-líquido constante.

Portanto, os resultados obtidos sugerem que o que pode contribuir significativamente para os rendimentos percentuais próximos é a razão entre o teor de sólido-líquido, pois mesmo com a variação nos outros parâmetros, os resultados obtidos foram próximos entre si.

Se tomarmos que as condições experimentais utilizadas por FERNANDES (2016) apresentadas nas linhas 4 e 9 respectivamente, TIMILSENA *et al.* (2015) linha 5, e por fim os resultados de TAVARES *et al.* (2018) linha 13, apresentam a influência da localidade das sementes utilizadas, em relação aos valores de rendimento percentual.

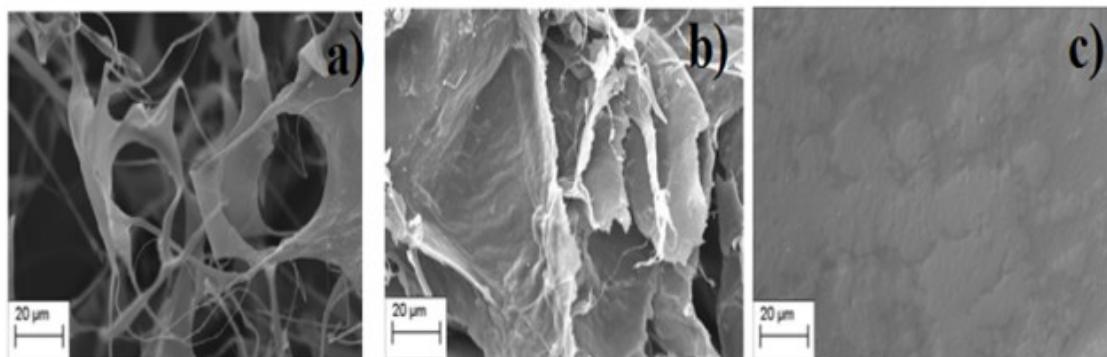
Ao analisar os resultados obtidos por FERNANDES (2016) estes mostraram que a utilização de liofilização, como procedimento para a secagem do hidrocoloide contribuiu dentro do conjunto de amostras dos autores em aumentar o rendimento, especialmente em relação à condição de razão de 1:20.

TAVARES *et al.* (2018) também estudaram de forma comparativa a influência de distintas razões sólido-líquido no rendimento do hidrocoloide. As condições em que a extração foi realizada, temperatura ambiente e com as razões de 1:30 e 1:40 respectivamente conduziram a uma maximização em termos do rendimento.

As condições estudadas por MUÑOZ *et al.* (2012) e TAVARES *et al.* (2018) foram muito próximas entre si em termos de rendimento percentual para a obtenção do hidrocoloide. Adicionalmente, os resultados sugerem que nestas condições o processo de secagem através de liofilização ou secagem em estufa não exercem diferença significativa frente aos resultados quantitativos do rendimento.

Outro ponto que merece ser destacado é a influência do processo de secagem na morfologia do material resultante. A Figura 43 apresenta algumas micrografias de MEV, de forma comparativa em relação aos hidrocoloides estudados por TAVARES *et al.* (2018) com o hidrocoloide produzido neste trabalho.

Figura 43: Micrografias de MEV para o hidrocoloide produzido por TAVARES *et al* (2018) na razão de 1:20 em (a) o material foi liofilizado, seco em estufa (b) e hidrocoloide produzido neste trabalho (c).



Fontes: TAVARES *et al.* (2018) para as micrografias (a-b), e a autora (c)

A análise comparativa das amostras evidencia que os processos de obtenção e de secagem exercem influência na morfologia do hidrocoloide produzido. No processo de liofilização apresentado na Figura 43a tem-se um hidrocoloide com estrutura mais porosa em forma de rede (TAVARES *et al.*, 2018). A Figura 43b o hidrocoloide foi seco em estufa, mostrando assim uma estrutura mais densa com a presença de fibrilas. Por fim, na Figura 43c tem-se uma estrutura completamente densa, sem a presença de fibrilas. Evidencia-se o aparecimento de regiões circulares no material, as quais atribuíram-se a evaporação mais rápida do solvente nestas regiões.

Estes comparativos foram importantes porque com o processo de secagem torna-se possível a obtenção de hidrocoloides bastante distintos do ponto de vista morfológico, e consequentemente essas alterações têm reflexos nas propriedades finais do material, como por exemplo, uma estrutura muito aberta, porosa, não é interessante para se utilizar como barreira aos vapores de água, tornando o material muito permeável.

Optou-se pelo emprego da etapa de secagem em estufa porque toda a caracterização das melhores formulações de blendas poliméricas seria realizada também, de maneira comparativa com as matrizes individuais. O que justifica a utilização do mesmo procedimento de secagem para o hidrocoloide, assim como foi realizado para as formulações de blendas poliméricas.

4.0.2 Composição química percentual

A composição química do hidrocoloide bem como da semente de chia utilizada neste trabalho foram estimadas em termos dos teores percentuais de proteínas, lipídeos, fibras, conteúdo mineral (cinzas), umidade e, por diferença de massa, o teor de carboidratos, considerando o somatório dos teores como sendo iguais a 100%. A Tabela 8 apresenta os valores obtidos para a composição química.

Tabela 8: Composição química da semente de chia e do hidrocoloide não purificado obtido.

Composição (%)	Semente	Hidrocoloide
Cinzas	4,62 ± 0,12 ^a	15,02 ± 2,97 ^a
Fibras	26,77 ± 6,88 ^b	6,18 ± 2,88 ^b
Lipídeos	27,46 ± 2,66 ^c	0,42 ± 0,14 ^c
Proteínas	25,32 ± 4,38 ^d	8,39 ± 5,19 ^d
Umidade	3,48 ± 0,68 ^e	15,39 ± 7,63 ^e
Carboidratos	12,35 ± 0,40 ^f	54,60 ± 8,44 ^f

Valores apresentados como média ± desvio padrão. As linhas dentro de uma mesma coluna com letras distintas são significativamente diferentes ($p<0,05$), com base no Teste Tukey.

Fonte: A autora.

O processo de obtenção do hidrocoloide através da extração aquosa das sementes de chia conduziu a alterações interessantes em relação a sua composição química percentual. Com a hidratação, era esperado a obtenção de um material com

elevada viscosidade, refletindo assim, em valores mais elevados para o teor de carboidratos, o que se confirma de acordo com os dados da Tabela 8.

Houve alteração também em relação ao teor de lipídeos. Ao se analisar comparativamente, o teor obtido para a semente e para o hidrocoloide, ocorreu uma diminuição bastante intensa. Os teores de fibras e de proteínas foram reduzidos, embora permaneçam em fração minoritária no hidrocoloide.

Em relação ao teor de lipídeos, a diminuição bastante acentuada em relação ao teor das sementes, provavelmente está associada ao processo de obtenção do hidrocoloide, uma vez que o solvente empregado foi somente água destilada. Assim, se outro solvente, por exemplo etanol tivesse sido empregado, poderia ter contribuído na extração de compostos com caráter mais apolar, refletindo em um aumento nos valores do teor de lipídeos. O teor de umidade elevado para o hidrocoloide em relação às sementes está associado ao processo de obtenção do material.

O teor de carboidratos foi estimado como sendo a diferença percentual entre os demais componentes. Assim, os resultados mostraram que a extração empregada foi eficiente na obtenção de um material com composição diversificada, constituída majoritariamente por carboidratos, com fibras e proteínas como componentes minoritários.

A Tabela 9 exibe os valores de forma comparativa para a composição química do hidrocoloide, bem como de alguns recortes de registros já previamente publicados na literatura consultada.

Tabela 9: Comparativo entre a composição química do hidrocoloide produzido neste trabalho com alguns registros da literatura.

Hidrocoloides condições experimentais de obtenção						
Composição (%)	1:12,5, 55 °C 1h ¹	1:20, 80 °C, 2h ²	1:40, 25°C, 2h ³	1:10, 25 °C, 4h ⁴	1:40, 80 °C, 2h, ⁵	1:40, 27 °C, 2h, ⁵
Cinzas	15,02 ± 2,97	8,90 ± 0,24	8,00	8,4 ± 0,1	17,30	8,71
Fibras	6,18 ± 2,88	---	---	13,5 ± 0,60	9,02	6,44
Lipídeos	0,42 ± 0,14	1,70 ± 0,04	1,70	3,1 ± 0,20	4,96	3,35
Proteínas	8,39 ± 5,19	4,20 ± 0,09	4,00	11,2 ± 0,30	21,12	6,98
Umidade	15,39 ± 7,63	10,60 ± 0,22	15,00	11,5 ± 0,30	12,30	3,70
Carboidratos	54,60 ± 8,44	50,20 ± 0,91	48,00	63,7 ± 0,50	47,68	73,48

Fontes: ¹A autora, ²Ávila De La Rosa *et al.*, 2015, ³Muñoz *et al.*, 2012a, ⁴Capitani *et al.*, 2013, ⁵Tavares *et al.*, 2018.

A análise comparativa mostrou que de modo geral as amostras possuem um baixo teor de lipídeos, independentemente da condição empregada na extração. Os resultados obtidos neste trabalho foram inferiores aos obtidos por (ÁVILA DE LA ROSA *et al.*, 2015; MUÑOZ *et al.*, 2012a; CAPITANI *et al.*, 2013; TAVARES *et al.*, 2018).

Os teores de umidade foram semelhantes ao obtido por MUÑOZ *et al* 2012a, e superiores aos obtidos por ÁVILA DE LA ROSA *et al.*, 2015; CAPITANI *et al.*, 2013; TAVARES *et al.*, 2018.

Ainda em relação ao trabalho de TAVARES *et al.* (2018), o hidrocoloide obtido via extração a quente, se mostrou semelhante ao hidrocoloide produzido neste trabalho, no que se refere aos teores de cinzas, carboidratos, fibras. Esses resultados mostram que mesmo sob diferentes condições, os resultados foram comparáveis. Os resultados deste trabalho também se mostraram próximos aos obtidos por ÁVILA DE LA ROSA *et al.* (2015) no que se refere aos teores de umidade e de carboidratos.

Portanto, a composição química dos hidrocoloides se mostrou diversificada e muito interessante, enquanto uma matriz polimérica passível de ser empregada nas formulações de filmes. Torna-se importante destacar, que temperaturas muito elevadas como 80 °C não são indicadas, uma vez que se deseja preservar os compostos antioxidantes presentes naturalmente nas sementes de chia, como já apresentado no CAPÍTULO I, pois estes compostos são voláteis e consequentemente seriam perdidos durante a etapa de extração.

A Tabela 10 exibe os valores para a composição química para a semente de chia e do hidrocoloide produzido, contudo, foram apresentadas também as condições experimentais utilizadas na extração do hidrocoloide. A ideia compreende analisar comparativamente, se possível, a influência da condição de extração em relação à composição química dos materiais.

Os resultados mostraram que a composição química percentual das sementes de chia utilizadas neste trabalho foram comparáveis a alguns registros da literatura. Os teores de cinzas e de fibras foram muito próximos aos obtidos por (CAPITANI *et al.*, 2013; TAVARES, 2016), mostrando que mesmo sendo adquiridas de regiões distintas geograficamente, possuem composição semelhante. Já os valores atribuídos aos teores de proteínas, carboidratos e umidade obtidos neste trabalho foram próximos ao obtidos por TAVARES (2016).

Uma relação interessante pôde ser feita, a composição química das sementes foi comparável com a obtida por (TAVARES 2016; CAPITANI *et al.*, 2013). Contudo, se analisarmos a composição do hidrocoloide resultante destes, ocorreu algumas alterações em termos dos valores, que podem ser atribuídas as condições experimentais empregadas na extração. Embora, rendimentos percentuais apresentado na Tabela 7, sejam próximos entre si: 5,74% para o obtido neste trabalho, 4,76% na razão sólido líquido de 1:10¹¹ para TAVARES *et al.* (2018), e 3,78% para CAPITANI *et al.* (2013) respectivamente.

¹¹ É importante ser destacada a razão entre sólido-líquido de 1:10 porque os autores estudaram outras razões. Além disso, os dados de composição química apresentados nas Tabelas 9 e 10 respectivamente referem-se a outras razões sólido-líquido.

Tabela 10: Comparativos entre os reflexos provocados pela condição de extração em relação à composição química da matriz de hidrocoloide desse trabalho com alguns registros da literatura.

Composição (%)	Semente em estudo	Condições de obtenção do hidrocoloide neste trabalho ¹	Semente em estudo	Condições de obtenção do hidrocoloide por Capitani <i>et al.</i> (2013) ²	Semente em estudo	Condições de obtenção do hidrocoloide por Tavares (2016) ³	Condições de obtenção do hidrocoloide 1:40, 27 °C, 2h, ⁴
Cinzas	4,62 ± 0,12	15,02 ± 2,97 ¹	4,8 ± 0,1	8,4 ± 0,1 ⁴	4,5 ³	17,30 ⁴	8,71 ⁵
Fibras	26,77 ± 6,88	6,18 ± 2,88	27,6 ± 0,1	13,5 ± 0,60	28,7	9,02	6,44
Lipídeos	27,46 ± 2,66	0,42 ± 0,14	32,7 ± 0,8	3,1 ± 0,20	27,8	4,96	3,35
Proteínas	25,32 v 4,38	8,39 ± 5,19	29,3 ± 0,4	11,2 ± 0,30	24,8	21,12	6,98
Umidade	3,48 ± 0,68	15,39 ± 7,63	7,0 ± 0,4	11,5 ± 0,30	5,0	12,30	3,70
Carboidratos	12,35 ± 0,40	54,60 ± 8,44	5,6 ± 0,3	63,7 ± 0,50	14,2	47,68	73,48

Fontes: ¹(A autora); ²(Capitani *et al.*, 2013); ³(Tavares, 2016); ⁴); ⁴(Tavares *et al.*, 2018).

A partir dos trabalhos de TAVARES (2016)¹² e TAVARES *et al.* (2018) foi possível estabelecer uma relação interessante em decorrência da condição empregada na extração do hidrocoloide, mais especificadamente acerca da influência da alteração deste parâmetro de 27°C para 80°C.

Desse modo, em temperatura elevada (80 °C) observou-se maior teor de cinzas, proteínas e umidade. Ao passo que, em menores (27 °C) houve uma diminuição nos valores de cinzas e umidade. Consequentemente, como o teor de carboidratos é estimado com base em uma diferença percentual, obteve-se um valor de 74% para a temperatura mais baixa, e de 48% para a mais alta.

Por fim, a avaliação da composição química tanto das sementes quanto do hidrocoloide produzido é importante para conhecer os componentes presentes e quais eram suas proporções. Ao se estudar materiais de fontes renováveis como é o caso das sementes de chia, torna-se imprescindível trabalhar com um único lote de material, pois é conhecido e os resultados mostraram que dependendo da fonte da semente pode ocorrer alterações na composição química do material.

Além disso, ao se aplicar o hidrocoloide enquanto uma matriz formadora de filmes poliméricos torna-se importante o conhecimento, principalmente em relação aos teores de carboidratos, proteínas, e de fibras, os quais são os responsáveis pelas propriedades presentes nos filmes, exercendo influência nas propriedades do material produzido.

É importante enfatizar que para a matriz de pectina de maçã não foi necessário a realização de sua composição química, pois trata-se de um biopolímero obtido já de forma comercial, com elevado grau de pureza (~98%), sendo constituído majoritariamente por ácido galacturônico, e demais açúcares em frações minoritárias.

Após a identificação e quantificação da presença majoritária de carboidratos (54,60%) e em frações minoritárias de fibras (6,18%) e de proteínas (8,39%) no hidrocoloide produzido, tornou-se importante ter conhecimento sobre a massa molar deste material.

Uma das maneiras de estimar indiretamente esse parâmetro é através das medidas de viscosidade intrínseca do material a distintas concentrações, juntamente com

¹² A autora considerou que como os trabalhos citados como TAVARES (2016) e TAVARES *et al.*, (2018) referem-se ao mesmo autor, implica em dizer que as sementes de chia utilizadas foram as mesmas em ambos os trabalhos. Desse modo, a composição química da semente de chia (matéria-prima inicial) não pode ser considerada uma variável.

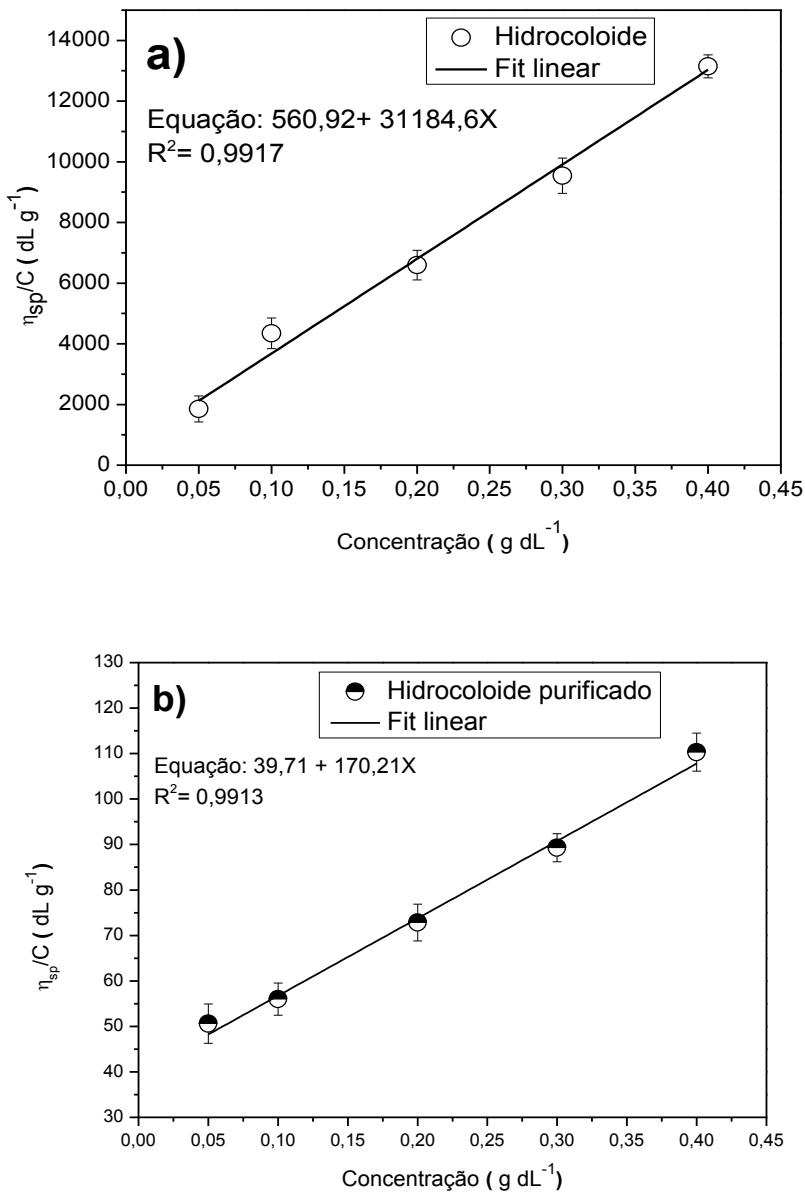
as equações de Huggins e de Mark-Houwink-Sakurada. Segundo SPERLING (2006) este método possui como vantagens: as medições rápidas do tempo de escoamento, e o baixo custo comparado com outras técnicas analíticas.

4.0.3 Estimativa da Massa molar viscosimétrica (MM_v) para o hidrocoloide e para a matriz de pectina de maçã

A estimativa da MM_v foi feita utilizando as medidas de viscosidade intrínseca (η_{int}) conforme descrito no CAPÍTULO III item 3.4. A Figura 44a exibe a curva de viscosidade obtida a partir da equação de Huggins para o hidrocoloide produzido no trabalho, somente com a extração aquosa, sem a realização de nenhum procedimento adicional.

Contudo, houve a necessidade de realizar tais procedimentos para avaliação da influência da composição química em relação aos valores de MM_v , conforme exibe a Figura 44b.

Figura 44: Curvas de viscosidade utilizando a equação de Huggins para estimativa da viscosidade intrínseca do hidrocoloide não purificado em (a) e após as etapas de purificação em (b).



Fonte: A autora.

O hidrocoloide não purificado (Figura 44a) exibiu uma boa correlação linear, o que é suportado pelo elevado valor encontrado para o coeficiente de correlação (R^2) próximo a unidade, além disso, os desvios padrão foram baixos. Ainda de acordo com a Figura 44, a extrapolação gráfica considerando a concentração limite tendendo a zero

permite estimar o valor da viscosidade específica (η_{int}) para o hidrocoloide não purificado como sendo igual a 560, 92 dL g⁻¹.

A η_{int} foi obtida considerando uma condição limite, na qual a concentração da solução tende a zero, o que implica dizer que nesta condição as cadeias poliméricas estão isoladas uma das outras de modo que podem fluir sem interação da outra.

Ao analisar comparativamente este resultado com o de outros registros da literatura como o de TIMILSENA *et al.* (2015), cujo valor encontrado foi 16,63 dL g⁻¹; GOH *et al.* (2016) obteve η_{int} estimada em 7,19 dL g⁻¹, os valores são bastante diferentes do obtido no trabalho.

Evidentemente, os valores não podem ser comparados, uma vez que o valor obtido neste trabalho encontra superestimado frente aos resultados obtidos por GOH *et al.* (2016) e por TIMILSENA *et al.* (2015). Uma explicação para essa elevada discrepância pode ser atribuída à realização de procedimentos de purificação para o hidrocoloide produzido, os quais removem alguns dos componentes presentes na composição química do hidrocoloide, como por exemplo, as frações minoritárias de proteínas e/ou fibras que podem de certa forma influenciar as medidas de viscosidade, superestimando o tempo de eluição. Assim, consequentemente isso influencia nos cálculos para a estimativa da η_{int} .

Mesmo sendo superestimado o valor de η_{int} procedeu-se para a estimativa da MM_v do hidrocoloide não purificado, utilizando as constantes de Mark-Houwink-Sakurada (equação 26) e sendo conhecidas as constantes (K_{MHS} e a) específicas do hidrocoloide atribuiu-se valor a MM_v. As constantes utilizadas foram as citadas no trabalho de TIMILSENA *et al.* (2015) com K_{MHS} igual a 1,52 x 10⁻⁴ dL g⁻¹ e a igual a 0,803. Desse modo, a MM_v para o hidrocoloide não purificado foi de 1,50 x 10⁸ g mol⁻¹.

Já era esperado que ao ser comparado com os valores da literatura, o valor obtido de (1,50 x 10⁸ g mol⁻¹) estaria superestimado, assim como o valor de η_{int} . LIN; DANIEL; WHISTLER (1994) em seus estudos, foram pioneiros na atribuição para a massa molar do hidrocoloide na faixa de 0,2-2,0 x 10⁶ g mol⁻¹; TIMILSENA *et al.* (2015) obteve 2,34 x 10⁶ g mol⁻¹; GOH *et al.* (2016) estimou em 5 x 10⁵ g mol⁻¹ e MASUELLI (2018) estimou o valor em 3,84 x 10⁶ g mol⁻¹.

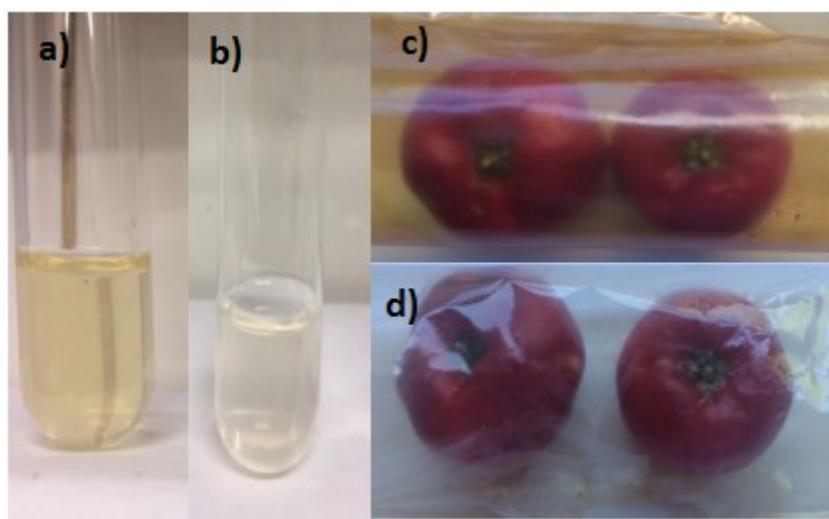
Mais uma vez, os resultados da literatura foram cerca de duas e/ou três ordens de grandeza inferiores ao obtido neste trabalho. Por esse motivo, para comprovação da tese de que as proteínas e/ou fibras estariam de certa forma contribuindo para a obtenção

de valores de MM_v superestimados para o hidrocoloide, as etapas de purificação descritas por TIMILSENA *et al.* (2015) foram realizadas conforme descrito no CAPÍTULO III item 3.2.1.

Os primeiros resultados observados experimentalmente foram a formação de um precipitado esbranquiçado com a adição do etanol, cuja coloração foi se tornando cada vez mais clara com o passar das lavagens com acetona e éter (veja Figuras 27-28). Essa observação experimental indica que alguns componentes presentes no hidrocoloide não purificado podem ser removidos através da metodologia de purificação.

As Figuras 45a-b apresentam a alteração em relação à coloração dos hidrocoloides, em decorrência da realização do processo de purificação. Do ponto de vista da aplicabilidade do hidrocoloide como única matriz polimérica é interessante a possibilidade de alteração na coloração em decorrência da purificação, conforme pode ser visualizado nas Figuras 45c-d respectivamente.

Figura 45: Comparativo em relação a coloração visual do hidrocoloide não purificado (a) e após etapas de purificação em (b), filme polimérico do hidrocoloide não purificado em (c) e do hidrocoloide purificado em (d).



Fonte: A autora.

A alteração na coloração com os processos de purificação é bastante interessante, além disso possibilitou a obtenção de um material com η_{int} estimada em 39,71 dL g⁻¹. Contudo, este valor ainda encontra-se superior aos 16,63 dL g⁻¹ obtidos por TIMILSENA *et al.* (2015); aos 7,19 dL g⁻¹ estimados por GOH *et al.* (2016); e por fim, aos 24,98 dL g⁻¹ obtido por MASUELLI (2018). Porém, os valores para o hidrocoloide

purificado foram mais próximos aos da literatura. O que não se pode afirmar em relação ao material não purificado.

A estimativa da MM_v para o hidrocoloide purificado foi realizada em termos de cálculos de forma análoga a realizada para o material não purificado. O valor encontrado foi de $5,6 \times 10^6$ g mol⁻¹, o que implica dizer que esse valor encontra-se na mesma ordem de grandeza dos reportados por LIN; DANIEL; WHISTLER (1994); TIMILSENA *et al.* (2015) e MASUELLI (2018); e uma ordem de grandeza superior ao obtido por GOH *et al.* (2016).

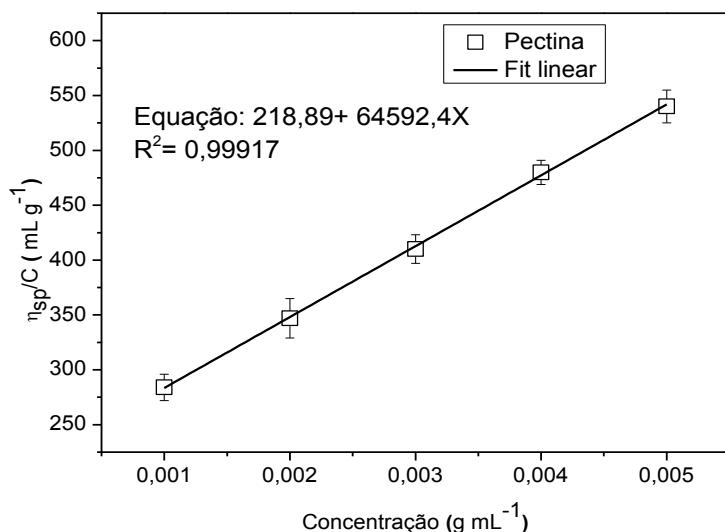
Entretanto, um ponto que merece ser destacado como limitante para o procedimento de purificação é o seu baixíssimo rendimento percentual em base seca próximo a $1,3 \pm 0,3$. GOH *et al.* (2016) obteve rendimento de $1,20 \pm 0,05\%$. Valores muito próximos entre si. Já TIMILSENA *et al.* (2015) obteve rendimento percentual de 3,8. Em suma, o rendimento após a realização do processo de purificação é baixo, e além disso pode-se destacar ainda os custos adicionais com reagentes.

O fato de não ter sido realizado este procedimento para o hidrocoloide torna-se justificável, uma vez que, como já apresentado anteriormente, a ideia ao se estudar e trabalhar especificadamente com o hidrocoloide a partir das sementes de chia era a obtenção de uma matriz polimérica passível de ser utilizada tanto como matriz polimérica, mas também como uma fonte de antioxidantes naturais para o filme polimérico.

Desta forma, realizar lavagens com solventes poderia inviabilizar a obtenção de um hidrocoloide com estas características, porque pressupõem-se que os compostos flavonoides presente no hidrocoloide seriam solubilizados nos solventes orgânicos e removidos.

A caracterização da matriz de pectina de maçã também foi realizada em termos da análise de viscosidade para estimativa da η_{int} , através da equação de Huggins consoante a Figura 46.

Figura 46: Curva de viscosidade utilizando a equação de Huggins para a estimativa da viscosidade intrínseca da pectina de maçã.



Fonte: A autora.

Através da interceptação linear da curva (Figura 46) obteve-se o valor da η_{int} em $218,89 \text{ mL g}^{-1}$. MASUELLI (2011) estimou o valor em $466,32 \text{ mL g}^{-1}$. BRANDÃO; ANDRADE (1999) avaliaram a η_{int} para pectinas com grau de esterificação de 57 e 64%, cujos valores foram de 324 mL g^{-1} e 336 mL g^{-1} , respectivamente.

MUHIDINOV *et al.* (2010) obtiveram η_{int} de 81 mL g^{-1} para pectina de maçã com grau de esterificação de aproximadamente 56%, e 164 mL g^{-1} para pectina extraída da laranja com grau de esterificação de aproximadamente 78%. PINHEIRO (2007) realizou estudos sobre a extração de pectina a partir da casca do maracujá, a qual apresentou η_{int} estimada em 254 mL g^{-1} .

A estimativa da MM_v para esta matriz foi realizada tendo como referência os valores das constantes da equação de Mark-Houwink-Sakurada (equação 26), extraídos do trabalho de MASUELLI (2011), cujos valores foram: k_{MHS} igual a $2,42 \times 10^{-2} \text{ mL g}^{-1}$ e a constante a como 0,823. O valor atribuído para a MM_v foi de $6,39 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$.

PINHEIRO (2007) estimou a MM_v da pectina extraída da casca do maracujá com grau de esterificação de aproximadamente 79% em $4,93 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, valor muito próximo ao encontrado neste trabalho. MASUELLI (2011) estimou a MM_v para pectina cítrica com o mesmo grau de esterificação (75%) em $1,80 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$.

O grau de esterificação (GE) da pectina é um parâmetro importante ao se trabalhar com este copolímero, isso porque, altera muitas propriedades, dentre elas a sua η_{int} . MORRIS; FOSTER; HARDING (2000) relataram a influência do GE nas propriedades hidrodinâmicas de pectinas cítricas. Segundo os autores, amostras de pectina com GE médio de $27,9 \pm 0,2$ apresentaram η_{int} em $338 \pm 8 \text{ mL g}^{-1}$; já para amostras com GE médio de $37,8 \pm 0,2$ o valor obtido foi de $415 \pm 15 \text{ mL g}^{-1}$, por fim GE médio de $65,0 \pm 0,2$ apresentou η_{int} de $315 \pm 12 \text{ mL g}^{-1}$.

O DE da amostra de pectina de maçã descrito pelo fabricante é superior à 74%. Experimentalmente não foi realizada a estimativa do GE da amostra em estudo, contudo, é possível a partir de uma correlação, a partir dos espectros de FTIR-ATR, considerando diferença em termos de intensidade das bandas de grupamentos ácidos não esterificados em relação aos não esterificados, inferir informações acerca deste parâmetro.

Nesse sentido, a partir dos espectros de FTIR-ATR da amostra de pectina de maçã (veja Figura 54) foi realizada essa análise comparativa e o valor de GE estimado foi de 80% em conformidade ao descrito pelo fabricante.

Uma das maneiras de se explicar as diferenças entre os valores obtidos frente aos registros da literatura, podem estar associadas: a concentração das soluções analisadas, uma vez que, soluções muito diluídas tendem a diminuir os valores de viscosidade do material.

Além disso, a composição em si da pectina estudada é sensível a alguns fatores, quais sejam: o lote dos resíduos de frutas empregadas no processo de obtenção das pectinas através das cascas e albedos de frutas cítricas; o tipo de fruta, se foram maçãs, laranjas, limões, maracujás, dentre outros; assim como, a metodologia empregada.

Em se tratando de materiais poliméricos provenientes de fontes de resíduos, sabe-se que estes são sensíveis as variáveis anteriormente citadas. O que evidentemente é minimizado ao se trabalhar com poliméricos de fontes petroquímicas, sintéticos.

Logo, este inconveniente em relação a reprodutibilidade, visto que, a alteração na matéria-prima pode impactar os resultados de propriedades dos materiais; estará sempre presente ao se estudar e trabalhar com esse tipo de material. Por fim, para evitar ou minimizar isto, é recomendável trabalhar com um único lote de material, como foi o caso da matriz de pectina de maçã.

4.1 Caracterização dos filmes poliméricos planejamento 2⁴ através do ensaio de tração: seleção das melhores formulações em termos de propriedades mecânicas

Os filmes poliméricos foram produzidos conforme descrito no CAPÍTULO III item 3.5 através de dezesseis formulações distintas entre si, compostas a partir de um planejamento multivariado 2⁴. Para compor as diferentes formulações baseou-se em distintos teores percentuais das matrizes de pectina de maçã e de hidrocoloide não purificado, assim como de aditivos, isto é, glicerol e glutaraldeído.

É importante destacar que, antes de compor as formulações descritas pelo planejamento, alguns testes preliminares (não apresentados aqui) foram realizados a fim de que pudessem ser indicados os níveis máximos e mínimos do planejamento.

As matrizes puras possuem uma boa capacidade de formação de filmes poliméricos, contudo estes apresentam elevada rigidez, devido às intensas interações intermoleculares, o que dificulta a trabalhabilidade com esse material sem a presença de aditivos.

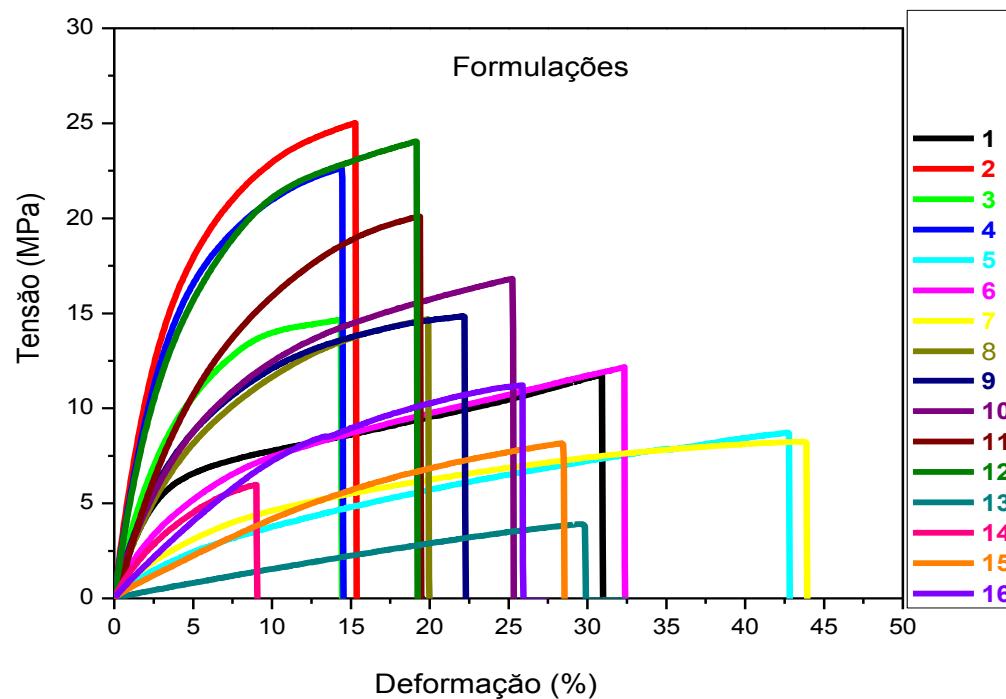
Os filmes poliméricos antes de serem ensaiados para avaliação de suas propriedades mecânicas, através do ensaio de tração, foram armazenados em um ambiente com baixa umidade relativa (UR) de aproximadamente (30%) visando minimizar o efeito plastificante da água.

Para seleção das mais adequadas formulações, os resultados obtidos com este ensaio foram utilizados. É importante destacar que com o ensaio de tração (tensão vs deformação) obtêm-se resultados de quatro propriedades mecânicas distintas quais sejam: tensão máxima na ruptura ($\sigma_{\text{máx}}$), deformação (ϵ), tenacidade (T) e módulo de Young (E). Além disso, trata-se de um ensaio relativamente rápido sob o ponto de vista experimental.

A Figura 47 apresenta as curvas de tensão vs deformação para o conjunto das dezesseis formulações do primeiro planejamento, com as suas respectivas porcentagens dos constituintes das blendas poliméricas.

É importante destacar que no corpo do texto a notação numérica das formulações foi empregada sem mencionar expressamente os nomes das matrizes e dos aditivos, para não poluir o texto. Sendo necessariamente sempre referente à pectina de maçã, ao hidrocoloide, ao glicerol e ao glutaraldeído, nesta ordem.

Figura 47:Curvas de tensão x deformação para o conjunto de amostras do planejamento I em função das formulações em termos dos diferentes teores percentuais de pectina, hidrocoloide, glicerol e glutaraldeído, respectivamente.



Fonte: A autora.

1 (22,50/32,50/25,00/20,00) 2 (33,75/21,25/25,00/20,00) 3 (27,50/27,50/25,00/20,00) 4 (41,25/13,75/25,00/20,00) 5 (21,25/21,25/37,50/20,00)
 6 (31,88/10,62/37,50/20,00) 7 (21,00/21,50/37,50/20,00) 8 (33,00/10,00/37,50/20,00) 9 (23,00/22,00/25,00/30,00) 10 (34,00/11,00/25,00/30,00)
 11 (22,00/23,00/25,00/30,00) 12 (33,00/12,00/25,00/30,00) 13 (17,00/15,50/37,50/30,00) 14 (19,00/13,50/37,50/30,00)
 15 (15,50/17,00/37,50/30,00) 16 (24,38/8,12/37,50/ 30,00)

Os perfis das curvas de tensão vs deformação (Figura 47) foram sensíveis às alterações na composição química das formulações de blendas poliméricas. Evidentemente, algumas formulações se distanciam mais dentro do conjunto, no que se referem a elevadas porcentagens de deformação com baixos valores de tensão, veja as curvas das formulações 5 (21,25/21,25/37,50/20,00), 7 (21,00/21,50/37,50/20,00) e 13 (17,00/15,50/37,50/30,00).

As formulações 13 (17,00/15,50/37,50/30,00) e 14 (19,00/13,50/37,50/30,00) se analisadas comparativamente, os valores mostram que os teores percentuais das matrizes poliméricas foram muito próximos entre si, um aumento ou diminuição de 2 unidades. Assim, era esperado comportamento semelhantes do ponto de vista de propriedades mecânicas. Contudo, não foi esse o resultado obtido. Uma possível justificativa pode estar associada ao processo de obtenção dos filmes, no qual por alguma razão a mistura polimérica pode não ter sido adequadamente realizada, dessa forma a distribuição do glicerol enquanto agente plastificante foi prejudicada.

As formulações 2 (33,75/21,25/25,00/20,00), 4 (41,25/13,75/25,00/20,00), e 12 (33,00/12,00/25,00/30,00) apresentaram baixos valores de deformação perfis mais íngremes, indicando maiores valores de rigidez, representado pelos valores de E.

Diante de toda a análise visual dos perfis das curvas foi evidenciado que é possível, em decorrência da composição das formulações, alterar significativamente as propriedades mecânicas dos filmes poliméricos.

A Tabela 11 exibe os valores médios obtidos em termos de propriedades mecânicas para as amostras.

Tabela 11: Valores médios para espessura (L), tensão máxima na ruptura (σ máx), deformação (ϵ), tenacidade (T) e módulo de Young (E) das amostras do planejamento I.

Formulações	L média (μm)	$\sigma_{\text{máx}} \text{média (MPa)}$	ϵ média (%)	T média (J m^{-3})	E médio (MPa)
1 (22,50/32,50/25,00/20,00)	189,40 \pm 24,00 ^a	10,55 \pm 1,74 ^a	29,04 \pm 1,26 ^a	215,31 \pm 45,77 ^a	267,90 \pm 9,86 ^a
2 (33,75/21,25/25,00/20,00)	128,60 \pm 14,90 ^a	24,13 \pm 1,23 ^b	14,35 \pm 0,90 ^b	257,44 \pm 25,33 ^{ab}	571,82 \pm 9,21 ^b
3 (27,50/27,50/25,00/20,00)	198,20 \pm 13,60 ^a	14,29 \pm 0,48 ^c	13,31 \pm 0,92 ^{bc}	136,74 \pm 15,66 ^c	332,32 \pm 6,30 ^c
4 (41,25/13,75/25,00/20,00)	108,40 \pm 24,10 ^a	22,07 \pm 0,69 ^d	12,94 \pm 1,12 ^{cd}	205,87 \pm 26,59 ^d	543,85 \pm 9,44 ^d
5 (21,25/21,25/37,50/20,00)	143,60 \pm 36,70 ^a	8,18 \pm 0,64 ^a	42,54 \pm 2,49 ^e	225,40 \pm 21,54 ^e	112,69 \pm 10,77 ^e
6 (31,88/10,62/37,50/20,00)	168,90 \pm 20,60 ^a	12,13 \pm 0,33 ^e	30,41 \pm 1,40 ^f	250,75 \pm 14,87 ^b	157,80 \pm 6,54 ^f
7 (21,00/21,50/37,50/20,00)	171,40 \pm 20,80 ^a	7,85 \pm 0,40 ^f	41,57 \pm 2,29 ^g	225,13 \pm 25,93 ^a	68,46 \pm 9,36 ^g
8 (33,00/10,62/37,50/20,00)	181,70 \pm 19,00 ^a	14,39 \pm 0,57 ^c	19,38 \pm 1,07 ^h	205,11 \pm 18,06 ^d	242,22 \pm 5,09 ^h
9 (23,00/22,00/25,00/30,00)	127,00 \pm 9,50 ^b	13,39 \pm 1,99 ^g	21,86 \pm 0,59 ⁱ	216,77 \pm 33,69 ^f	297,83 \pm 5,60 ⁱ
10 (34,00/11,00/25,00/30,00)	162,10 \pm 37,60 ^a	14,61 \pm 1,77 ^{gh}	23,33 \pm 2,20 ^{ij}	251,06 \pm 41,00 ^g	238,81 \pm 7,96 ^j
11 (22,00/23,00/25,00/30,00)	211,00 \pm 26,20 ^a	19,29 \pm 0,62 ⁱ	16,99 \pm 2,61 ^k	220,09 \pm 33,62 ^h	300,09 \pm 7,79 ^k
12 (33,00/12,00/25,00/30,00)	167,00 \pm 10,70 ^a	23,52 \pm 1,23 ^j	18,16 \pm 1,16 ^l	321,87 \pm 15,39 ⁱ	517,80 \pm 9,51 ^l
13 (17,00/15,50/37,50/30,00)	155,10 \pm 38,20 ^a	3,37 \pm 0,39 ^k	29,97 \pm 0,87 ^f	57,90 \pm 6,08 ^j	14,94 \pm 1,79 ^m
14 (19,00/13,50/37,50/30,00)	147,00 \pm 16,00 ^a	5,71 \pm 0,22 ^l	8,63 \pm 0,70 ^m	28,04 \pm 6,28 ^k	135,09 \pm 10,53 ⁿ
15 (15,50/17,00/37,50/30,00)	137,70 \pm 17,40 ^a	7,98 \pm 0,45 ^a	26,99 \pm 1,10 ⁿ	139,56 \pm 8,99 ^c	54,22 \pm 9,40 ^o
16 (24,38/8,12/37,50/30,00)	142,00 \pm 20,20 ^a	11,54 \pm 0,35 ^e	26,11 \pm 1,14 ⁿ	217,12 \pm 14,33 ^a	123,16 \pm 10,01 ^p

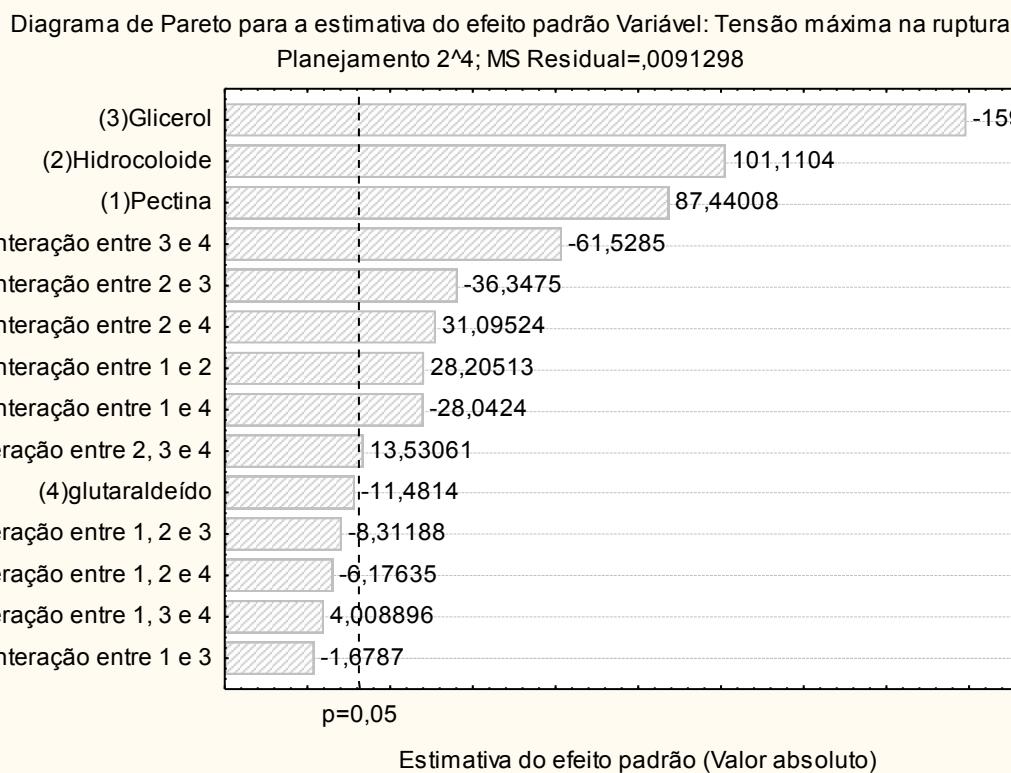
Fonte: A autora. Valores apresentados como média \pm desvio padrão. As linhas dentro de uma mesma coluna com letras distintas são significativamente diferentes ($p < 0,05$), com base no Teste Tukey.

Em relação aos valores de espessura média (L) das amostras não foram observadas diferenças estatísticas dentro do conjunto de amostras, de acordo com o teste ANOVA com ($p < 0,05$), exceto para amostra 9 (23,00/22,00/25,00/30,00) que se mostrou diferente das demais. Esse resultado pode estar associado ao preparo do biofilme, no qual durante o processo de secagem houve a formação de regiões distintas de espessura. Um dos inconvenientes da metodologia casting. Contudo, tem sido amplamente utilizada devido à relativa facilidade de obtenção de filmes poliméricos.

Em relação aos resultados obtidos para as propriedades mecânicas (Tabela 11) torna-se evidente que estas foram significativamente com ($p < 0,05$) alteradas devido à composição química das formulações.

Diante da grande quantidade de resultados foi necessário realizar alguns procedimentos para a seleção das melhores amostras em relação a estas propriedades. Um deles foi a construção e análise do gráfico de Pareto apresentado na Figura 48.

Figura 48: Gráfico de Pareto para a resposta tensão máxima na ruptura.



Fonte: A autora.

Este recurso gráfico permite destacar quais fatores exerceiram influência significativa na resposta de interesse. De acordo com a Figura 48 foi possível observar quais variáveis exercearam influência significativa na resposta de interesse (σ_{\max}). Os

valores dispostos à frente da linha pontilhada (com $p < 0,05$) mostram quais foram as variáveis que exerceiram interação significativa em relação à resposta. Ao passo que, os valores atrás da linha pontilhada não exercearam interação significativa. Os sinais negativos indicam níveis mínimo e o positivo indicam nível máximo.

Ainda de acordo com Figura 48 a variável, teor do aditivo glicerol exerceu efeito significativo dentro da resposta tensão máxima na ruptura ($\sigma_{\text{máx}}$) por isso deve ser incorporado dentro do conjunto de amostras em seu nível mínimo, ou seja, em 25% m/m. Diante disso, o conjunto que inicialmente possuía 16 amostras, pôde ser reduzido para 8 formulações, sendo elas 1-4 e 9-12, em consoante a Tabela 2.

Ao analisar dentro desse conjunto reduzido qual a influência da segunda variável, isto é, teor de hidrocoloide em relação à resposta. Visando maximizar os valores de tensão, esta variável deve ser incorporada em níveis máximos, logo as formulações que podem ser destacadas são as 1 e 3 respectivamente.

Em relação à variável teor de pectina de maçã, esta deve ser incorporada em seu nível máximo, em que: as formulações 2, 4 e 10 podem ser destacadas. Já a variável glutaraldeído exerceu também efeito significativo em relação à resposta, e deve ser incorporada em seu nível mínimo. No entanto, os valores encontram-se dentro do limite de significância.

Considerando ainda a Figura 48, em relação às interações entre as variáveis têm-se: pectina de maçã (1), hidrocoloide (2), glicerol (3) e glutaraldeído (4) respectivamente. Assim, as interações entre 3 e 4; 2 e 3; 2 e 4, 1 e 2, 1 e 4 exibiram alterações significativas em relação à resposta de interesse. Dentre as interações, a interação 3 e 4 mostrou que os níveis de glicerol e de glutaraldeído devem ser empregados em seus níveis mínimos, o que se justifica pelo sinal negativo da interação.

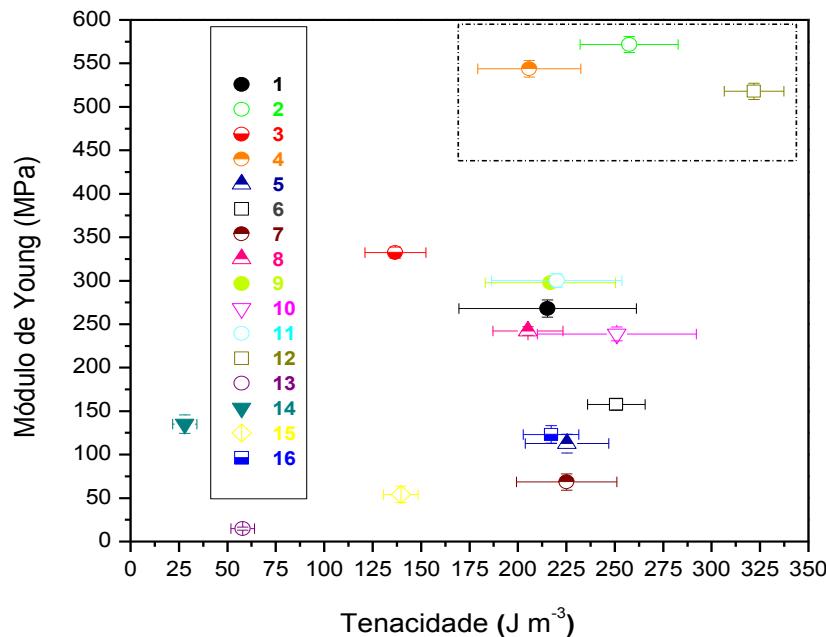
As interações entre 2 e 3 exibiram uma interação negativa também, de modo que os níveis da matriz de hidrocoloide e de glicerol devem ser empregados em seus níveis mínimos, para a maximização nos valores de tensão.

Já as 2 e 4, e as 1 e 2 ambas apresentaram interações positivas para o aumento nos valores de tensão. Esse resultado sugere que há uma boa interação entre a matriz de hidrocoloide e o aditivo glutaraldeído, assim como entre as matrizes individuais. Já a interação entre 1 e 4 foi negativa de modo que estas devem ser empregadas em seus níveis mínimos. Diante do exposto, as formulações que contribuíram para o aumento em termos de valores para a propriedade mecânica, $\sigma_{\text{máx}}$, foram as formulações de 1-4.

As demais propriedades mecânicas também foram analisadas através do gráfico de Pareto, contudo, não exibiram alterações significativas em relação às repostas. Logo, por esse motivo não serão apresentadas.

Adicionalmente, outra metodologia foi empregada para seleção também de um conjunto de amostras mais reduzido, visando um aumento significativo em termos das propriedades mecânicas E vs T (Figura 49).

Figura 49: Diagrama dos valores de módulo de Young em função da tenacidade para o conjunto das dezesseis formulações estudadas.¹³



Formulação 1: 22,50/32,50/25,00/20,00

Formulação 2: 33,75/21,25/25,00/20,00

Formulação 3: 27,50/27,50/25,00/20,00

Formulação 4: 41,25/13,75/25,00/20,00

Formulação 5: 21,25/21,25/37,50/20,00

Formulação 6: 31,88/10,62/37,50/20,00

Formulação 7: 21,00/21,50/37,50/20,00

Formulação 8: 33,00/10,00/37,50/20,00

Fonte: a autora.

Formulação 9: 23,00/22,00/25,00/30,00

Formulação 10: 34,00/11,00/25,00/30,0

Formulação 11: 22,00/23,00/25,00/30,00

Formulação 12: 33,00/12,00/25,00/30,00

Formulação 13: 17,00/15,50/37,50/30,00

Formulação 14: 19,00/13,50/37,50/30,00

Formulação 15: 15,50/17,00/37,50/30,00

Formulação 16: 24,38/8,12/37,50/30,00

¹³ As legendas das formulações são apresentadas logo abaixo das curvas para identificação da composição química das formulações de blendas.

Estas propriedades foram selecionadas porque quando analisadas comparativamente podem fornecer resultados interessantes, uma vez que, o E está associado a rigidez do material e a T é uma medida da quantidade de energia ou da pressão suportada pelo filme até a sua fratura. Dessa forma, é desejável do ponto de vista da aplicabilidade que o filme polimérico possua certa rigidez evidenciada pelos maiores valores de E. Embora, deva suportar também certa pressão mínima para que, quando em contato com alimento, não venha a fraturar.

MASTI; CHOUGALE (2013) estudaram os efeitos da incorporação de poli etileno glicol nos filmes de poli cloreto de vinila (PVC). Os resultados mostraram que o filme puro exibiu valores de E estimados em 676,08 MPa. Os filmes nos quais houve a incorporação de 10 e 15% de aditivo, os valores foram 571,82 MPa e 543,85 MPa respectivamente.

É importante salientar que, mesmo com as diferenças em termos de composição química dos filmes poliméricos, os resultados da literatura foram utilizados como parâmetro para seleção numérica em termos de maximização dos valores de E. Infelizmente, são raríssimos os registros da literatura nos quais há informações sobre os valores de T pouco explorada na literatura.

Nesse sentido, para os valores de E buscou-se valores (próximos dos valores numéricos para o filme de PVC plastificado). Já para a T (mesmo sem referência aparente) trabalhou-se por analogia, ou seja, maiores valores para ambas as propriedades. Desse modo, foram identificadas as formulações 2.0, 4.0 e 12 (destaque da Figura 49, com área hachurada, canto superior direito).

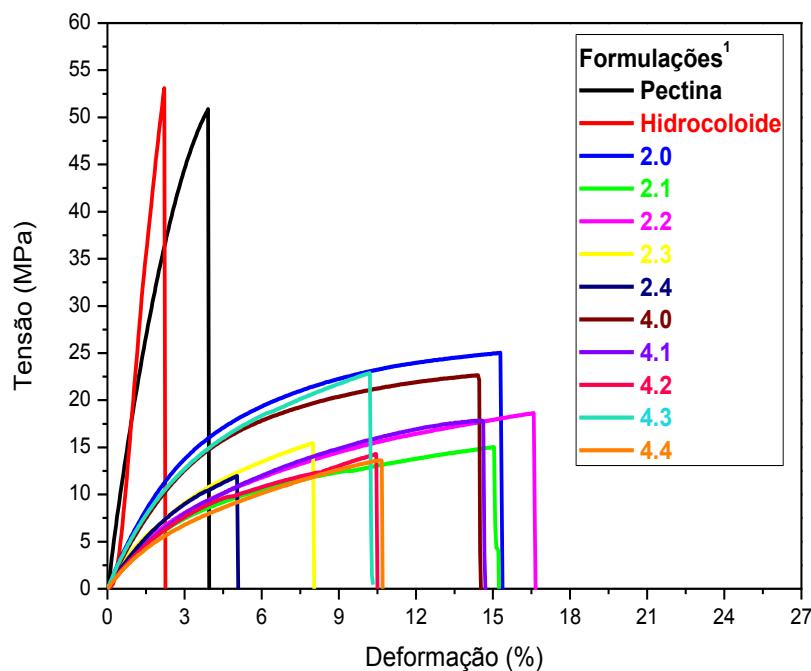
As formulações identificadas foram: 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00), 4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00) e por fim 12 (33,00/12,00/25,00/30,00). A formulação 12 foi excluída deste conjunto devido ao elevado teor de glutaraldeído empregado. KARI (1993) relata o potencial citotóxico deste aditivo.

Por esse motivo, optou-se por mantê-lo em seu nível mínimo (20% m/m). Nesta etapa do trabalho não se tinha conhecimento acerca da influência deste aditivo em relação à citotoxicidade dos filmes. É importante salientar que, é interessante assegurar que o filme como um todo não possua potencial citotóxico, e não somente o aditivo isolado. Os resultados obtidos com este ensaio serão adequadamente apresentados, isso porque um novo conjunto de amostras foi produzido a partir das formulações 2.0 e 4.0, visando reduzir ainda mais o teor deste aditivo, mas conduzindo a bons resultados em termos de propriedades mecânicas, como será descrito na sequência.

4.2 Caracterização dos filmes poliméricos planejamento II em termos de propriedades mecânicas através ensaio de tração.

Procedeu-se de forma análoga ao reportado para as amostras do primeiro planejamento, no que se refere ao armazenamento das amostras em ambiente com UR controlada (30%) visando minimizar o efeito plastificante das moléculas de água. A Figura 50 exibe as curvas de tensão vs deformação deste novo conjunto.

Figura 50: Curvas de tensão x deformação para as amostras do planejamento II em função dos diferentes teores percentuais de pectina, hidrocoloide, glicerol e glutaraldeído acondicionadas em 30% de UR.¹⁴



Pectina: 100,00/0,00/0,00/0,00

Hidrocoloide: 0,00/100,00/0,00/0,00

Formulação 2.0: 33,75/21,25/25,00/20,00

Formulação 2.1: 41,25/18,75/25,00/15,00

Formulação 2.2: 41,25/23,75/25,00/10,00

Formulação 2.3: 41,25/28,75/25,00/5,00

Formulação 2.4: 41,25/33,75/25,00/0,00

Formulação 4.0: 41,25/13,75/25,00/20,00

Formulação 4.1: 30,00/30,00/25,00/15,00

Formulação 4.2: 32,50/32,50/25,00/10,00

Formulação 4.3: 35,00/35,00/25,00/5,00

Formulação 4.4: 37,50/37,50/25,00/0,00

Fonte: A autora.

¹⁴ As legendas das formulações são apresentadas logo abaixo das curvas para identificação da composição química das formulações de blendas.

Para as formulações deste novo conjunto de amostras houve a redução progressiva nos teores de glutaraldeído empregado. O teor de glicerol manteve-se fixo (25,00% m/m). Consequentemente, os teores das matrizes foram adequadamente alterados visando uma massa final fixa para todos os filmes poliméricos.

Ainda de acordo com a Figura 50, os perfis das curvas para as matrizes individuais foram mais íngremes, distintos em relação às outras formulações. Estas amostras assumiram baixas porcentagens de ϵ e elevados valores de $\sigma_{\text{máx}}$, associados à presença de intensas interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas das matrizes. Em relação ao tipo de fratura foi observada fratura frágil com pouquíssima deformação plástica.

A presença de outra matriz, assim como dos aditivos empregados, conduziu a alterações nas propriedades mecânicas dos filmes que podem ser visualizadas tanto na Figura 49, mas também na Tabela 12, possibilitando fratura dúctil com deformação plástica.

Esses resultados mostram que o conjunto de amostra como um todo foi sensível às pequenas alterações em termos dos valores percentuais de cada um dos componentes, e dessa forma, torna-se possível alterar propriedades mecânicas sem grandes esforços.

Tabela 12: Valores médios para espessura (L) dos corpos de prova, bem como para as propriedades mecânicas, tensão máxima na ruptura ($\sigma_{\text{máx}}$), deformação (ϵ), tenacidade (T) e módulo de Young (E) das amostras do planejamento II acondicionadas em 30% de UR.

Formulações	L média (μm)	$\sigma_{\text{máx}} \text{ média (MPa)}$	ϵ média (%)	T média (J m^{-3})	E médio (MPa)
Pectina (100,00/0,00/0,00/0,00)	105,90 \pm 23,81 ^a	48,62 \pm 1,38 ^a	3,67 \pm 0,29 ^a	109,86 \pm 13,43 ^a	2.117,60 \pm 117,43 ^a
Hidrocoloide (0,00/100,00/0,00/0,00)	114,48 \pm 14,96 ^b	49,02 \pm 2,86 ^a	2,07 \pm 0,12 ^b	45,02 \pm 5,61 ^b	1.722,78 \pm 122,51 ^b
2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00)	128,60 \pm 14,90 ^b	24,14 \pm 1,23 ^b	14,35 \pm 0,90 ^c	257,44 \pm 25,34 ^c	571,82 \pm 9,21 ^c
2.1 (41,25/18,75/25,00/15,00)	133,52 \pm 30,44 ^c	14,38 \pm 0,54 ^c	14,87 \pm 0,31 ^c	149,35 \pm 6,24 ^d	402,25 \pm 8,22 ^d
2.2 (41,25/23,75/25,00/10,00)	130,96 \pm 18,13 ^b	15,88 \pm 0,50 ^c	16,77 \pm 1,34 ^d	182,44 \pm 23,49 ^e	324,95 \pm 14,92 ^e
2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00)	130,20 \pm 35,20 ^c	15,02 \pm 0,57 ^c	7,89 \pm 0,42 ^e	75,63 \pm 6,50 ^f	469,21 \pm 9,22 ^c
2.4 (41,25/13,75/25,00/0,00)	99,84 \pm 12,20 ^b	11,97 \pm 0,69 ^d	5,38 \pm 0,29 ^f	40,31 \pm 3,43 ^g	410,05 \pm 17,66 ^e
4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00)	108,40 \pm 24,11 ^a	22,07 \pm 0,70 ^e	12,94 \pm 1,12 ^g	205,87 \pm 26,59 ^h	543,85 \pm 9,44 ^f
4.1 (30,00/30,00/25,00/15,00)	114,60 \pm 4,89 ^d	17,20 \pm 1,06 ^f	14,14 \pm 0,76 ^c	158,79 \pm 12,30 ⁱ	349,61 \pm 27,69 ^g
4.2 (32,50/32,50/25,00/10,00)	125,50 \pm 12,18 ^b	14,16 \pm 0,69 ^c	10,03 \pm 0,43 ^h	95,07 \pm 5,61 ^j	356,89 \pm 23,32 ^g
4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00)	110,40 \pm 25,30 ^a	20,69 \pm 1,48 ^g	10,76 \pm 0,82 ^h	150,09 \pm 8,04 ^d	627,87 \pm 28,51 ^h
4.4. (37,50/37,50/25,00/0,00)	115,80 \pm 9,60 ^e	14,28 \pm 0,56 ^c	11,18 \pm 0,66 ^h	104,59 \pm 8,47 ^a	385,66 \pm 21,97 ⁱ

Fonte: A autora. Valores apresentados como média \pm desvio padrão. As linhas dentro de uma mesma coluna com letras distintas são significativamente diferentes ($p<0,05$), com base no Teste Tukey.

Em relação aos valores de L, como já comentado anteriormente, as discrepâncias podem ser atribuídas ao procedimento de obtenção dos filmes poliméricos via casting com etapa de secagem em estufa. Evidentemente, os resultados de propriedades mecânicas foram adequadamente corrigidos em função da espessura de cada corpo de prova. Assim, dessa forma permite-se as devidas comparações.

As matrizes de pectina de maçã e de hidrocoloide foram analisadas individualmente, sem a influência de nenhum aditivo. Os resultados mostraram filmes bastante rígidos, como suportados pelos elevados valores de E apresentados na Tabela 12. Além disso, os filmes possuem uma pequena capacidade de ϵ . Esses resultados já eram esperados, pois os filmes são difíceis de retirar das placas de petri e trincam com enorme facilidade ao serem manuseados. Dessa forma, os resultados confirmam uma observação experimental.

Quando se analisa o conjunto de amostras obtidos a partir da formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00) houve uma redução no teor de glutaraldeído empregado nas formulações em 5%, e um aumento na mesma razão para a matriz de hidrocoloide. Os teores de pectina foram adequadamente reajustados, de modo que, o somatório da formulação totalizasse 100%. As formulações seguem: 2.1(41,25/18,75/25,00/15,00), 2.2 (41,25/23,75/25,00/10,00), 2.3(41,25/28,75/25,00/5,00) e 2.4 (41,25/13,75/25,00/0,00), respectivamente.

Ao comparar os valores de $\sigma_{\text{máx}}$ obtidos em relação à formulação 2.0, os resultados mostraram que as formulações 2.1, 2.2 e 2.3 não apresentam diferenças significativas com ($p<0,05$). Contudo, em relação às demais propriedades, isto é, ϵ , E e T houve diferenças. Na formulação 2.4 não houve incorporação do aditivo glutaraldeído, e esta se mostrou dentre o conjunto de amostras, com um comportamento próprio, ou seja, assumiu menores valores de ϵ e de $\sigma_{\text{máx}}$.

As alterações realizadas na composição dos filmes poliméricos contribuíram para a diminuição percentual em relação aos valores de $\sigma_{\text{máx}}$ obtido para a formulação 2.0 em aproximadamente 60% (formulação 2.1); 65%(formulação 2.2), 62,5% (formulação 2.3) e 49,5% (formulação 4.4). Dessa forma, reduzir os percentuais do aditivo em até 5% m/m, não exerce tanta alteração em relação aos valores de $\sigma_{\text{máx}}$ de 2.1-2.3.

Conforme apresenta a Tabela 12, os resultados obtidos para a propriedade ϵ se mostraram significativamente distintos em decorrência das alterações na formulação estudada. Dentro do conjunto, apenas a formulação 2.1 (41,25/18,75/25,00/15,00) se mostrou semelhante a formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00) utilizada como

referência. Dessa forma, sugere que essas alterações realizadas não contribuem para alteração nos valores desta propriedade. As demais formulações possuem os teores de pectina de maçã e de glicerol fixos, o que se altera são os teores de hidrocoloide e de glutaraldeído.

Diante dessas observações, sugere-se que dentro deste sistema os teores de hidrocoloide e de glutaraldeído mesmo com as alterações nas formulações de (2.1-2.3) não contribuem de maneira ativa para alteração da propriedade ϵ em específico.

Os valores da propriedade T para as formulações sugerem uma boa interação entre a matriz de hidrocoloide e o aditivo glutaraldeído, de modo que, somente para as formulações 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00) e 2.4 (41,25/13,75/25,00/0,00) houve uma minimização nos valores desta propriedade. Pode-se destacar a proximidade em relação aos valores obtidos para as amostras 2.4 e hidrocoloide puro, que mesmo apresentando diferenças estatísticas entre si ($p<0,05$) auxiliam de modo a sugerir a importância na interação conjunta destes dois componentes para o aumento em relação aos valores desta propriedade.

No que se refere aos valores obtidos para a propriedade E, houve uma redução significativa nos valores quando comparados com o da formulação 2.0 (Tabela 12). Este resultado encontra-se em conformidade com os resultados obtidos para a propriedade $\sigma_{\text{máx}}$, demonstrando que ambas as propriedades diminuem. Além disso, as alterações realizadas em termos de composição química, tornam os filmes menos rígidos de um modo geral.

As amostras derivadas da formulação 4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00) foram elaboradas fixando em uma mesma formulação os teores de ambas as matrizes, e a cada nova formulação houve um aumento no fator numérico de 2,5, ou seja, metade do teor de glutaraldeído (Veja Tabela 3).

O teor de glicerol permaneceu fixo em 25,00% m/m, e os teores de glutaraldeído foram adequadamente alterados. As formulações são descritas como segue: 4.1 (30,00/30,00/25,00/15,00); 4.2 (32,50/32,50/25,00/10,00); 4.3 (35,00/35,00/25,00/5) e 4.4 (37,50/37,50/25,00/0,00).

Como já descrito anteriormente, os valores de L são difíceis de serem controlados através da metodologia casting, com secagem em placas de petri em estufa. É importante dizer que a espessura final dos filmes é diretamente influenciada pela taxa de evaporação do solvente, e acomodação da microestrutura, o que explica as diferenças significativamente estatísticas com ($p<0,05$) dentro do conjunto conforme Tabela 12.

Diante do exposto, fica evidente que o controle em termos de L final dos filmes, através desta metodologia ainda é um limitante. Contudo, mesmo com este inconveniente esta metodologia tem sido muito utilizada principalmente em pesquisas acadêmicas devido ao seu baixo custo associado.

No que se refere aos valores de $\sigma_{máx}$, dentro de todo o conjunto de amostras, foi possível observar que as formulações 4.2 (32,50/32,50/25,00/10,00), 4.4 (37,50/37,50/25,00/0,00), 2.1 (41,25/18,75/25,00/15,00), 2.2 (41,25/23,75/25,00/10,00) e 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00) possuem valores estatisticamente iguais com ($p>0,05$). Embora, as formulações 4.1 (30,00/30,00/25,00/15,00) e 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00) sejam significativamente distintas com ($p<0,05$) dentro do conjunto.

Diante disso, uma explicação plausível é que os teores da matriz de pectina de maçã foram incorporados até o limite máximo de (41,25%) definido no primeiro planejamento (Tabela 2). Já em relação aos teores de hidrocoloide o teor máximo definido preliminarmente foi (32,50%). Contudo, devido aos critérios utilizados para compor as formulações derivadas da amostra 4.0, implicou na extração dos teores de hidrocoloide em um fator de 5 de acordo com a formulação 4.4.

Pelo gráfico de Pareto (Figura 48) demonstra que para o aumento em relação aos valores de $\sigma_{máx}$ o teor de hidrocoloide deve ser incorporado em seu nível máximo. Nesse sentido, esperava-se que a formulação 4.4, a qual encontrava-se acima deste limite apresentasse maiores valores de $\sigma_{máx}$, o que não foi obtido. Os valores desta amostra se mostraram semelhantes em termos estatísticos em relação às formulações 2.1, 2.2, 2.3, 4.2 e 4.4.

Para as formulações (2.1, 2.2, e 2.3) o teor de hidrocoloide encontra-se abaixo do limite máximo e em todas as formulações há a presença de glutaraldeído. Já a formulação 4.2 o teor de hidrocoloide é exatamente o limite máximo, na presença do agente reticulante. Contudo, a formulação 4.4 encontra-se acima do limite definido e não há a presença do aditivo. O que sugere de certa forma, que o mais elevado percentual na formulação 4.4 da matriz de hidrocoloide parece compensar a ausência de glutaraldeído contribuindo para a manutenção em termos da propriedade. Conclui-se que mesmo com a extração não há diferenças em relação a esta propriedade em específico.

Se analisarmos somente dentro do conjunto de amostras derivadas da formulação 4.0, isto é, 4.0-4.4, visando um aumento em termos de ϵ a formulação que mais se destaca foi a 4.1 (30,00/30,00/25,00/15,00) de acordo com a Tabela 12. Esta

amostra também se mostrou do ponto de vista da estatística com ($p>0,05$) igual as formulações 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00) e 2.1 (41,25/18,75/25,00/15,00).

Uma análise geral demonstra que houve sim diferenças estatísticas dentro das formulações em relação a esta propriedade. Porém, os valores não assumem uma elevada amplitude conforme foi obtido para as amostras derivadas da formulação 2.0.

Para os valores de T foi evidenciada uma diminuição nos valores quando comparado com a formulação 2.0. Em termos numéricos, apenas a formulação 4.4 (37,50/37,50/25,00/0,00) se mostrou semelhante a matriz de pectina de maçã, indicando que por algum motivo, a matriz de hidrocoloide e o glicerol não influenciaram de forma significativa no valor encontrado para a T . Assim, se analisarmos comparativamente os resultados das propriedades $\sigma_{\text{máx}}$ e ε , há sim alterações em relação aos valores. Por isso, não se pode atribuir a inadequada dispersão dos componentes durante etapa de obtenção destes.

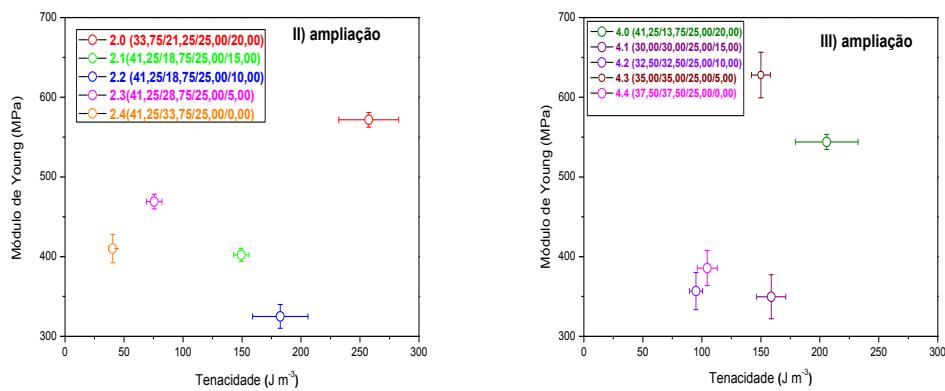
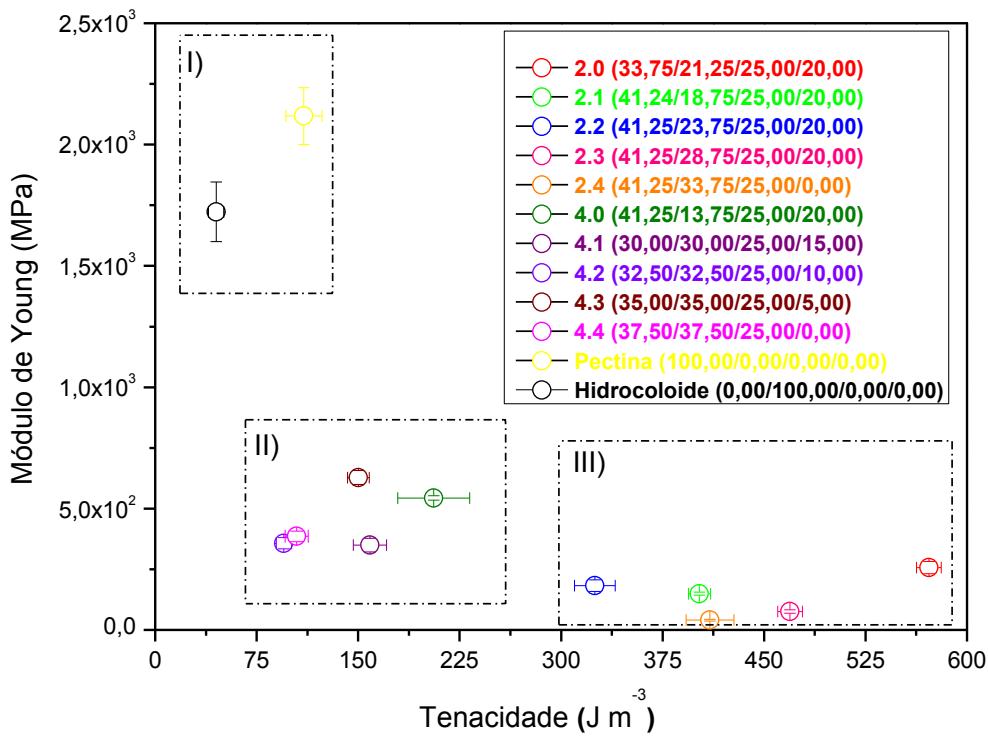
Ao analisar comparativamente as formulações 2.4 (41,25/13,75/25,00/0,00) e 4.4 (37,50/37,50/25,00/0,00), nas quais não houve a incorporação do agente reticulante, uma interpretação sugere que, as porcentagens de ambas as matrizes em relação aos seus níveis máximos e mínimos empregados, influenciam diretamente algumas propriedades.

Nesse sentido, como na formulação 4.4 o teor de hidrocoloide se encontra acima do nível máximo definido (32,50%), assim como a pectina de maçã assume valores próximos ao planejado (41,25%), os valores para as propriedades mecânicas (ε e T) aumentaram. Ao passo que, para a formulação 2.4 o teor de hidrocoloide encontra-se próximo ao mínimo definido (8,12), e dessa forma esta amostra assume valores inferiores para a (ε e T).

Por fim, em relação aos valores da E houve uma diminuição para todas as amostras, exceto para a amostra de formulação 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00), quando analisado dentro de todo o conjunto. A observação do perfil bastante íngreme apresentado na Figura 49.

Diante de toda a avaliação das propriedades mecânicas em relação às novas formulações obtidas por derivação a partir das formulações 2.0 e 4.0, foi necessário reduzir o conjunto de amostras novamente. O critério de escolha foi análogo ao utilizado anteriormente, ou seja, a partir da construção do diagrama comparativo entre o E vs T das amostras comparativamente (Figura 51).

Figura 51: Gráficos de módulo de Young em função da tenacidade para as amostras do planejamento II.¹⁵



Fonte: A autora.

A Figura 51 exibe de maneira comparativa os valores médios da propriedade E em função da propriedade T. Algumas regiões foram destacadas para melhor discussão

¹⁵ As regiões II e III foram ampliadas para melhor visualização dos dados.

das tendências. A região I (superior e à esquerda) se refere ao comportamento das matrizes puras individualmente, as quais exibiram elevada rigidez e pouco tenazes.

As regiões II e III exibem amostras nas quais há uma rigidez razoavelmente elevada (dependente da formulação) e um pouco mais tenazes e dúcteis em relação aos controles (pectina de maçã e hidrocoloide).

Do ponto de vista da maximização desejável em ambas as propriedades, permite-se selecionar dentro do conjunto de formulações 2.0 e suas derivações as amostras: 2.0, 2.3. De maneira análoga para o conjunto de amostras 4.0 e suas derivações, as amostras 4.0 e 4.3 foram escolhidas.

A busca desejável em maiores valores para ambas as propriedades, consiste justamente em tentar encontrar pontos, através das composições das formulações, nos quais haja a possibilidade de que uma amostra possua alguma rigidez (E) para que suporte tensões mínimas, principalmente quanto ao seu manuseio, e em contrapartida, suporte sem fraturar uma maior quantidade de energia (T).

Ao considerarmos a T , indiretamente também se considera a ε , isso porque conforme a Figura 11 há de certo modo uma relação entre a T e a ductilidade, e consequentemente amostras dúcteis exibem uma maior porcentagem de ε .

Diante do exposto, os resultados mostraram que os diferentes teores de cada um dos componentes das blendas poliméricas, através da composição de distintas formulações possibilitam a obtenção de materiais com propriedades únicas, dependente da formulação. Alguns componentes como a matriz de hidrocoloide e o teor de glutaraldeído contribuíram significativamente, em relação aos resultados do planejamento II.

Até este momento do trabalho, toda a discussão acerca dos resultados em termos de propriedades mecânicas foi pautada somente dentro dos conjuntos de amostras produzidos com as distintas formulações. Porém, é importante analisar comparativamente os resultados com alguns registros da literatura, como exibe a Tabela 13.

Tabela 13: Comparativo das propriedades mecânicas com os resultados da literatura.

Amostra	L (μm)	$\sigma_{\text{máx médio}}$ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	T (J m ⁻³)	Referências
Pectina (100,00/0,00/0,00/0,00) (30% UR)	105,9 ± 23,81	48,62 ± 1,38	3,67 ± 0,29	2117,02 ± 117,43	109,86 ± 13,43	Este trabalho
Hidrocoloide (0,00/100,00/0,00/0,00) (30% UR)	114,48 ± 14,96	49,02 ± 2,86	2,07 ± 0,12	1722,78 ± 122,51	45,02 ± 5,61	Este trabalho
2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00) (30% UR)	128,60 ± 14,90	24,12 ± 1,22	14,35 ± 0,90	571,82 ± 9,21	257,44 ± 25,34	Este trabalho
2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00) (30% UR)	130,20 ± 35,20	15,01 ± 0,53	7,88 ± 0,41	469,22 ± 9,22	75,63 ± 6,50	Este trabalho
4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00) (30% UR)	108,40 ± 24,11	22,07 ± 0,70	12,94 ± 1,12	543,85 ± 9,44	205,87 ± 26,59	Este trabalho
4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00) (30% UR)	110,40 ± 25,30	20,09 ± 2,09	10,42 ± 0,38	627,87 ± 28,51	144,27 ± 8,46	Este trabalho
Mucilage chia com glicerol ¹⁶	---	~ 9	~ 26	> 100	---	Mujtaba <i>et al</i> , 2019
Mucilagem chia/25% de glicerol	---	17,75 ± 1,18	1,93 ± 0,34	778,40 ± 33,11	---	Dick <i>et al</i> 2015
Pectina (60% UR)	25,08 ± 7,99	30,81 ± 1,50	1,79 ± 0,27	---	---	Lorevice <i>et al</i> 2016
Pectina ¹⁷	87,00 ± 6,53	3,63 ± 0,26	43,77 ± 5,51	8,79 ± 1,44		Youni; Zhao 2019
Pectina cítrica	---	14,78 ± 0,25	6,37 ± 0,37	---	---	Nisar <i>et al</i> 2018
Poli etileno baixa densidade (PEBD)	---	16,5 ± 0,90	> 1000	---	---	Shiku <i>et al</i> . 2004
Policloreto de vinilideno (PVDC)	---	47,40 ± 1,15	3,6 ± 0,50	---	---	Shiku <i>et al</i> . 2004
Poli ácido lático (PLA)	---	21-60	2,5-6,0	350-3500	---	Velde; Kiekens, 2002
Poli caprolactona (PCL)	---	20,7-42,0	300-1000	210-440	---	Velde; Kiekens, 2002
Poli-3-hidroxibutirato (PHB)	---	40	5-8	3500-4000		Velde; Kiekens, 2002

¹⁶ Mucilagem de chia com glicerol na razão de 75 mL mucilagem para 500 μL de glicerol.

¹⁷ Pectina de maçã com grau de esterificação de 64% adição de 1,6% de glicerol e 0,5% de tween.

Celofane		135 ± 6	$19,9 \pm 3,7$			Zhang <i>et al</i> 2015
Metilcelulose	---	38,6	4,4	---	---	Chambi; Grosso, 2011
Glucomanana ¹⁸	---	58,5	5,6	---	---	Chambi; Grosso, 2011
Amido mandioca	---	44	3,4	---	---	Skurty <i>et al</i> 2010.
Gelatina	---	28-140	7-12	---	---	Skurty <i>et al</i> 2010
Colágeno	---	1-70	10-70	---	---	Skurty <i>et al</i> 2010
Mucilagem marmelo	---	$23,29 \pm 0,89$	$28,45 \pm 0,72$	$76,07 \pm 1,09$	---	Jouki <i>et al</i> 2014
Mucilagem chia/proteína leite/glicerol ¹⁹	90-110	$3,79 \pm 0,72$	$16,33 \pm 2,81$	---	---	Muñoz <i>et al</i> 2012
Quitosana	29 ± 5	67 ± 10	45 ± 3	1133 ± 187	---	Frick <i>et al</i> 2018
Quitosana com 5% glutaraldeído	34 ± 3	38 ± 3	7 ± 2	1912 ± 75	---	Frick <i>et al</i> 2018
Quitosana com 10% glutaraldeído	35 ± 2	30 ± 9	3 ± 1	2088 ± 85	---	Frick <i>et al</i> 2018
Zeína ²⁰ com 0,25% ácido oleico	150 ± 17	$6,6 \pm 2,0$	$0,4 \pm 0,1$	2309 ± 100	---	Forato <i>et al</i> 2013
Zeína com 0,25% ácido oleico	150 ± 17	$4,6 \pm 0,7$	$2,1 \pm 0,1$	302 ± 25	---	Forato <i>et al</i> 2013

¹⁸ É um polissacarídeo linear derivado da raiz de *Konjac* (*Amorphophallus konjac*) composto de manose e glicose.

¹⁹ Mucilagem: material de composição diversificada rico em fibras, polissacarídeos e proteínas hidrossolúveis formando material com elevada viscosidade. Neste trabalho a terminologia utilizada foi hidrocoloide.

²⁰ Zeínas são proteínas ricas em aminoácidos com caráter hidrofóbico.

Se analisarmos comparativamente as propriedades mecânicas do hidrocoloide não purificado neste trabalho, com os registros da literatura, (Tabela 13), os valores de $\sigma_{\text{máx}}$ e de E foram muito superiores aos reportados por (DICK *et al.*, 2015; MUJTABA *et al.*, 2019). O resultado destas comparações já era esperado, uma vez que em ambos os registros a matriz de hidrocoloide foi trabalhada na presença de glicerol.

É de conhecimento que a composição química, condição de extração do hidrocoloide são variáveis que influenciam as propriedades deste. Contudo, acredita-se que estas variáveis se tornam minimizadas pela presença de um plastificante, o qual altera a mobilidade das cadeias poliméricas, e dessa forma é o principal responsável pela diminuição nos valores de E.

Em relação à matriz de pectina de maçã, os valores de $\sigma_{\text{máx}}$ para a amostra em estudo neste trabalho foi superior ao reportado por (YOUNI; ZHAO, 2019; LOREVICE *et al.*, 2016; NISAR *et al.*, 2018). Em relação aos valores reportados por LOREVICE *et al.* (2016), as amostras foram previamente submetidas a um ambiente com elevada UR (60%). Dessa forma, as moléculas de água podem ter plastificado a matriz polimérica, contribuindo para diminuição em relação aos valores de $\sigma_{\text{máx}}$.

Os resultados para a ϵ foram comparáveis ao reportado por LOREVICE *et al.* (2016). Contudo, o resultado reportado por YOUNI; ZHAO (2019) atingiu cerca de 44%, valor este extremamente elevado para esta matriz. Porém, os autores incorporaram dois aditivos às formulações, glicerol e um tensoativo (*Tween*), o que pode ter contribuído para o resultado obtido.

Para a propriedade E, somente YOUNI; ZHAO (2019) relataram valores próximos de 10 MPa. Ao analisarmos comparativamente com o que foi obtido neste trabalho (2117 MPa), torna-se até difícil estabelecer os comparativos, confirmando assim, a grande influência dos aditivos em relação à matriz de pectina.

Os filmes puros das matrizes em baixa umidade (30%) apresentaram altos valores de $\sigma_{\text{máx}}$ na tendência do polímero sintético policloreto de vinilideno (PVDC) (SHIKU *et al.*, 2004). Entretanto, a trabalhabilidade dos filmes puros das matrizes é muito baixa, por isso, faz-se necessário a incorporação de aditivos ou de uma outra matriz, visando melhorar essa característica (menor rigidez e maior deformação).

Se analisarmos as propriedades mecânicas dos polímeros Poli ácido lático (PLA), Poli caprolactona (PCL) e Poli-3-hidroxibutirato (PHB) reportados por VELDE; KIEKENS, (2002) os resultados mostram que as amostras de maneira geral, apresentaram propriedades mecânicas em termos de $\sigma_{\text{máx}}$ e E mais próximas aos valores do PLA e do

PCL. Os valores de ϵ foram superiores ao obtido para PLA, no entanto, inferiores ao PCL. Em relação ao PHB somente as amostras de pectina de maçã e hidrocoloide apresentaram valores próximos em termos de $\sigma_{\text{máx}}$ e valores elevados para E.

Ao compararmos os resultados em termos de propriedades mecânicas das amostras das blendas poliméricas em relação à amostra de celofane, tem-se que a $\sigma_{\text{máx}}$ foi superior ao obtido para as formulações em estudo. Em relação à ϵ os resultados obtidos com o trabalho foram inferiores ao reportado para o celofane (ZHANG; AZUMA; UYAMA, 2015).

Quando se compara os resultados obtidos para as matrizes puras com filmes de metilcelulose, glucomanana, amido de milho e gelatina (CHAMBI; GROSSO, 2011) os resultados mostraram que os valores de $\sigma_{\text{máx}}$ foram relativamente altos e os valores de ϵ baixos. Filmes de colágeno (SKURTYS *et al.*, 2010) mostraram valores relativamente próximos de $\sigma_{\text{máx}}$ próximos a outros filmes de biopolímeros, no entanto os valores de ϵ foram superiores.

De maneira geral, este comportamento em termos de propriedades mecânicas ($\sigma_{\text{máx}}$ elevada e ϵ baixa) parece característico para este tipo de material, nos quais a estrutura química e as interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, governam estas propriedades. No entanto, citam-se algumas exceções, tais como, os filmes obtidos a partir da mucilagem do marmelo (JOUKI *et al.*, 2014), nos quais foram obtidos elevados valores de ϵ , sem a presença de aditivos.

FORATO *et al.* (2013) estudou filmes de zeína na presença de ácido oleico como plastificante. Os resultados mostraram que os filmes com 0,25 % de plastificante foram extremamente rígidos como suportado pelos valores de E. No entanto, quando a porcentagem do plastificante empregada foi de 2,0% houve uma diminuição significativa nos valores de E.

Recentemente FRICK *et al.* (2018) estudaram os reflexos provocados pela adição do glutaraldeído, como agente reticulante, nas proporções de (0, 5 e 10%) em filmes de quitosana. Os resultados mostraram que, à medida que se aumenta as quantidades do aditivo os filmes tornaram-se mais rígidos (valores de E elevados), juntamente com uma diminuição significativa nos valores de ϵ .

Neste trabalho, o mesmo agente reticulante foi utilizado, no entanto, foi feito uma balanço com a adição do glicerol a fim de que os filmes poliméricos não se tornassem rígidos e frágeis, assim como os filmes das matrizes puras. Isso possivelmente, além das especificidades de cada matriz polimérica, pode explicar as diferenças nos resultados.

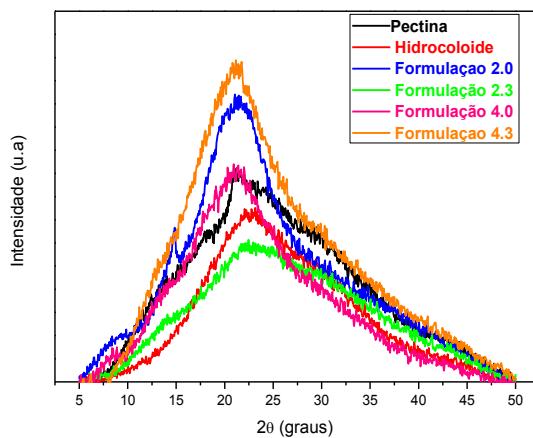
De modo geral, os filmes poliméricos obtidos através das formulações de blendas poliméricas se mostraram compatíveis ao analisarmos os resultados em relação às matrizes individuais, uma vez que, houve uma melhora em termos de propriedades mecânicas governadas pela presença combinada de duas matrizes poliméricas, assim como dos aditivos que foram empregados. A discussão acerca da miscibilidade das formulações será posteriormente apresentada, utilizando como subsídio para a discussão os resultados obtidos com o ensaio de WVP e avaliação morfológica.

É conhecido que algumas propriedades intrínsecas do material podem influenciar as propriedades mecânicas, dentre as quais pode-se citar por exemplo a morfologia dos polímeros.

De acordo com CALLISTER Jr; RETHWISH (2013) quando um material é submetido ao ensaio de tração temos a ocorrência de dois tipos de deformação, uma elástica, na qual não há efetivamente o rompimento de ligações químicas; e a plástica ou permanente, na qual o material é deformado até sua fratura. Nesta última, se o material apresenta certa cristalinidade exerce influência em relação aos resultados da propriedade, pois as cadeias poliméricas se alinham de modo que o material suporte tensões mais elevadas e consequentemente, uma maior ϵ (%).

A Figura 52 exibe os difratogramas de DRX das amostras em estudo.

Figura 52: Difratogramas de DRX para avaliação da estrutura das matrizes e das formulações poliméricas 2.0, 2.3, 4.0 e 4.3²¹.



Fonte: A autora. ²¹ Formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00); Formulação 2.3 (41,25/21,75/25,00/5,00); Formulação 4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00) e Formulação 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00).

De acordo com a Figura 52, as matrizes de pectina de maçã e do hidrocoloide exibiram um padrão mais alargado, quando comparado com as demais formulações, em especial, as formulações 2.0 e 4.3. A avaliação sugere que todas as amostras são semicristalinas, pois foi possível visualizar certo distanciamento em relação à linha de base do difratograma, e um perfil mais estreito para o difratograma.

Em relação aos registros encontrados na literatura para o hidrocoloide, cita-se o trabalho de TIMILSENA *et al.* (2016), no qual evidencia-se pelo perfil do difratograma, valores de 2θ destacados em $7,5^\circ$, 21° e 32° . Em relação, ao difratograma obtido neste trabalho (Figura 52, linha vermelha), não foi possível, dentro das condições experimentais de análise, identificar máximos de 2θ abaixo de 10° , como citado pelos autores. Contudo, o perfil do difratograma em valores de 2θ compreendidos na faixa de 17 - 30° foram comparáveis.

TIMILSENA *et al.* (2016) estimaram o IC_r em 4,6% para o hidrocoloide não purificado utilizando o software Diffracplus Evaluation. Neste trabalho, foi utilizado o software Origin 8.0 e através da função PseudoVoight 1 foi possível integrar as áreas correspondentes aos picos e ao halo amorfo, e estimar o IC_r em aproximadamente 20%.

Ainda em relação ao hidrocoide, foi possível observar que o hidrocoloide obtido a partir da semente do tamarindo (*Tamarindus indica L.*) em termos de morfologia possui perfis muito semelhante ao deste trabalho com máximo centrado por volta de 20° (ALPIZAR-REYES *et al.*, 2017).

KURD; FATHI; SHEKARCHIZADEH (2017) estudaram a obtenção do hidrocoloide a partir das sementes de manjericão, cujo difratograma indicou se tratar de um material semicristalino com máximos centrados por volta de $19,70^\circ$ e $40,73^\circ$, com IC_r estimado em 54%.

Dessa forma, os resultados indicam que os hidrocoloides obtidos a partir das sementes de um modo geral apresentam-se como materiais semicristalinos, e que mesmo com a alteração em relação à fonte (matéria-prima) há de certa forma uma similaridade em termos do perfil do difratograma.

A matriz de pectina de maçã possui também um perfil semicristalino, devido ao distanciamento em relação à linha de base do difratograma. Foi possível destacar valores de 2θ estimados em 18° e 21° (Figura 52).

LUTZ *et al.* (2009) obteve um padrão semicristalino para a pectina de maçã análoga em termos de grau de esterificação ($> 75\%$) e massa molar na faixa de 30.000-100.000 g mol⁻¹). Os autores identificaram máximos de 2θ estimados em 13° e 21° .

O IC_r foi estimado a partir dos difratogramas (Tabela 14). Conforme descrito anteriormente, este parâmetro foi estimado através da deconvolução utilizando a função PseudoVoight realizada utilizando o software Origin Lab (no Apêndice A consta de forma representativa a forma utilizada para estimativa deste parâmetro).

Tabela 14: Comparativo em termos de IC_r e propriedades mecânicas das amostras.

Amostras	IC _r (%)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	ε (%)	T _g
Pectina	23,2	48,62 ± 1,38	3,67 ± 0,29	34
Hidrocoloide	20,9	49,02 ± 2,86	2,07 ± 0,12	20
2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00)	27,2	24,12 ± 1,22	14,35 ± 0,90	45
2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00)	21,1	15,01 ± 0,53	7,88 ± 0,41	21
4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00)	25,2	22,07 ± 0,70	12,94 ± 1,12	38
4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00)	28,9	20,09 ± 2,09	10,42 ± 0,38	23

Fonte: A autora.

Diante da análise comparativa em termos dos valores de IC_r das blendas poliméricas e dos resultados em termos de propriedades mecânicas (σ , ε e E), foi observado que a amostra de formulação 2.3 apresentou menor IC_r, e também menores valores para as propriedades em estudo. O que sugere a influência da IC_r nos resultados obtidos para as blendas.

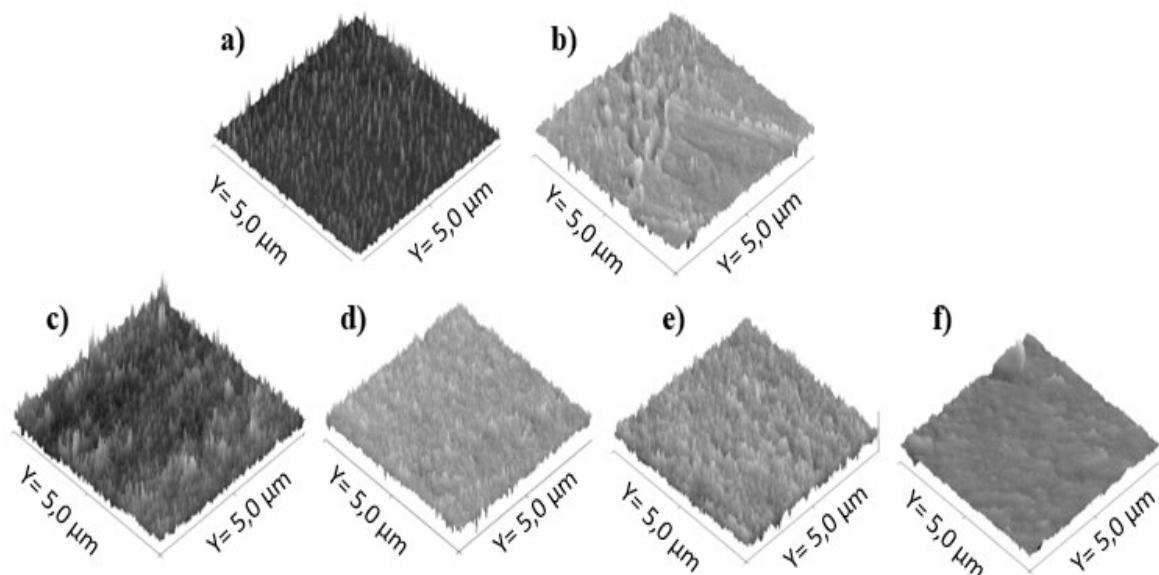
Ao analisarmos comparativamente os valores de IC_r da amostra de formulação 2.3 (21,1%) com os valores obtidos para as matrizes individuais de pectina de maçã (23,2%) e hidrocoloide (20,9%) os valores foram comparáveis entre si. Assim, se somente o IC_r exercesse influência nas propriedades mecânicas era esperado que os resultados fossem próximos ao obtido para esta amostra. Dessa forma, a presença de outra matriz e de aditivos exerceu influência em relação aos resultados de propriedades mecânicas que foram obtidos.

Além disso, a T_g também é uma propriedade que exerce influência nos resultados de propriedades mecânicas. Isso ocorre porque, as propriedades dos materiais poliméricos abaixo da T_g exibem um comportamento mais rígido, com menor mobilidade. Ao passo que, quando se encontra acima da T_g, este adquire uma maior mobilidade. Assim, diante do exposto, vale ressaltar que a temperatura na qual os ensaios de tração

foram realizados foi de 20°C, ou seja, muito próxima da T_g das amostras de formulação 2.3 e formulação 4.3.

Ainda em relação à morfologia, a presença dos grãos conforme Figura 53, pode dificultar o alinhamento das cadeias poliméricas, o que diminuiria a cristalinidade. Dessa forma, uma possível explicação para o mais elevado IC_r observado para a amostra de formulação 4.3, pode estar associada a sua morfologia mais homogênea, sem o aparecimento de grãos evidentes (microestrutura) de acordo com a técnica de AFM (Figura 53f).

Figura 53: Microscopia de AFM dos filmes das amostras de pectina de maçã (a), hidrocoloide (b), blendas de formulação 2.0 (c), formulação 2.3 (d), formulação 4.0 (e), formulação 4.3 (f) respectivamente.



Fonte: A autora

O conhecimento da microestrutura do material em estudo é importante, pois também exerce influência nos resultados de propriedades mecânicas. A amostra de pectina de maçã (Figura 53a) é composta de grãos com distintos tamanhos, distribuídos por toda a extensão da matriz. Já a matriz de hidrocoloide possui uma estrutura mais compactada, com o aparecimento de pequenos aglomerados com geometria indefinida. Nesse sentido, supõem-se que a presença destes grãos na estrutura de ambas as matrizes pode ter contribuído para o aumento em termos da resistência mecânica, especialmente,

em relação aos valores de $\sigma_{\text{máx}}$ e E, devido à possibilidade de se formar contornos de grãos, os quais aumentam a resistência do material.

É de conhecimento também que o processamento pode induzir a formação de discordâncias, isto é, defeitos no material. Desse modo, espera-se que se o material possuir grandes discordâncias em sua microestrutura a deformação irá ocorrer mais facilmente. Contudo, a presença dos grãos e a forma que se encontram distribuídos na microestrutura do material pode explicar o aumento em termos de resistência, mesmo com as discordâncias. Nesse sentido, pressupõem-se que a presença dos grãos e seus contornos atuem como uma barreira, um impedimento para a deformação do material, logo, aumenta-se a resistência mecânica, evidenciado através dos valores de $\sigma_{\text{máx}}$.

As amostras de formulações 2.0, 4.0 e 4.3 exibiram valores mais elevados para o IC_r , assim como para as propriedades mecânicas $\sigma_{\text{máx}}$ e ε . Contudo, outra variável que também exerceu influência nestes resultados foi a T_g dos materiais. Analisando a amostra de formulação 4.3, mesmo com o valor mais elevado dentro do conjunto para o IC_r (28,9%), estrutura mais homogênea (Figura 53f), exibiu menores valores de $\sigma_{\text{máx}}$ e ε (Tabela 14). Dessa forma, a T_g tem grande influência nestes resultados, pois mesmo com a resistência imposta pela cristalinidade, o material encontra-se no regime elastomérico, com grande mobilidade, pois a temperatura do ensaio (20 °C) foi muito próxima à da T_g do material.

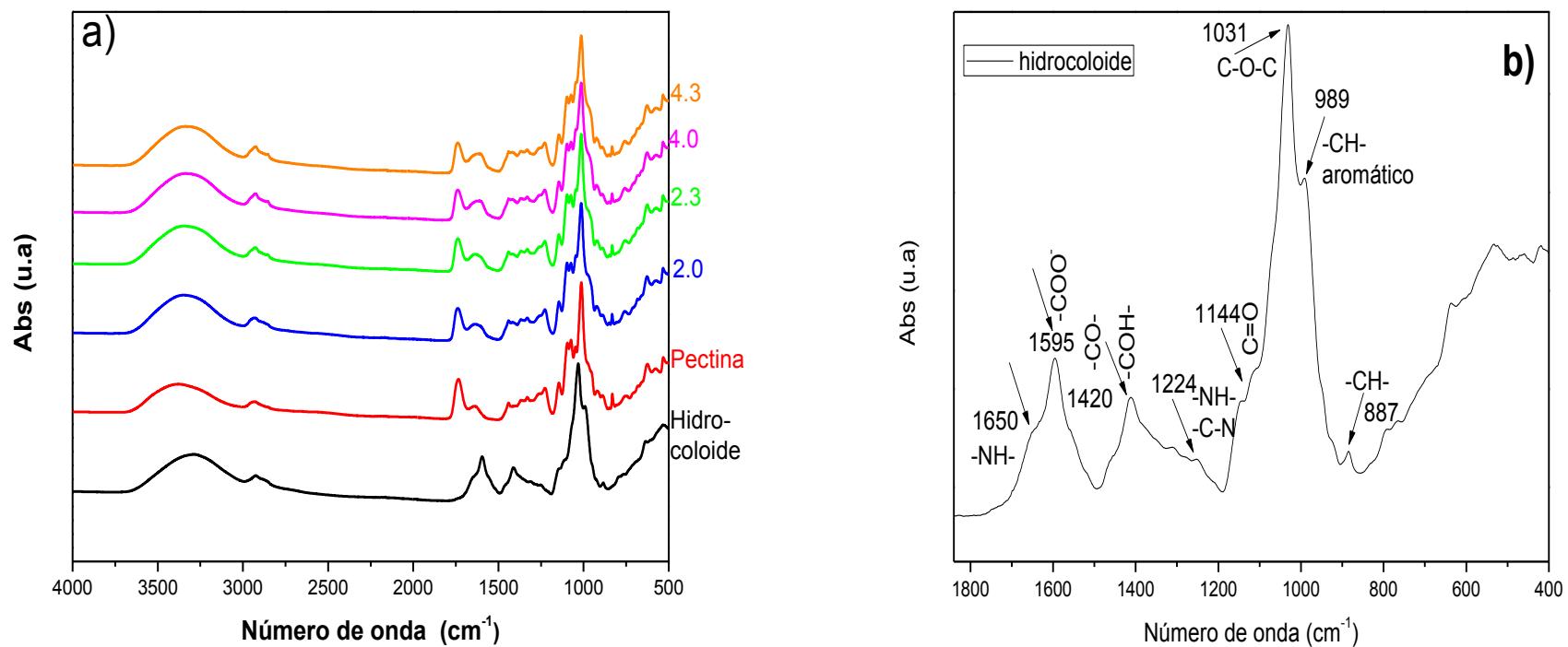
Em suma, a partir dos resultados obtidos foi possível observar que todo um conjunto de fatores, isto é, T_g , IC_r e morfologia, composição química da formulação influenciam as propriedades mecânicas.

As formulações das blendas poliméricas e das matrizes individuais foram estudadas utilizando outras técnicas de caracterização para a adequada avaliação de outras propriedades.

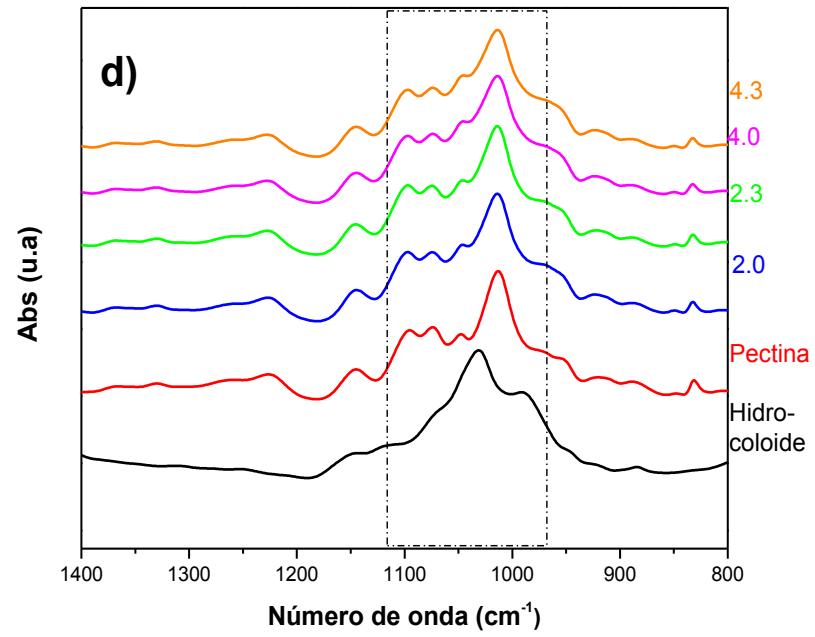
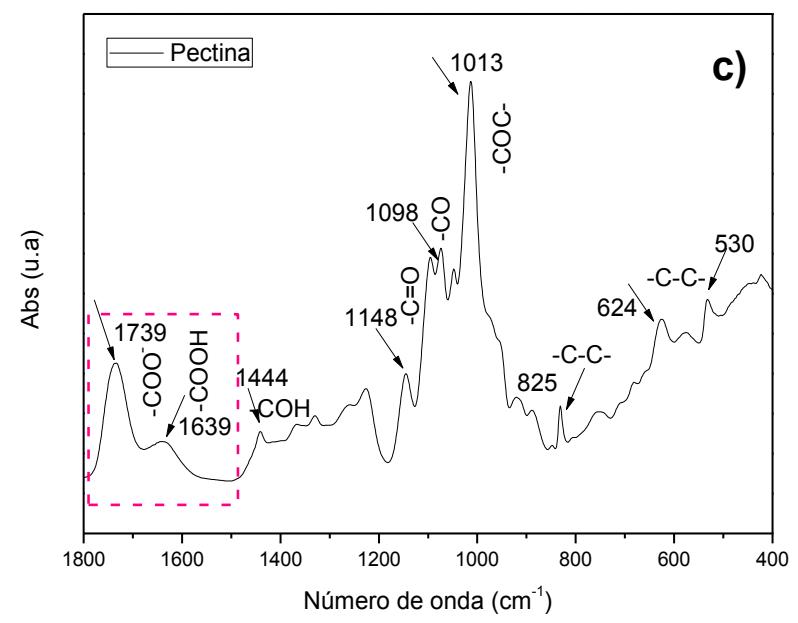
4.3 Avaliação dos grupos funcionais presentes nos filmes poliméricos utilizando ATR/FTIR: análise acerca do processo de reticulação

Esta técnica foi utilizada para caracterização dos filmes poliméricos e, além disso, para estimativa acerca de eventuais mudanças na estrutura química das matrizes em função da incorporação de aditivos, conforme Figura 54. É importante destacar que para alguns espectros das amostras, houve a necessidade de um recorte em relação à faixa de número de onda para melhor visualização das bandas obtidas.

Figura 54: Espectros de FTIR/ATR dos filmes poliméricos para avaliação dos principais grupos funcionais presentes (a), ampliação do espectro da amostra de hidrocoloide na região de 400-1800 cm⁻¹ (b), ampliação do espectro na região de 400-1800 cm⁻¹ para pectina de maçã (c)²², e ampliação do espectro na faixa de 800-1400 cm⁻¹ (d).



²² A região do espectro da pectina de maçã apresentado na Figura 54c, é possível a visualização de uma região destacada, a qual foi utilizada para a estimativa do GE desta matriz conforme descrito no item 4.0.3



Fonte: A autora.

De acordo com os espectros de FTIR/ATR apresentados na Figura 54a, os filmes produzidos apresentaram perfis muito semelhantes aos das matrizes individuais indicando que a composição química destes é semelhante em termos de grupos funcionais.

A matriz de hidrocoloide possui uma composição química complexa, sendo constituída majoritariamente por carboidratos, cuja unidade monomérica como pode ser vista na (Figura 5), proposta a partir do trabalho pioneiro de LIN; DANIEL; WHISTER (1994). Em termos de grupamentos funcionais podem ser identificados: hidroxila (-OH), -CH alifático, -C-O-C, grupos (-COOH), e grupamentos metila (-CH₃). Os grupamentos hidroxilas (-OH) provenientes desta matriz fornecem sinal na faixa de 3200-3550 cm⁻¹, com uma banda bastante intensa. O -CH alifático possui absorção em aproximadamente 2922 cm⁻¹. O sinal intenso centrado por volta de 1031cm⁻¹ está associado ao grupamento da ligação -C-O-C (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006).

Para visualização dos sinais na região de 400-1800 cm⁻¹ foi feita a ampliação na região do espectro (Figura 54b). A principal diferença quando comparado com a matriz de pectina de maçã referem-se aos sinais em 1595 cm⁻¹ e 1420 cm⁻¹. O sinal observado em 1420 cm⁻¹ pode ser atribuído às deformações do grupamento -C-O- e -C-OH (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006; TIMILSENA *et al.*, 2016).

Em relação à contribuição das proteínas presentes no hidrocoloide, é válido destacar que sua intensidade foi bastante reduzida quando comparado com a contribuição dos carboidratos. Este resultado já era esperado, e encontra-se associado com a composição química da amostra. Conforme exibe a Tabela 8, o teor estimado de carboidratos foi de $54,60 \pm 8,44\%$, ao passo que o teor de proteínas foi de $8,39 \pm 5,19\%$.

Desse modo, para a adequada visualização dos sinais, os quais podem ser atribuídos à fração proteica, houve a necessidade de ampliação do espectro na faixa de 400-1800 cm⁻¹, mesmo com a ampliação, tratam-se de desdobramentos de bandas, os quais possuem máximos estimados em: 1650 cm⁻¹ e 1224 cm⁻¹ correspondentes aos grupamentos N-H, e C-N das proteínas (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006; TIMILSENA *et al.*, 2016).

A banda centrada em aproximadamente 989 cm⁻¹ pode estar associada à deformação da ligação -CH aromático (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006; TIMILSENA *et al.*, 2016) presentes nos antioxidantes da semente de chia (Figura 3), o

que corrobora com a elevada AA estimada em 60% através da metodologia do DPPH, para a matriz de hidrocoloide que será descrito posteriormente.

A pectina de maçã possui uma estrutura bastante complexa, conforme pode ser vista na representação da Figura 1, na qual a unidade monomérica constituinte da cadeia majoritária é o ácido galacturônico, um ácido carboxílico, no qual também podem ser encontrados os grupamentos carboxila (-COOH), hidroxila (-OH), grupamento (-C-O-C), e o grupamento (-CH alifático). Desse modo, os resultados obtidos com ATR/FTIR confirmaram o aparecimento destes grupamentos nesta matriz.

Os grupamentos hidroxilas (-OH) provenientes desta matriz fornecem sinal na faixa de 3200-3550 cm⁻¹, com uma banda bastante intensa. O grupamento -CH alifático possui absorção em aproximadamente 2922 cm⁻¹. Os grupamentos -CO- característicos da função álcoois possuem uma banda entre 1260 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹. Os grupamentos éteres alifáticos apresentam uma banda intensa na faixa de 1150 cm⁻¹ e 1085 cm⁻¹. A banda centrada por volta de 1730 cm⁻¹ refere-se ao grupamento -COO⁻ de ésteres alifáticos. Ao passo que, a banda centrada por volta de 1639 cm⁻¹ refere-se ao grupamento -COOH de ácidos carboxílicos (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006).

A análise comparativa das bandas centradas respectivamente em 1730 cm⁻¹ e 1639 cm⁻¹ confirmaram que a pectina de maçã é de alto grau de esterificação (conforme o fabricante) devido à maior intensidade atribuída a primeira banda, em relação a segunda.

Além dessas bandas já identificadas, as seguintes bandas também puderam ser observadas em intensidades reduzidas (Figura 54c). A banda centrada por volta de 1440 cm⁻¹ refere-se a deformação angular do grupamento -COH. As bandas de menor intensidade centradas em 530, 625, 825 cm⁻¹ estão associadas aos grupamentos de cadeia carbônica -C-C- (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006).

De um modo geral, devido ao aparecimento em todas as amostras em estudo, isto é, as formulações de filmes poliméricos possuem os mesmos grupos funcionais das matrizes individuais, já previamente destacadas em relação às matrizes.

Segundo GARAVAND *et al.* (2017), a técnica de FTIR pode ser utilizada para comprovação de reticulações em biopolímeros, em decorrência da alteração na intensidade de bandas. No entanto, para os filmes poliméricos neste estudo, nos quais o aditivo glutaraldeído foi empregado não foi possível obter nenhuma informação acerca do processo de reticulação utilizando esta técnica.

FARRIS *et al.* (2011) propôs um mecanismo para a reticulação de gelatina com glutaraldeído que corrobora com os resultados obtidos. Álcoois podem ser adicionados a compostos carbonílicos, como o glutaraldeído, levando à formação de hemiacetais²³. Assim, os grupos funcionais formados devido às novas ligações químicas em decorrência do processo de reticulação são análogos aos grupamentos presentes nas amostras puras, conforme Figura 54d.

Ainda de acordo com a Figura 54d, torna-se difícil realizar qualquer discussão a respeito do processo de reticulação com base nos resultados desta técnica. Porém, alguns resultados obtidos com outros ensaios, e técnicas de caracterização corroboram para discussão sobre a ocorrência do processo de reticulação nos filmes poliméricos em relação às distintas formulações, os quais encontram-se expostos na Tabela 15 juntamente com as formulações das amostras.

Tabela 15: Avaliação da extensão do processo de formulação em decorrência das formulações dos filmes poliméricos utilizando alguns resultados obtidos com distintas análises.

Formulações	Temperatura de transição vítreia (T_g) °C	Teor de inchamento (%)	Ângulo de contato (°C)	Energia livre de superfície componente polar (γ_s^p)	Teor de gel (%)
Pectina de maçã (100,00/0,00/0,00/0,00)	34	---	67,8 ± 4,0	15,1 ± 3,5	---
Hidrocoloide (0,00/100,00/0,00/0,00)	20	---	74,6 ± 4,3	9,0 ± 4,1	---
Formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00)	45	530,0 ± 6,9	83,6 ± 1,9	4,0 ± 1,4	46,5 ± 2,12
Formulação 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00)	21	241,1 ± 8,8	77,1 ± 2,9	11,5 ± 3,2	67,0 ± 2,83
Formulação 4.0 (41,25/13,75//25,00/20,00)	38	405,8 ± 10,4	88,9 ± 0,6	1,2 ± 0,16	37,0 ± 1,42
Formulação 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00)	23	204,7 ± 6,7	76,8 ± 1,1	7,8 ± 0,78	69,3 ± 0,92

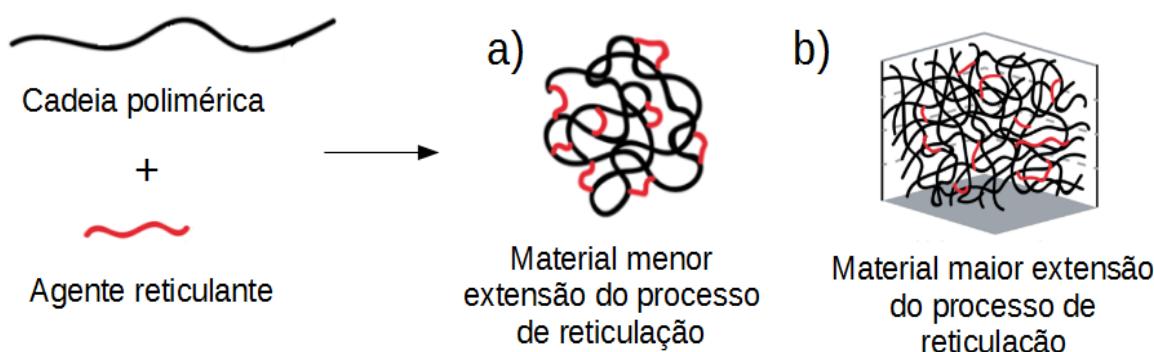
Fonte: A autora.

Os resultados apresentados na Tabela 15 permitem inferir que o processo de reticulação ocorreu, contudo, em extensões diferentes em relação às formulações, mais

²³ Hemiacetais são estruturas nas quais o carbono carbonílico encontra-se ligado aos grupamentos OH e OR.

especificadamente, o processo parece ser governado pelo teor do glutaraldeído empregado. A Figura 55 apresenta uma representação genérica para as extensões acerca do processo de reticulação de um material polimérico.

Figura 55: Representação para a ocorrência do processo de reticulação de uma cadeia polimérica com um agente reticulante genérico, cujo processo de reticulação ocorreu em uma menor extensão (a) e em uma maior extensão em (b).



Fonte: Adaptado de Wang et al., (2019).

A Figura 55 auxilia na explicação acerca do que se supõem sobre as extensões do processo de reticulação devido aos distintos teores de glutaraldeído empregado. O processo de reticulação possibilitou a formação de novas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, contudo em extensões distintas, influenciado pelos teores do aditivo empregado.

Dessa forma, acredita-se que as formulações nas quais o teor de glutaraldeído foi de 5% m/m, isto é, formulações 2.3 e 4.3, este processo ocorreu em uma menor extensão (Figura 55a), quando comparado com as formulações nas quais o emprego do mesmo aditivo foi de 20% m/m, ou seja, nas formulações 2.0 e 4.0 (Figura 55b).

Para dar suporte acerca desse entendimento, os resultados de T_g estimados a partir da análise de DTMA, mais especificadamente em relação às curvas de $\tan \delta$, mostraram que para as formulações 2.0 e 4.0, os valores foram mais elevados dentro do conjunto de amostras (veja Tabela 15). Desse modo, o que se supõe é que nestas formulações as cadeias poliméricas das matrizes, estejam de certo modo, mais entrelaçadas semelhante à representação da Figura 55b, dificultando a mobilidade das cadeias poliméricas, o que é suportado também pelos melhores resultados em relação às propriedades mecânicas, como já discutido anteriormente.

Adicionalmente, a partir do teor de gel obtido através da extração aquosa em soxhlet permitiu estimar também, de maneira indireta, a ocorrência da reticulação nestas amostras (veja Tabela 15). Experimentalmente, estimou-se o ganho de massa após a extração, nos quais as amostras de formulação 2.0 e 4.0 exibiram valores mais elevados. Ainda de acordo com a Figura 55b, se a extensão da reticulação é maior, as cadeias estão mais entrelaçadas o que dificulta a saída das moléculas de solvente (água destilada) retendo-as no interior da rede polimérica, formada com a reticulação. Assim, consequentemente, o teor percentual de inchamento é mais elevado.

Por fim, os resultados obtidos com o ângulo de contato em água mostraram valores mais elevados para as formulações 2.0 e 4.0, assim como menores valores para a componente polar da energia de superfície (γ_s^p). Nesse sentido, esses resultados sugerem que os grupamentos hidrofilicos presentes nas amostras, como confirmado através dos espectros de ATR/FTIR (Figura 54), participaram ativamente para a ocorrência do processo de reticulação com o glutaraldeído, tornando-as assim menos hidrofilicas, como suportado pelos valores do ângulo de contanto em água. Mas, além disso, a diminuição considerável para estas formulações na componente γ_s^p ratifica que estas amostras possuem uma menor extensão destes grupos, indicando novamente uma maior extensão da reticulação.

As formulações 2.3 e 4.3 apresentaram comportamento inverso, o que sugere uma menor extensão do processo de reticulação. Os resultados (veja Tabela 15) sugerem esta inferência: menores valores de T_g (21 e 23°C) e menores valores para o teor percentual de inchamento médio, em aproximadamente 242%, e 204%, respectivamente.

Ao se comparar os valores de T_g , em relação às matrizes individuais, houve uma diminuição para as formulações das blendas poliméricas. Desse modo, parece contraditório sugerir que houve a reticulação em menor extensão, contudo os valores de T_g , serem inferiores às matrizes. Esse resultado porém, pode estar relacionado à maior mobilidade das cadeias por causa da mais elevada diferença percentual em relação aos valores do plastificante (25% m/m) e do reticulante (5% m/m).

Os valores obtidos com o teor de inchamento percentual foram superiores aos das matrizes individuais, pois elas se solubilizam completamente em água, durante a extração. Assim, se a reticulação não tivesse ocorrido, era esperado a completa solubilização destes materiais. Portanto, todos esses resultados corroboram com a ideia

acerca das distintas extensões do processo de reticulação, influenciada pela composição da blenda polimérica, principalmente em relação ao teor de glutaraldeído.

BANEGAS *et al.* (2013) relatam que a eficiência acerca do processo de reticulação pode ser estudada através da diminuição em relação à solubilidade do material, uma vez que, as matrizes (não reticuladas) são completamente solúveis em água.

Nesse sentido, ao analisarmos os valores obtidos para o teor de gel, ou seja, para a fração de material insolúvel em água (Tabela 15), as amostras de formulações 2.0 e 4.0 apresentaram valores médios percentuais estimados em $46,5 \pm 2,12$, $37,0 \pm 1,42$ respectivamente. Já as formulações 2.3 e 4.3 apresentaram valores médios em $67,0 \pm 2,83$, $69,3 \pm 0,92$ respectivamente. Logo, mais uma vez é possível analisar a grande influência do teor de glutaraldeído empregado às formulações, porque as formulações 2.3 e 4.3 o percentual empregado foi inferior ao das outras formulações.

DICK *et al.* (2015) estimaram a solubilidade em água para filmes de mucilagem de chia com 25%, 50% e 75% de glicerol. Os valores obtidos foram: 52,7%, 76,6% e 84,5% respectivamente. As diferenças em relação aos valores reportados pelos autores, estão associados com a elevada porcentagem de glicerol incorporado especialmente nas formulações com porcentagens mais elevadas do aditivo.

MUÑOZ *et al.* (2012) que estudou filmes poliméricos produzidos a partir da mucilagem chia com concentrado de proteína do leite na razão mássica de (1:3), na presença de glicerol na razão mássica de (2:1) em relação aos polímeros, o valor estimado para solubilidade foi de $52,99 \pm 14,50\%$.

Assim, a porcentagem de 20% m/m foi importante para conferir uma melhora em termos de solubilidade do material, e propriedades de barreira. Os resultados corroboram no sentido de que a reticulação ocorreu em uma maior extensão nas amostras em que se utilizou este teor. Contudo, diante de alguns registros da literatura como KARI (1993), foi necessário investigar se as formulações de filmes poliméricos possuíam efeito citotóxico devido ao teor empregado, como será descrito na sequência.

4.4 Avaliação do potencial citotóxico e antioxidante dos filmes poliméricos através de distintas formulações produzidas

Como citado anteriormente, o emprego de 20% m/m de glutaraldeído as formulações possibilitou a ocorrência do processo de reticulação, pelo menos em uma

maior extensão, entretanto, além disso, contribuiu para a compatibilização em termos de propriedades mecânicas das formulações 2.0 e 4.0 dentro do planejamento I.

O aditivo glutaraldeído tem sido questionado acerca do seu potencial citotóxico, como reportado por KARI (1993). Em se tratando de agentes reticulantes por via química, é interessante utilizá-lo, pois é bi funcionalizado, ou seja, possui os grupamentos funcionais em ambos os lados da cadeia polimérica. Outro ponto que merece ser destacado, é a sua solubilidade em água, uma vez que é comercializado como solução aquosa. Desse modo, do ponto de vista experimental trabalhar com aditivos, os quais sejam solúveis em relação ao solvente (água) empregado é importante, pois otimiza etapas e elimina por exemplo, a necessidade de compatibilizantes.

A avaliação do potencial citotóxico dos filmes poliméricos foi uma etapa importante para o trabalho, para garantir que as formulações de filmes poliméricos produzidos não são prejudiciais às células. Uma vez que poderia restringir a aplicação destes materiais, por exemplo, dentro da área de embalagens provenientes de fontes renováveis.

A Tabela 16 exibe os resultados de viabilidade celular percentual em função da concentração das amostras avaliadas.

Tabela 16: Viabilidade celular (%) em função das concentrações dos extratos analisados*.

Concentração do extrato (%)	Viabilidade celular (%)					
	Controle negativo	Controle positivo	Formulação 2.0	Formulação 2.3	Formulação 4.0	Formulação 4.3
100	92 ± 10 ^a	11 ± 8 ^b	80 ± 4 ^c	67 ± 7 ^d	65 ± 14 ^d	68 ± 10 ^d
50	95 ± 10 ^a	94 ± 3 ^a	76 ± 4 ^b	76 ± 2 ^b	75 ± 1 ^c	74 ± 6 ^d
25	99 ± 6 ^a	94 ± 4 ^a	84 ± 9 ^b	76 ± 1 ^c	75 ± 3 ^c	81 ± 10 ^b
12,5	98 ± 6 ^a	95 ± 4 ^a	90 ± 3 ^a	79 ± 9 ^b	73 ± 3 ^c	87 ± 12 ^d
6,25	97 ± 8 ^a	97 ± 3 ^a	87 ± 10 ^b	78 ± 7 ^c	78 ± 7 ^c	89 ± 14 ^b

Fonte: A autora. *Valores são apresentados como médias ± desvio padrão. Linhas seguidas de letras diferentes são significativamente distintos com $p \leq 0,05$ pelo teste Tukey.

Diante dos dados da Tabela 16 foi possível observar que em concentração de 6,25% de extrato as formulações 2.0 (33,75, 21,25, 25,00, 20,00) e 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00) apresentaram os maiores valores de viabilidade celular com

p<0,05, em relação as outras formulações. Os valores foram estatisticamente distintos dos controles com p<0,05.

Ao dobrar a concentração de extrato, todas as formulações assumiram valores de viabilidade celular estatisticamente distinto com p<0,05 entre si, mas também em relação aos controles, com exceção da amostra de formulação 2.0.

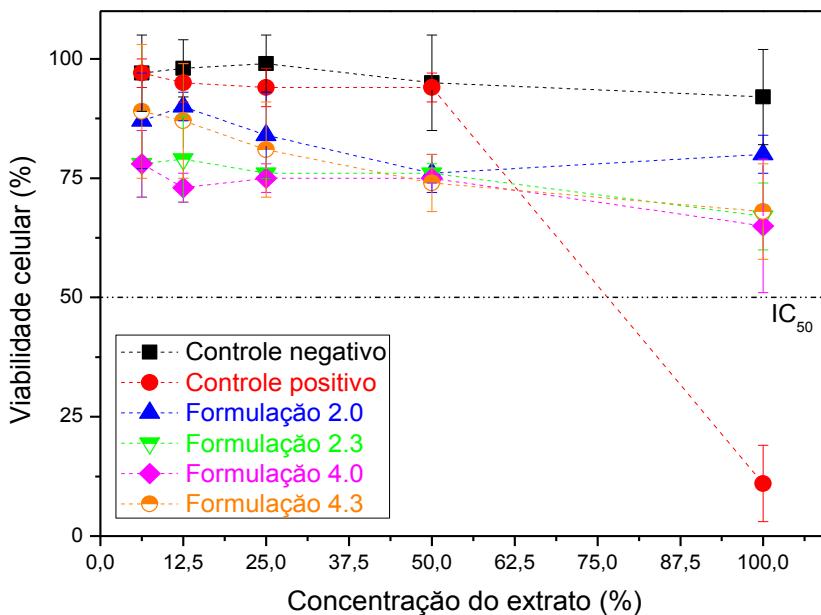
Ao aumentar a concentração por um fator de 4 em relação à concentração inicial, ocorreu um comportamento semelhante para as formulações 2.0 e 4.3, as quais assumiram maiores valores de viabilidade celular, em comparação ao conjunto de amostras.

Em mais um incremento de concentração (50%), as formulações apresentaram valores médios próximos entre si, conforme pode ser visto na Tabela 16. Contudo, quando se atinge o valor máximo para o extrato (100%) a formulação 2.0 ainda se destaca dentre as demais devido ao maior valor de viabilidade celular. As demais formulações 2.3, 4.0 e 4.3 se mostraram idênticas do ponto de vista da estatística com (p>0,05).

Diante de toda a análise destes resultados, foi possível observar que houve de certo modo uma flutuação em relação ao valor numérico estimado para a viabilidade celular, à medida que se aumentou progressivamente os teores de extrato produzido a partir das formulações de filmes poliméricos. Contudo, a amostra de formulação 2.0 (33,75, 21,25, 25,00, 20,00) foi a que mais se destacou considerando, que através deste parâmetro, permite-se avaliar a preservação das células após a realização do ensaio.

Esse resultado foi bastante interessante, pois, o teor mais elevado de glutaraldeído (20%) não foi prejudicial as células, dentro das condições de análise “*in vitro*”. Foi possível a construção de um diagrama, no qual se avalia conjuntamente os valores de viabilidade celular como função da concentração do extrato, para a estimativa do parâmetro IC₅₀, ou seja, a concentração de amostra necessária para levar à lise ou morte celular, conforme pode ser visto na Figura 56.

Figura 56: Avaliação do potencial citotóxico dos filmes poliméricos.



Fonte: A autora.

A análise comparativa do aumento na concentração do extrato produzido com os filmes poliméricos permite estimar o parâmetro IC_{50} , ou seja, o teor de amostra necessário para ocasionar a morte de 50% das células. O controle positivo apresentou IC_{50} estimado em 76%. Todas as amostras apresentaram IC_{50} superior ao controle indicando que este conjunto de amostras possui baixa citotoxicidade, o que está de acordo com a manutenção em termos de viabilidade celular para as formulações.

Após o conhecimento, do baixo potencial citotóxico das amostras, foi interessante analisar o potencial antioxidante tanto para a matriz de hidrocoloide, quanto para a matriz de pectina de maçã, assim como para os aditivos isoladamente, e consequentemente de todo o conjunto, isto é, das formulações dos filmes poliméricos.

Um dos objetivos ao se propor o estudo de obtenção e caracterização da matriz de hidrocoloide, obtida a partir da semente de chia, foi justamente conseguir um material polimérico diversificado, passível de ser empregado na produção de filmes poliméricos, os quais estivessem intrinsecamente em sua composição compostos com potencial antioxidante.

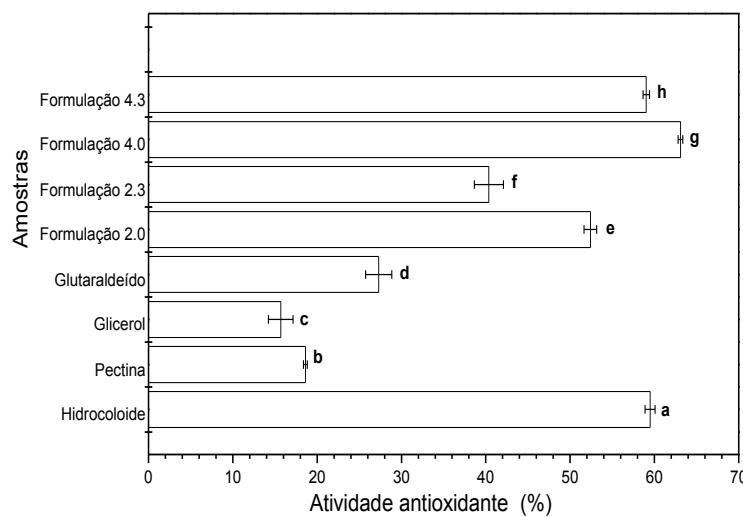
Nesse sentido, como já apresentado no CAPÍTULO I, há registos na literatura em duas frentes isoladas: estudo de obtenção e caracterização do hidrocoloide como uma fonte alternativa de material polimérico, proveniente de fontes renováveis (MUÑOZ *et al.*, 2012a; DICK *et al.*, 2015; ORIFICI *et al.*, 2018; VELÀZQUEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2015) e em contrapartida o estudo da semente de chia (IXTAINA *et al.*, 2011; MUÑHOZ *et al.*, 2012b; COOREY; TJOE; JAYASENA, 2014.) e suas propriedades. Contudo, encontrou-se um limiar no qual este trabalho poderia ser enquadrado, isto é, o estudo de produção de um material polimérico passível de ser empregado como matriz polimérica dentro da produção de filmes com potencial antioxidante.

Para isso, fez-se necessário não trabalhar com solventes orgânicos, como o metanol, os quais seriam interessantes para a maximização em termos da extração destes compostos antioxidantes de interesse. Porém, tem-se em contrapartida o potencial citotóxico deste solvente, e mais que isso, a presença de um meio apolar não permite a obtenção do hidrocoloide, ou seja, as sementes não intumescem, permanecem intactas.

Diante deste impasse, prevaleceu o objetivo de se trabalhar somente com extração aquosa, pois, já era de conhecimento que as formulações dos filmes poliméricos apresentavam baixa toxicidade, e em relação a este quesito não seria interessante adicionar mais variáveis, as quais poderiam aumentar consideravelmente a citotoxicidade dos materiais produzidos, inviabilizando qualquer potencial de aplicação prática.

A metodologia empregada foi o método DPPH, no qual foi possível estimar a AA conforme apresenta a Figura 57.

Figura 57: Atividade antioxidante para as matrizes, aditivos e para as formulações de filmes poliméricos utilizando o ensaio de DPPH.



Fonte: A autora. *Valores são apresentados como médias \pm desvio padrão. Colunas seguidas de letras diferentes são significativamente distintos com $p \leq 0,05$ pelo teste Tukey.

De acordo com a Figura 57, a metodologia empregada somente com água destilada conduziu a um resultado satisfatório do ponto de vista dos valores de AA para a matriz de hidrocoloide, com $59,5 \pm 0,6\%$. A matriz de pectina de maçã também exibiu AA, em torno de $18,6 \pm 0,2\%$. Os aditivos, glicerol e glutaraldeído, também exibiram AA em $15,7 \pm 4,7\%$ e $27,3 \pm 1,5\%$ respectivamente.

ORONA-TAMAYO, VALVERDE; PAREDES-LÓPEZ (2017) mostraram que na composição química das sementes de chia (fonte de partida para a obtenção do hidrocoloide) há concentrações significativas de ácidos gálico, cafeico, clorogênico, ferúlico e rosmarínico; miricetina, queracetina e kaempferol, responsáveis pela AA observada para o hidrocoloide.

SAMOUT *et al.* (2016) avaliou o potencial antioxidante de pectina de maçã (não foram encontradas informações acerca do GE e massa molar) através da curva de AA em função de distintas concentrações de soluções de pectina de maçã diluídas. Ao se analisar comparativamente a solução utilizada neste trabalho na concentração de $0,02\text{ g mL}^{-1}$ na curva obtida experimentalmente por estes autores, os resultados de AA foram próximos a 20%. Resultado este, muito semelhante ao obtido neste trabalho ($18,6 \pm 0,2\%$).

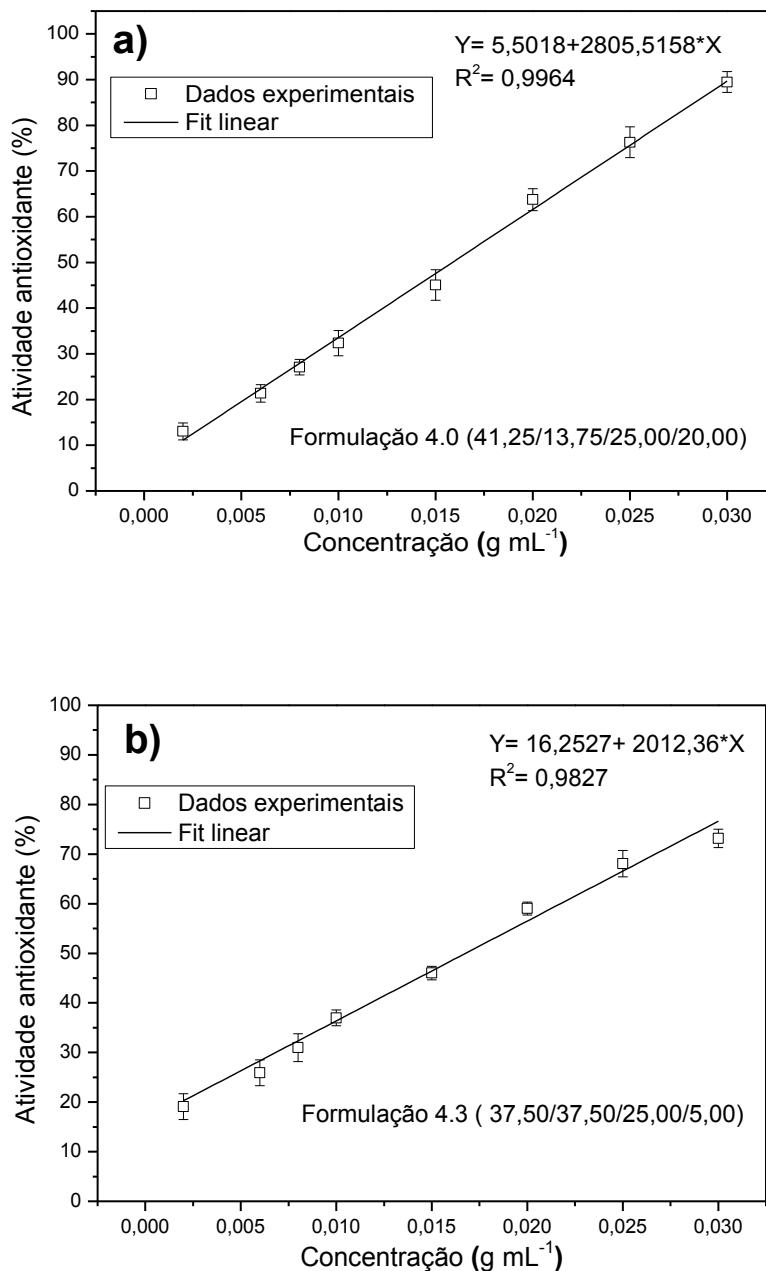
Em relação aos aditivos, é importante destacar que estes foram analisados em sua forma pura. Entretanto, ao serem incorporados durante a etapa de preparo dos filmes, estes são solubilizados no solvente, e dessa forma acredita-se que a AA seja minimizada.

Em relação às formulações dos filmes poliméricos, houve uma alteração em relação aos valores de AA. Todas as amostras apresentaram bons resultados em termos de AA com valores mínimos para a formulação 2.3 ($40,4 \pm 1,7\%$) e máximos para as formulações 4.0 ($63,1 \pm 0,3\%$), e 4.3 ($59,0 \pm 0,4\%$).

Visando selecionar amostras nas quais houve uma maximização em termos de AA, as amostras de formulação 4.0 ($41,25/13,75; 25,00/20,00$) e 4.3 ($37,50/37,50/25,00/5,00$) puderam ser destacadas. Dessa forma, os resultados permitem inferir que, não somente a matriz de hidrocoloide contribui para a AA, mas sim, o conjunto de todos os componentes da blenda.

Após a seleção das formulações 4.0 e 4.3 estimou-se o CE_{50} , isto é, a quantidade necessária de amostra para consumir 50% do DPPH. Para isso, o ensaio de DPPH foi realizado com distintas concentrações de soluções preparadas dos filmes, conforme exibe a Figura 58.

Figura 58: Curvas de CE₅₀ em função da concentração de amostra para a formulação 4.0 (a) e 4.3 (b) respectivamente.



Fonte: A autora.

Conforme a Figura 58 ambas as formulações apresentaram correlação linear à medida que se aumentou a faixa de concentrações investigadas. O parâmetro CE₅₀ estimado para as amostras 4.0 e 4.3 foram: $0,0159 \pm 0,0010 \text{ g mL}^{-1}$ e $0,0168 \pm 0,0020 \text{ g mL}^{-1}$ respectivamente. Do ponto de vista da estatística estes valores não são diferentes

($p<0,05$), assim, independentemente da formulação empregada ambas possuem potencial antioxidante devido à capacidade de doação do átomo de hidrogênio ao radical DPPH, representados pelos baixos valores de CE_{50} .

As caracterizações que foram realizadas conduziram a bons resultados em termos de propriedades mecânicas, morfológicas e características adicionais como AA e não toxicidade (citotoxicidade). Contudo, para uma adequada caracterização das amostras, mas também para o entendimento acerca de outras propriedades, tais como as de transportes e térmicas, outras técnicas de caracterização e ensaios foram realizados, cujos resultados serão apresentados na sequência.

4.5 Avaliação das propriedades de barreira dos filmes poliméricos: permeação aos vapores de água (WVP), isoterma de sorção e estimativa do coeficiente de difusão (D^w)

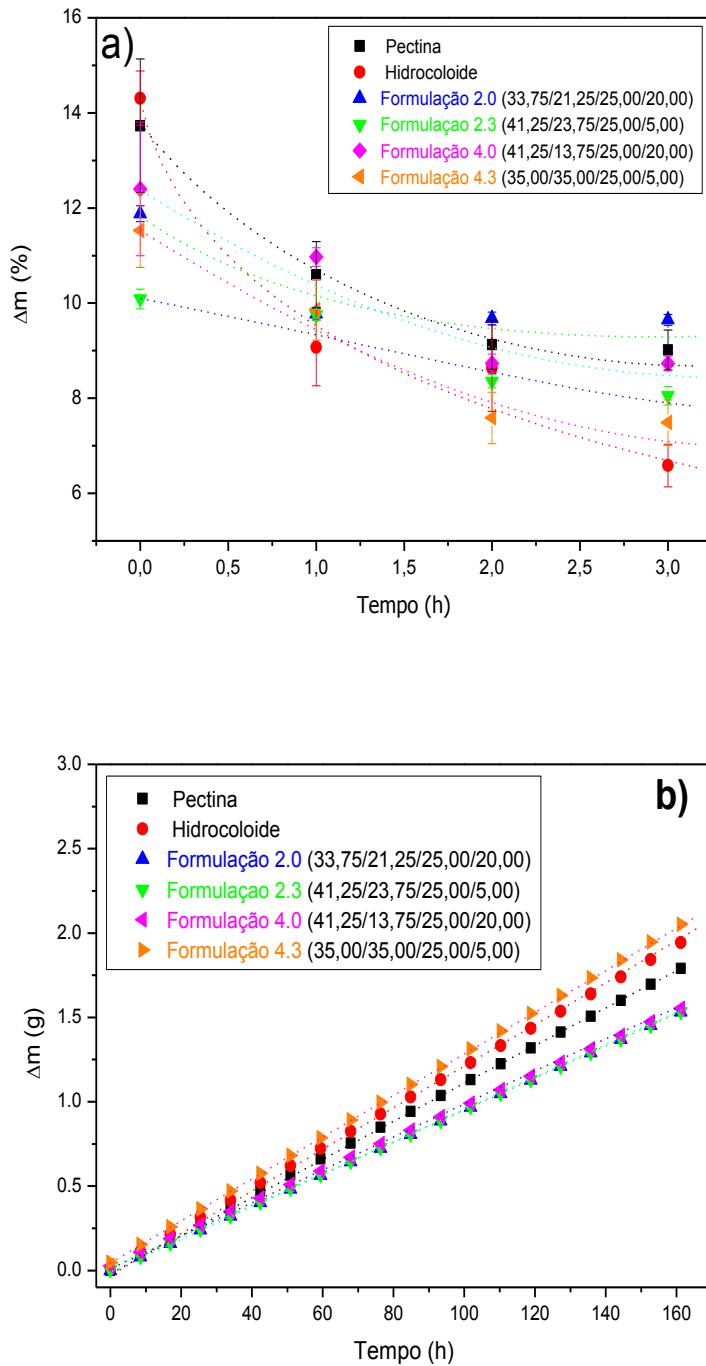
Dentro da área de produção e caracterização de filmes poliméricos é de grande importância o conhecimento das propriedades mecânicas, como já apresentado anteriormente, mas também, as propriedades de barreira.

O ensaio padrão utilizado é normatizado pela ASTM E96-95, no qual é possível obter informações sobre o fluxo de moléculas de água (J) que passam através do filme, assim como os valores de WVP. É importante destacar que houve a necessidade de se realizar previamente uma etapa de secagem em estufa para retirada da fração de água livre (umidade) antes da realização do ensaio, pois eventual parcela de moléculas de água livre poderia contribuir para alteração em relação aos valores dos parâmetros analisados.

A Figura 59 exibe a representação gráfica da variação da massa com o tempo, sendo possível observar que o armazenamento à 70°C diminuiu o teor de umidade das amostras, e que após 3 horas de armazenamento, a variação na massa foi muito pequena. Desse modo, antes dos ensaios de WVP as amostras foram secas conforme esse procedimento.

A Figura 59b exibe as curvas de Fluxo de vapor de água (J) para as amostras.

Figura 59: Gráfico de variação na massa em função do tempo das amostras armazenadas em 70°C (a) e curvas de fluxo (J) das amostras (b).



Fonte: A autora.

Em relação aos valores de J (Figura 59b) todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, com aumento linear com o passar do tempo. Este resultado sugere que, independente da composição da formulação empregada, consegue-se de certo

modo manter com pouca variação os valores de J. A Tabela 17 exibe os valores de J, L bem como de WVP das amostras.

Tabela 17: Valores de espessura (L) e fluxo (J) das amostras.*

Amostra	L _{média} (μm)	J _{médio} ($\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$)
Pectina	$85,30 \pm 1,53^{\text{a}}$	$15,07 \pm 0,58^{\text{a}}$
Hidrocoloide	$60,30 \pm 7,01^{\text{b}}$	$16,21 \pm 0,36^{\text{a}}$
2.0	$57,10 \pm 6,86^{\text{b}}$	$12,94 \pm 0,39^{\text{b}}$
2.3	$81,70 \pm 3,05^{\text{a}}$	$12,97 \pm 0,06^{\text{b}}$
4.0	$64,30 \pm 3,05^{\text{b}}$	$22,98 \pm 0,53^{\text{c}}$
4.3	$89,00 \pm 3,61^{\text{a}}$	$16,43 \pm 1,45^{\text{a}}$
4.0	$67,50 \pm 3,09^{\text{b}}$	$12,84 \pm 0,28^{\text{b}}$
4.0 ^{#24}	$77,50 \pm 2,30^{\text{c}}$	$12,53 \pm 0,33^{\text{b}}$

Fonte: A autora.

*Valores são apresentados como média \pm desvio padrão. Colunas seguidas de letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$), com base no teste de Tukey.

Os valores de L apresentados na Tabela 17 mostraram que houve diferenças significativas do ponto de vista da estatística nas formulações de filmes poliméricos com ($p < 0,05$), de acordo com o teste ANOVA. No entanto, os valores obtidos encontram-se em conformidade com os resultados obtidos por MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO (2008) para filmes de amido plastificado com glicerol, com MUÑHOZ *et al.* (2012) com filmes obtidos a partir da mucilagem das sementes de chia, proteína do soro do leite e glicerol, e por DICK *et al.* (2015) com filmes de mucilagem de chia com diferentes teores de glicerol.

Uma possível explicação para as diferenças observadas nos valores de L encontram-se associadas a metodologia casting com etapa de secagem em estufa. Dessa forma, como já comentado anteriormente, durante etapa de evaporação do solvente e formação do filme sobre a superfície da placa, ocorre a acomodação da microestrutura do material, de modo que qualquer alteração na taxa de evaporação do solvente pode

²⁴ # Trata-se da amostra de formulação 4.0 preparada utilizando a metodologia tappe casting para efeitos comparativos.

contribuir para a variação em termos dos valores de L dos materiais (DELGADO *et al.*, 2018).

Ao analisarmos as seis primeiras linhas da Tabela 17 no que se refere aos valores de J, torna-se evidente que a formulação 4.0 possui dentro deste conjunto de amostras, valor mais elevado ($22,98 \pm 0,53 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Uma explicação possível para este resultado anômalo poderia estar associada com a morfologia do filme, mais específica em relação à presença de poros, falhas ou alguma irregularidade. Os resultados obtidos com a técnica de MEV, especificadamente as micrografias de superfície e de fratura poderiam fornecer suporte.

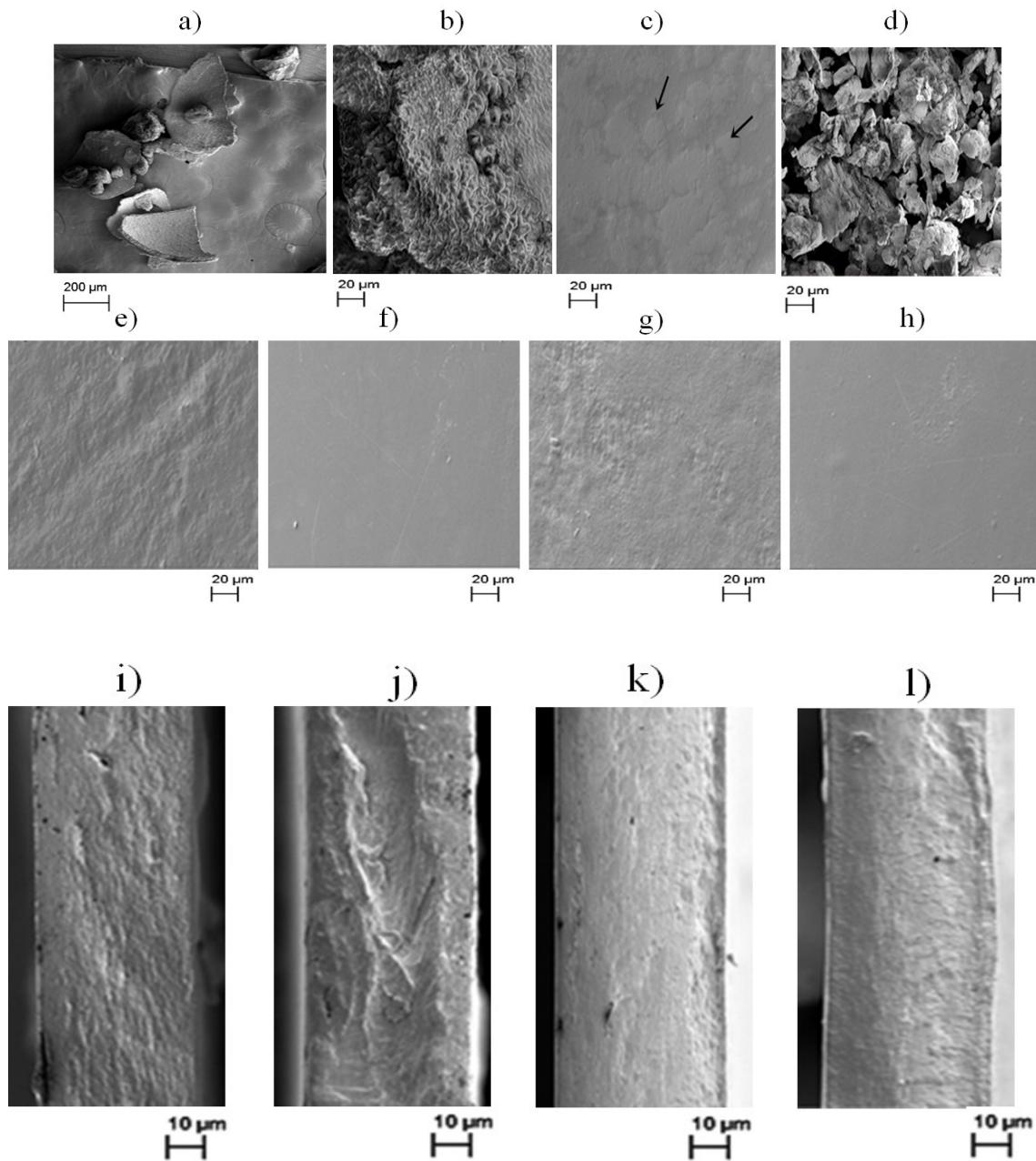
Em consoante as micrografias de MEV (Figura 60), foi possível observar algumas alterações interessantes tanto para as matrizes, quanto para as formulações. A matriz de hidrocoloide foi obtida a partir das sementes de chia (Figura 60a-b), as quais mostraram uma estrutura de células reticuladas com superfície levemente rugosa, e geometria indefinida. Resultados semelhantes foram obtidos por SALGADO-CRUZ *et al.* (2013).

A matriz de hidrocoloide possui uma estrutura densa, o que corrobora os resultados de morfologia obtidos através do AFM (Figura 53b), indicando que dentro das condições experimentais, foi possível obter uma matriz compacta, contudo devido às especificidades das técnicas, na micrografia de AFM foi possível observar a presença de alguns grãos com geometria indefinida, os quais não foram visíveis no MEV.

Ainda em relação à micrografia de MEV (Figura 60c) mostrou que a evaporação do solvente durante etapa de secagem do filme não ocorreu de maneira uniforme do ponto de vista morfológico, ou seja, o aparecimento de regiões mais claras, visualizado na imagem. Em se tratando de filmes poliméricos este processo deve ser evitado, pois pode alterar propriedades, tais como mecânicas, por exemplo, isso ocorre porque nesta região a amostra pode se apresentar com maior fragilidade, logo diminuindo ϵ .

A Figura 59d exibe a micrografia para a amostra de pectina de maçã na forma de pó, a qual exibe grãos com geometria indefinida em conformidade com a micrografia de AFM (Figura 53a). Esta comparação em relação às técnicas (AFM e MEV) mostrou que, durante a etapa de preparação desta matriz, está sendo preservada a estrutura granular da matriz, a qual exerceu influência em relação às propriedades de transportes como será discutido posteriormente.

Figura 60: Imagens de MEV das amostras de semente de chia triturada na forma de pó (a-b), filme hidrocoloide (c), pó de pectina de maçã (d), formulações 2.0 (e), 2.3 (f), 4.0 (g), 4.3 (h), ampliação de 500X. As fraturas são apresentadas para as formulações 2.0 (i), 2.3 (j), 4.0 (k), 4.3 (l) com ampliação de 1000X.



Fonte: A autora.

Ainda em relação à matriz de pectina de maçã, FRACASSO *et al.* (2018) obtiveram resultados semelhantes em termos morfológicos com amostras de pectina cítrica com alto GE, nos quais foram obtidos materiais heterogêneos, com componentes multiformes e tamanhos diferentes.

A microestrutura dos filmes é afetada pela organização das cadeias poliméricas, e pelo uso de aditivos. Assim, as propriedades morfológicas podem fornecer informações auxiliares sobre as características físicas destes materiais. Em relação às formulações de blendas poliméricas, do ponto de vista morfológico, formulações nas quais o aditivo glutaraldeído foi empregado em 20% m/m, isto é, Figuras 59e e 59g, estas possuem uma aparência mais rugosa, ao passo que, as formulações nas quais este foi incorporado em 5% m/m ocorreu uma estrutura menos rugosa (Figuras 59f e 59h).

Resultados semelhantes foram obtidos por DICK *et al.* (2015) com filmes de mucilagem de chia com os teores de 25%, 50% e 75% m/m de glicerol como aditivo. Os filmes mostraram-se com textura ligeiramente rugosa com o aparecimento de aglomerados. No entanto, mesmo com teores elevados de aditivo não houve alteração na microestrutura destes filmes.

As imagens de superfície foram semelhantes às obtidas por MUÑOZ *et al.* (2012) que estudaram filmes de mucilagem obtida a partir das sementes de chia com concentrado de proteína de leite na presença de glicerol como aditivo. As imagens de superfície mostraram filmes compactos com a presença de algumas partículas na forma granular.

Por fim, as imagens de fratura (Figuras i-l) mostraram filmes com boa compactação, e não foi possível observar a presença de vazios aparentes na microestrutura do material. Resultados semelhantes foram obtidos para as imagens de fratura para os filmes de mucilagem de chia com glicerol nas porcentagens de (25%, 50% e 75%) se mostraram densos, sem presença de poros ou aglomerados (DICK *et al.*, 2015).

Em contrapartida, as imagens de fratura obtidas por MUÑOZ *et al.* (2012) dos filmes de mucilagem obtida a partir das sementes de chia com concentrado de proteína de leite e glicerol exibiram microestruturas desorganizadas, com aparecimento de alguns vazios. Segundo os autores as diferenças podem estar associadas às interações entre as matrizes.

Retomando, esta técnica não forneceu suporte acerca da identificação de vazios, os quais poderiam explicar o mais elevado valor de J para a amostra de formulação 4.0, pois, acreditava-se que especificamente, nesta amostra poderiam existir defeitos na microestrutura do material, contribuindo assim, para o aumento em termos de J.

Uma explicação plausível ainda pode ser que haja a presença destes vazios, não detectáveis através desta técnica. Por esse motivo, ainda não se descartou a

possibilidade de tê-los na microestrutura do material em um primeiro momento. Dessa forma a avaliação da área superficial foi muito importante para confirmar ou refutar esta hipótese, conforme Tabela 18.

Tabela 18: Avaliação morfológica através dos resultados de ASAP.

Amostras	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p x 10 ⁻⁴ (cm ³ g ⁻¹)	d _P (nm)
Hidrocoloide	-	2,53	-
Pectina	0,4085	0,40	0,3871
Blenda 2.0	0,0971	10,39	42,8197
Blenda 2.3	3,2170	-	-
Blenda 4.0	-	6,81	-
Blenda 4.3	-	5,48	-

Fonte: A autora.

Diante dos resultados que foram obtidos em termos da avaliação morfológica por meio da área superficial, em algumas formulações o equipamento não conseguiu detectar a área superficial sendo obtido o valor negativo (e por isso não foi reportado numericamente na Tabela 18). Assim, os resultados de ASAP não forneceram suporte para explicar tal comportamento.

De acordo com a classificação do tipo de poros pela IUPAC, os materiais microporosos possuem diâmetro de poro inferior a 2 nm, os mesoporos estão compreendidos entre 2-50 nm, e os macroporos superiores a 50 nm. Desse modo, todas as formulações de filmes poliméricos possuem microporos e mesoporos (SING, 1991).

Acredita-se que mesmo não sendo possível a detecção do volume de poros para algumas formulações, estas possuem microporos inferiores a 2 nm. Isso ocorre, porque é muito difícil produzir filmes poliméricos sem a presença de vazios, devido ao pequeno tamanho, as limitações das técnicas por vezes não consegue detectá-los.

Dessa forma, decidiu-se repetir o ensaio desta amostra para avaliar se por ventura, não poderia ter ocorrido alterações em relação ao processo de secagem, ou qualquer outra alteração. Assim, o ensaio foi repetido e o valor encontrado, foi muito mais próximo do conjunto das amostras. Dessa forma, ao compararmos os valores obtidos para a amostra de formulação 4.0 apresentados nas linhas 5 e 7 da Tabela 17, mais uma vez corrobora com a importância de uma boa etapa de secagem do filme.

Como já foi comentado anteriormente, a metodologia tappe casting foi utilizada para produção de filmes maiores para serem utilizados na confecção dos saquinhos a serem utilizados no teste de aplicabilidade, que será descrito posteriormente.

Dessa forma, diante da alteração em relação à metodologia empregada decidiu-se avaliar se haveria alguma alteração sob o ponto de vista dos resultados de WVP das amostras. Para isso, escolheu-se a formulação 4.0 (veja última linha Tabela 17), o valor de J obtido foi de $12,84 \pm 0,28 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para a repetição da formulação, e $12,53 \pm 0,33 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para a formulação 4.0 produzida com o tappe casting.

Após a discussão dos resultados obtidos para o J, serão apresentados agora os resultados de WVP dos filmes poliméricos conforme Tabela 19.

Tabela 19: Comparativo entre os valores de temperatura de transição vítreia (T_g) e permeação aos vapores de água (WVP) das amostras.

Formulações	(T_g) °C	WVPmédio ($\text{g Pa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)
Pectina de maçã (100,00/0,00/0,00/0,00)	34	$5,17 \times 10^{-7} \pm 2,92 \times 10^{-8}$ ^a
Hidrocoloide (0,00/100,00/0,00/0,00)	20	$3,93 \times 10^{-7} \pm 4,99 \times 10^{-8}$ ^b
Formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00)	45	$2,98 \times 10^{-7} \pm 4,41 \times 10^{-8}$ ^c
Formulação 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00)	21	$4,26 \times 10^{-7} \pm 1,38 \times 10^{-8}$ ^a
Formulação 4.0 (41,25/13,75//25,00/20,00)	38	$2,81 \times 10^{-7} \pm 3,31 \times 10^{-8}$ ^c
Formulação 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00)	23	$5,89 \times 10^{-7} \pm 7,20 \times 10^{-8}$ ^a
4.0 ^{#25}	---	$3,21 \times 10^{-7} \pm 6,34 \times 10^{-8}$ ^c

Fonte: A autora. *Valores são apresentados como média \pm desvio padrão. Colunas seguidas de letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$), com base no teste de Tukey.

Ao analisarmos os valores numéricos da WVP (Tabela 19) das matrizes individuais, os valores mostraram que a matriz de pectina de maçã foi mais permeável que a matriz de hidrocoloide. Contudo, se analisarmos do ponto de vista morfológico seria esperado comportamento inverso ao obtido. Isso porque, a presença dos grãos com geometria indefinida na matriz de pectina como confirmado pelo AFM (Figura 53a) era esperado que estes atuassem como uma barreira dificultando o processo.

²⁵ # Trata-se da amostra de formulação 4.0 preparada utilizando a metodologia tappe casting para efeitos comparativos.

Outra possibilidade, se analisarmos a mobilidade das cadeias poliméricas através da T_g , esta matriz ainda se encontrava no estado vítreo, com mobilidade reduzida. Ao passo que o hidrocoloide encontrava-se nas proximidades da T_g dentro das condições do ensaio. Logo, uma última possibilidade pode estar associada à presença de defeitos na microestrutura do material utilizado no ensaio, tornando-o mais permeável.

Para as formulações poliméricas os valores de WVP obtidos confirmaram uma tendência que já era esperada. As formulações 2.0 e 4.0 tiveram uma maior extensão no processo de reticulação estimado através dos valores do *swelling*, e maiores valores T_g também (Tabela 15). Assim, possivelmente, devido ao maior emaranhado provocado pela reticulação corroboram com os resultados obtidos.

De forma semelhante, as formulações 2.3 e 4.3 foram mais permeáveis do que as demais, uma vez que dentro das condições do ensaio possuíam uma maior mobilidade, e a extensão do processo de reticulação ocorreu em uma menor extensão.

A alteração na metodologia empregada, isto é, do casting com etapa de secagem em estufa para o tappe casting, não houve alteração em relação aos valores de WVP. Esse resultado é interessante e importante porque permite trabalhar experimentalmente com ambas as formas sem alterações significativas em termos das propriedades de barreira dos filmes. Contudo, o tappe casting como já citado muitas vezes é desejável do ponto de vista experimental, devido à possibilidade em se realizar com um único lote de filme boa parte das caracterizações, minimizando assim os inconvenientes em termos da taxa de evaporação do solvente, visto algumas vezes com a outra metodologia.

Ao comparar os resultados obtidos para a matriz de hidrocoloide neste trabalho, não foram encontrados resultados para o hidrocoloide puro na literatura. Entretanto, relatos sobre filmes produzidos a partir da mucilagem de sementes de chia com proteína de soro e glicerol na proporção de 1: 3, cujo WVP foi de $6,78 \times 10^{-7}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹ (MUÑHOZ *et al.*, 2012); mucilagem de sementes de chia utilizando diferentes percentagens de glicerol como aditivo, 25%, 50% e 75% foram $1,31 \times 10^{-7}$; $3,25 \times 10^{-7}$ e $4,42 \times 10^{-7}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹ respectivamente (DICK *et al.*, 2015). Esta discrepância nos resultados de WVP, podem ser relacionadas a preparação experimental dos filmes e as condições em que o ensaio WVP foi realizado. Mas, é importante destacar que independentemente da composição do filme houve a manutenção em termos da mesma ordem de grandeza em relação aos valores da literatura.

Para o filme de pectina de maçã, com o mesmo grau de esterificação, o valor de WVP foi de $2,83 \times 10^{-7}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹ (CHAMBI; GROSSO, 2011). DAS; BORAH; BADWAIK (2018) recentemente reportou WVP de $1,83 \times 10^{-8}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹ para filmes de pectina obtidos a partir da casca da laranja. Estas discrepâncias podem estar associadas ao procedimento experimental empregado, assim como com a fonte de pectina.

Os resultados de WVP para as amostras (Tabela 19) foram da mesma ordem de grandeza de filmes de amido com glicerol como plastificante, $4,67 \times 10^{-7}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹ (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011), hidroxipropilmetylcelulose, com $3,79 \times 10^{-7}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹ (MC HUGH; HUXSOLL; KROCHTA, 1996), gelatina, com $9,32 \times 10^{-7}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹ e metilcelulose, com $3,13 \times 10^{-7}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹ (GARCIA *et al.*, 2009).

Os resultados de WVP para os polímeros sintéticos foram: PVC com $3,00 \times 10^{-8}$ g m⁻¹ h⁻¹ Pa⁻¹ (FRICK *et al.*, 2018), (PEBD) com $3,29 \times 10^{-9}$ g m⁻¹ h⁻¹ Pa⁻¹ e (PEAD) com $8,32 \times 10^{-10}$ g m⁻¹ h⁻¹ Pa⁻¹ respectivamente (MC HUGH; HUXSOLL; KROCHTA, 1996). Logo, quando se analisa estes resultados em comparação com as formulações, estas foram uma, duas e três ordens de grandeza, respectivamente mais permeáveis do que os polímeros sintéticos analisados.

No entanto, todas as amostras foram da mesma ordem de grandeza que filmes de celofane, com $2,48 \times 10^{-7}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹ (PÉROVAL *et al.*, 2002), e uma ordem de grandeza menos permeáveis que filmes da proteína zeína extraída do milho com, $1,93 \times 10^{-6}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹, de amilose, com $1,37 \times 10^{-6}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹, e de proteína do leite com sorbitol como plastificante com, $2,58 \times 10^{-6}$ g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹ (GARCIA *et al.*, 2009).

Ainda em relação aos dados de WVP é possível analisar através de alguns modelos teóricos, juntamente com a avaliação morfológica a miscibilidade de um sistema de blendas poliméricas, como será descrito no item a seguir.

4.5.1 Estudo da miscibilidade do sistema polimérico pectina de maçã/hidrocoloide obtido a partir da semente da chia através dos dados de WVP

Conforme foi apresentado no CAPÍTULO I, especificadamente no item 4.2.3, há na literatura alguns registros, os quais apontam a possibilidade de avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas com base em alguns modelos teóricos previstos (ROBESON *et al.*, 1973; HOPFENBERG; PAUL 1978; SPERLING, 2006; ZHANG *et al.*, 2012; HOLT *et al.*, 2018).

Para a análise sob esta perspectiva fez-se necessário o conhecimento da fração volumétrica (\emptyset) de cada componente na blenda, para obter as representações gráficas, mas também, o ajuste em relação às equações dos modelos teóricos.

Para compor uma boa representação gráfica em função da \emptyset das matrizes, é interessante que os pontos estejam adequadamente distribuídos. Contudo, algumas formulações apresentaram em termos de \emptyset valores muito próximos entre si, como pode ser visto na Tabela 20. Desse modo, uma das alternativas foi compor novas formulações invertendo as porcentagens de cada uma das matrizes constituintes para que houvesse uma maior diferença entre os valores.

Tabela 20: Valores de fração volumétrica (\emptyset) de cada uma das matrizes, assim como os valores de WVP obtidos.

Amostras	Formulações	\emptyset	\emptyset	WVP
		pectina	hidrocoloide	(g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹)
Pectina	100,00/0,00/0,00/0,00	1,00	---	$5,17 \times 10^{-7} \pm 2,92 \times 10^{-8}$
Hidrocoloide	0,00/100,00/0,00/0,00	---	1,00	$3,93 \times 10^{-7} \pm 4,99 \times 10^{-8}$
Blenda 2	33,75/21,25/25,00/20,00	0,8606	0,1380	$2,98 \times 10^{-7} \pm 4,41 \times 10^{-8}$
Blenda 2 invertida	21,25/33,75/25,00/20,00	0,1380	0,8606	$3,50 \times 10^{-7} \pm 8,99 \times 10^{-8}$
Blenda 2.3	41,25/28,75/25,00/5,00	0,8487	0,1507	$4,26 \times 10^{-7} \pm 1,38 \times 10^{-8}$
Blenda 2.3 invertida	28,75/41,25/25,00/5,00	0,1507	0,8487	$4,44 \times 10^{-7} \pm 6,34 \times 10^{-8}$
Blenda 4	41,25/13,75/25,00/20,00	0,9207	0,0782	$2,81 \times 10^{-7} \pm 3,31 \times 10^{-8}$
Blenda 4 invertida	13,75/41,25/25,00/20,00	0,0782	0,9207	$3,63 \times 10^{-7} \pm 5,89 \times 10^{-8}$
Blenda 4.3	35,00/35,00/25,00/5,00	0,7960	0,2028	$5,89 \times 10^{-7} \pm 7,20 \times 10^{-8}$
Blenda X (\emptyset 0,4)	11,00/59,00/25,00/5,00	0,4221	0,5766	$2,46 \times 10^{-7} \pm 1,30 \times 10^{-8}$
Blenda Y (\emptyset 0,6)	59,00/11,00/25,00/5,00	0,5766	0,4221	$2,76 \times 10^{-7} \pm 1,27 \times 10^{-8}$

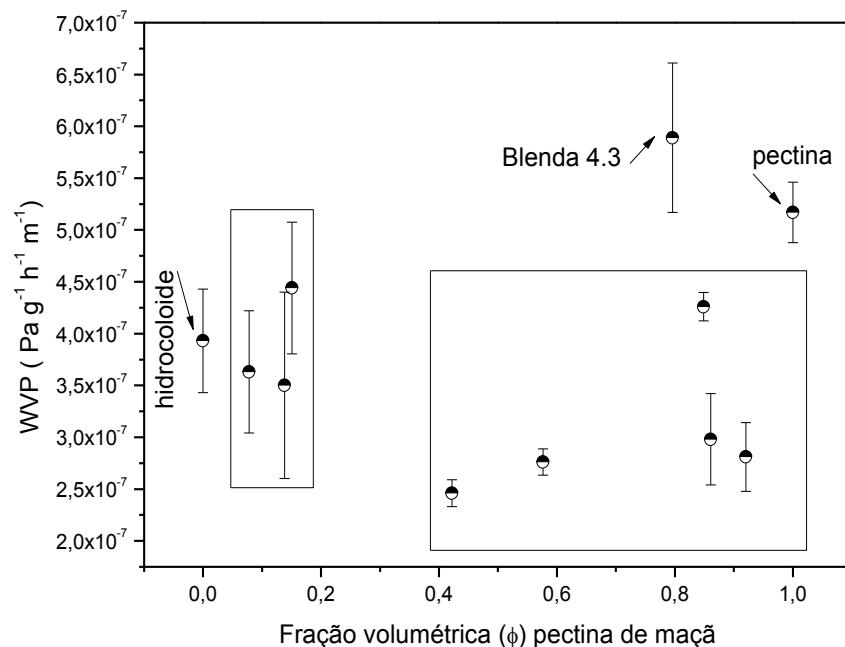
Fonte: A autora.

Porém, mesmo com este procedimento, foi possível observar que ainda havia um gap (lacuna) na \emptyset compreendido entre 0,4 e 0,6. Dessa forma, realizaram-se os cálculos e estimou-se qual a porcentagem necessária de cada uma das matrizes, para atingir os valores de \emptyset de interesse.

A análise comparativa dos dados expostos na Tabela 20, mostrou que houve alterações em relação aos valores de WVP, na medida em que se alterou a composição das blendas poliméricas. Para melhor visualização deste comportamento, a Figura 61

exibe a representação gráfica de forma conjunta dos valores de WVP em função da ϕ de pectina de maçã.

Figura 61: Correlação entre os valores de WVP para as formulações das blendas poliméricas em função da fração volumétrica da matriz de pectina de maçã.



Fonte: A autora.

A partir da Figura 61 foi possível observar um comportamento muito interessante, no que se refere à influência da matriz de pectina de maçã nos valores de WVP. Em baixos valores de ϕ (região esquerda da Figura 61) os valores de WVP se assemelham ao da matriz de hidrocoloide. Na medida em que se aumentaram os valores de ϕ de pectina de maçã, atingiu-se um limite inferior, no qual, houve a minimização nos valores de WVP com ϕ próximas a 0,4.

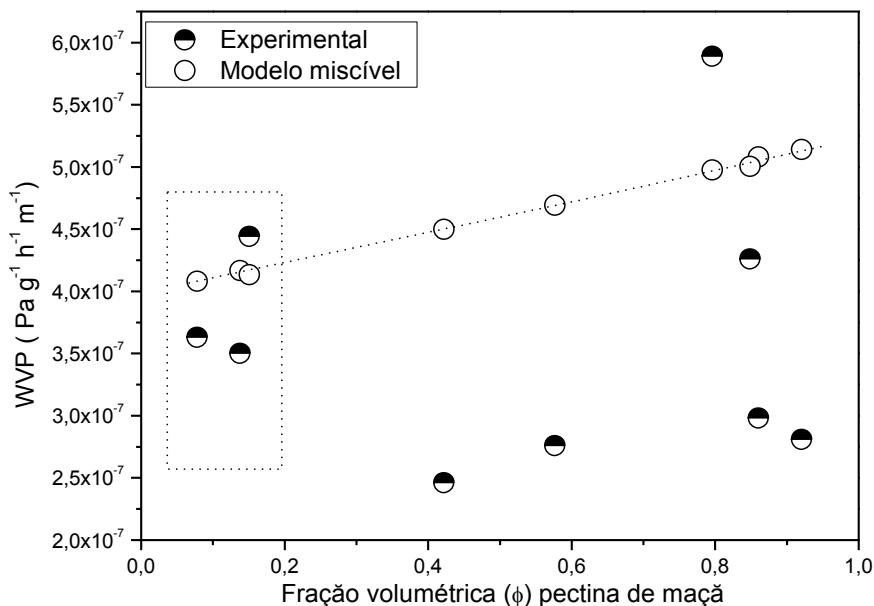
Nesse sentido, com o aumento em termos de ϕ de pectina de maçã, os valores de WVP tendem à diminuir. Isso pode ser explicado pela contribuição significativa desta matriz, em termos de sua morfologia, ou seja, presença de grãos na microestrutura, para os resultados de propriedades de barreira. Contudo, como destacado na Figura 61, a amostra de formulação 4.3, mesmo com um ϕ de pectina de maçã elevada, não conduziu a uma diminuição nos valores de WVP. Este resultado pode ser explicado através da morfologia desta amostra que se mostrou mais homogênea dentro do conjunto, com uma

minimização em termos de aglomerados com geometria indefinida atribuído a contribuição da matriz de pectina de maçã.

Consoante a avaliação morfológica desta matriz (veja as Figuras 53a e 64b), a mesma possui em sua microestrutura a presença de alguns grãos, os quais acredita-se que atuem como uma barreira para a ocorrência do processo de WVP.

Diante do exposto, foi evidenciado que o sistema de blendas poliméricas em estudo foi muito sensível às pequenas alterações em termos das contribuições das matrizes. Dessa forma, consegue-se alterar propriedades com certa facilidade do ponto de vista experimental. Preliminarmente, decidiu-se avaliar o ajuste dos dados experimentais em relação ao modelo teórico predito para um sistema miscível, conforme Figura 62.

Figura 62: Representação dos valores de WVP para o modelo miscível em comparação com os dados experimentais.



Fonte: A autora.

A representação comparativa entre o modelo teórico para a miscibilidade com os dados experimentais, confirmou a grande influência da matriz de pectina de maçã na heterogeneidade do material. A justificativa para a correlação linear dos dados teóricos (Figura 62) pressupõe que haja uma boa interação dos componentes da blenda, de modo que a variação dos dados de WVP seja dada de forma linear (ROBESON, 2010).

A avaliação do ponto de vista morfológico também pode ser utilizada como ferramenta a fim de explicar esta correlação. Nessa linha, se pensarmos que haja uma boa interação entre os componentes da blenda polimérica, de modo que não seja possível a identificação de distintas fases no material, teremos assim, indícios de uma boa miscibilidade, em outras palavras, significa que do ponto de vista da mistura eles estarão tão entrelaçados, e assim, teremos uma única fase. Desse modo, permite-se inferir que a microestrutura encontra-se densamente empacotada, portanto, este comportamento refletirá em termos de propriedades.

A partir dos dados experimentais, permitiu-se visualizar que sob baixos valores de \emptyset da matriz de pectina de maçã, estes possuem um comportamento próximo ao que foi predito pelo modelo (veja a região destacada na Figura 62). No entanto, à medida que os valores da \emptyset de pectina de maçã se elevaram, dificultaram a análise.

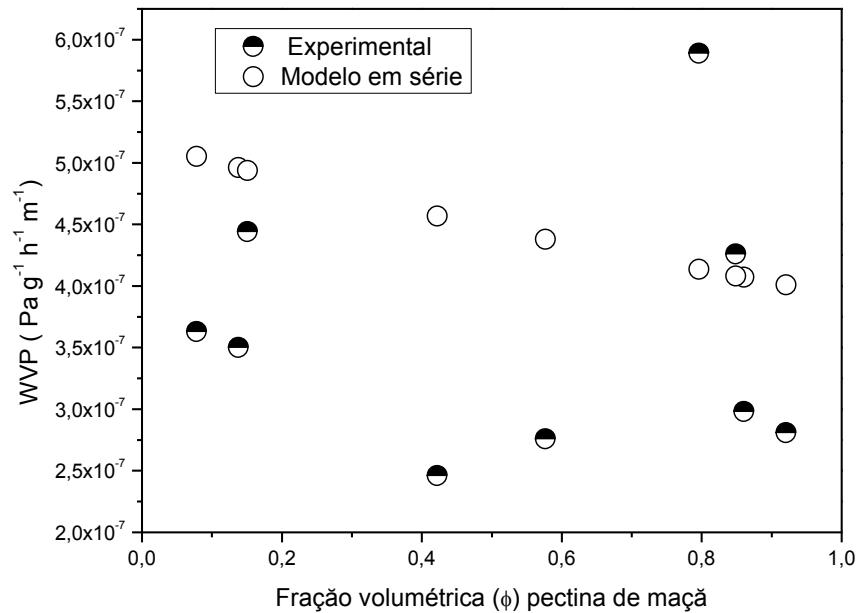
Porém, foi possível observar que, de um modo geral, os valores obtidos experimentalmente encontraram-se abaixo do que foi predito pelo modelo, mostrando que esse modelo superestimou os valores de WVP, tornando as formulações mais permeáveis. Este comportamento do ponto de vista da aplicabilidade na forma de filmes não é desejável, pois um dos objetivos da embalagem é minimizar as trocas gasosas, e para isso é desejável que esta possua baixos valores de WVP.

Diante do exposto, a representação gráfica apresentada na Figura 61 confirmou a heterogeneidade das formulações, como suportado pelas analise morfológica de AFM (veja as Figuras 53 e Figura 64). Na sequência, outros modelos teóricos foram utilizados para avaliar se alguma tendência em termos de comportamento poderia ser visualizada.

Os modelos em série e de Maxweel foram selecionados na tentativa de avaliar comparativamente os pressupostos de cada um dos modelos com os resultados experimentais em termos de WVP e da análise morfológica. O primeiro pressupõem certo alinhamento entre as fases, e o outro considera uma distribuição aleatória em termos da fase dispersa, a qual possui uma geometria esférica.

A Figura 63 exibe de maneira comparativa a correlação entre os valores obtidos experimentalmente com os valores teóricos preditos pelo modelo em série.

Figura 63: Representação comparativa entre os dados experimentais em relação ao modelo em série.



Fonte: A autora.

Inicialmente, o modelo em série (Figura 63) mostrou uma tendência decrescente na medida em que se aumentou os valores da ϕ de pectina de maçã. Desse modo, foi evidente que este modelo não foi adequado para descrever a morfologia das blendas poliméricas em estudo. Além disso, de um modo geral os valores preditos pelo modelo foram superiores aos obtidos experimentalmente, mostrando que o modelo superestimou os valores de WVP.

Assim, como este modelo considera o alinhamento das cadeias com uma determinada regularidade e não forneceu bons resultados, decidiu-se que o modelo em paralelo também não seria avaliado, pois este também pressupõem certo alinhamento entre as fases, que já se viu não ocorrer dentro do sistema polimérico em estudo, com a regularidade predita pelo modelo.

É importante destacar que estes modelos descrevem a orientação da fase dispersa como sendo em paralelo ou em série, assim, diante da inequabilidade dos dados experimentais frente aos modelos ocorre porque estes consideram um determinado grau de ordenamento em termos da fase dispersa com regularidade.

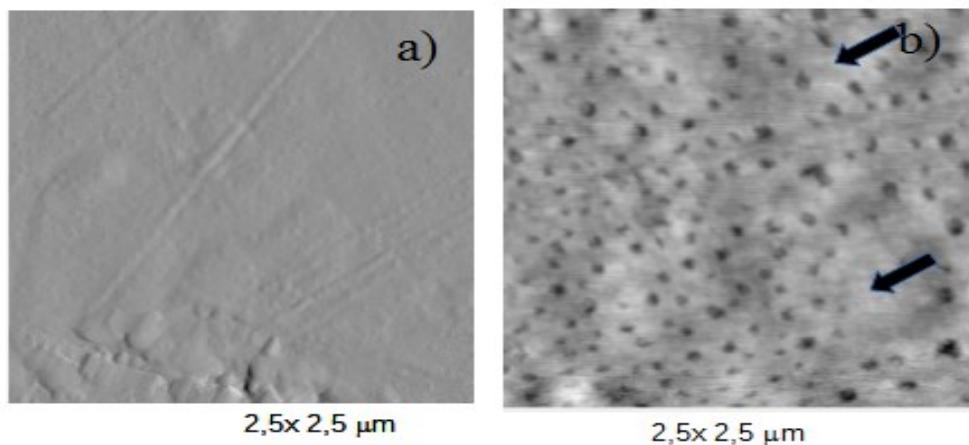
Embora nas amostras haja sim algum grau de ordenamento como já discutido (veja Figura 52 e Tabela 14) em termos do perfil semicristalino destas. Assim, infere-se que em termos do ICr estima-se a ocorrência de paralelismo entre as cadeias como um todo e não somente de uma fase em detrimento à outra.

Obviamente, ambos os modelos (miscível e em série) não descreveram todos os resultados obtidos experimentalmente. Na verdade, esse resultado já era esperado, uma vez que tentar descrever o comportamento de materiais heterogêneos, como é o caso das amostras em estudo, com modelos regulares como o em série é difícil.

Contudo, foi importante avaliar o modelo teórico para prever a miscibilidade, pois os resultados preditos corroboram com as propriedades morfológicas e de barreira destes materiais.

Por fim, o último modelo avaliado foi o proposto por Maxwell, o qual considera a morfologia da fase descontínua como sendo esférica. A Figura 64 exibe as micrografias de AFM para as matrizes, com o intuito de fornecer subsídio para atribuição das fases contínua e dispersa, e mais especificadamente com a geometria da fase dispersa.

Figura 64: Micrografias de AMF para as matrizes poliméricas de hidrocoloide (a) e de pectina de maçã (b).



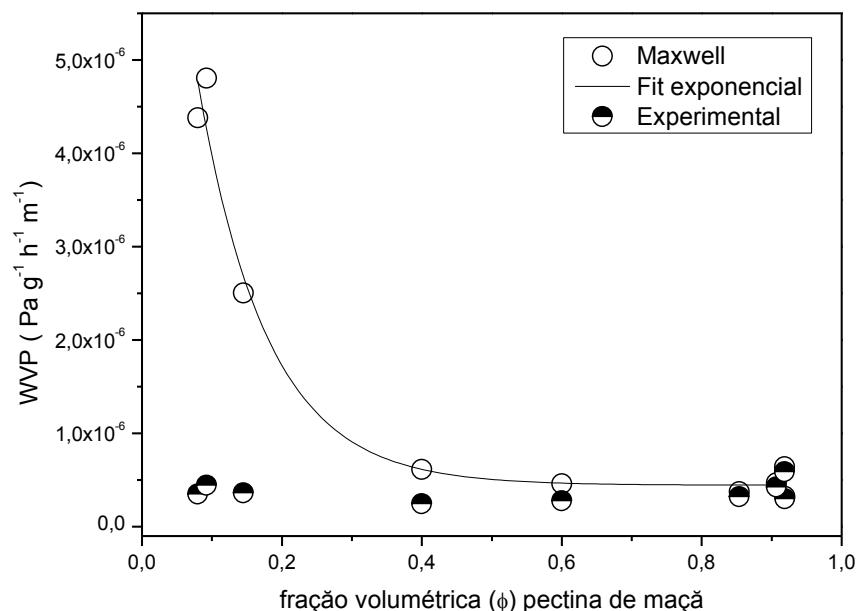
Fonte: A autora.

A partir das micrografias (Figura 64) foi possível identificar mais uma vez, a diferença do ponto de vista morfológico em relação às matrizes poliméricas. A matriz de hidrocoloide (Figura 64a) possui estrutura mais homogênea densa, na qual identificamos a presença de uma única fase.

Já a matriz de pectina de maçã possui estrutura heterogênea, sendo possível identificar duas fases distintas: uma fase densa atribuída a fração da matriz que solubilizou e mostra com caráter denso, (indicado através das setas Figura 64b), e a outra foi atribuída a presença dos aglomerados em geometria mais ou menos esférica.

Diante destes resultados na morfologia das amostras, decidiu-se utilizar o modelo teórico proposto por Maxwell para avaliar o comportamento em termos das propriedades de barreira e morfologia, conforme Figura 65.

Figura 65: Representação comparativa entre o modelo de Maxwell e os dados experimentais.



Fonte: A autora

Os dados obtidos com a previsão do modelo teórico corroboram, mostrando mais uma vez o papel fundamental da matriz de pectina de maçã em termos da diminuição nos valores de WVP como apresentado na Figura 61. Como indicado na Figura 65, os dados teóricos preditos pelo modelo exibiram um comportamento decrescente exponencial à medida que se aumentou a ϕ de pectina de maçã.

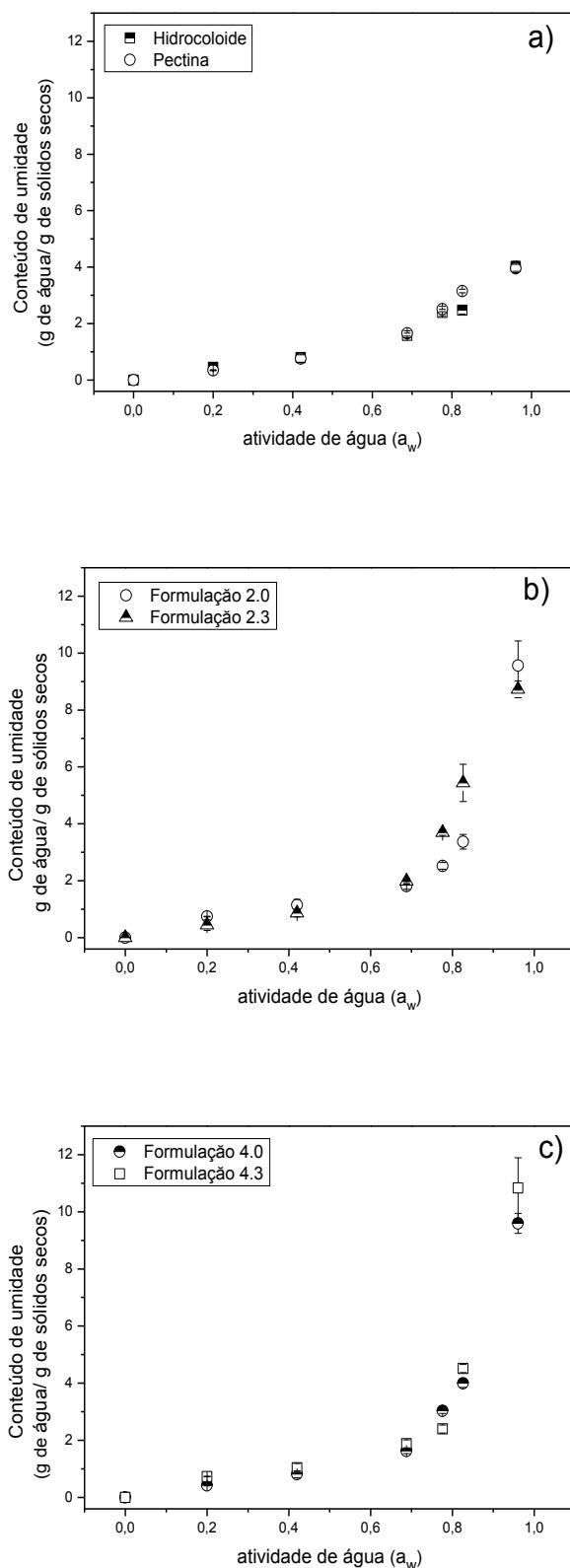
Nesse sentido, a análise comparativa dos valores teóricos preditos através do modelo com os dados obtidos experimentalmente, apresentaram um bom ajuste a partir

de \varnothing próximas a 0,4, ou seja, em menores valores de \varnothing , os valores não convergem para o modelo, indicando uma maior contribuição da matriz densa do hidrocoloide.

Se analisarmos comparativamente os resultados apresentados nas Figuras 61 e 64, foi possível identificar uma correlação entre ambas, ou seja, em regiões nas quais a \varnothing de pectina de maçã foi mínima os resultados experimentais não se ajustaram adequadamente ao modelo de Maxwell (Figura 65), porém, apresentaram tendência ao ajuste para o modelo de miscibilidade (Figura 62).

Esses resultados foram muito importantes para avaliação comparativa em termos de duas propriedades distintas, isto é, morfológica e de barreira aos vapores de água, mas que estão intimamente relacionadas dentro do sistema de blendas poliméricas em avaliação. Posteriormente, ainda dentro das propriedades de barreira foi investigado o perfil de sorção das amostras, conforme apresenta a Figura 66.

Figura 66: Isotermas para as amostras de hidrocoloide e pectina de maçã (a), blendas poliméricas formulações 2.0 e 2.3 (b) e formulações 4.0 e 4.3 (c) respectivamente.



Fonte: A autora.

O perfil das isotermas obtidas experimentalmente (Figura 66) podem ser classificadas como sendo de forma sigmoidal, do tipo III, de acordo com a classificação de BRUNAUER *et al.* (1940) (Figura 12).

Ao estabelecer os devidos comparativos com outros trabalhos da literatura, os resultados se mostraram semelhantes à goma arábica (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014), quitosana (AGUIRRE-LOREDO; RODRIGUEZ-HERNANDEZ; VELAZQUEZ, 2017), pectina (TSAMI; VAGENAS; MARINOS-KOURIS, 1992), pectina com baixo grau de metoxilação (BASU; SHIVHARE; MULEY, 2013), filmes de (PVA), com amido e nanocristais de celulose (POPESCU, DOGARU, POPESCU 2017), filmes de amido e poliácido láctico (MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012).

De acordo com AGUIRRE-LOREDO; RODRIGUEZ-HERNANDEZ; VELAZQUEZ, (2017) as isotermas de sorção obtidas experimentalmente podem ser úteis para compreender as mudanças que ocorrem nos filmes poliméricos quando expostos a diferentes a_w .

Nesse sentido, os valores do conteúdo de umidade (X_{eq}) das matrizes puras (hidrocoloide e pectina de maçã) (Figura 66a) foram inferiores ao das formulações de filmes poliméricos (Figura 66b e 66c) na mesma faixa de a_w investigada. Esses resultados podem estar associados as características estruturais e morfológicas das matrizes individuais e à ausência de aditivos em relação às formulações.

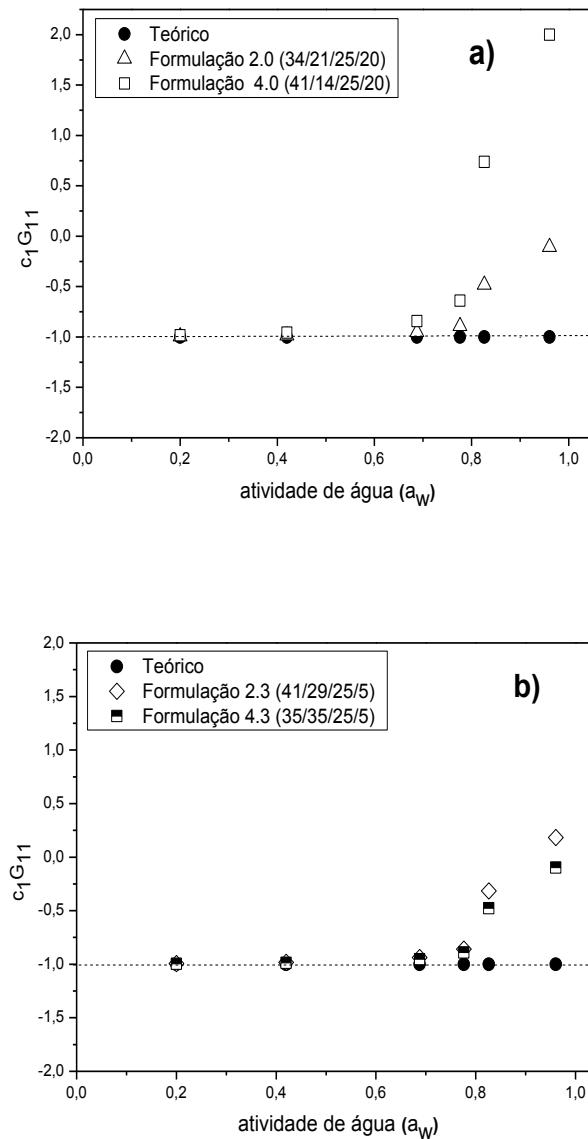
Já para as formulações, a presença de ambos os aditivos (glutaraldeído e glicerol), assim como as distintas percentagens de cada uma das matrizes incorporadas, podem ter contribuído para alterar o comportamento de sorção das amostras, assim como as propriedades morfológicas já observadas.

Ainda em relação às isotermas apresentadas na Figura 65, foi possível identificar um aumento significativo para os valores de conteúdo de umidade das amostras, especialmente em a_w superiores a 0,7. Dessa forma, este resultado sugere a ocorrência de alguma alteração no sistema, o qual pode consequentemente ter contribuído para esta alteração observada.

Uma das possibilidades levantadas foi a formação de *clusteres* de moléculas de água quando expostos em ambiente com mais elevados valores de a_w . De acordo com a literatura consultada, STARKWEATHER Jr (1975), é possível estimá-la através de uma equação teórica como já descrito anteriormente, considerando os valores de \varnothing e a_w . A

Figura 67 apresenta as representações gráficas da função de *clusteres* como função da a_w para as formulações de blendas poliméricas.

Figura 67: Função de *clusteres* (c_1G_{11}) em função da a_w estimada para as formulações poliméricas 2.0 e 4.0 (a) e 2.3 e 4.3 (b) em relação ao valor teórico.



Fonte: A autora.

De acordo com ASSUNÇÃO (2000), quando o valor de c_1G_{11} varia de maneira linear com a a_w , o sistema é considerado como sendo ideal, ou seja, assume valor igual a unidade ($c_1G_{11} = -1$). Na Figura 67 foi representado como sendo a linha pontilhada. Nesta condição, as moléculas de solvente excluem apenas seu próprio volume para outras

moléculas de solvente, não afetando sua distribuição no polímero. Quando c_1G_{II} é maior que a unidade ($c_1G_{II} > -1$) ocorre uma tendência das moléculas de água em se agruparem levando à formação de *clusteres*.

Em relação às formulações de filmes (Figura 67a e 67b) na faixa de a_w compreendida entre (0,2-0,6) os valores experimentais se aproximam do valor teórico (-1), e assim, não ocorreu a formação de *clusteres*. Entretanto, na faixa compreendida entre 0,7-0,9 houve a formação destes. Resultados semelhantes foram obtidos por (SU, 2017) com filmes de PVA com isolado proteico de soja; e por (MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012) com filmes de PVA com amido.

De acordo com STARKWEATHER Jr (1975), a formação destes aglomerados de moléculas de água podem provocar reflexos em termos de algumas propriedades térmicas e de transporte dos polímeros. Assim, pode-se inferir que o aumento significativo nos valores do conteúdo de umidade apresentado na Figura 65 a partir de a_w igual a 0,7 pode estar associado com a formação dos aglomerados de moléculas de água.

Recentemente, POPESCU, DOGARU, POPESCU (2017) reportaram que em filmes de amido e (PVA) incorporados com nanocristais de celulose, quando expostos à a_w em torno de 0,80, ocorreu um aumento significativo nos valores de c_1G_{II} , sugerindo a formação de *clusteres* de moléculas de água de diferentes dimensões.

Para o ajuste dos dados experimentais obtidos com as isotermas apresentadas na Figura 66 foram utilizadas duas equações teóricas para avaliar comparativamente os valores preditos teóricos, com os experimentais.

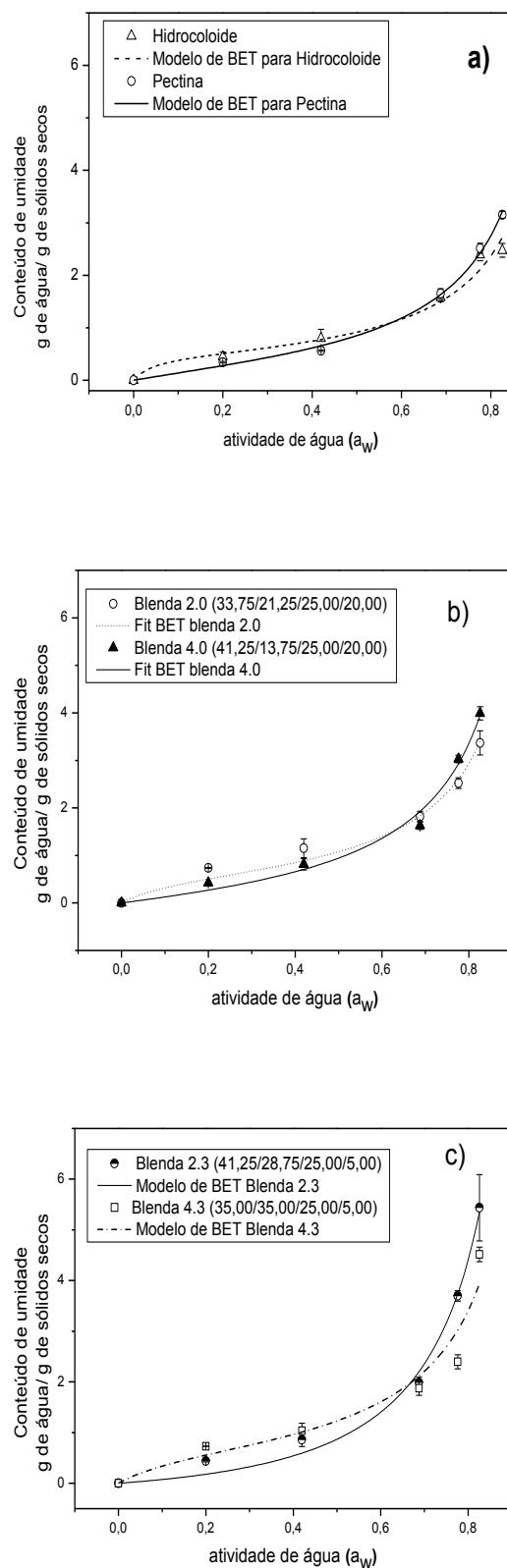
Como já descrito, o modelo de Langmuir considera o processo de sorção como sendo em monocamadas, já os modelos de BET e de GAB consideram o mesmo como em multicamadas. Dentro dos três modelos, o modelo de Langmuir não é o mais adequado para descrever a sorção de filmes poliméricos, porque o perfil da isoterma obtida experimentalmente de acordo com a classificação de BRUNAUER *et al.* (1940) foi muito distinto do predito pelo autor.

Além disso, como suportado pelos resultados já obtidos, em termos de WVP e da formação de *clusteres*, supor que o processo experimental possa ser explicado por meio de um modelo, o qual não considera: a formação e nem a interação entre as camadas de moléculas de água é limitado, e provavelmente não responderá adequadamente em

termos de ajuste matemático. Logo, por esses motivos não se procedeu com o ajuste do modelo de Langmuir.

O ajuste matemático foi realizado com os modelos de BET e de GAB respectivamente. A Figura 68 exibe as isotermas experimentais e o ajuste do modelo de BET.

Figura 68: Isotermas experimentais e ajuste do modelo de BET, matrizes individuais (a), formulações 2.0 e 4.0 (b) e formulações (2.3 e 4.3) em (c).



Fonte: A autora.

É importante destacar que a faixa de a_w de acordo com a literatura para avaliação do modelo de BET é restrita e compreendida entre 0-0,55 (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007). Nesse sentido, optou-se pela extração em relação a esta faixa para aquisição de mais pontos, para um ajuste com mais pontos.

Os resultados obtidos com o ajuste deste modelo são apresentados na Tabela 21, cuja qualidade deste foi analisada através do coeficiente de correlação (R^2), o erro relativo (ERM), e o desvio padrão da estimativa (DPE) respectivamente.

Tabela 21: Parâmetros estimados através do modelo de BET.

Amostras	X _{mB} (g g ⁻¹)	C _B	R ²	ERM (%)	DPE (%)
Pectina (100,00/0,00/0,00/0,00)	0,610 ± 0,0241 ^a	2,300 ± 0,723 ^a	0,996	5,665	0,239
Hidrocoloide (0,00/100,00/0,00/0,00)	0,479 ± 0,0309 ^b	21,643 ± 5,230 ^b	0,991	5,520	0,218
Formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00)	0,605 ± 0,0206 ^a	7,990 ± 1,290 ^c	0,982	4,141	0,132
Formulação 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00)	0,679 ± 0,0221 ^a	2,828 ± 0,224 ^a	0,989	4,143	0,077
Formulação 4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00)	0,786 ± 0,075 ^c	1,532 ± 0,835 ^a	0,986	2,789	0,058
Formulação 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00)	0,705 ± 0,086 ^a	13,345 ± 6,790 ^d	0,919	2,813	0,146

Fonte: A autora. *Valores são apresentados como média ± desvio padrão. Valores de cada coluna seguidos por letras diferentes são estatisticamente diferentes com $p < 0,05$ segundo teste Tukey.

De acordo com a literatura, a qualidade do ajuste dos dados experimentais, sob o ponto de vista da estatística, é considerado satisfatório quando: os valores encontrados para o R^2 forem superiores a 98%, baixos valores de DPE e ERM inferiores a 5% respectivamente (MORAES; PINTO, 2012; AGUIRRE-LOREDO; RODRIGUEZ-HERNANDEZ; VELAZQUEZ, 2017; BAPTESTINI *et al.*, 2017).

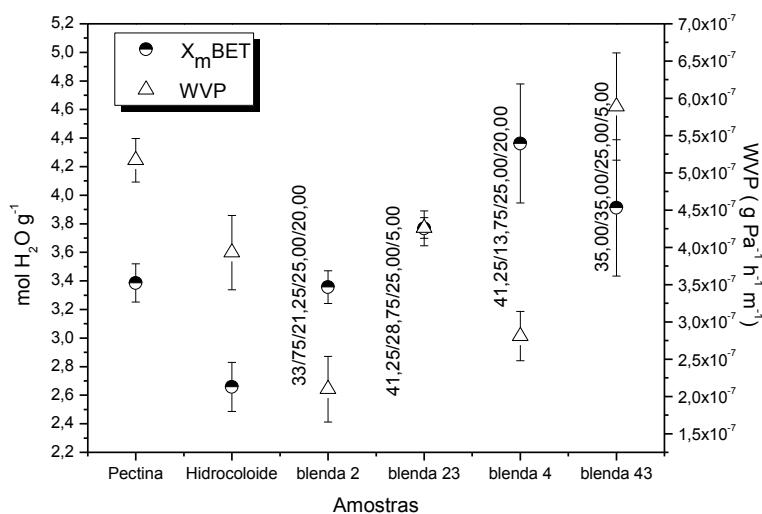
Diante do exposto, em termos do R^2 todas as amostras apresentaram valores elevados, exceto a amostra de formulação 4.3. Porém, é importante a avaliação em termos dos outros parâmetros também, assim, os valores de ERM foram próximos aos 5% descritos pela literatura, e o DPE foi muito baixo.

Em relação a constante X_{mB}, todas as amostras apresentaram valores semelhantes com $p > 0,05$, à exceção das amostras de hidrocoloide que assumiu menores valores, e a amostra de formulação 4.0, a qual assumiu um valor mais elevado para a

constante em questão. Já para a constante C_B houve uma maior amplitude dentro do conjunto de amostras com $p < 0,05$, com destaque para as amostras de hidrocoloide e formulação 4.3, as quais assumiram valores elevados.

Portanto, sob o ponto de vista da estatística os dados experimentais se ajustaram ao modelo teórico de BET. Contudo, mais do que a análise em termos numéricos é importante estabelecer comparativos, como por exemplo, com os dados de WVP, conforme Figura 69, para analisar se o modelo teórico pode ser utilizado como subsídio para discussão de resultados experimentais.

Figura 69: Comparativo entre a monomocada de moléculas de água estimadas através de BET e os dados de WVP.



Fonte: A autora.

A análise conjunta das propriedades de transporte permitiu diferenciar o comportamento das matrizes individuais. Desse modo, através dos resultados estimados para uma das constantes características do modelo, a matriz de hidrocoloide sorveu uma menor quantidade de água e WVP também. Já a matriz de pectina de maçã, apresentou comportamento inverso.

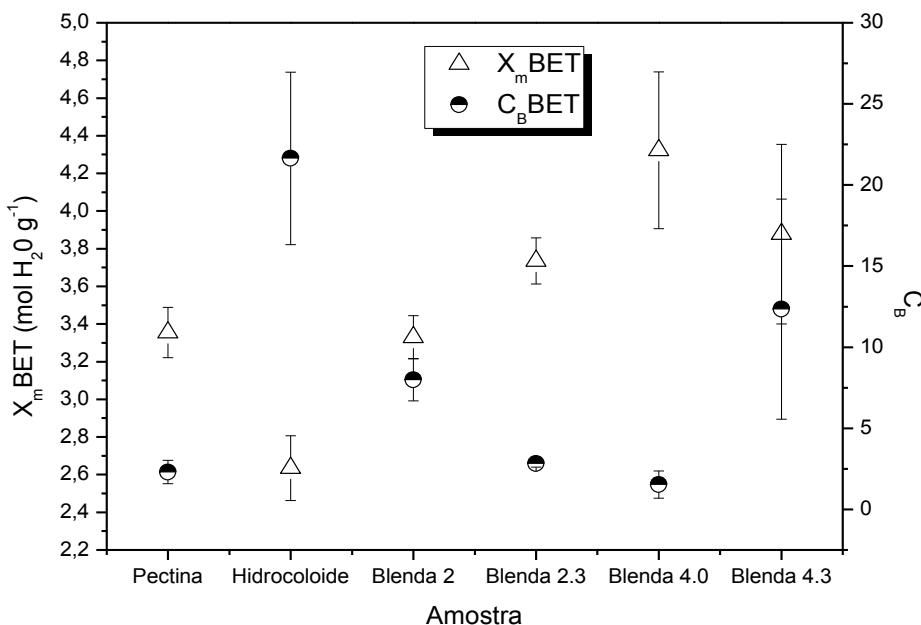
A avaliação conjunta de ambas as propriedades em relação às formulações das blendas poliméricas, mostrou que em decorrência das formulações, estas possuem um comportamento próprio, por exemplo: a amostra de formulação 2.0 exibiu uma minimização em termos de ambas as propriedades em avaliação; a amostra de formulação 2.3 exibiu comportamentos próximos em termos destas propriedades. Já a amostra de

formulação 4.0 exibiu uma maior quantidade de água através da sorção, conquanto apresentou uma menor WVP. Por fim, a amostra de formulação 4.3 exibiu maiores valores para a sorção e para WVP também.

Dessa forma, é importante destacar que no processo de sorção ocorrem os fenômenos da adsorção, absorção e dessorção. No primeiro, as moléculas do penetrante (água) permanecem na superfície da amostra, enquanto que no segundo caso, as moléculas migram para o interior da amostra. Por fim, o último caso, considera que uma parcela das moléculas que foram absorvidas pode migrar para a superfície novamente e dessorver (permeação). Aqui não se fez nenhuma distinção entre absorção e adsorção. Desse modo, considerou-se o somatório destes, o que pode explicar a heterogeneidade de alguns resultados obtidos.

Conforme descrito por TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS (2001) a constante C_B (Tabela 21) está associada a diferença logarítmica entre o potencial químico das moléculas de água no estado puro (líquido) e na monocamada de sorção. A Figura 70 exibe a representação gráfica de maneira comparativa das constantes estimadas pelo modelo de BET.

Figura 70: Comparativo entre a monomocada de moléculas de água estimadas através de BET (X_{mB}) e a constante C_B como função das amostras.

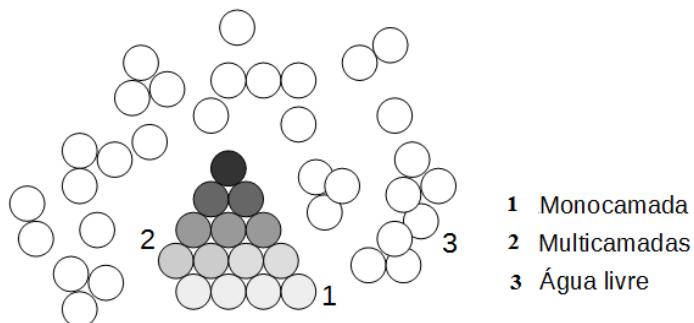


Fonte: A autora.

A análise comparativa das constantes permitiu a realização de algumas inferências sobre o processo de transporte destes materiais: as matrizes apresentaram comportamento (particular) inversamente proporcional entre as constantes. Nesse sentido, a amostra de pectina de maçã exibiu menores valores de C_B mas, em contrapartida maiores valores de X_{mB} . Já a outra matriz exibiu comportamento inverso em relação às constantes.

As moléculas do penetrante (água) podem estar presentes de três maneiras distintas (Figura 71) as quais são importantes para entender o processo de sorção dos materiais poliméricos, sendo eles: água constituinte da monocamada (1), água formando as multicamadas (2) e água livre (3) respectivamente.

Figura 71: Representação para as formas, as quais as moléculas de água podem estar presentes em materiais.



Fonte: A autora.

As moléculas de água que constituem a monocamada podem ser representadas pela constante X_m , a qual descreve as moléculas que se encontram intimamente ligada às cadeias poliméricas, sendo difícil de ser removida. Numericamente, indica a quantidade de moléculas de água sorvida por grama de material seco em termos de unidades g g^{-1} ou mol g^{-1} .

Diante disso, podemos inferir que a matriz de pectina de maçã contribui dentro do processo de transporte, para a formação da monocamada nas formulações, (veja na Tabela 21, que à medida que o teor desta foi progressivamente aumentado houve um aumento em termos de X_m) com máximo centrado na formulação 4.0.

Contudo, em um primeiro momento a presença desta matriz contribuiu para tornar a amostra mais hidrofilica, porém outras variáveis também exercem influência dentro do processo como um todo, como por exemplo, a presença de aditivos e a morfologia da amostra. Veja que a formulação 4.3 assume menores valores de X_{mB} , o que

pode estar relacionado principalmente com a morfologia mais homogênea desta amostra (veja Figura 53).

O modelo de BET considera que o processo de sorção ocorra com a formação das multicamadas como exibe a Figura 71, porém, não considera que haja interação entre as camadas, ou seja, é como se as camadas constituintes da multicamada fosse independentes (ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, 2011). Essa consideração é incorreta para materiais heterogêneos, como é o caso das amostras deste trabalho, pois há interação entre as fases.

A constante C_B como já descrito por TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS (2001), está relacionada com a diferença entre a energia de sorção para a monocamada e para o líquido puro. Ao analisarmos essa consideração frente aos dados experimentais, permite-se inferir que, quanto menor for o valor desta constante, mais a amostra se assemelha ao líquido puro.

A análise em termos dos valores de C_B sugere mais uma vez que a pectina de maçã atua na minimização em termos dos valores de C_B das blendas poliméricas. Isso porque, ao comparar com o valor obtido para o hidrocoloide puro os valores foram inferiores. Outro ponto, que pode explicar o ligeiro acréscimo deste parâmetro para amostra 4.3, pode estar associado com a sua morfologia mais densa, com maior contribuição da matriz do hidrocoloide (Figura 53) em relação às demais formulações.

Outra inferência possível foi que nas amostras que possuem menores valores de C_B , as moléculas do penetrante se assemelham ao líquido puro, isto é, água livre. Logo, possuem uma maior tendência para a formação de *clusteres*.

Nessa linha, se considerarmos o menor valor de C_B da amostra 4.0 com sua maior tendência de formação dos aglomerados (Figura 67a), os resultados corroboram. Comportamento semelhante seria, esperado para a formulação 2.0, a qual também tem uma tendência a formação destes. Contudo, esse modelo não descreve adequadamente o comportamento desta amostra. Continuando, as amostras de formulação 2.3 e 4.3 (Figura 67b) possuem uma menor tendência de formação de *clusteres*, desse modo, era esperado que estas formulações assumissem maiores valores para C_B , o que foi observado somente para a formulação 4.3.

Portanto, esse modelo descreve bem o comportamento de sorção das amostras, sob o ponto de vista matemático (estatístico), mas sob outros pontos de vista dos resultados experimentais, como WVP e formação de *clusteres*, não pode ser

considerado como um dos mais adequados. Na sequência outros resultados experimentais serão confrontados com o predito pelo modelo para a avaliação de sua adequabilidade para descrevê-los.

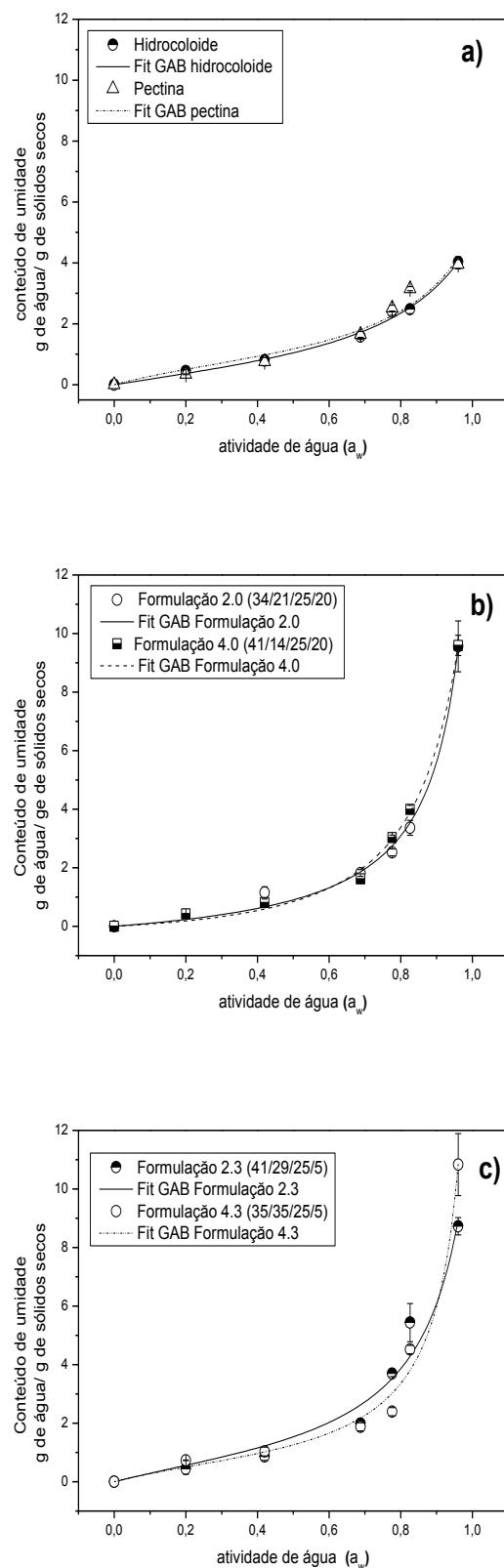
Para efeitos comparativos com a literatura não foram encontrados registros para as amostras de pectina de maçã e hidrocoloide, os quais foram ajustados através deste modelo, por esse motivo não foram realizados os devidos comparativos.

ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, (2011) tratam C_B como sendo uma constante do calor de sorção, que relaciona a diferença entre as moléculas que absorvem energia da monocamada e as demais camadas restantes. Assim, sugere-se que quando essa constante assume valores mínimos, como é o caso da amostra 4.0, mais moléculas estarão livres.

Além do modelo de BET, o modelo de GAB também foi considerado. Em linhas gerais, este modelo também descreve o processo de sorção como sendo em multicamadas, porém, um dos grandes avanços foi a possibilidade de se trabalhar com uma faixa de a_w ampliada, e a incorporação de uma constante adicional (k) que permite um ajuste mais adequado. Este considera também que as camadas constituintes da multicamada possuem interação.

A Figura 72 exibe o ajuste dos dados experimentais em relação ao predito para esse modelo.

Figura 72: Isotermas experimentais e ajuste do modelo de GAB, matrizes individuais (a), formulações 2.0 e 4.0 (b) e formulações (2.3 e 4.3) em (c).



Fonte: A autora.

O ajuste dos dados experimentais em relação ao modelo, a partir da análise qualitativa, foi satisfatório levando em consideração a dispersão dos pontos. A Tabela 22 descreve os parâmetros estimados através do modelo de GAB.

Tabela 22: Parâmetros de ajuste para isoterma de GAB para as amostras*.

Amostras	X _{mG} (g g ⁻¹)	C _G	K	R ²	ERM (%)	DPE (%)
Pectina (100,00/0,00/0,00/0,00)	0,922 ± 0,102 ^a	4,223 ± 2,702 ^a	0,824 ± 0,018 ^a	0,954	5,332	0,228
Hidrocoloide (0,00/100,00/0,00/0,00)	1,071 ± 0,300 ^a	2,140 ± 1,355 ^a	0,799 ± 0,045 ^a	0,991	4,421	0,157
Formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00)	1,013 ± 0,022 ^a	1,006 ± 0,295 ^b	0,941 ± 0,004 ^a	0,989	3,566	0,101
Formulação 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00)	1,339 ± 0,756 ^b	1,091 ± 2,075 ^c	0,909 ± 0,010 ^a	0,961	8,006	0,348
Formulação 4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00)	1,981 ± 2,325 ^c	0,389 ± 0,592 ^d	0,891 ± 0,076 ^a	0,995	1,220	0,101
Formulação 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00)	0,825 ± 0,197 ^a	4,075 ± 7,433 ^a	0,963 ± 0,016 ^a	0,981	2,772	0,193

Fonte: A autora. *Valores são apresentados como média ± desvio padrão. Valores de cada coluna seguidos por letras diferentes são estatisticamente diferentes com p< 0,05 segundo teste Tukey.

Dentro do conjunto de amostras, a matriz de hidrocoloide e a formulação 2.0, 4.0 e 4.3 apresentaram elevados valores para R² na faixa de (0,98-0,99), com valores de ERM inferiores a 5%, e DPE menor que 0,2%, indicando assim um bom ajuste em relação ao modelo de GAB.

As amostras de pectina de maçã e a formulação 2.3 apresentaram um ajuste inferior, com (R² ~ 0,96, ERM superior a 5%, no entanto abaixo dos 10% aceitáveis, e com DPE superior a 0,2%). Se analisarmos, dentro do conjunto de amostras, a formulação 4.0 foi que mostrou melhor ajuste.

A constante atribuída a formação da monomocada de moléculas de água, as quais permanecem intimamente ligadas às cadeias poliméricas, também foi estimada conforme Tabela 22. Sob o ponto de vista da estatística houve diferenças significativas entre as formulações no que se refere aos valores deste parâmetro, especialmente para as formulações 2.3 e 4.0.

Em relação aos registros encontrados na literatura, VELÀZQUEZ-GUTIÉRREZ *et al.* (2015) obtiveram para mucilagem obtida a partir das sementes de chia os parâmetros (X_{mG}, C_G e k) com os valores de 7,93 g g⁻¹, 4,97 e 0,872 respectivamente. Estas discrepâncias podem estar relacionadas com o procedimento

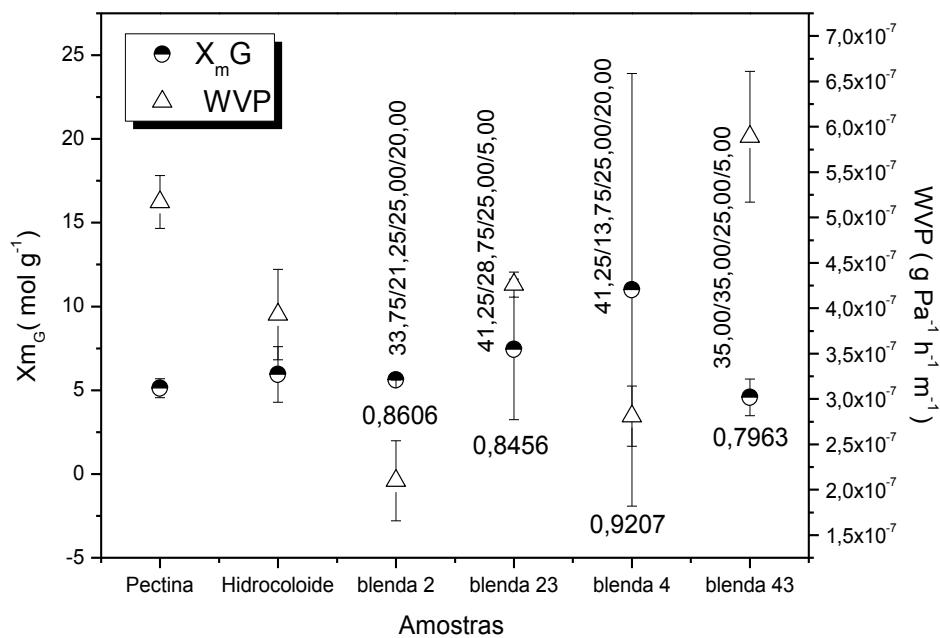
empregado na obtenção das amostras, assim como o procedimento utilizado para avaliação do ajuste dos dados.

TSAMI; VAGENAS; MARINOS-KOURIS (1992) obtiveram para géis de pectina de maçã, o valor de X_{mG} estimados em $0,792 \text{ g g}^{-1}$. No entanto, as outras constantes (C_G e k) não são mencionadas. BASU; SHIVHARE; MULEY (2013) obtiveram para filmes de pectina com baixo grau de metoxilação os valores para os parâmetros de GAB (X_{mG} , C_G e k) os valores de $2,10 \text{ g g}^{-1}$, $0,03$ e $4,12$, respectivamente. As diferenças entre os valores podem estar associados com o tipo de pectina utilizado (grau de metoxilação), uma vez que este parâmetro altera as propriedades físicas e químicas deste biopolímero.

Ao comparar os resultados obtidos com as matrizes com o que foram encontrados na literatura, alguns valores foram distintos e podem estar associados a algumas variáveis tais como: temperatura na qual o ensaio foi realizado, uso de a_w distintas, qualidade do ajuste em relação ao modelo matemático dentre outros.

A análise comparativa da constante X_{mG} em relação aos valores experimentais de WVP também foi realizada e é apresentada na Figura 73.

Figura 73: Comparativo entre a monocamada de moléculas de água estimadas através de GAB e os dados de WVP.



Fonte: A autora.

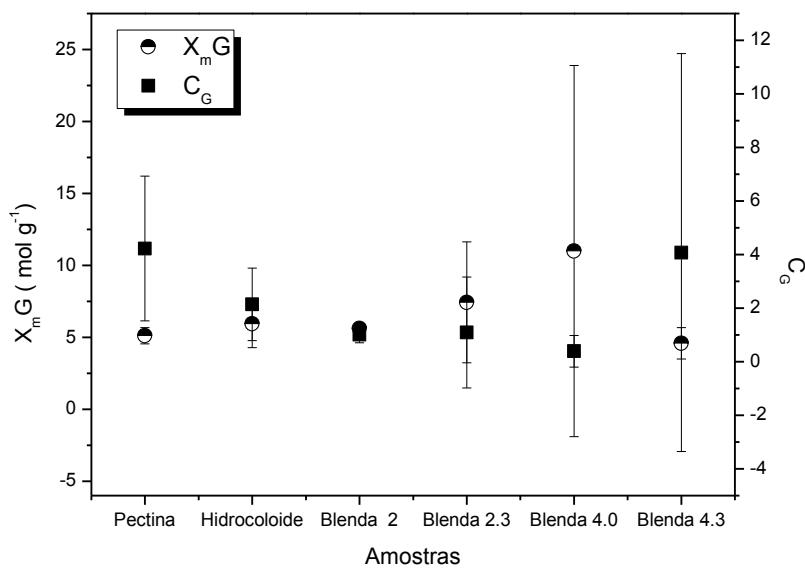
Os valores atribuídos a formação da monocamada (X_{mG}) foi de certa forma mais homogêneo no que se refere a amplitude dos dados obtidos, com máximo centrado na formulação 4.0. Ao comparar os valores da monocamada estimados através de ambos os modelos, os valores preditos para X_{mG} foram superiores ao X_{mB} , o que está de acordo com a previsão reportada na literatura (Timmermann; Chirife; Iglesias (2001)).

A constante adicional do modelo de GAB k , conforme descrito por Andrade; Lemus; Pérez (2011) mede a diferença entre o potencial químico entre as moléculas do segundo estágio e das moléculas do líquido puro. Sob o ponto de vista da estatística não houve diferença significativa entre as formulações com $p>0,05$ conforme descrito na Tabela 22.

Para Timmermann; Chirife; Iglesias (2001) esta constante é fundamental para um bom ajuste dos dados experimentais, e tem seu valor predito como sendo inferior a unidade. Desse modo, o que foi obtido com o ajuste corrobora com a literatura.

Estes autores também relataram que os valores preditos para X_{mB} são inferiores aos preditos para X_{mG} . E para a constante C_B são superiores ao predito para C_G . Se analisarmos, os resultados obtidos para estas constantes ratifica o que pressupõem a literatura. Contudo, informações mais detalhadas que possam ser utilizadas para descrever esse resultado não foram encontradas. A Figura 74 exibe de maneira comparativa os valores das constantes X_{mG} e C_G estimados através do modelo de GAB.

Figura 74: Comparativo entre as constantes X_{mG} e C_G como função da formulação das amostras.



Fonte: A autora.

A constante C_G descreve a diferença de energia entre as moléculas presentes na multicamada em relação à monocamada, ao passo que a C_B descreve a diferença de energia entre as moléculas da monocamada em relação ao líquido puro. Desse modo, quando a constante C_B assume menores valores, há uma tendência das moléculas do penetrante se assemelharem ao líquido puro (água livre). Ao comparar o valor estimado para esta constante, com a tendência das formulações de blendas poliméricas de formarem *clusteres*, os resultados corroboram.

Nessa mesma linha, se pensarmos que quanto menor for o valor de C_G as moléculas da multicamada se assemelham a da monocamada, isso porque, neste modelo há consideração de que uma camada possa interagir com outra, o que pode explicar os resultados preditos. Já para o modelo de BET, as multicamadas não interagem entre si, o que pode explicar a grande diferença para algumas amostras.

Retomando, se as moléculas que compõem a multicamada se assemelham à monocamada, corrobora com os mais elevados valores estimados para as amostras de formulação 4.0 em termos de X_{mG} , a qual assumiu menor valor de C_G . Novamente, se a constante C_G assumir menores valores, uma fração das moléculas pode apresentar-se na forma de água livre formando *clusteres*.

Diante de todo o exposto, os valores preditos pelas constantes dos dois modelos serão utilizados para avaliar se o modelo por meio destes valores apresenta-se como adequado para descrever alguns resultados experimentais, tais como a entalpia das amostras acondicionadas em um ambiente com elevada a_w , conforme Tabela 23.

Tabela 23: Comparativo entre os valores de C_B e C_G e entalpia (ΔH) para as amostras estimadas utilizando os dados da análise de DSC.

Amostras	C_B	C_G	$\Delta H (\text{J g}^{-1})$
Pectina (100,00/0,00/0,00/0,00)	$2,300 \pm 0,723$	$4,223 \pm 2,702$	291,4
Hidrocoloide (0,00/100,00/0,00/0,00)	$21,643 \pm 5,230$	$2,140 \pm 1,355$	178,1
Formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00)	$7,990 \pm 1,290$	$1,006 \pm 0,295$	199,6
Formulação 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00)	$2,828 \pm 0,224$	$1,091 \pm 2,075$	350,6
Formulação 4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00)	$1,532 \pm 0,835$	$0,389 \pm 0,592$	235,4
Formulação 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00)	$13,345 \pm 6,790$	$4,075 \pm 7,433$	392,5

Fonte: A autora.

Ao realizar a análise comparativamente das constantes C_B e C_G com a tendência de formação de *clusteres*, foi possível observar a partir de algumas inferências, que a última descreve de maneira mais adequada esta propriedade, considerando uma maior parcela de água livre.

Se associarmos que a parcela de água livre, possui maior tendência de interação com outras moléculas do penetrante do que com a matriz polimérica, pode explicar os menores valores de entalpia observados para as amostras de formulação 2.0 e 4.0 (Tabela 23).

Em suma, avaliar o comportamento da sorção em termos dos modelos teóricos foi importante, porque mais do que o ajuste matemático é relevante utilizá-los para tentar explicar alguns resultados experimentais.

Ainda dentro das propriedades de transporte serão apresentados na sequência, os resultados obtidos com a estimativa do coeficiente de difusão aos vapores de água (D^w) das amostras como função da a_w .

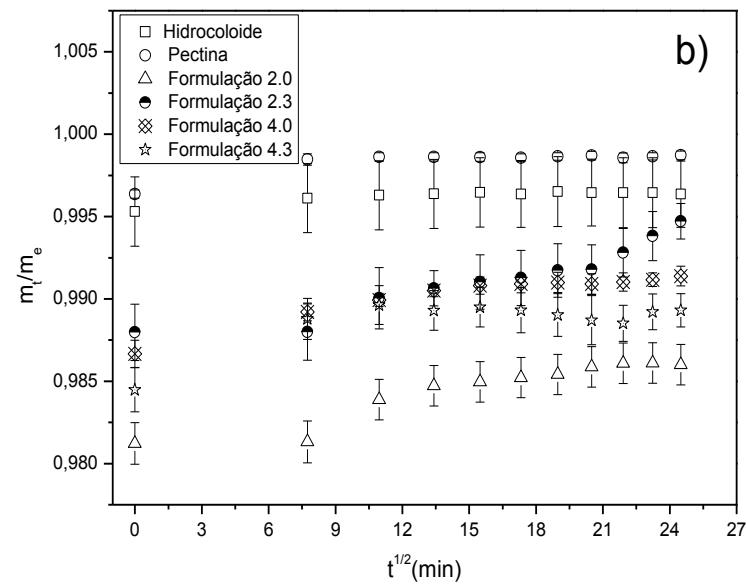
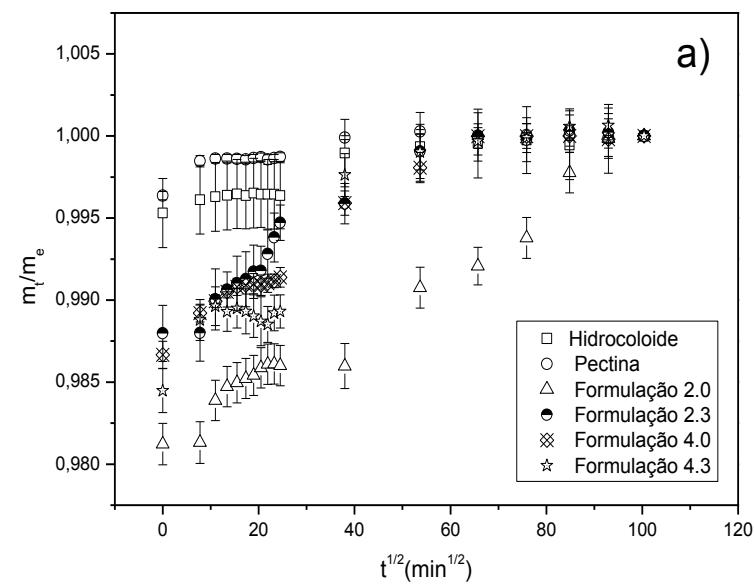
Os cálculos foram realizados considerando os dados obtidos experimentalmente através da isotermia de sorção, isso porque, para o ajuste em termos

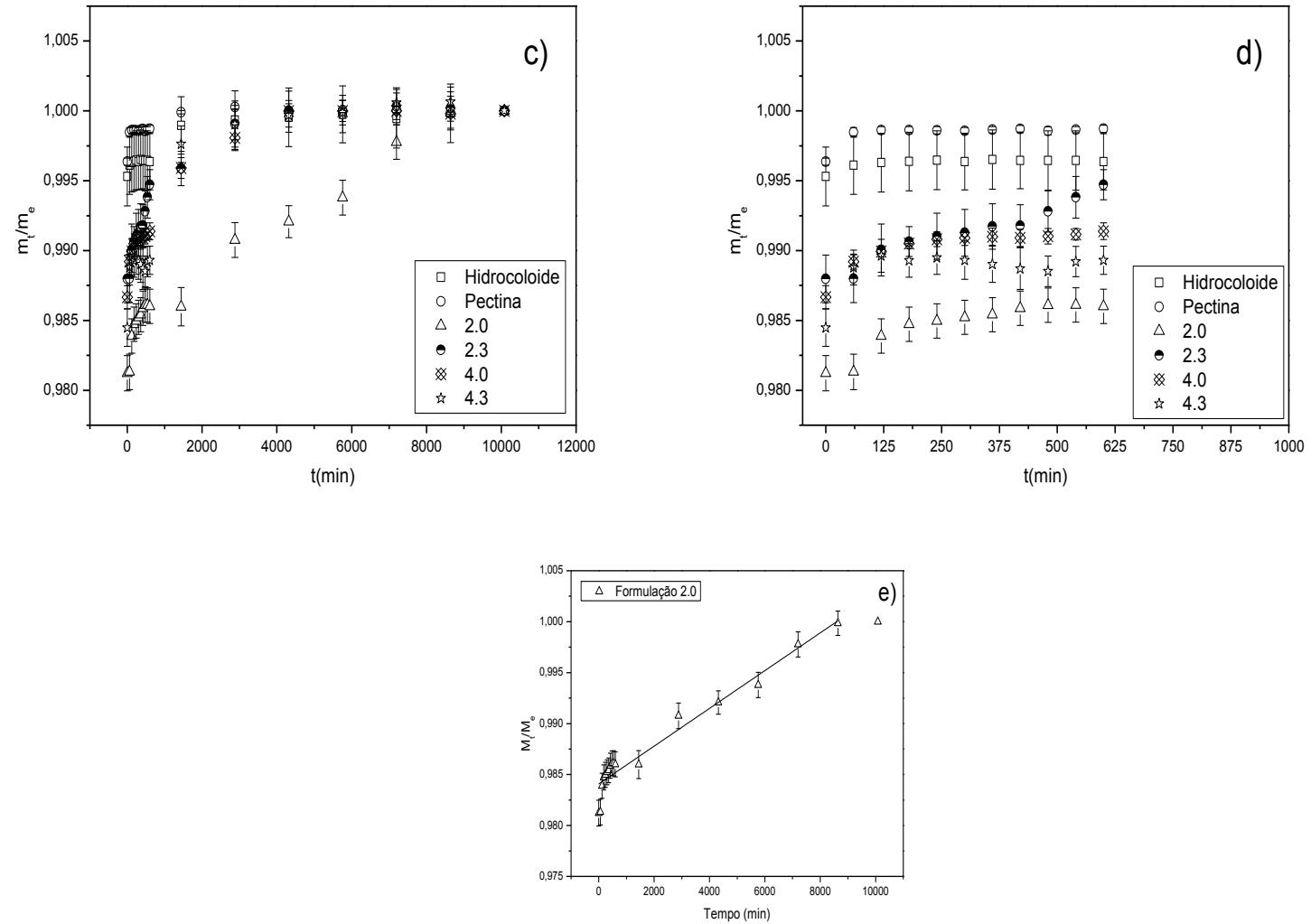
dos modelos teóricos se considerou somente o valor inicial e o valor em equilíbrio. Assim, os demais pontos adquiridos durante o ensaio não foram utilizados.

Para estimar o mecanismo da difusão a partir dos trabalhos de CRANCK (1975) foram utilizados os valores iniciais do tempo de sorção das amostras, como pređito pelo comportamento fickiano, através de uma relação linear entre (M_T/M_e) em função do $t^{1/2}$.

É importante salientar que em maiores valores de tempo de sorção ocorreram alterações no comportamento linear da representação e por esse motivo não foram utilizados, conforme Figura 75.

Figura 75: Curvas típicas de M_t/M_e em função de $t^{1/2}$ para as amostras armazenadas em aw 0,95 (a), aproximação indicando a região utilizada para o ajuste linear para estimativa do Dw em (b), curvas típicas de M_t/M_e em função de t para as amostras armazenadas em aw 0.95 (c) e aproximação da região referente aos pontos adquiridos durante as primeiras horas do ensaio (d) e curva típica de M_t/M_e em função de t para amostra 2.0 (e).





Fonte: A autora.

Para estimativa dos valores de D^w , o processo foi considerado como sendo tipicamente fickiano (Figuras 75b). Em um primeiro momento, esse modelo foi considerado com base em termos matemáticos se fornecia ajuste em relação aos dados experimentais.

Contudo, como esperado com valores mais elevados de tempo (t) ocorreram desvios em relação à linearidade deste comportamento. Outro ponto que merece ser destacado como justificativa para estimativa, mesmo que indireta, dos valores de D^w é a possibilidade de avaliá-los como função da a_w .

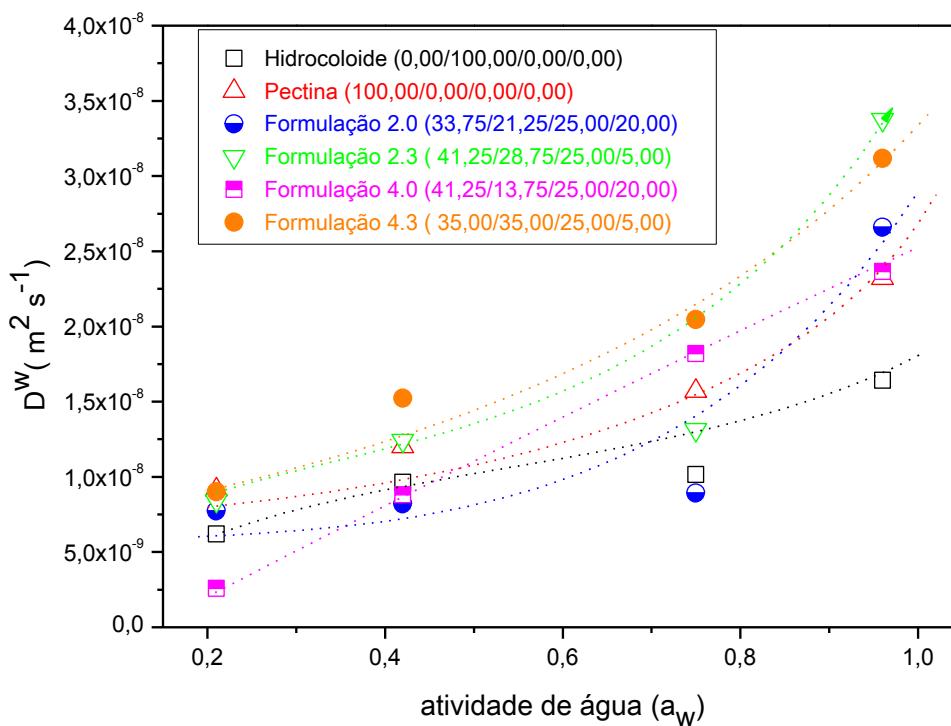
Retomando, ao analisar o comportamento de cada formulação (Figura 75a) foi possível identificar que a amostra de formulação 2.0 (33, 75 % pectina, 21,25% hidrocoloide, 25,00% glicerol e 20,00% glutaraldeído) assumiu um comportamento distinto das demais dentro do conjunto de amostras. Na tentativa de explicar este comportamento, as curvas de M_T/M_e em função de t também foram registradas (Figura 73c-e).

Conforme SPERLING (2006) as curvas do gradiente de massa em função de t^1 , é conhecido como caso do tipo II. As curvas obtidas com os dados experimentais para as amostras são apresentadas na Figura 75c. Diante de todo o conjunto de amostras, a formulação 2.0 foi a que exibiu melhor ajuste dos dados experimentais em relação ao mecanismo de difusão conhecido como caso II.

Se o polímero estiver abaixo da sua T_g o processo difusional é mais lento, sendo conhecido como caso do tipo II (SPERLING 2006). Ao analisar, os valores da T_g das amostras (veja Tabela 15), a amostra de formulação 2.0 foi a que exibiu dentro do conjunto maior valor de T_g (45 °C). Desse modo, sob o ponto de vista da mobilidade das cadeias poliméricas, esta amostra encontra-se no estado vítreo com pouca mobilidade, indicando a ocorrência do processo difusional lento. Esta amostra também, exibiu pouca variação em relação aos valores de D^w , com um comportamento relativamente constante como descrito na Figura 76.

O processo de inchamento das amostras, além da T_g , também exerce influência quanto ao processo difusional. Como já descrito, esta mesma amostra exibiu dentro do conjunto o maior valor para o inchamento, o que ratifica a influência de ambas as propriedades quanto aos processos de transporte.

Figura 76: Coeficiente de difusão do penetrante água (D^W) em função da a_w .



Fonte: A autora.

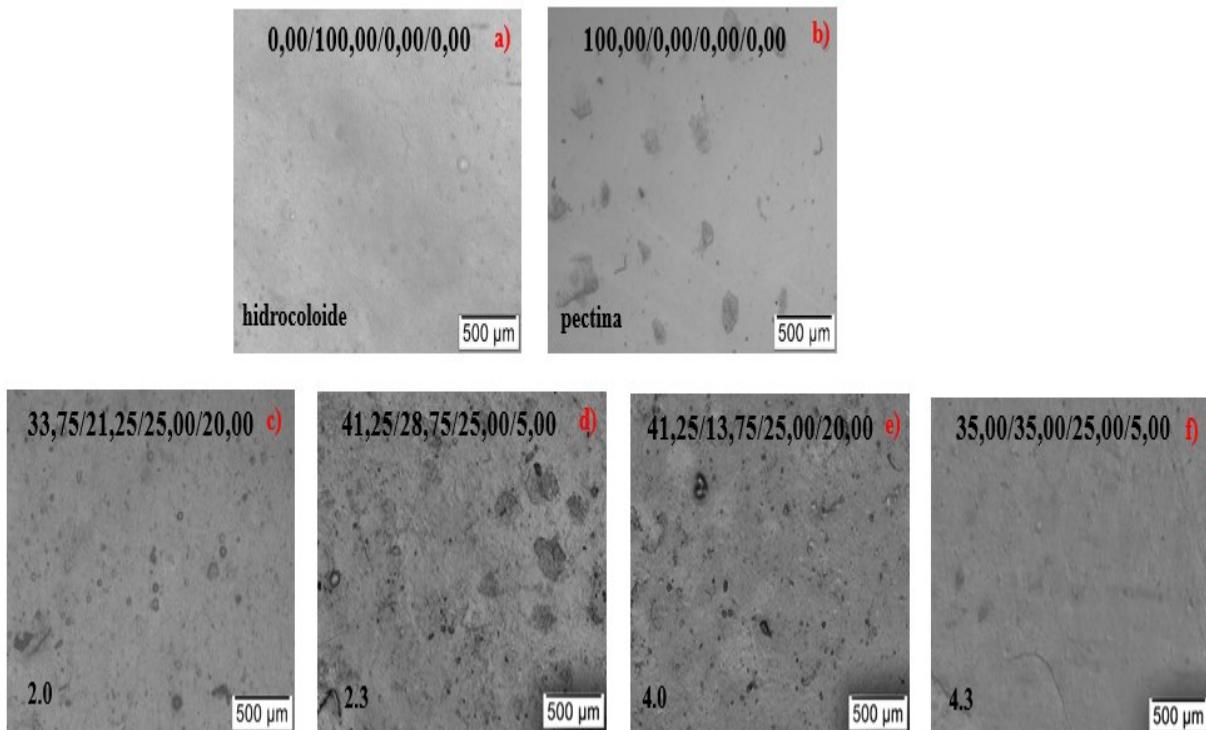
Além das propriedades citadas anteriormente, a morfologia das amostras também influenciaram o processo de transporte em termos da sorção, difusão e permeação, como já descrito.

Conforme Figura 76, a matriz de hidrocoloide exibiu comportamento constante com pouca variação na medida em que a a_w foi progressivamente aumentada. Confirmando que, em termos das formulações de blendas poliméricas, a matriz de pectina de maçã contribuiu significativamente para os resultados observados em termos das propriedades de transporte.

Evidentemente, em decorrência da composição das formulações houve alterações nos valores de D^W . Como já descrito, era esperado que a partir de a_w acima de 0,7 devido a formação de *clusteres*, ocorresse uma diminuição em termos dos valores deste parâmetro. Contudo, esse comportamento esperado não foi observado, mostrando que a formação destes aglomerados exerceu pouca influência em termos do processo difusional.

Uma possível explicação para esse resultado pode vir da morfologia distinta das formulações, como consequência da composição da formulação. Para suportar a discussão serão apresentadas na Figura 77 as imagens de MO das formulações.

Figura 77: Imagens de microscopia óptica para as amostras de hidrocoloide (a), pectina de maçã (b), formulação 2.0 (c), formulação 2.3 (d), formulação 4.0 (e), formulação 4.3 (f) respectivamente.



Fonte: A autora.

O comportamento com pouca variação para a matriz de hidrocoloide pode ser explicado através da morfologia densa desta matriz, ratificando os resultados observados em termos permeação, cujo valor foi de WVP ($3,93 \times 10^{-7} \text{ g Pa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-1}$).

A matriz de pectina de maçã (Figura 77b) se apresenta com duas fases, uma fase densa, e outra com a presença de alguns aglomerados, e se mostrou mais permeável ($5,17 \times 10^{-7} \text{ g Pa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-1}$). Parece contraditório, existir aglomerados e ser mais permeável, contudo é importante relembrar que se trata de uma matriz heterogênea, logo, uma possível explicação pode estar associada a preparação do filme utilizado no ensaio ter uma maior contribuição da parte densa, da matriz heterogênea. Além disso, nem todo aglomerado tem uniformidade, por isso este pode ser permeável.

Além das contribuições morfológicas, o caráter mais hidrofilico da matriz de pectina de maçã evidenciado através do menor valor de ângulo de contato em água ($67,8^\circ$) corrobora com os resultados obtidos. Os aglomerados presentes na matriz de pectina de maçã atuam como “barreira”, contudo, é uma barreira com potencial hidrofilico. Já no caso das formulações das blendas poliméricas, a presença dos aditivos também tem influência nas propriedades de barreira, diminuindo o potencial hidrofilico em decorrência da composição das formulações.

Como já foi descrito para os resultados de sorção, esta matriz devido a sua geometria atua como “barreira” dificultando tanto o processo difusional quanto a permeação. Embora, em maiores valores de a_w , as amostras começam a intumescer tornando o processo facilitado, e assim os valores de D^w aumentam.

Ao analisar as formulações de blendas poliméricas, a amostra de formulação 2.0 (33,75% pectina, 21,25% hidrocoloide, 25,00% glicerol e 20,00% glutaraldeído) se mostrou semelhante à matriz de hidrocoloide, mesmo com o teor da pectina sendo superior ao do hidrocoloide. Em relação a morfologia dessa amostra, se mostrou com uma camada densa, atribuída a presença do hidrocoloide, com pequenos grãos distribuídos, atribuídos a matriz de pectina. Ocorreu um distanciamento em relação aos resultados da matriz de hidrocoloide somente, em a_w próxima a unidade, isso pode estar associado ao inchamento dessa amostra nessa condição.

Para a amostra de formulação 2.3 (41,25% pectina, 28,75% hidrocoloide, 25,00% glicerol e 20,00% glutaraldeído) houve uma flutuação em relação aos valores de D^w , que se mantiveram constantes em função do aumento nos valores de a_w , com exceção da a_w próxima a 0,7 (Figura 76). A morfologia dessa amostra também há a presença de uma estrutura densa atribuída ao hidrocoloide, com a presença de alguns grãos na microestrutura do material.

Uma das hipóteses levantadas para explicar essa flutuação nos resultados obtidos, pode ser explicada sob o ponto de vista morfológico. Ao analisar a amostra de formulação 2.3 (Figura 77d) duas fases foram identificadas, uma com a nítida presença dos aglomerados atribuídos a matriz de pectina de maçã, e outra densa, atribuídas a fração de pectina de maçã que foi solubilizada e de hidrocoloide também.

Logo, se associarmos o comportamento heterogêneo da amostra 2.3, com a flutuação em termos dos valores de D^w , permite-se uma inferência, ou seja, em a_w , nas quais houve uma minimização em termos de D^w , pode ser atribuída a contribuição majoritária da matriz de pectina de maçã, ao passo que nas regiões em que houve o

aumento a fração com caráter mais denso, pode ter contribuído para o aumento em termos de D^w , isso porque, não há a presença dos aglomerados.

Para a amostra de formulação 4.0 (41,25% pectina, 13,75% hidrocoloide, 25,00% glicerol e 20,00% glutaraldeído) houve um comportamento linear em relação aos valores de D^w (Figura 76). É importante destacar que, a porcentagem da matriz de pectina de maçã foi a mesma utilizada na formulação 2.3. Assim, o que parece estar contribuindo para esse resultado pode ser a porcentagem do aditivo glutaraldeído mais elevada. Houve também uma diminuição na porcentagem do hidrocoloide, no entanto, o hidrocoloide não exerce influência significativa em relação aos valores de D^w .

Por fim, a amostra de formulação 4.3 (35,00% pectina, 35,005 hidrocoloide, 25,00% glicerol e 5,00% glutaraldeído) apresentou comportamento crescente em relação aos valores de D^w conforme Figura 76. O teor de pectina de maçã empregado nesta formulação foi próximo ao empregado na amostra de formulação 2.0 (aproximadamente 35,00%). Contudo, essa amostra apresentou uma morfologia de acordo com Figura 77 mais homogênea, e sem a presença de aglomerados.

Diante dos resultados obtidos com WVP e D^w houve uma correlação, isto é, a matriz de hidrocoloide difundiu menos, e também foi menos permeável. Ao passo, que as amostras que difundiram mais, ou seja, as formulações 2.3 e 4.3 foram mais permeáveis. Este resultados ratificam que os processos estão intimamente relacionados.

Portanto, os resultados obtidos confirmam os dados obtidos com outras propriedades, isto é, mais do que o teor percentual da matriz de pectina de maçã, o que parece estar governando as respostas em relação aos valores de D^w , se refere à formulação como um todo, ou seja, a porcentagem do glutaraldeído também pode de certa forma contribuir para os resultados observados.

Na sequência, serão apresentados alguns registros da literatura para os valores de D^w estimados para filmes poliméricos. DEBEAUFORT; VOILLEY; MEARES (1994) observou para filmes de metilcelulose, uma diminuição nos valores de D^w na ordem de $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ em função do aumento nos valores de a_w . Os autores atribuem este resultado à formação de *clusteres* de moléculas de água.

Em relação às amostras em estudo neste trabalho, a formação destes aglomerados, juntamente com o aumento na solubilidade e inchamento das cadeias poliméricas, proporcionado pelos valores mais elevados de a_w tendem a facilitar o processo difusional, evidenciado pelo aumento nos valores de D^w em a_w elevadas.

Esta diferença frente aos resultados da literatura, podem estar associadas a diferença em termos de composição química das matrizes, bem como ao uso de aditivos no caso das formulações poliméricas, que contribuem para o aumento em termos de mobilidade, influenciando o processo de difusão.

MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO (2008) estimaram o valor de D^w em faixa de a_w compreendida entre 0,35-0,65 em $1,39 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para uma amostra de amido termoplástico com 25% de glicerol como aditivo. Quando o sorbitol foi utilizado o valor obtido foi de $4.14 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. As discrepâncias podem estar relacionadas com as propriedades de WVP e morfologia das matrizes. Outro ponto que pode ser destacado foi a metodologia empregada para a estimativa do D^w das amostras. Estes autores utilizaram a primeira derivada da equação de GAB para avaliação do ajuste dos dados

ORUE *et al.* (2016) estimaram o valor de D^w para o filme de PLA em $6,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Os valores estimados para as amostras em estudo neste trabalho foram cerca de três ordens de magnitude superior ao reportado por ORUE e seus colaboradores.

PONS *et al.* (2014) estimou o D^w em 25 °C com a_w de 0,20 para amostras de PET, PE e PP em $3,2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, em $4,8 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ respectivamente. As amostras em estudo neste trabalho apresentaram em condições de a_w semelhantes, valores de D^w estimado entre 10^{-9} e $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, cerca de quatro a cinco ordens de grandeza superior a estes polímeros.

Ao comparar os resultados com polímeros oriundos de fontes petroquímicas, pela composição química destes, é sabido que os valores serão distintos, isso se deve, além da composição, a morfologia mais homogênea destes. Já no caso das formulações de filmes poliméricos de fontes renováveis a sua composição química não é tão homogênea quanto a dos petroquímicos, além disso, a presença de aditivos, influência nos resultados.

Porém, comparar com os materiais poliméricos que são utilizados cotidianamente é relevante, para avaliação acerca do potencial destes. De certo modo, o emprego de aditivos além das especificidades das matrizes poliméricas provenientes de fontes renováveis em termos de composição química complexa tem efeitos positivos em termos de biodegradação e caráter renovável, contudo, em termos de propriedades mecânicas e de barreira ainda são inferiores.

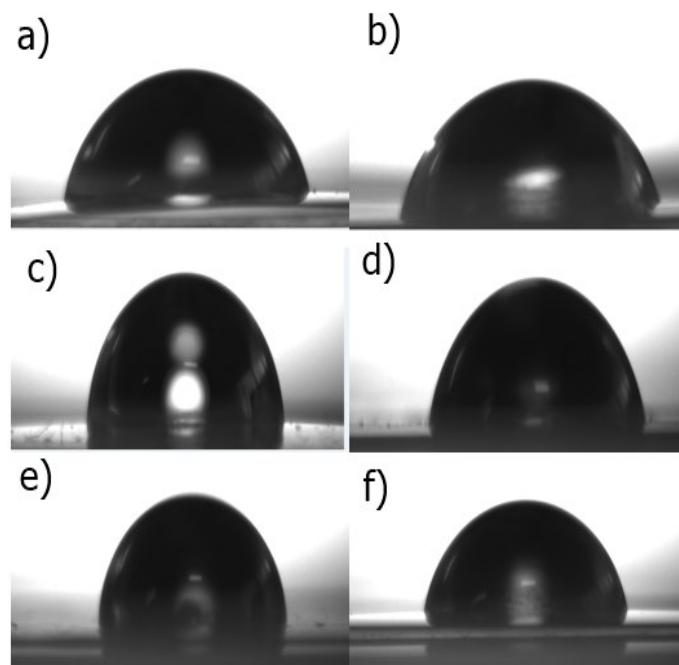
4.6. Ângulo de contato em distintos solventes e energia de superfície

As medidas de ângulo de contato são importantes pois fornecem subsídios para o conhecimento da molhabilidade das amostras de interesse. Essa propriedade é de muito interesse na aplicação como embalagens.

Nesse sentido, além do conhecimento dos valores numéricos obtidos para o ângulo de contato, é interessante e relevante estimar as componentes da energia de superfície, uma vez que fornecem informações da superfície da amostra, principalmente quando comparadas com outras propriedades, como por exemplo, em termos da extensão do processo de reticulação das amostras.

A avaliação do perfil da gota formada permite efetuar inferências no que se refere à molhabilidade da amostra de interesse em relação ao solvente empregado. Na Figura 78 são apresentadas as imagens do ângulo de contato em relação ao solvente água.

Figura 78: Imagens de ângulo de contato em água para hidrocoloide (a), pectina de maçã (b), blenda 2.0 (c), blenda 2.3 (d), blenda 4.0 (e), blenda 4.3 (f) respectivamente.



Fonte: A autora.

Quando a gota formada possui uma pequena interação com a superfície da amostra, ela tende a tocar em uma menor quantidade de sítios, por causa das forças repulsivas, e desse modo o valor do ângulo de contato mensurável se eleva.

Ao passo que, quando há uma interação atrativa entre ambos, a gota se espalha, e consequentemente atinge uma maior quantidade de sítios possíveis levando, por conseguinte, à diminuição mensurável no valor do ângulo de contato. Desse modo, as formulações 2.0 (Figura c), e 4.0 (Figura e) possuem formato da gota mais esférico, sugerindo uma menor interação com o solvente. Os valores das componentes polar e dispersiva fornecem importante subsídio para essa discussão, conforme Tabela 24 (linhas negritadas).

Tabela 24: Valores de ângulo de contato ($^{\circ}$), energia livre de superfície componente dispersiva (γ_s^d), energia livre de superfície componente polar (γ_s^p), e energia livre de superfície total (γ_s).

Amostras	Hidrocoloide	Pectina	Formulação 2.0	Formulação 2.3	Formulação 4.0	Formulação 4.3
Água	$74,6 \pm 4,3^a$	$67,8 \pm 4,0^a$	$83,6 \pm 1,9^b$	$77,1 \pm 2,9^a$	$88,9 \pm 0,6^c$	$76,8 \pm 1,1^a$
DMSO	$33,7 \pm 2,5^a$	$33,5 \pm 6,6^a$	$39,1 \pm 1,8^b$	$53,7 \pm 3,1^c$	$30,2 \pm 0,9^a$	$33,7 \pm 6,2^a$
Etilenoglicol	$41,1 \pm 0,9^a$	$42,8 \pm 1,8^a$	$62,6 \pm 2,9^b$	$48,6 \pm 2,0^c$	$48,9 \pm 1,4^c$	$49,3 \pm 0,9^c$
γ_s^p (mJ m ⁻²)	$9,0 \pm 4,1^a$	$15,1 \pm 3,5^{ab}$	$4,0 \pm 1,4^c$	$11,5 \pm 3,2^a$	$1,2 \pm 0,16^d$	$7,8 \pm 0,78^a$
γ_s^d (mJ m ⁻²)	$28,7 \pm 4,5^a$	$22,8 \pm 2,3^a$	$31,2 \pm 3,4^a$	$19,7 \pm 2,5^b$	$39,4 \pm 0,94^c$	$27,8 \pm 1,4^a$
γ_s (mJ m ⁻²)	$37,8 \pm 0,51^a$	$37,9 \pm 1,8^a$	$35,2 \pm 2,0^b$	$31,2 \pm 0,86^c$	$40,7 \pm 0,78^d$	$35,6 \pm 0,90^{ab}$

Fonte: A autora. *Valores são apresentados como médias \pm desvio padrão. Valores de cada linha seguidos de letras diferentes são significativamente distintos com $p \leq 0,05$ pelo teste Tukey.

Primeiramente, ao analisarmos o comportamento das matrizes individuais, sob o ponto de vista da estatística, em relação ao solvente água, os valores não se diferenciam estatisticamente, ($p < 0,05$) entre si.

Ao comparar com os registros da literatura, SLAVUTSKY; GAMBONI; BERTUZZI (2018) estudaram filmes de pectina com baixo grau de esterificação, e obtiveram valores próximos para o solvente água ($78,26 \pm 4,91$) e etileno glicol ($39,51 \pm 2,90$).

SOUZA (2017) também estudou filmes de pectina com GE inferior à 50% e massa molar estimada em 170.000 g mol⁻¹, com ângulo de contato estimado em 73°. Desse modo, infere-se que a alteração em relação ao GE não contribuiu para alteração significativa em termos dos valores de ângulo de contato.

MUJTABA *et al.*(2019) estimaram o ângulo de contato para o hidrocoloide em $94,2 \pm 0,21$, indicando uma superfície menos hidrofilica do que a obtida para o

hidrocoloide deste trabalho ($74,6 \pm 4,3$). Uma possível explicação para esta alteração, pode estar relacionada a composição química da semente, e por consequência do hidrocoloide resultante. Porém, não foram encontrados registros nos quais houvesse o levantamento quantitativo em termos dos constituintes do hidrocoloide.

Como já descrito, o hidrocoloide possui uma massa molar viscosimetria elevada, a qual foi superestimada, devido a composição química complexa, isto é, proteínas, fibras, além de carboidratos. Desse modo, considera-se que o valor elevado para o ângulo, pode estar associado com a influência da composição química como um todo. Isso porque, o teor de proteínas presente é baixo (aproximadamente 10%), para sugerir que este possa de certa forma contribuir para a hidrofobização da matriz de hidrocoloide.

Em relação às formulações de blendas poliméricas, houve alterações significativas em decorrência da composição das formulações, como por exemplo, as amostras denominadas 2.0 e 4.0 exibiram valores mais elevados indicando que a superfície é mais hidrofóbica, ou seja, possui uma menor interação com a água. Já as formulações 2.3 e 4.3 apresentaram-se como mais hidrofilicas, devido ao menor valor de ângulo de contato.

Considerando que nas formulações de blendas poliméricas, como já descrito tenha ocorrido, mesmo que em diferentes extensões, o processo de reticulação; os valores obtidos para o ângulo de contato em água corroboram e fornecem suporte para a avaliação do processo de reticulação juntamente com o grau de inchamento, como descrito anteriormente.

Nesse sentido, considerando que com a reticulação tem-se superfícies mais hidrofóbicas seria esperado que houvesse alguma variação nos valores numéricos do ângulo de contato para os outros solventes analisados, quando comparado com as matrizes, uma vez que estas não foram reticuladas.

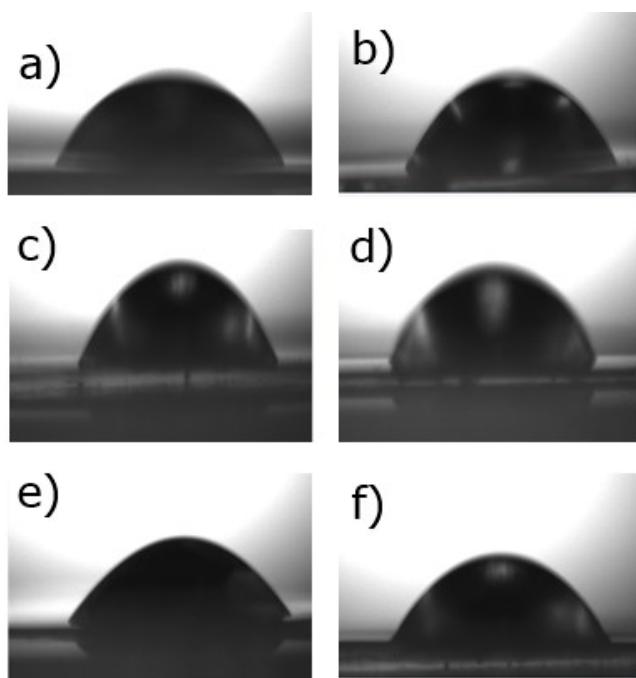
Contudo, para algumas amostras reticuladas os valores foram muito próximos entre si, inviabilizando a discussão neste sentido. Dessa forma, uma possível explicação conforme MUTHUSELVI; DHATHATHREYAN (2006) se refere a migração de alguns grupos funcionais em decorrência da mobilidade das cadeias poliméricas, orientando-os para a superfície da amostra, e assim favorecendo a interface sólido-líquido.

Para explicar a diminuição acentuada nos valores do ângulo de contato para os solventes etileno glicol e DMSO indica que mais grupamentos não polares podem ter migrado para a superfície da amostra, logo, promovendo uma interação positiva com o

solvente em avaliação. Além disso, com a movimentação de alguns segmentos das cadeias poliméricas, levando em consideração que as amostras em estudo possuem uma complexa estrutura química juntamente com a morfologia heterogênea, pode favorecer o aparecimento de vazios na microestrutura do material, permitindo assim, a penetração do solvente no filme polimérico.

A Figura 79 exibe as imagens de ângulo de contato em relação ao solvente DMSO para as amostras.

Figura 79: Imagens de ângulo de contato em DMSO para hidrocoloide (a), pectina de maçã (b), blenda 2.0 (c), blenda 2.3 (d), blenda 4.0 (e), blenda 4.3 (f) respectivamente.



Fonte: A autora.

Os valores de ângulo de contato, em relação ao solvente DMSO, foram semelhantes sob o ponto de vista estatístico com $p>0,05$, exceto para as formulações denominadas 2.0 e 2.3 respectivamente. Em termos numéricos, os valores foram muito inferiores ao obtido para a água, indicando assim que ocorreu uma interação forte entre a superfície do filme e o solvente utilizado.

De modo geral, a extensão do processo de reticulação não exerceu influência significativa para os resultados do ângulo neste solvente, devido à similaridade em termos numéricos, das matrizes com algumas formulações, nas quais o agente reticulante foi empregado.

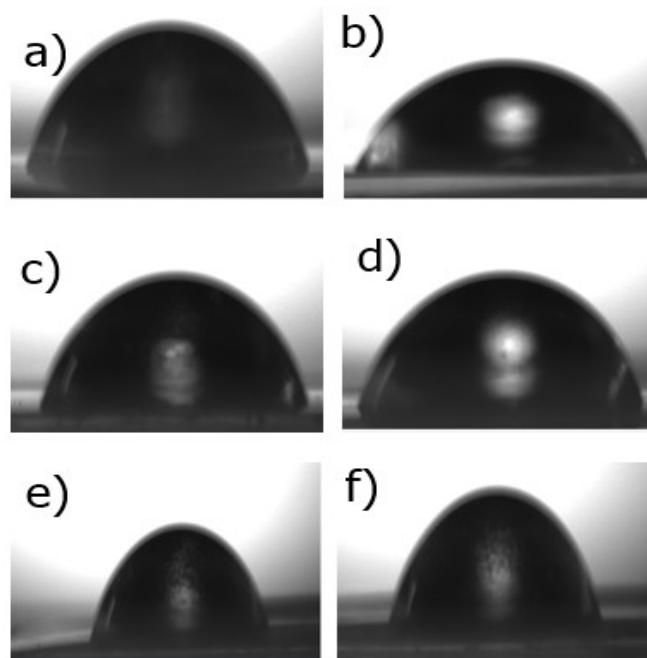
Nesse sentido, era esperado que as formulações 2.0 e 4.0 assumissem menores valores, contudo, a formulação 2.0, a qual há relevantes resultados acerca da extensão do reticulação, (mais elevada T_g , maior ângulo de contato em água e teor de inchamento), apresentou valor mais elevado do que a 4.0, indicando uma menor interação.

Assim, os resultados não convergem neste sentido. Uma possível explicação, pode estar associada a morfologia heterogênea das amostras, e mais do que isso, a forma com que os grupamentos funcionais possam estar distribuídos pela extensão do filme polimérico, não sendo possível controlá-los.

Retomando em relação à morfologia, a presença de vazios na microestrutura do material pode facilitar a absorção do solvente para o interior da rede polimérica, o que justificaria, também a diminuição acentuada em termos dos valores do ângulo.

Por fim, o solvente etileno glicol também foi analisado e as imagens são apresentadas na Figura 80.

Figura 80: Imagens de ângulo de contato em etilenoglicol para hidrocoloide (a), pectina de maçã (b), blenda 2.0 (c), blenda 2.3 (d), blenda 4.0 (e), blenda 4.3 (f) respectivamente.



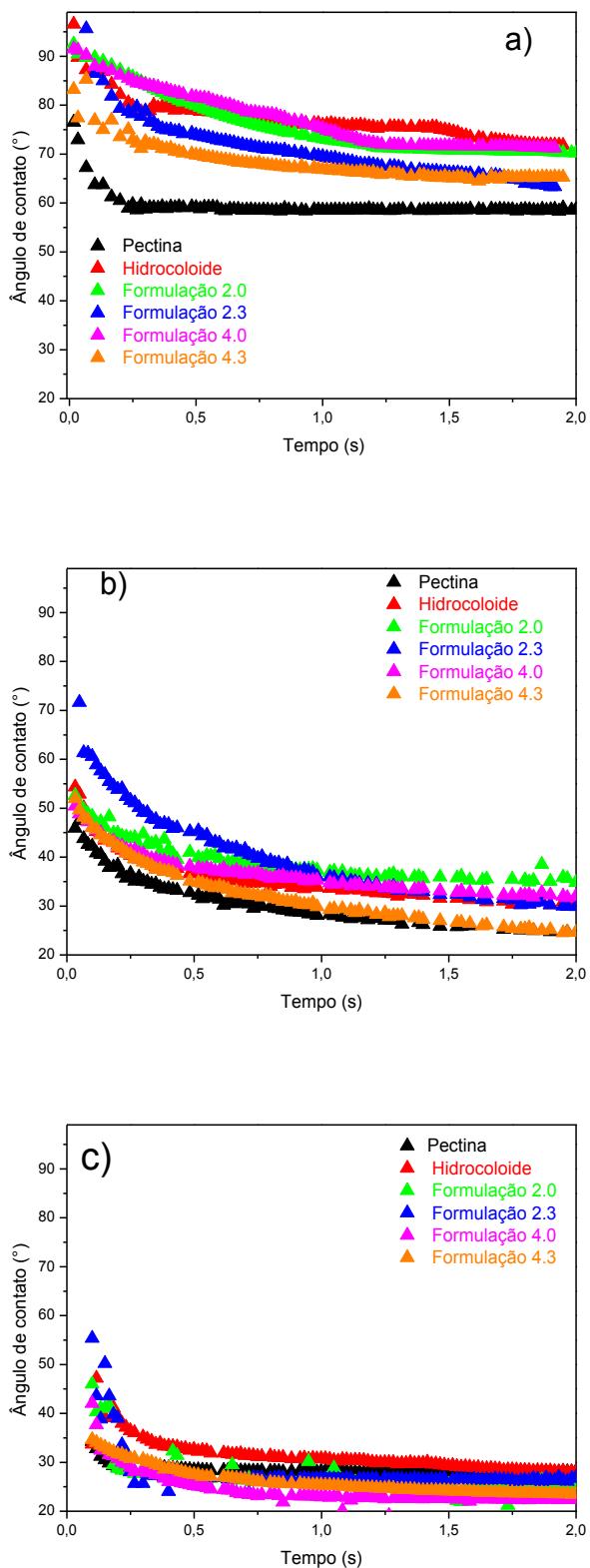
Fonte: A autora.

Ao analisarmos os valores obtidos para o ângulo em relação ao etilenoglicol, Tabela 24, os valores das matrizes foram semelhantes estatisticamente, com ($p>0,05$). Já as formulações 2.3, 4.0 e 4.3 também se mostraram semelhantes sob o ponto de vista da

estatística com ($p>0,05$), assim, somente a formulação 2.0 exibiu valor distinto dentro do conjunto.

É importante salientar que as curvas apresentadas na Figura 80 trazem de maneira exemplificativa a cinética do ângulo de contato em água (a), etileno glicol (b) e DMSO (c) para uma das triplicatas realizadas. Avaliar a cinética dos valores do ângulo de contato é importante, pois pode fornecer subsídio para entendimento acerca de algumas características da amostra, tais como: manutenção dos valores com o tempo, ou diminuição acentuada indicando assim a molhabilidade da superfície.

Figura 81: Curva cinética para o solvente água (a), etileno glicol (b) e para DMSO em (c).



Fonte: A autora.

De acordo com a Figura 81a foi possível observar uma diminuição nos valores do ângulo de contato com o passar do tempo de ensaio. A análise visual da disposição dos dados experimentais desta Figura mostrou que independentemente da formulação analisada, os valores se assemelham mais à matriz de hidrocoloide do que a matriz de pectina de maçã.

Esse comportamento observado pode ser explicado pela composição mais complexa e distinta da matriz de hidrocoloide, quando comparado com a matriz de pectina de maçã, o que inclui fibras, proteínas além de carboidratos.

Conforme Figura 81 b, a superfície da matriz de pectina de maçã exibiu uma boa molhabilidade, evidenciada através da diminuição dos valores de ângulo de contato. Assim, ao analisar comparativamente ambas as matrizes, infere-se que a matriz de hidrocoloide tem uma maior contribuição em termos dos valores de ângulo de contato, neste solvente, por causa da semelhança em termos do perfil da curva, (veja as formulações 2.0, 2.3 e 4.0 na Figura 81b) especialmente em tempos mais elevados. Contudo, a formulação denominada 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00), exibiu comportamento diferenciado, com valores compreendidos entre ambas as matrizes.

Como a matriz de hidrocoloide possui uma composição química mais complexa que a pectina de maçã, considera-se que esta possa ser responsável pelos resultados observados em termos da molhabilidade e manutenção com pouca variação dentro do conjunto de amostras, especialmente em tempos mais elevados.

Consoante a Figura 81c as amostras assumiram comportamento decrescente à medida que o tempo foi aumentado. As formulações de blendas poliméricas mostraram comportamento inferior, muito próximos entre si, se distanciando principalmente em relação à matriz de hidrocoloide (linha vermelha).

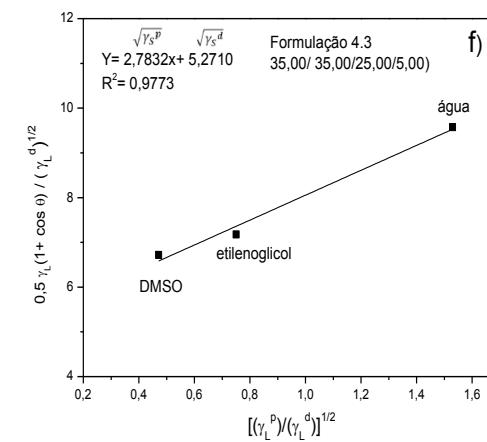
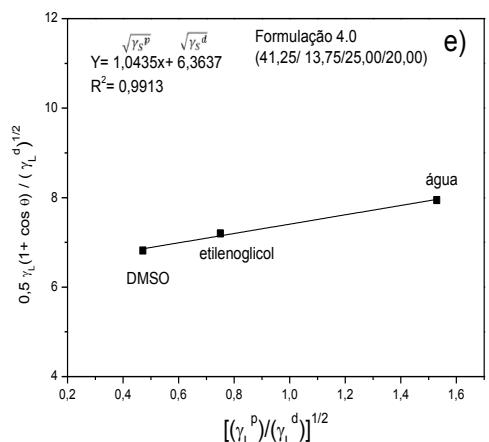
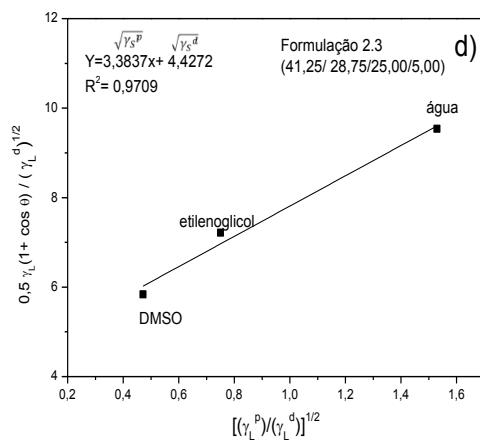
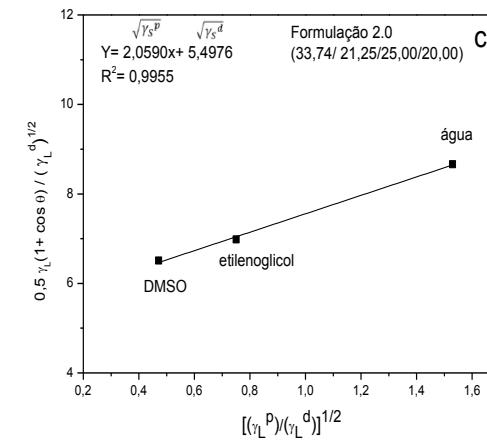
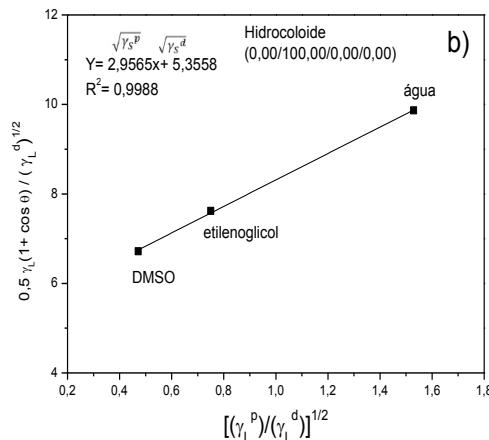
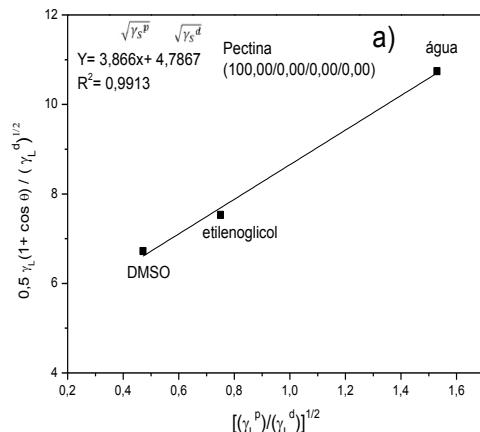
Assim, diante de todo o exposto, torna-se evidente que as matrizes em termos de suas complexas estruturas químicas, e consequentemente, a heterogeneidade das amostras, podem provocar variações em termos do valor numérico do ângulo. Desse modo, com esse inconveniente é importante realizar o ensaio em réplicas, e estimá-lo através da média aritmética dos valores obtidos, considerando ambos os lados da gota formada, e descartando os pontos nos quais a gota ainda não havia sido estabilizada, com intuito de se evitar superestimar ou subestimar os resultados obtidos.

É importante destacar que, os valores reportados na Tabela 24 tratam-se de valores médios considerando ambos os lados da gota formada para cada uma das

triplicatas realizadas. Logo, por esse motivo comparações direta entre os valores podem não corresponder a igualdade.

A Figura 82 apresenta as curvas utilizadas para estimativa da energia de superfície das amostras, em termos do desdobramento nas componentes polar e dispersiva respectivamente.

Figura 82: Curvas de energia de superfície para estimativa dos parâmetros γ_s^p e γ_s^d das amostras em estudo, em (a) pectina de maçã, (b) hidrocoloide, (c) formulações 2.0, (d) 2.3, (e) 4.0 e (f) 4.3 respectivamente.



Fonte: A autora.

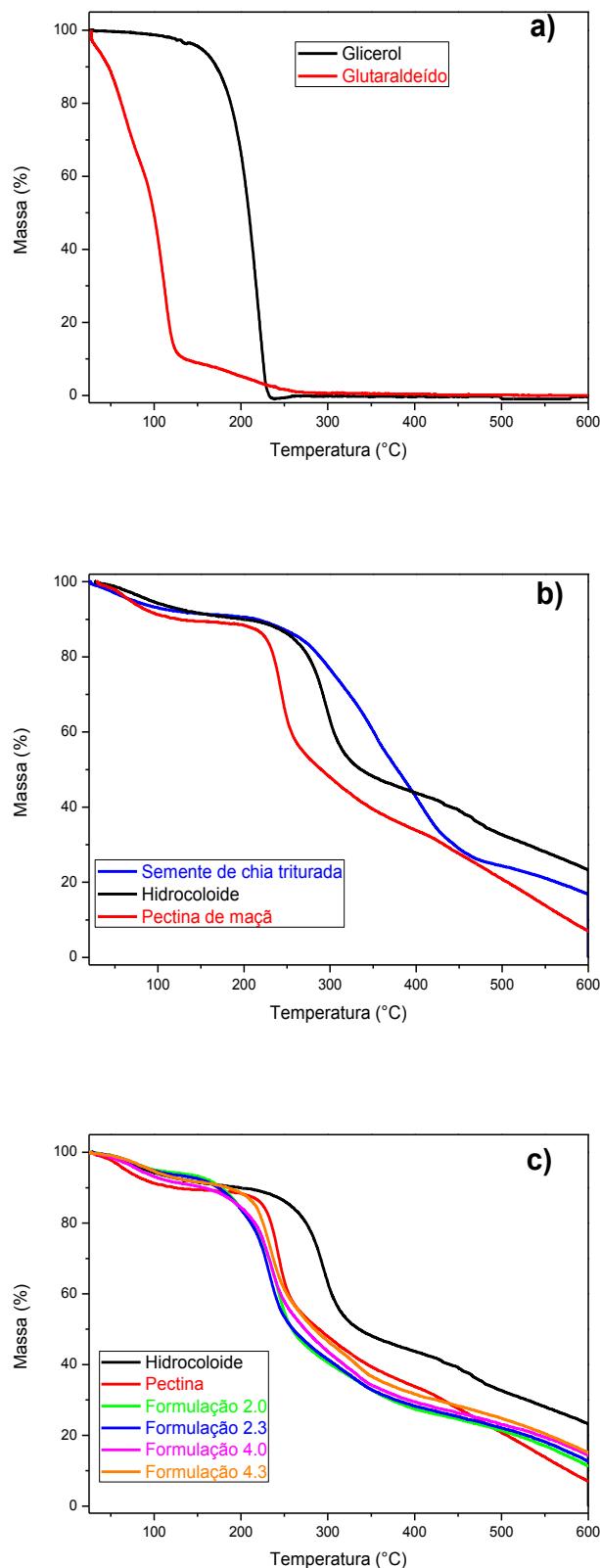
As curvas apresentadas na Figura 82 foram obtidas através da utilização da equação 38, sendo conhecidos os valores do ângulo de contato para cada solvente analisado, bem como os valores das componentes dispersiva e polar do solvente empregado na análise. A partir da correlação linear, obtém-se por extração gráfica o valor da componente dispersiva (γ_s^d) e o coeficiente angular trata-se da componente polar (γ_s^p).

A análise comparativa da inclinação da reta obtida a partir da correlação dos pontos obtidos, mostra que as formulações 2.3 e 4.3 exibiram comportamento semelhante ao das matrizes puras, assim, as formulações 2.0 e 4.0 exibiram perfis menos acentuados refletindo, por conseguinte em menores valores, especialmente, para a componente polar, como já descrito na Tabela 24.

4.7 Propriedades térmicas: análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termodinâmica mecânica (DMTA)

É importante o conhecimento acerca do comportamento térmico das amostras para estimativa da temperatura de degradação e variação em termos de perda de massa percentual com o tempo, para estabilidade térmica destes materiais. A Figura 83 exibe as curvas de TGA para os aditivos separadamente, para as matrizes e por fim para as formulações de blendas poliméricas.

Figura 83: Curvas de TGA para os aditivos (a), matrizes poliméricas (b) e formulações de filmes poliméricos (c) respectivamente em atmosfera inerte.



Fonte: A autora.

A partir das curvas de TGA (Figura 83) foi possível estimar as temperaturas de degradação obtidas a partir do método das tangentes (T_{onset}) bem como os valores da perda de massa (PM) associada a cada evento conforme exibe Tabela 25.

Tabela 25: Temperaturas de degradação onset (T_{onset}), perda de massa (PM) e resíduo para as amostras em atmosfera inerte.

Amostras	$T_{on-set1}$ (°C)	PM ₁ (%)	$T_{onset\ 2}$ (°C)	PM ₂ (%)	$T_{onset\ 3}$ (°C)	PM ₃ (%)	$T_{onset\ 4}$ (°C)	PM ₄ (%)	Resíduo (%)
Hidrocoloide	116	7	261	12	318	52	469	5	24
Sementes de chia	85	6	268	8	452	72	---	---	14
Pectina de maçã	76	8	220	14	250	39	420	31	8
Glicerol	165	3	230	97	---	---	---	---	0
Glutaraldeído	125	88	268	12	---	---	---	---	0
Formulação 2.0	95	5	190	5	260	49	392	29	12
Formulação 2.3	91	4	182	7	257	49	389	27	13
Formulação 4.0	89	6	182	10	335	38	383	32	14
Formulação 4.3	83	4	186	9	327	41	395	31	15

Fonte: A autora.

De acordo com a Tabela 25, o primeiro evento associado a degradação das amostras de semente de chia, pectina de maçã, hidrocoloide e formulações poliméricas ocorre na faixa de temperatura entre 83-116 °C com perda de massa (PM) entre 3-8%, associada a evaporação de água e a degradação de compostos com baixa massa molecular.

A amostra de hidrocoloide exibiu uma elevada estabilidade térmica entre 261-318 °C, com uma significativa perda de massa de aproximadamente 52%. Esse resultado está de acordo com a goma obtida a partir da semente de chia, estudada por (TIMILSENA *et al.*, 2016; MUJTABA *et al.*, 2019) que indicaram a faixa de decomposição entre 270-380 °C.

A semente de chia apresentou três estágios de degradação, sendo eles: o primeiro associado com a degradação de compostos de baixa massa molecular e água adsorvida; o segundo relaciona-se com a degradação da matriz polimérica; e por fim, o último processo está associado com as reações de carbonização, com a formação de

compostos de baixa massa molecular e produtos gasosos, que representam aproximadamente 14% de resíduo.

DICK *et al.* (2015) mostrou que a mucilagem obtida a partir das sementes de chia na presença de glicerol apresentaram três estágios de degradação, e com o aumento no teor de glicerol conduziu a alterações na degradação térmica, especialmente na porcentagem de resíduo. Em relação ao teor de resíduo, apenas a formulação com 75% m/m de glicerol forneceu resultados semelhantes ao deste estudo.

É importante destacar que do ponto de vista da aplicabilidade destes filmes enquanto revestimentos para alimentos, uma porcentagem elevada (75%) de glicerol não é recomendada, isso porque, neste caso provavelmente ocorrerá uma inversão entre o que se considera matriz e aditivo devido às elevadas porcentagens.

A amostra de pectina de maçã demonstrou quatro estágios de degradação sendo eles: o primeiro está associado com a evaporação de água e compostos de baixa massa molecular; o segundo e o terceiro eventos foram relacionados com a despolimerização das cadeias de pectina (GHAFFARI *et al.*, 2007; ŠEŠLIJA *et al.*, 2018). O terceiro e o quarto estágios de degradação pode estar associado com a ampla faixa de distribuição de massa molar (SILVA *et al.*, 2017).

O último evento de degradação pode estar associado com a carbonização da amostra, com a produção de resíduo carbônico. Resultados semelhantes foram obtidos por ANDRADE; RAPHAEL; PAWLICKA (2009).

Ambos os aditivos mostraram apenas dois eventos de degradação e não apresentaram resíduo carbônico. O principal evento de degradação para o glicerol ocorreu por volta de 268 °C, com uma expressiva perda de massa de 97%. Essa perda significativa de massa pode ser atribuída a evaporação do aditivo, uma vez que a faixa de temperatura de ebulição do glicerol está compreendida entre 200-300 °C (YUNOS; RAHMAN, 2011). Para o glutaraldeído, o principal evento de degradação ocorreu por volta de 125 °C com uma significativa perda de massa de 88%.

Todas as formulações de filmes poliméricos exibiram perfis de degradação semelhantes. Foi evidenciado que devido à boa estabilidade térmica das matrizes puras, a incorporação de ambos os aditivos alteraram pouco a estabilidade térmica dos filmes.

No que se refere às alterações na estabilidade térmica devido às distintas extensões do processo de reticulação, era esperado que a estabilidade térmica também tivessem sido influenciadas. Isso porque, quando a amostra está mais reticulada ocorre o deslocamento para temperaturas mais elevadas, contudo não se pôde quaisquer alterações

as quais pudessem ser atribuídas ao processo de reticulação, devido à semelhança em relação aos valores de T_{onset} das amostras.

Diante destes resultados, é importante salientar que investigar em uma ampla faixa de temperatura até a degradação do material foi realizada por alguns motivos sendo eles: conhecimento do perfil térmico da amostra, estimativa da temperatura máxima na qual as amostras podem ser trabalhadas sem que haja perdas em suas propriedades em decorrência de degradação térmica.

Contudo, dentro do potencial de aplicabilidade em que os filmes serão empregados não se faz necessário grandes discussões em termos de estabilidade térmica, uma vez que a temperatura na qual estes serão empregados é muito baixa frente a estabilidade térmica acima dos 100 °C. Porém, caso queira investigar o comportamento e a produção através do processo de extrusão é importante conhecer adequadamente as temperaturas.

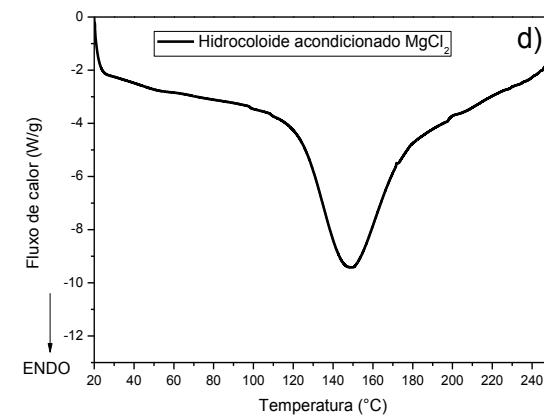
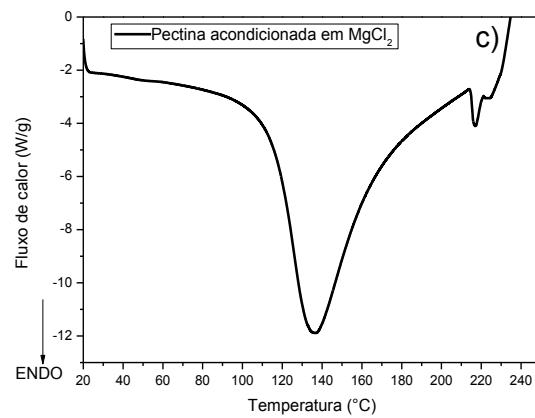
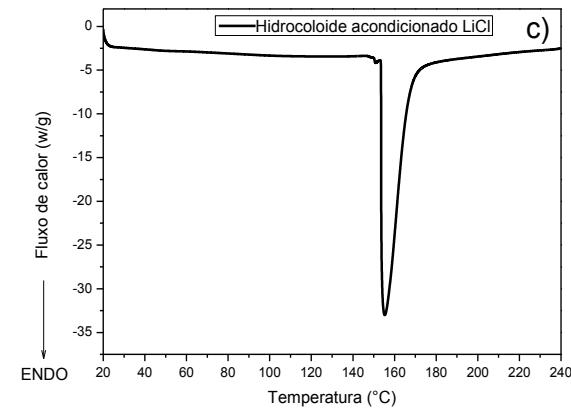
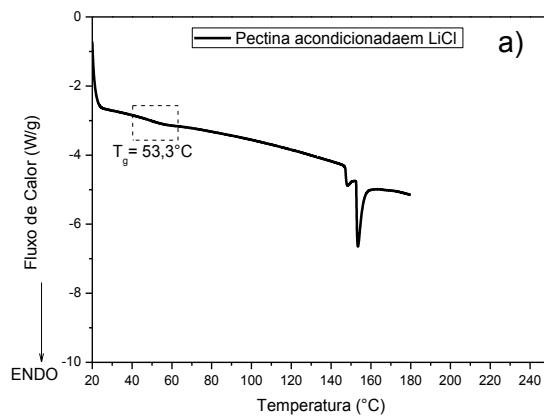
Além disso, o conhecimento da estabilidade térmica é importante para seleção adequada em termos da faixa de temperatura utilizada nas análises de DSC e de DMTA respectivamente, para garantir que o material não degrade durante o ensaio, como será descrito na sequência.

Retomando, é de conhecimento que as amostras de formulações de blendas poliméricas quando submetidas em a_w acima de 0,7 tendem a formar os *clusteres*, como já discutido. Diante desse comportamento, decidiu-se avaliar qual a influência de formação ou não destes aglomerados governados pela a_w do meio em termos de propriedades térmicas através da análise de DSC.

A Figura 84 exibe as curvas de DSC para as matrizes poliméricas acondicionadas em ambientes de baixa a_w e elevada a_w .²⁶

²⁶ As curvas de DSC da segunda varredura não serão apresentadas porque não exibiram nenhum evento térmico, os quais haviam sido observados na primeira varredura.

Figura 84: Curvas de DSC para a amostra de pectina de maçã acondicionada em baixa a_w (a) e para o hidrocoloide (b), em (c) a matriz de pectina de maçã em elevada a_w e em (d) para o hidrocoloide em alta a_w .



Fonte: A autora.

Conforme apresenta a Figura 84 as matrizes poliméricas foram muito sensíveis à alteração na a_w do meio. Desse modo, avaliar o comportamento térmico através da análise de DSC, e especificadamente no que se refere ao perfil da endoterma pode revelar informações interessantes sobre a forma com que as moléculas do penetrante (água) interagem com a matriz polimérica, mas também entre si.

Conforme ROBINSON (1931) os materiais dissolvidos em água tendem a mantê-la em sua estrutura, e resistem a forças nas quais tendem a retirá-las. Contudo, através da utilização de uma “força dessecante” constante pode-se retirar a parcela de água livre presente no material, que neste trabalho menciona-se ter sido realizado com a imposição da baixa a_w do meio. Porém, é importante destacar que uma fração de moléculas do penetrante que permanece intimamente ligada as cadeias poliméricas do material, constituem a monocamada, a qual não é possível removê-la com esta metodologia.

Em suma, em baixos valores de a_w ocorre um estreitamento no que se refere ao perfil da endoterma para ambas as amostras, indicando que a parcela de água livre, isto é, água não ligada foi removida da amostra através da solução salina com a_w baixa, atuando como um secante do meio. É importante salientar que, essa parcela de água livre não é suficiente para formar *clusteres* devido à imposição do meio, ou seja, baixa a_w .

Em termos de valores numéricos, a temperatura máxima do evento ($T_{máx}$) também foi deslocada para valores elevados (Tabela 26). Desse modo, acredita-se que esse deslocamento se deve a dificuldade de retirada da parcela de moléculas, as quais encontram-se ligadas a matriz polimérica.

Tabela 26: Valores de temperatura máxima ($T_{máx}$) bem como de entalpia correspondente (ΔH) das amostras acondicionadas em a_w distintas, ângulo de contato em água para as amostras.

Amostras	Baixa a_w		Elevada a_w		
	$T_{máx}$ (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	$T_{máx}$ (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	Ângulo de contato em água (°C)
Pectina	153,4	4,99	137,7	291,4	67,8 ± 4,0
Hidrocoloide	155,3	221,0	149,5	178,1	74,6 ± 4,3

Fonte: A autora.

Em termos de $T_{máx}$ em condição de baixos valores de a_w , os valores foram próximos para ambas as matrizes, diferindo significativamente em termos da entalpia correspondente. A retirada de moléculas de água livre contribuem para aumento em termos de mobilidade das cadeias poliméricas dificultando por exemplo, a visualização da T_g .

Nesse sentido, somente para a amostra de pectina de maçã identificou-se uma possível T_g estimada em 53 °C. Esse valor forneceu suporte para a identificação correta das relaxações observadas na análise de DMTA como será apresentado posteriormente.

Quando se analisa, o perfil das amostras em elevada a_w houve um alargamento na endoterma, indicando que as moléculas do penetrante interagiram com a matriz polimérica, mas também interagiram entre si, levando à formação dos *clusteres*. Os valores de ângulo de contato em água também corroboram, no sentido de que a matriz de pectina de maçã é mais hidrofílica (menor valor de ângulo) que a de hidrocoloide.

Em relação aos registros da literatura, segundo, SANDOVAL-OLIVEROS; PAREDES-LÓPEZ (2013) a partir da extração aquosa das sementes de chia é possível extrair proteínas. Após a realização de procedimentos para o isolamento e fracionamento das proteínas²⁷, os autores indicaram a presença de albuminas; globulinas; prolaminas e glutelinas, respectivamente.

Os resultados de DSC demonstraram o aparecimento de apenas uma curva ampla, com evento endotérmico com máximos centrados em faixa de temperatura entre 90-110 °C, os valores de entalpia foram estimados entre 2,3-12,6 J g⁻¹. Uma possível explicação para a diferença observada nos valores de entalpia pode estar associada com a composição química diversificada do hidrocoloide em estudo neste trabalho.

TIMILSENA *et al.* (2016) obteve perfis de DSC semelhantes para amostra de hidrocoloide com o aparecimento de um evento endotérmico com máximo centrado por volta de 100-110 °C e entalpia estimada em 16,8 J g⁻¹. As diferenças em termos dos valores de entalpias podem estar associadas com o histórico térmico das amostras.

A amostra de pectina estudada por UMA DEVI; THRIRUGANESH; SURESH (2010) apresentou perfil térmico amplo semelhante ao obtido neste trabalho com temperatura máxima centrada por volta de 91,1 °C e uma entalpia correspondente de 214,6 J g⁻¹.

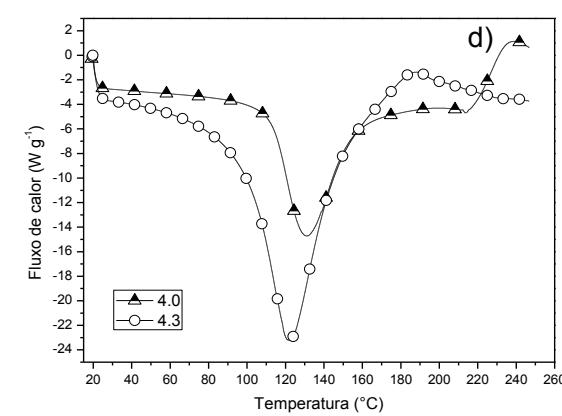
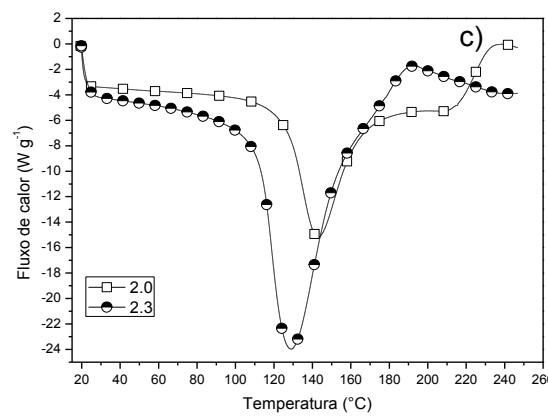
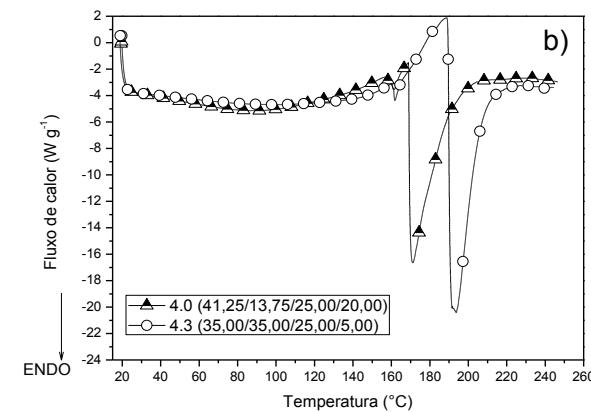
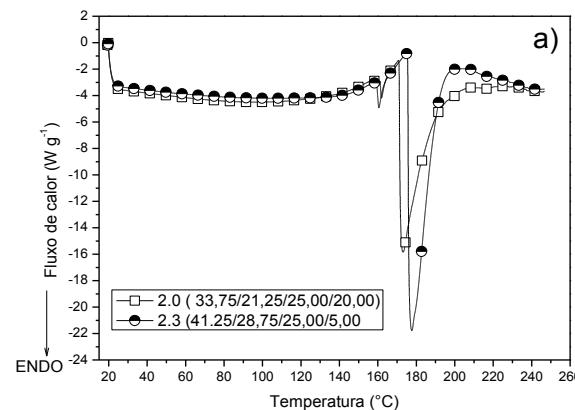
²⁷ Esta nomenclatura está associada com a solubilidade das proteínas em água, soluções salinas, solução alcoólica e soluções diluídas de ácido e base respectivamente.

WANG; LÜ (2014) avaliaram o perfil térmico para amostras de pectina cítrica e pectina de maçã, nos quais houve o aparecimento de eventos endotérmicos nas faixas de temperatura de 105,1-137,1 °C com entalpia correspondente estimada entre 91,9-115,7 J g⁻¹, e 86,4-136,8 °C com entalpia correspondente em 87,9-136,9 J g⁻¹ respectivamente. As diferenças podem estar associadas com a distribuição de massa molar e com o GE das amostras.

LOREVICE *et al.* (2016) estudaram o comportamento térmico de uma amostra de pectina com GE superior à 50%, e com massa molar estimada em aproximadamente 130.000 g mol⁻¹, com pico endotérmico estimado em 122 °C e entalpia correspondente em torno de 402 J g⁻¹.

Em resumo, ao comparar com os registros da literatura os valores foram superiores a alguns registros, contudo, uma explicação para esse resultado se deve além das condições experimentais que o ensaio foi realizado, ao histórico térmico e processamento das amostras. As formulações de blendas poliméricas também foram analisadas de maneira semelhante, conforme Figura 85.

Figura 85: Curvas de DSC para as amostras de formulação de blendas poliméricas 2.0 e 2.3 em baixa a_w (a) e 4.0 e 4.3 (b) e para as formulações 2.0 e 2.3 em elevada a_w (c) e 4.0 e 4.3 em (d) respectivamente.



Fonte: A autora.

As formulações de blendas poliméricas exibiram comportamento semelhante ao das matrizes poliméricas, como função da a_w do meio, ou seja, em baixa a_w houve um estreitamento em relação à endoterma, ao passo que, em alta a_w houve um alargamento desta. A Tabela 27 exibe de maneira comparativa os valores de $T_{máx}$ do evento e entalpia correspondente.

Tabela 27: Valores de temperatura máxima ($T_{máx}$) e entalpias correspondentes para os eventos observados.

Amostras	Baixa a_w			Alta a_w		
	$T_{máx}\ 1$ (°C)	$\Delta H\ 1$ (J g⁻¹)	$T_{máx}\ 2$ (°C)	$\Delta H\ 2$ (J g⁻¹)	$T_{máx}\ 1$ (°C)	$\Delta H\ 1$ (J g⁻¹)
Formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00)	161,9	3,88	173,1	111,2	142,9	199,6
Formulação 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00)	160,1	6,99	177,6	124,5	129,1	350,6
Formulação 4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00)	161,8	3,85	171,1	126,7	131,7	235,4
Formulação 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00)	161,8	2,21	193,7	159,2	123,8	392,5

Fonte: A autora.

Considera-se que as moléculas de água exercem um papel importante em relação ao perfil térmico das amostras, devido ao fato de que em baixos valores de a_w a retirada da fração de água livre auxilia de certa forma no empacotamento das cadeias poliméricas, devido ao alinhamento entre as cadeias, como já discutido utilizando o ensaio de DRX, sugerindo assim uma possibilidade de cristalização do material com função da a_w .

Desse modo, seria esperado que fosse possível estimar a temperatura de fusão e entalpia correspondentes para as blendas. Contudo, com a segunda varredura nenhum evento térmico pôde ser visualizado. Desse modo, este resultado é justificável, porque com a segunda varredura, as moléculas do penetrante foram removidas completamente, e não exercem mais influência em termos do empacotamento das cadeias. A Tabela 27 exibe os valores de $T_{máx}$ e entalpias correspondentes.

Para as formulações de blendas poliméricas quando expostas à baixa a_w foram observados dois eventos térmicos, o primeiro de baixa intensidade, quando comparado com o segundo, e $T_{máx}$ centrada próxima de 160-162°C com baixos valores de entalpia. Já o segundo, com $T_{máx}$ acima dos 170°C, com máximo centrado em 193°C estimado para a formulação 4.3.

Infere-se que o desdobramento em dois eventos esteja associado com a heterogeneidade do material, como já apresentado anteriormente. Esse desdobramento pode estar associado com a presença de cadeias poliméricas menores, as quais apresentaram evento térmico em menor temperatura, já as cadeias poliméricas maiores, mais densamente empacotadas apresentaram evento térmico em temperaturas mais elevadas.

Ao analisarmos, os perfis das amostras quando expostas a elevada a_w foram observados um alargamento na endoterma, como já descrito anteriormente. Além disso, uma diminuição em termos de $T_{máx}$ e um aumento em termos de entalpia correspondente, conforme Tabela 27.

A elevada a_w contribui para que haja uma maior parcela de moléculas do penetrante como água livre, assim estas moléculas podem ser auto-organizarem formando os *clusteres*, os quais podem ser removidos com temperatura. Desse modo, o evento foi deslocado para temperaturas inferiores quando comparado com as amostras em baixa a_w , mas também há um acréscimo em termos de entalpia correspondente, especialmente para as formulações 2.3 e 4.3.

Uma inferência pode ser realizada com base nos resultados de WVP e de D^W das amostras, ou seja, as formulações 2.3 e 4.3 quando em a_w elevada difundiram uma maior quantidade do penetrante, e consequentemente foram mais permeáveis. Assim, quando expostas em a_w elevada ocorreu um aumento em termos de entalpia devido ao maior potencial hidrofílico destas amostras.

Em suma, diante de toda a avaliação das propriedades de barreira e térmicas das amostras quando expostas a distintos ambientes proporcionados pela a_w do meio, ocorreram alterações importantes e expressivas no comportamento das amostras.

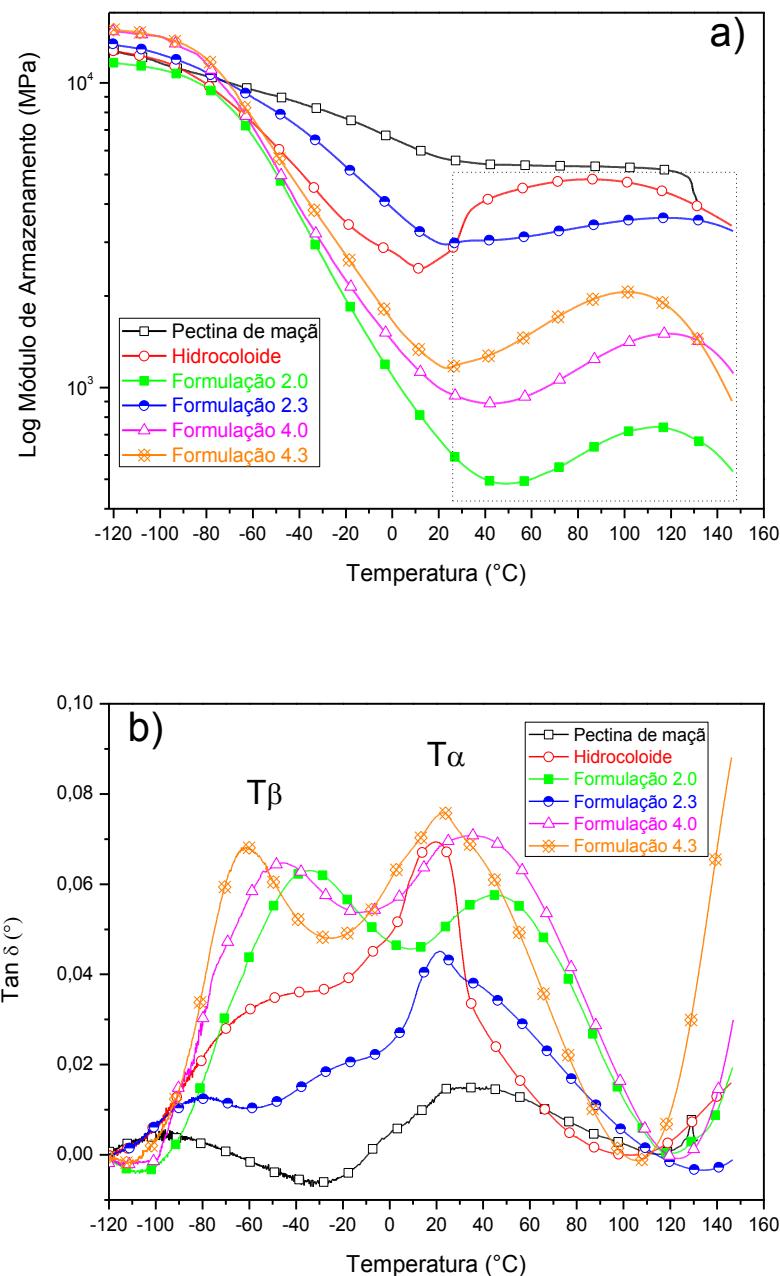
Posteriormente, serão apresentados os resultados obtidos com o teste de aplicação, visando à estimativa do *shelf-life* das amostras de maçãs trituradas, quando armazenadas em um ambiente com elevada a_w .

Ainda dentro das técnicas de caracterização térmicas, a técnica de DMTA foi utilizada para investigação das propriedades destes materiais.

Em se tratando de materiais poliméricos, o conhecimento em relação aos processos de relaxação das cadeias é importante, em especial acerca da T_g , por causa da alteração significativa em termos da mobilidade de suas cadeias, e consequentemente, alterações em termos de propriedades como já descrito anteriormente.

Nesse sentido, a técnica de DMTA se destaca devido à possibilidade de se avaliar o comportamento destes materiais em uma ampla faixa de temperatura, podendo inclusive retirar informações sobre as propriedades mecânicas, módulo de armazenamento (E) (Figura 86a) e módulo de perda (E''). A partir da relação entre ambos, obtém-se informações dos processos de relaxação, apresentados na Figura 86b.

Figura 86: Curvas de módulo de armazenamento (a) e de $\tan \delta$ em (b) para as amostra de filmes poliméricos.



Fonte: A autora.

Em relação a curva de log de E' (Figura 86a) ambas as matrizes puras apresentaram valores elevados de E' tanto em faixas de temperatura negativa quanto em faixas positivas. Estes resultados eram esperados, e podem ser associados com as intensas interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio existentes entre as cadeias das matrizes.

O perfil da curva de E' para a matriz de pectina de maçã é consistente com outros registros da literatura (FISHMAN *et al.*, 2000; SILVA *et al.*, 2017). No entanto, devido aos resultados obtidos com o estudo prévio dessa matriz investigada em faixa de temperatura de -100 a 200 °C (SILVA *et al.*, 2017) e da dificuldade de visualização do início da transição β , por se tratar da mesma amostra, optou-se por investigá-la em faixa de temperatura de -120 a 160 °C. Os resultados mostraram que nessa faixa de temperatura foi possível identificar o início da transição β .

Para a matriz de hidrocoloide foi observado um ligeiro aumento no valor E' evidente em faixa de temperatura entre 12,5-25,0 °C, seguido por um platô na faixa de temperatura entre 70-100 °C. GHASEMLOU; KHODAIYAN; OROMIEHIE, (2011) investigaram o comportamento de uma amostra do polissacarídeo Kefiran, rico nos açúcares (glicose e galactose), utilizando DMTA. Em relação a curva de E' foi observado pelos autores perfil semelhante em faixa de temperatura de 0-50 °C.

INÁCIO *et al.* (2018) estudaram filmes de PLA através da análise de DTMA e obtiveram comportamento semelhante no que se refere ao ligeiro aumento da curva de E' em uma faixa de 70-120°C. Os autores atribuíram esse aumento em termos de resistência mecânica, a cristalização do polímero durante o aquecimento.

No que se refere ao comportamento das amostras de filmes poliméricos, a amostra de formulação 2.3 assumiu um comportamento distinto das demais, se assemelhando as matrizes individuais (curva em azul Figura 86a). As demais amostras com o aumento da temperatura, houve uma diminuição em termos dos valores de E', contudo, em temperaturas acima de 20°C, houve um acréscimo em termos dos valores de E'.

A Tabela 28 exibe os valores de E' estimados para as amostras nas temperaturas de -50 e 50 °C respectivamente, assim como os valores de temperatura para as relaxações poliméricas observadas a partir das curvas de tan δ das amostras.

A escolha destas temperaturas para avaliação de E' visa analisar o comportamento das amostras em uma região com baixa mobilidade (-50 °C), e outra região com maior mobilidade devido ao aumento na temperatura em 50 °C. Dentro do

conjunto de amostras, a formulação 2.0 foi a que apresentou maior valor para a T_g estimada em 45 °C, a faixa escolhida satisfaz as condições impostas em termos de mobilidade das cadeias poliméricas.

Tabela 28: Valores de E' estimados em duas temperaturas diferentes (-50 e 50 °C) e temperaturas atribuídas as relaxações poliméricas das amostras a partir dos resultados das curvas de tan δ.

Amostra	E' _{-50 °C} (MPa)	E' _{50 °C} (MPa)	tan δ ₁ (T _β) °C	tan δ ₂ (T _α) °C
Pectina (100,00/0,00/0,00/0,00)	9129	5390	-97	34
Hidrocoloide (0,00/100,00/0,00/0,00)	6259	4343	-48	20
Formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00)	5067	488	-34	45
Formulação 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00)	8091	3040	-80	21
Formulação 4.0(41,25/13,75/25,00/20,00)	5342	904	-46	38
Formulação 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00)	5893	1375	-61	23

Fonte: A autora.

Em relação aos valores de E' estimados para as amostras de pectina de maçã e de hidrocoloide, foram observados valores mais elevados. Esses resultados estão de acordo com os valores de E estimados para as amostras puras (Tabela 13), que confirmam que ambas as matrizes são rígidas, devido às intensas interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio e elevada massa molecular.

Para as formulações poliméricas foi observada uma diminuição nos valores de E' em relação aos valores obtidos para as matrizes. Esse resultado pode estar associado com a incorporação dos aditivos de glicerol e glutaraldeído, que contribuem para alterar a mobilidade das cadeias poliméricas em relação às matrizes puras.

Se associarmos conforme INÁCIO *et al.* (2018) que o aumento em termos de valores de E' se deve a cristalização do polímero, com os dados de E' estimado na temperatura de 50°C (Tabela 28), torna-se evidente que as formulações 2.3 e 4.3 devido à maior condição em termos de mobilidade, imposta pelos baixos valores de T_g , deveriam assumir menores valores de E' quando estimados em temperaturas mais elevadas. Contudo, esse resultado predito não foi observado experimentalmente, os valores foram maiores em relação ao esperado. Além disso, não foram observados registros desse

possível comportamento de cristalização induzido pela temperatura durante a análise de DSC.

A partir das curvas de tan δ (Figura 86b) foi possível identificar as transições que ocorrem nas amostras. De acordo com a ASTM E1640-04 (2004) a principal transição é denominada como transição vítreo (T_g) ou transição alfa (α).

Para alguns polímeros, especialmente aqueles que possuem ramificações na cadeia principal, mesmo em regiões com mobilidade muito restrita, imposta pelo abaixamento da temperatura, esta técnica apresenta elevada sensibilidade para captar os movimentos vibracionais e translacionais desses grupos. As transições ou relaxações das cadeias poliméricas são denominadas com símbolos, tais como β and γ (CASSU; FELISBERTI 2005; HUTCHINSON, 1997).

Para a matriz de pectina de maçã as curvas de tan δ (Figura 86b) foi evidenciado uma transição na faixa de temperatura de -120 a -50 °C. Esse resultado pode estar associado com a vibração dos grupos de açúcares pendentes, como ramificações a cadeia majoritária de ácido galacturônico (ESPITIA *et al.*, 2014).

As diferentes porcentagens do aditivo glutaraldeído e das matrizes as formulações poliméricas induziram as transições com alteração na forma e na intensidade das curvas de tan δ (Figura 86b). Todas as formulações poliméricas exibiram perfis semelhantes para as curvas de tan δ , embora a formulação 2.3 exibiu perfil menos intenso que as demais, indicando que este sistema foi muito sensível a mudança em termos das porcentagens de aditivos e de matrizes.

A Tabela 28 exibe os valores de temperatura máxima estimados para as transições (T_g e T_β). Foi possível observar que, independente da formulação estudada, nestas condições de ensaio todas as amostras apresentaram um único valor de T_g .

Como já descrito anteriormente (CAPÍTULO I), em materiais heterogêneos são esperados dois valores de T_g distintos, caracterizando a presença de fases no material. Contudo, quando a diferença numérica entre os componentes da blenda é inferior a 20°C, conforme descrito por OLABISI; ROBESON; SHAW (1979) torna-se difícil a análise em relação a este quesito. Diante disso, ao analisarmos a diferença numérica entre os valores de T_g (Tabela 24) das matrizes individuais, tem-se o valor de 14, inferior aos 20°C preditos pelos autores, logo, não se discute a miscibilidade sob o ponto de vista da T_g .

Conquanto, já foram apresentados utilizando outras técnicas de caracterização que é evidente que as formulações de filmes poliméricos deste trabalho

são heterogêneas, com exceção da 4.3, a qual se mostrou com comportamento próprio, diferindo do restante do conjunto.

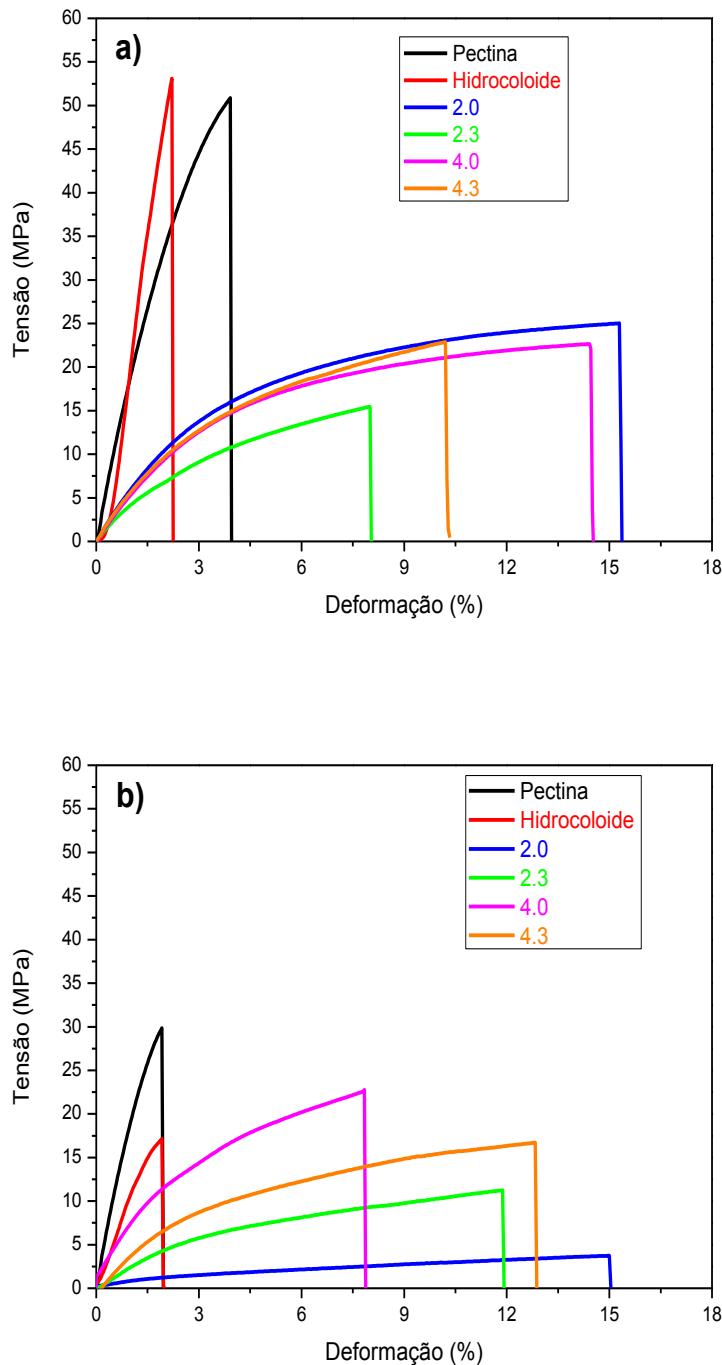
Em relação à diferença numérica observada para a T_g das amostras 2.0 e 4.0, como já discutido anteriormente (Tabela 15) foi atribuída a maior extensão acerca do processo de reticulação devido ao emprego do agente reticulante em uma maior quantidade (20%).

Sob o ponto de vista da miscibilidade, como descrito no CAPÍTULO I, a partir do trabalho de OLABISI; ROBESON; SHAW (1979) a presença de uma única T_g para as blendas poliméricas, indica a ocorrência de uma única fase.

Sob este ponto de vista, todas as formulações de blendas poliméricas deste trabalho, poderiam ser classificadas como sendo miscíveis, uma vez que dentro das condições de análise houve o aparecimento de apenas uma T_g . Porém, diante dos resultados obtidos em termos da morfologia das amostras utilizando diferentes técnicas de caracterização, ratifica que as blendas poliméricas em estudo, exceto a formulação 4.3, podem ser classificadas como parcialmente miscíveis. Logo, diante da sensibilidade da técnica torna-se difícil a distinção e classificação por este aspecto, pois poderia existir mais de uma T_g para o conjunto, contudo, estas provavelmente estariam sobrepostas, devido à similaridade em termos numéricos.

Como descrito anteriormente, a a_w contribuiu para alteração em termos das propriedades térmicas dos filmes poliméricos, devido às alterações em termos de água livre e água ligada. Assim, não só estas propriedades podem ser alteradas, mas também as propriedades mecânicas em decorrência da alteração em termos de a_w , conforme Figura 87.

Figura 87: Curvas representativas das amostras das matrizes puras bem como para as formulações (2.0, 2.3, 4.0 e 4.3) acondicionadas em 30% de UR (a) e 89% de UR (b).



Fonte: A autora.

A análise comparativa das curvas apresentadas na Figura 87 mostrou que as amostras de filmes poliméricos foram bastante sensíveis à alteração na a_w . Esse resultado

já era esperado e encontra-se relacionado ao efeito plastificante das moléculas de água, em decorrência da imposição de elevada a_w (89%) conforme Figura 87b.

Em um ambiente de elevada a_w , uma parcela das moléculas do penetrante pode se auto-organizar levando a formação dos *clusteres*, uma vez que a condição imposta foi acima dos 0,7, isto é, a_w a partir da qual poderá ocorrer os aglomerados. Mas não somente isso, pois uma outra parcela de moléculas do penetrante, na forma de água livre, com mobilidade poderá atuar como plastificante para o sistema polimérico em estudo.

Dentre os resultados obtidos para as propriedades mecânicas, os valores de $\sigma_{máx}$ e E foram os que mais se alteraram. O efeito plastificante da água se deve ao pequeno tamanho e a possibilidade de formação de intensas e extensas interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre as cadeias constituintes, e consequentemente altera a mobilidade das cadeias poliméricas levando a uma minimização em termos de propriedades para os materiais.

O resultado observado referente às alterações em termos das propriedades mecânicas encontra-se em conformidade com a literatura, como por exemplo, LAGOS *et al.* (2015) estudou a influência da incorporação de plastificantes e de diferentes a_w em termos de propriedades mecânicas (força para perfuração e % de ϵ) para filmes de amido. Os resultados mostraram que em baixa a_w (43%) todos os filmes de amido apresentaram pequena deformação independentemente do teor de plastificante. Em condições de alta a_w (75%) os filmes com glicerol apresentaram maiores valores de ϵ , atingindo um máximo de ϵ em 32%.

A Tabela 29 exibe de maneira comparativa os valores obtidos para as propriedades mecânicas através do ensaio de tração, quando ensaiados em dois ambientes distintos de a_w , isto é, 30% e 89% respectivamente.

Tabela 29: Valores dos dados de propriedades mecânicas quando acondicionados previamente em distintas a_w .

Amostras	Lmédia (μm)	σ médio (MPa)	ϵ médio (%)	T (J m^{-3})	E (MPa)
Pectina 30% (100,00/0,00/0,00/0,00)	$105,90 \pm 23,81^{\text{a}}$	$48,62 \pm 1,38^{\text{a}}$	$3,67 \pm 0,29^{\text{a}}$	$109,86 \pm 13,43^{\text{a}}$	$2.117,60 \pm 117,43^{\text{a}}$
Pectina 89% (100,00/0,00/0,00/0,00)	$103,40 \pm 24,68^{\text{a}}$	$27,77 \pm 2,29^{\text{b}}$	$1,88 \pm 0,083^{\text{b}}$	$30,56 \pm 3,99^{\text{b}}$	$1.238,27 \pm 52,75^{\text{b}}$
Hidrocoloide (0,00/100,00/0,00/0,00) 30%	$114,48 \pm 14,96^{\text{d}}$	$49,02 \pm 2,86^{\text{a}}$	$2,07 \pm 0,12^{\text{b}}$	$45,02 \pm 5,61^{\text{c}}$	$1.722,78 \pm 122,51^{\text{c}}$
Hidrocoloide (0,00/100,00/0,00/0,00) 89%	$97,36 \pm 7,39^{\text{c}}$	$17,53 \pm 0,46^{\text{c}}$	$1,95 \pm 0,11^{\text{b}}$	$20,64 \pm 1,75^{\text{d}}$	$1.250,92 \pm 65,25^{\text{b}}$
2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00) 30%	$128,60 \pm 14,90^{\text{df}}$	$24,14 \pm 1,23^{\text{d}}$	$14,35 \pm 0,90^{\text{c}}$	$257,44 \pm 25,34^{\text{e}}$	$571,82 \pm 9,21^{\text{d}}$
2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00) 89%	$152,00 \pm 22,88^{\text{e}}$	$4,19 \pm 0,39^{\text{e}}$	$14,07 \pm 0,73^{\text{d}}$	$36,23 \pm 2,39^{\text{f}}$	$74,08 \pm 8,31^{\text{e}}$
2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00) 30%	$130,20 \pm 35,20^{\text{g}}$	$15,02 \pm 0,57^{\text{f}}$	$7,89 \pm 0,42^{\text{e}}$	$75,63 \pm 6,50^{\text{g}}$	$469,21 \pm 9,22^{\text{f}}$
2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00) 89%	$148 \pm 25,58^{\text{e}}$	$11,26 \pm 0,63^{\text{g}}$	$11,88 \pm 0,84^{\text{f}}$	$90,09 \pm 10,21^{\text{h}}$	$276,88 \pm 14,62^{\text{g}}$
4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00) 30%	$108,40 \pm 24,11^{\text{h}}$	$22,07 \pm 0,70^{\text{d}}$	$12,94 \pm 1,12^{\text{f}}$	$205,87 \pm 26,59^{\text{e}}$	$543,85 \pm 9,44^{\text{h}}$
4.0 (41,25/13,75/25,00/20,00) 89%	$112,6 \pm 4,99^{\text{i}}$	$21,99 \pm 0,50^{\text{d}}$	$7,65 \pm 0,31^{\text{e}}$	$115,32 \pm 5,25^{\text{a}}$	$550,53 \pm 12,08^{\text{h}}$
4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00) 30%	$110,40 \pm 25,30^{\text{h}}$	$20,69 \pm 1,48^{\text{e}}$	$10,76 \pm 0,82^{\text{f}}$	$150,09 \pm 8,04^{\text{f}}$	$627,87 \pm 28,51^{\text{i}}$
4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00) 89	$108,28 \pm 4,09^{\text{i}}$	$16,56 \pm 0,56^{\text{f}}$	$12,75 \pm 0,63^{\text{f}}$	$145,84 \pm 13,71^{\text{g}}$	$463,97 \pm 21,12^{\text{fj}}$

Fonte: A autora. Valores são apresentados como média \pm desvio padrão. Valores de cada coluna seguidos por letras diferentes são estatisticamente diferentes com $p < 0,05$ segundo teste Tukey.

Conforme apresentado na Tabela 29, houve alterações significativas em relação à propriedade mecânica T , a qual se alterou em decorrência da mudança observada nos perfis das curvas, conforme pode ser visto na Figura 86.

As formulações de blendas poliméricas também apresentaram alterações em termos do perfil das curvas, porém, tem-se que o efeito de plastificação das moléculas de água, pode ter sido minimizado devido à incorporação de glicerol as formulações.

Ao analisarmos os valores expostos na Tabela 29, somente a amostra de formulação 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00) teve uma diminuição bastante intensa em termos dos valores de $\sigma_{\text{máx}}$, ao passo que os valores de ϵ se mantiveram constante. As propriedades T e E também foram bastante reduzidas, com tendência próxima a das matrizes. Já as formulações 2.3 (41,25/2875/25,00/5,00), 4.0 (41,25/28,75/25,00/20,00), e 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00) mostraram comportamento com a seguinte tendência: pequena variação em termos de $\sigma_{\text{máx}}$, com destaque para a formulação 4.0, a qual se mantiveram constantes os valores desta propriedade; já em termos de ϵ , na formulação 4.0 houve um decréscimo em termos dos valores. As formulações 2.3 e 4.3 exibiram um pequeno acréscimo em termos numérico para a ϵ ao se elevar a a_w do meio.

Em termos da rigidez das amostras, através dos valores de E , houve uma diminuição para as formulações 4.3 e 2.3. Já a amostra de formulação 4.0 houve um pequeno acréscimo numérico em termos da propriedade.

De modo geral, o que se observa é que houve uma diminuição em termos das propriedades mecânicas, contudo foi possível destacar as formulações denominadas 4.0 e 4.3, nas quais as alterações foram menos intensas, permitindo assim uma certa similaridade em termos de propriedades.

Nesse contexto, somente a formulação 2.0 dentro do conjunto das formulações de blendas poliméricas exibiu comportamento anômalo. Uma possível explicação para os resultados obtidos pode estar associada ao preparo experimental do filme e má dispersão dos componentes da blenda, pois, todas as demais formulações exibiram comportamento relativamente comparáveis.

É importante destacar que a última etapa de caracterização do filme polimérico produzido neste trabalho, após a seleção da mais adequada formulação (descrito no item 4.8), não considera efetivamente para a estimativa do *shelf-life* as propriedades mecânicas, embora seja importante conhecê-las e principalmente qual a influência em termos da alteração na a_w para as mesmas.

Nesse contexto, dentro do conjunto de amostras a formulação denominada 4.0 foi a selecionada para a realização da estimativa do *shelf-life* de alimentos desidratados, considerando as propriedades de barreira do material. Contudo, essa mesma amostra como pode ser visto na Tabela 29, ainda mantém boas propriedades mecânicas.

4.8 Avaliação do *shelf-life* de maçãs desidratadas: um estudo sobre as propriedades de barreira da formulação 4.0

As amostras denominadas 2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00) e 4.0 (41,25/13,75//25,00/20,00) assumiram valores comparáveis entre si, sob o ponto de vista dos resultados obtidos com as propriedades mecânicas e de barreira. Porém, no que se refere ao teor de inchamento percentual houve maior discrepância entre ambas. A formulação 2.0, assumiu valores mais elevados, e o comportamento do processo difusional foi melhor descrito pelo modelo denominado caso tipo II. Ao avaliar o comportamento do D^w como função da a_w , a amostra de formulação 4.0 assumiu um comportamento mais homogêneo (Figura 77).

A Tabela 30 apresenta de maneira comparativa os resultados obtidos com as propriedades mecânicas e de barreira destas amostras para melhor visualização.

Tabela 30: Comparativo entre os resultados obtidos para as amostras de formulação 2.0 e 4.0 em relação às propriedades mecânicas e de barreira.

Amostra	2.0 (33,75/21,25/25,00/20,00)	4.0 (41,25/13,75//25,00/20,00)
T ($J\ m^{-3}$) 30 %	$257,44 \pm 25,33$	$205,87 \pm 26,59$
T ($J\ m^{-3}$) 89 %	$36,23 \pm 2,39$	$115,32 \pm 5,25$
E (MPa) 30%	$571,82 \pm 9,21$	$543,85 \pm 9,44$
E (MPa) 89%	$74,08 \pm 8,31$	$550,53 \pm 12,08$
Inchamento (%)	$530,0 \pm 6,9$	$405,8 \pm 10,4$
WVP ($\text{Pa}\ h^{-1}\ m^{-1}$)	$2,98 \times 10^{-7} \pm 4,41 \times 10^{-8}$	$2,81 \times 10^{-7} \pm 3,31 \times 10^{-8}$

Fonte: A autora.

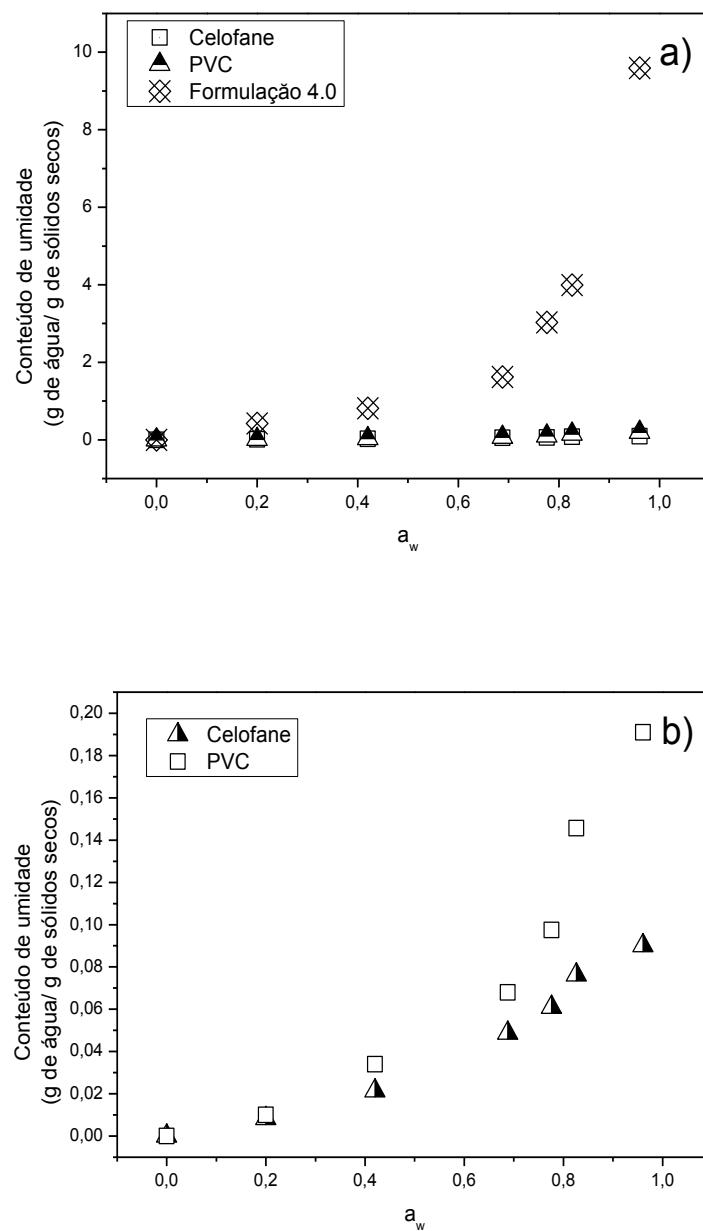
Como mostram os dados expostos na Tabela 30, os valores obtidos para as amostras 2.0 e 4.0 foram semelhantes, principalmente para os valores de WVP. Outro

ponto que merece ser destacado, refere-se ao elevado teor percentual de inchamento observado para a formulação 2.0, o que pode ser explicado, como já descrito anteriormente, referente à ocorrência do processo conhecido como caso tipo II.

Como o ensaio de aplicabilidade seria realizado em um ambiente com a_w elevada, optou-se por não utilizá-la, devido ao maior potencial de inchamento da amostra 2.0, além disso, a análise em termos de propriedades mecânicas se mostrou inferior à formulação 4.0.

Conforme já descrito, o ensaio de aplicabilidade trata-se de uma estimativa do aumento em termos do *shelf-life* dentro de condições adequadamente controladas para o alimento de interesse, baseado em propriedades de transporte, ou seja, WVP e isoterma de sorção (Figura 88).

Figura 88: Isoterma de sorção das amostras utilizadas no ensaio de aplicabilidade (a) e ampliação para as amostras comerciais de PVC e celofane (b).²⁸



Fonte: A autora.

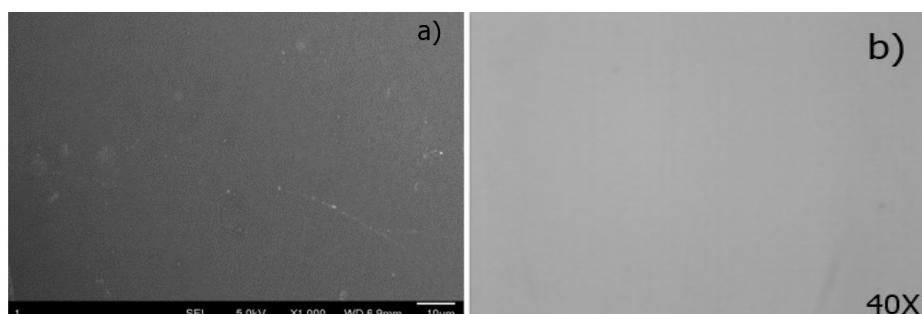
A Figura 88a exibe de maneira comparativa as isotermas de sorção das amostras comerciais, tradicionalmente, utilizadas como embalagens para alimentos, comparativamente com a formulação 4.0 de blenda polimérica produzida.

²⁸ A Figura 88b traz uma ampliação em relação às amostras de celofane e de PVC para melhor visualização dos dados experimentais, uma vez que encontram-se sobrepostos na Figura 88a.

Como esperado, as embalagens comerciais apresentaram um perfil semelhante para a sorção (Figura 88b). Esse resultado está associado com a morfologia mais densa e homogênea de ambas as amostras. O filme comercial de PVC é plastificado para oferecer uma mais adequada trabalhabilidade e aderência deste, o que é importante sob o ponto de vista da aplicabilidade.

Já o filme de celofane, também possui uma morfologia mais homogênea, em comparação com a amostra de formulação 4.0, isso porque o celofane é um derivado celulósico obtido a partir da dissolução da celulose nativa do tipo I, e re-precipitação sob condições adequadas, levando a obtenção do polimorfo tipo II. A Figura 89 exibe as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o filme celofane (a) e de microscopia óptica para o filme de PVC (b) respectivamente.

Figura 89: Imagens de MEV para o filme de celofane (a) e de microscopia óptica para o filme de PVC(b) a partir de registros da literatura consultada.



Fonte: (a) Zhao *et al.*, 2019; (b) Silva *et al.*, 2011.

Conforme exibe as imagens da Figura 89a-b, ambos os poliméricos possuem uma morfologia mais homogênea. Além das propriedades morfológicas, o caráter pouco hidrofílico contribui para a melhora em termos dos resultados observados.

Retomando, ainda em relação à Figura 88a, a amostra de formulação 4.0, até a_w próximas a 0,4, exibiu comportamento relativamente próximo ao das amostras comerciais. Assim, esse resultado está associado com a baixa a_w imposta, e com isso não há moléculas de água livre suficientes para se auto-organizarem formando os *clusteres*.

Ao passo que, a partir de a_w 0,7 ocorreu um aumento exponencial no conteúdo de umidade sorvida, o que não ocorre com as amostras comerciais. Diante deste resultado, mais uma vez, corrobora e ratifica o papel importante dos *clusteres* de moléculas de água em materiais poliméricos provenientes de fontes renováveis como é o caso das formulações de blendas. Contudo, é importante destacar que o celofane também é um

material polimérico proveniente de fonte renovável, porém, devido aos tratamentos químicos realizados, adquire um caráter mais hidrofóbico, semelhante a alguns polímeros de base sintética, como o PVC, por exemplo.

Após o conhecimento da sorção, a outra propriedade investigada foi a barreira aos vapores de água, porém submetendo os filmes poliméricos a um ambiente com a_w conhecida, e acima da formação de *clusteres*.

A Tabela 31 exibe os valores da espessura (L), fluxo (J) e WVP das amostras empregadas no ensaio de aplicabilidade.

Tabela 31: Resultados do WVP em a_w de 0,75 das amostras utilizadas no ensaio de aplicabilidade.

Amostra	L (μm)	J ($\text{g h}^{-1} \text{m}^2$)	WVP ($\text{g Pa}^{-1} \text{h}^{-1} \text{m}^{-1}$)
Celofane	$32,50 \pm 0,43^{\text{a}}$	$0,2488 \pm 0,1711^{\text{a}}$	$3,305 \times 10^{-9} \pm 2,313 \times 10^{-9^{\text{a}}}$
PVC	$12,06 \pm 0,18^{\text{b}}$	$4,630 \pm 0,3584^{\text{b}}$	$2,245 \times 10^{-8} \pm 1,687 \times 10^{-9^{\text{b}}}$
Formulação 4.0	$88,00 \pm 0,28^{\text{c}}$	$11,65 \pm 0,6069^{\text{c}}$	$3,448 \times 10^{-7} \pm 7,481 \times 10^{-8^{\text{c}}}$

Fonte: A autora. *Valores são apresentados como médias \pm desvio padrão. Valores de cada coluna seguidos de letras diferentes são significativamente distintos com $p \leq 0,05$ pelo teste Tukey.

Os resultados em termos da propriedade WVP confirmaram o comportamento esperado, ou seja, as amostras comerciais de PVC e celofane foram uma e duas ordens de grandeza menos permeáveis, respectivamente, que a amostra de formulação 4.0.

Com os dados das propriedades de barreira e de transporte das amostras, procedeu-se para a escolha do alimento a ser empregado no ensaio. Diante de diversas possibilidades, decidiu-se por alimentos desidratados, isso porque, como já descrito anteriormente, estes alimentos apresentam um potencial hidrofilico elevado, uma vez, que as moléculas de água livre foram retiradas com a etapa de secagem.

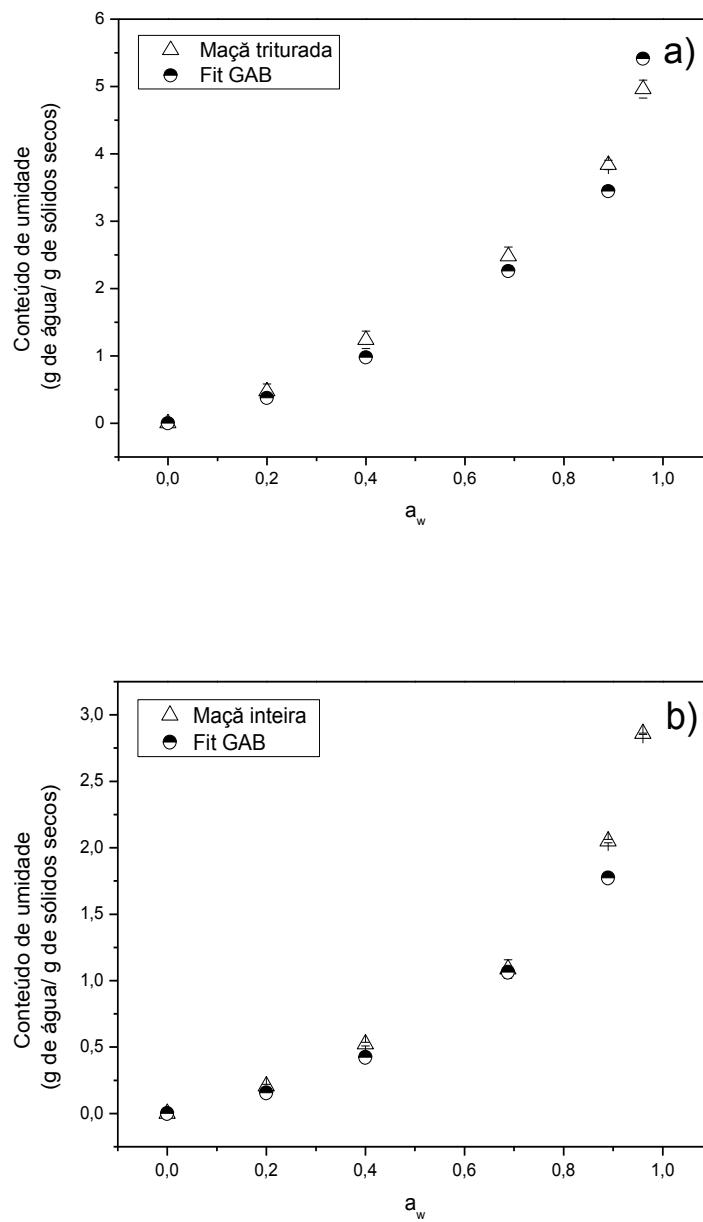
Porém, em um alimento desidratado não é possível remover todas as moléculas de água presente, isso porque, o que é possível retirar são as moléculas de água livre e não as moléculas de água ligada, as quais constituem a monocamada de sorção. Dentro das possibilidades, buscou-se pelas maçãs desidratadas, as quais possuem uma elevada capacidade de se reidratar quando expostas a ambientes favoráveis para a hidratação.

Além disso, a ideia inicial era empregar as maçãs desidratadas em sua forma inteira, isto é, na forma de lascas sem triturá-las, contudo, devido a limitação na confecção das embalagens, especialmente para o filme PVC, tornou-se inviável a confecção de embalagens grandes, pois, no processo de preparação destes, devido à elevada adesão entre as superfícies do filme, para compor a embalagem em tamanhos maiores. Mas também, quando o alimento (maçãs inteiras) era colocado no interior do recipiente em alguns ocorria a fissura, especialmente para as embalagens de PVC.

Cabe reiterar que, todas as amostras de embalagens devem possuir uma área comum, uma vez que este parâmetro também é levado em consideração nos cálculos. Logo, por esse motivo, decidiu-se triturar as maçãs desidratadas, aumentando a superfície de contato, e com isso, pressupunha que o potencial hidrofílico fosse maximizado.

Porém, fez necessário o conhecimento do perfil da isoterma de sorção experimental, das maçãs trituradas (Figura 90a) e inteiras (Figura 90b) para confirmação ou refutação quanto à influência da superfície de contato.

Figura 90: Isoterma de sorção para as amostras desidratadas trituradas (pulverizada) (a) e inteira (b).



Fonte: A autora.

Conforme exibe a Figura 90a, as maçãs trituradas por causa da maior área superficial houve um acréscimo de aproximadamente o dobro do conteúdo de umidade em relação às maçãs inteiras (Figura 90b), quando se analisa em a_w próxima da unidade.

Para melhor discussão dos resultados de sorção, realizou-se de maneira análoga ao que foi realizado para os filmes poliméricos, o ajuste em relação a isoterma de GAB, e posterior estimativa dos parâmetros inerentes ao modelo conforme Tabela 32.

Tabela 32: Ajuste para a isoterma de GAB das amostras de maçãs inteira e triturada, respectivamente.

Parâmetros	Maçã triturada	Maçã inteira
X_{mG} (g g ⁻¹)	2,123 ± 0,373 ^a	1,312 ± 0,108 ^b
C_G	1,013 ± 0,014 ^c	0,583 ± 0,047 ^c
k	0,745 ± 0,034 ^d	0,845 ± 0,031 ^d
R ²	0,984	0,972
E (%)	2,313	2,501
DRE ()	0,116	0,073

Fonte: a autora. *Valores são apresentados como média ± desvio padrão. Valores de cada coluna seguidos por letras diferentes são estatisticamente diferentes com p<0,05 segundo teste Tukey.

Os valores estimados para a constante X_{mG} confirmam uma tendência esperada, ou seja, que o aumento na área superficial, tornou a superfície do fruto mais exposta, e consequentemente mais hidrofilica. Desse modo, os valores de X_{mG} foram mais elevados do que o X_{mG} da amostra não triturada.

Como já descrito anteriormente a constante C_G descreve a diferença entre as moléculas de água presente nas multicamadas em relação à monocamada. Já a constante k, descreve a diferença entre as moléculas da multicamada em relação ao líquido puro, isto é, água livre. Dessa forma, podemos inferir que devido ao menor valor obtido para a constante k para as maçãs trituradas, as moléculas de água na multicamada tendem a se comportar como moléculas de água livre. Esse resultado confirma o potencial mais hidrofilico para as amostras trituradas. Já para os valores da constante C_G indicam que há uma maior diferença entre as moléculas que compõem a multicamada em relação à monomocada.

De maneira geral, no que se refere à análise estatística dos valores estimados para as constantes, houve diferença com p<0,05 para todos os parâmetros. Além disso, as constantes relativas ao coeficiente de correlação foram satisfatórias, assim como os valores obtidos para o erro e para o desvio padrão.

Ainda em relação a Figura 90 foi possível verificar que acima de 0,7 de a_w ocorreu um aumento nos valores de conteúdo de umidade da amostra. Logo, no ensaio de aplicabilidade a a_w imposta para o meio deveria ser superior a 0,7, porque pretende-se avaliar sob um condição extrema, adversa, se de fato a embalagem produzida neste trabalho, representada pela formulação 4.0, conseguiria atuar como barreira a passagem de vapores, mesmo em condições elevadas de a_w , mas também, analisar a influência da formação dos *clusteres* de moléculas de água especialmente para a amostra de formulação 4.0, o que não ocorre para as embalagens comerciais de PVC e celofane respectivamente.

As Tabelas 33 e 34 exibem os valores médios das massas com o respectivo desvio padrão das amostras durante o ensaio, bem como as constantes utilizadas nos cálculos para a estimativa do *shelf-life* das amostras de maçãs desidratadas trituradas. Para melhor visualização dos dados, estas serão dispostas na diagramação paisagem na próxima página do corpo do texto.

Além disso, é importante salientar que os cálculos para a estimativa são realizados sob condições específicas, uma vez que qualquer alteração no que se refere aos procedimentos experimentais, tanto para a obtenção das isotermas de sorção quanto para WVP (temperatura, tempo de ensaio, a_w), irão contribuir para alteração numérica destes parâmetros, e consequentemente, refletiriam em alterações nos valores obtidos para a estimativa.

Tabela 33: Valores médios das massas das amostras submetidas ao ensaio de aplicabilidade.

Amostras	Tempo (dias)						
	0	7	14	21	28	35	42
Blenda 4	2,2287 ± 0,2862	2,3838 ± 0,3293	2,3929 ± 0,3251	2,4025 ± 0,3163	2,4253 ± 0,3029	2,3926 ± 0,3202	2,3685 ± 0,3450
PVC	1,5087 ± 0,0398	1,6149 ± 0,0544	1,619 ± 0,0566	1,6268 ± 0,0503	1,6510 ± 0,0664	1,4180 ± 0,0531	1,3415 ± 0,0758
Celofane	1,2657 ± 0,1431	1,2778 ± 0,1423	1,2850 ± 0,1414	1,3010 ± 0,1457	1,3413 ± 0,1449	1,3181 ± 0,1614	1,2915 ± 0,1565

Fonte: A autora.

Tabela 34: Valores dos parâmetros utilizados para o cálculo do shelf-life utilizando a equação 18.

Amostra	L (µm)	WVP (g Pa⁻¹ h⁻¹ m⁻¹)	b ²⁹	Área embalagem (m²)	Pressão de vapor (Pa)	Massa sólido³⁰
Blenda 4.0	88,00 ± 0,28	3,448 x 10 ⁻⁷ ± 7,481 x 10 ⁻⁸	2,353	0,024	2488,5	1,3663 ± 0,1003
PVC	12,06 ± 0,18	2,245 x 10 ⁻⁸ ± 1,687 x 10 ⁻⁹	0,10167	0,024	2488,5	1,2577 ± 0,0872
Celofane	32,50 ± 0,43	3,305 x 10 ⁻⁹ ± 2,313 x 10 ⁻⁹	0,0895	0,024	2488,5	0,7314 ± 0,1312

Fonte: A autora.

²⁹ O termo b: refere-se ao coeficiente angular da região linear da isoterma de sorção (adimensional)

³⁰ O termo grafado como massa do sólido, de acordo com a referência consultada, trata-se da diferença entre a massa inicial da embalagem em relação a massa da embalagem vazia, dividido pela constante de 0,9901 (1%).

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 33 e 34 procedeu-se para a estimativa do *shelf-life* através da equação 18 (CAPÍTULO I), indicada também logo abaixo.

$$\ln \Gamma = \ln \left[\frac{m_e - m_i}{m_e - m} \right] = \frac{k}{l} \frac{A}{m_s} \frac{P^o}{b} t \quad (18)$$

Em que:

Γ : conteúdo de umidade acabado

m_s : massa do sólido

m_{eq} : massa em equilíbrio

l : espessura da amostra

m_t : massa em um tempo

P^o : pressão de vapor padrão

m_i : massa inicial

b : coeficiente angular da isoterma de

$k=WVP$: permeabilidade do filme

sorção

A : área da embalagem

t : tempo de *shelf-life*

Fonte: Barbosa-Cánovas *et al.*, (2007).

É importante destacar que nos cálculos realizados para a estimativa do *shelf-life*, não foi possível utilizar todos os dados adquiridos de variação na massa com o tempo, especialmente os valores obtidos com 35 e 42 dias (Tabela 33).

A justificativa para isso se deve a ocorrência do processo de dessorção de moléculas do penetrante, evidenciado através da diminuição numérica dos valores em comparação ao inicial. Mas, além disso, o que inviabiliza a utilização destes, se refere à obtenção de valores negativos, ao tomar a diferença entre a massa adquirida em um tempo (t) quando comparado com a massa inicial.

Desse modo, sabe-se que a matemática não permite a realização de logaritmo de número negativo, logo, por este motivo foram descartados os valores obtidos com os tempos de 35 e 42. Assim, considerou-se como sendo o tempo de equilíbrio o valor de 28 dias.

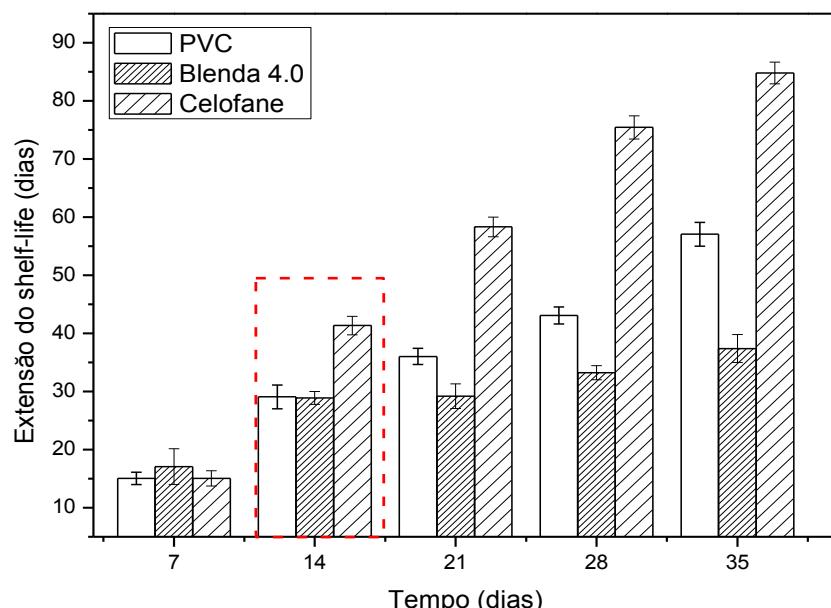
Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 18 e do valor obtido fez-se o inverso do logaritmo para estimar o tempo, o qual permite estimar o *shelf-life*. A partir do conhecimento do tempo de *shelf-life*, realiza-se o somatório com o valor de tempo de interesse, por exemplo, se o valor obtido para o *shelf-life* foi de 4 dias, e o tempo de interesse corresponde a 7 dias, soma-se aos 7 dias os 4 dias estimados, totalizando assim 11 dias.

Uma adaptação em relação à referência consultada foi realizada: o modelo trazido pelos autores estimava apenas o valor de um determinado tempo (t), logo, não se

tem maiores informações de como o processo varia com o passar do tempo, ou seja, estimaram um ponto único.

Desse modo, decidiu-se trabalhar experimentalmente com outros valores de tempo, para que pudesse garantir através do aumento em termos numérico para a massa que o sistema ainda estava sorvendo o penetrante, e identificar também, a partir de qual tempo ocorreria a dessorção. Para melhor visualização dos dados os resultados obtidos com o tempo foram apresentados na forma de uma representação gráfica, conforme exibe a Figura 91.

Figura 91: Estimativa do shelf-life das amostras de maçãs trituradas como função do tempo de armazenamento.



Fonte: A autora.

Como exibe a Figura 91 as embalagens assumiram comportamentos distintos, à medida que o tempo de armazenamento foi progressivamente aumentado. Diante do exposto, ratifica a importância de se avaliar como função do tempo do ensaio, ao invés de se analisar ponto único.

Ao analisarmos, o tempo de 7 dias, todas as três amostras assumiram comportamento relativamente próximos a 16 dias aproximadamente. É importante

destacar que, para este tempo de avaliação, as diferenças em termos de propriedades de barreira e morfologias não exerceram influência nos resultados, devido à similaridade.

Aos 14 dias, região destacada na Figura 91, a amostra de celofane se destaca em relação às amostras de PVC e da blenda polimérica 4.0, as quais exibiram comportamentos próximos. Logo, foi possível inferir que devido a menor permeabilidade obtida para a amostra de celofane, 100 vezes inferior à da blenda 4.0, e 10 vezes em relação ao filme de PVC, pode ter contribuído para o resultado obtido.

A partir dos 21 dias a amostra de blenda polimérica torna-se inferior em relação às embalagens de mercado, com pouca variação quando comparado com o PVC, aos 21 dias, porém, muito discrepante em relação ao celofane.

Os resultados obtidos foram interessantes e demostram que em até 15 dias o filme polimérico de formulação 4.0 pode ser empregado e resistiu adequadamente a passagem de vapores de água, com comportamento semelhante à embalagem comercial de PVC, tradicionalmente empregada, no revestimento de alimentos de modo geral.

Com o passar do tempo, os resultados confirmam uma tendência esperada, mesmo com boas propriedades de barreira, dentro do conjunto, a amostra de formulação 4.0, devido às especificidades das matrizes poliméricas, hidrocoloide e pectina de maçã, influenciam o comportamento das blendas poliméricas resultantes. Desse modo, se apresenta com potencial hidrofilico, mesmo que minimizado, em decorrência do processo de reticulação, e com o passar do tempo relativamente longo (35 dias), o material ainda intumesce, e ao ser comparado com as embalagens tradicionais, ainda é limitado para utilização em intervalos maiores de tempo.

Além disso, é importante salientar que para o alimento, maçãs trituradas, como foi realizado o ensaio são pouco empregados de maneira realística dentro da indústria. Porém, os resultados obtidos com este trabalho abrem margem para avaliação de outros tipos de pós, como espessantes, como as gomas tradicionalmente empregadas na indústria alimentícia, além de chás, temperos, dentre outros, os quais necessitam de um adequado controle em termos de a_w para não alteração em termos dos parâmetros sensoriais e organolépticos destes.

CAPÍTULO V: CONCLUSÕES

Foi possível produzir distintas formulações de blendas poliméricas, na forma de filmes, a partir das matrizes de pectina de maçã e do hidrocoloide obtido da semente da chia, juntamente com a presença dos aditivos, glicerol e glutaraldeído.

A condição empregada para extração do hidrocoloide foi eficaz, no que se refere à manutenção de certa forma da composição química majoritariamente constituída por carboidratos, com frações minoritárias em termos de proteínas e fibras, e principalmente com a manutenção dos compostos fenólicos, potenciais antioxidantes naturais, sem qualquer adição de solventes orgânicos, cujo DPPH foi estimado em cerca de 60%. A principal diferença entre a composição das sementes e do hidrocoloide se deve ao aumento expressivo no teor de carboidratos para o hidrocoloide, e diminuição no teor de lipídeos.

O hidrocoloide não purificado teve sua massa molar viscosimétrica estimada em 10^8 g mol^{-1} . Ao passo que, após a realização dos procedimentos de purificação houve uma diminuição em duas ordens de grandeza (10^6 g mol^{-1}) para o hidrocoloide purificado. Além das alterações em termos de massa molar viscosimétrica, o procedimento de purificação alterou a coloração do hidrocoloide, assumindo coloração mais clara quando comparado com o material não purificado, o qual apresenta coloração ligeiramente amarelada atribuída a presença de compostos fenólicos.

Os resultados obtidos em termos de propriedades mecânicas, através do ensaio de tração, mostraram que em decorrência da composição química das amostras foi possível alterar significativamente as propriedades destas amostras, algumas mais rígidas, outras mais flexíveis; algumas com maior ductilidade outras mais frágeis. Contudo, através da análise conjunta das variáveis módulo de Young (E) em função da tenacidade (T) permitiu selecionar justificadamente, devido aos melhores valores obtidos para ambas as propriedades, as amostras denominadas: 2.0 (33,75%, 21,25; 25,00%; 20,00%) e 4.0 (41,25%, 13,75, 25,00%; 20,00%).

A partir destas formulações, um novo planejamento experimental foi elaborado, visando à diminuição progressiva no teor de glutaraldeído por causa do possível potencial citotóxico deste aditivo. Em relação aos distintos teores de glutaraldeído (5 e 20%) m/m) empregados nas formulações, as amostras testadas não apresentaram potencial citotóxico. Cabe destacar que foi importante analisar o potencial

citotóxico da formulação em sua totalidade e não apenas do aditivo em si, como há em alguns registros da literatura.

Contudo, mesmo com a alteração em termos dos teores de glutaraldeído, as formulações 2.3 (41,25/28,75/25,00/5,00) e 4.3 (35,00/35,00/25,00/5,00) foram selecionadas, dentre as demais, devido à manutenção, de certo modo, em termos das propriedades mecânicas *T* e *E*, quando comparadas com as formulações 2.0 e 4.0.

Estas propriedades analisadas conjuntamente permitiram selecionar materiais nos quais há uma certa rigidez, evidenciada através dos valores de *E*, além disso, ao analisar a *T*, permite correlacionar diretamente a quantidade em termos de energia por volume, a qual o material suporta antes da fratura. Isso é muito importante para a trabalhabilidade com o filme, além de sugerir potenciais aplicações na forma de revestimentos para alimentos.

A alteração em termos do teor de glutaraldeído e consequentemente dos demais componentes das blendas provocaram alterações em termos da extensão do processo de reticulação, o qual não pôde ser evidenciado através na análise de FTIR, isso porque, os grupos funcionais formados, os hemiacetais, apresentam absorção na mesma região do espectro de grupos funcionais com moderada intensidade presentes também nas matrizes individuais, não reticuladas, dificultando qualquer correlação.

Os ensaios de intumescimento e os dados de temperatura de transição vítreia corroboram com a ideia acerca da extensão do processo de reticulação, no qual as formulações com teor reduzido de glutaraldeído, isto é, 2.3 e 4.3, intumesceram menos e possuem maior mobilidade evidenciado pelos menores valores de *T_g*. Os resultados obtidos com as medidas de ângulo de contato em água e componente polar da energia de superfície revelaram que as amostras 2.3 e 4.3 foram mais hidrofílicas e com maior contribuição para a componente da energia de superfície. Logo, acredita-se na ocorrência do processo de reticulação em menor extensão em relação às formulações 2.0 e 4.0.

Alterações em termos morfológicos através da análise das microscopias de MEV revelaram que a alteração no teor de glutaraldeído e dos demais componentes na blenda contribuíram para modificar a microestrutura dos filmes poliméricos, tornando-os mais homogêneos e com aspecto menos rugoso. Já nas formulações 2.0 e 4.0, devido ao mais elevado teor do aditivo, assumiram textura mais rugosa. Em termos da microestrutura, a avaliação da fratura em nitrogênio líquido, não mostrou alterações visíveis entre as formulações, com caráter denso, sem presença de poros evidentes e/ou separação entre as fases.

A estimativa da área superficial, através do ensaio de ASAP, não foi muito eficiente por causa da pequena área superficial dos filmes e baixa densidade, para algumas amostras o equipamento não conseguiu mensurar a área, e nem o volume do poro. Contudo, os resultados mostraram que de acordo com a classificação da IUPAC, independentemente da formulação empregada houve a presença de nanoporos, com diâmetro inferior a 2 nm, formados durante etapa de secagem e acomodação da microestrutura do material.

Os resultados obtidos em termos das propriedades de barreira mostraram que a matriz de pectina de maçã foi mais permeável que a matriz de hidrocoloide, já quando se analisa as formulações a tendência esperada também foi observada, isto é, as formulações denominadas 2.0 e 4.0 foram menos permeáveis, em relação às outras duas formulações.

Ainda em relação os dados de WVP, mais do que o valor numérico, uma correlação permitida foi analisar comparativamente qual a influência da fração volumétrica da matriz de pectina em relação aos resultados obtidos para as formulações das blendas. Um comportamento interessante observado mostrou que à medida que a fração volumétrica desta matriz foi progressivamente aumentada houve uma diminuição em termos dos dados numéricos de WVP.

Nesse sentido, a resposta para o comportamento observado encontrou subsídio na avaliação das propriedades morfológicas com outra técnica de microscopia, isto é, Microscopia óptica, na qual as imagens mostraram que a matriz de pectina, mantém ainda em sua microestrutura, a presença de alguns aglomerados, mais ou menos esféricos. Já a matriz de hidrocoloide possui microestrutura mais homogênea, e densa.

Desse modo, as propriedades de barreira (dados de WVP) foram imprescindíveis para melhor entendimento das propriedades morfológicas das amostras em estudo, uma vez que, a matriz de pectina de maçã por si só possui microestrutura heterogênea, e consequentemente provocaria alterações em termos de propriedades.

A presença destes aglomerados dificultam a ocorrência do paralelismo entre as cadeias poliméricas, e consequentemente em termos do índice de cristalinidade das amostras. A amostra denominada 4.3 mostrou morfologia mais homogênea, sem a presença destes aglomerados, e apresentou valor mais elevado para este parâmetro. De modo geral, os valores estimados para o índice de cristalinidade foram compreendidos entre 20-30%. Contudo, uma contribuição positiva foi atribuída a possibilidade de diminuição dos valores de WVP em decorrência da morfologia.

Desse modo, torna-se evidente que a alteração em termos do aditivo glutaraldeído e consequentemente das matrizes influenciaram significativamente os resultados obtidos em termos das propriedades supracitadas.

Além disso, foi observado que a presença de água (a_w) exerceu influência significativa nas propriedades mecânicas e térmicas dos filmes. As propriedades de barreira através do ensaio de sorção revelaram comportamento crescente à medida que a atividade de água (a_w) foi aumentada. Em especial, nas isotermas pôde ser destacado um aumento considerável em termos da quantidade de água sorvida atribuída a formação de *clusteres* de moléculas de água, a partir de a_w em torno de 0,7.

Os ajustes matemáticos em termos estatísticos foram satisfatórios para os modelos de GAB e de BET, contudo o modelo de GAB permitiu algumas correlações em termos dos valores das constantes intrínsecas do modelo com os resultados de WVP, indicando-o como mais adequado, pois, além do adequado ajuste sob o ponto de vista matemático, consegue descrever algumas propriedades dos materiais. Portanto, o conhecimento e estimativa numérica da a_w , na qual ocorre a formação destes aglomerados é imprescindível para o adequado entendimento da importante influência deste parâmetro em termos das propriedades térmicas e mecânicas dos filmes poliméricos.

Quando acondicionados em um ambiente de baixa a_w os filmes apresentaram valores mais elevados em termos de E e T , além disso o perfil da endoterma obtido com a análise de DSC se mostrou mais estreito, com a estimativa dos valores de temperatura máxima do evento acima dos 160-193 °C. Desse modo, esse resultado pode ser relacionado com a retirada de moléculas de água livre presente no material polimérico, mas também ao favorecimento em termos do paralelismo das cadeias poliméricas devido à retirada das moléculas do penetrante, o qual poderia atuar como plastificante, separando-as dificultando o alinhamento em termos das cadeias poliméricas.

Já quando armazenadas em um ambiente de elevada a_w ocorreu a diminuição em termos dos valores de E e de T , atribuídos ao efeito plastificante das moléculas de água, favorecido pela imposição de elevada a_w . As propriedades térmicas também foram influenciadas, com perfil de endoterma mais alargado, e temperatura máxima atribuída ao evento na faixa de 124-160 °C. Logo, os resultados confirmaram a elevada sensibilidade das formulações de blendas poliméricas em termos da alteração na a_w , e mais uma vez a importância do conhecimento da formação de *clusteres* para esta classe de materiais, sendo possível alterar significativamente propriedades somente com a alteração na a_w do meio.

Três modelos foram analisados sendo eles: modelo da miscibilidade, modelo em série e modelo de Maxwell. Para o modelo dito miscível, os resultados confirmaram o que já havia sido observado, o sistema polimérico de blendas em estudo tende a se tornar miscível à medida que a fração volumétrica de pectina de maçã assume menores valores, já com o aumento progressivo os valores se distanciam do predito.

O modelo em série revelou que as formulações em estudo não foram adequadamente descritas, considerando somente a distribuição em termos do paralelismo em série. Portanto, a morfologia das amostras é complexa não sendo possível descrevê-la considerando somente o alinhamento entre as fases.

Já o modelo de Maxwell descreveu de maneira mais adequada os resultados obtidos com as amostras, especialmente em valores de fração volumétrica acima dos 0,4. Desse modo, permite concluir que os resultados deste trabalho podem ser descritos utilizando dois modelos teóricos, governado pela contribuição da fração volumétrica de pectina de maçã: um em baixos valores de fração volumétrica (miscível) e outro em valores mais elevados (Maxwell).

Por fim, diante de todas as caracterizações realizadas a amostra de formulação 4.0 foi selecionada como sendo a mais adequada para ser empregada no teste de aplicabilidade, para a estimativa do *shelf-life* para maçãs desidratadas utilizando os dados de propriedades de transporte. Adicionalmente esta amostra exibe atividade antioxidante em torno de 60%, sugerindo aplicabilidade para outros tipos de alimentos, como por exemplo, os minimamente processados com intuito de estender o *shelf-life* devido ao potencial ativo da embalagem.

Os resultados revelaram que dentro de condições específicas e controladas, quando analisadas com o passar do tempo até 35 dias revelaram que a amostra 4.0 se mostrou comparável aos filmes de PVC e de celofane, ambos embalagens tradicionais de mercado, nos primeiros 7 dias de ensaio. Já com os 14 dias a amostra de formulação 4.0 assumiu valores comparáveis ao filme de PVC, uma vez que o filme de celofane assumiu comportamento muito superior a ambos.

Contudo, com maiores valores de tempo a amostra de formulação 4.0 se mostrou ainda inferior às embalagens de mercado, pois ocorreu o processo de dessorção do penetrante (água) o que não foi observado para as embalagens de mercado. Esse resultado, também encontra-se associado com o potencial mais hidrofílico desta amostra, devido à composição química intrínseca das matrizes constituintes.

Em suma, os resultados obtidos foram importantes pois mostraram que foi possível alterar propriedades das formulações de blendas poliméricas a partir das modificações em termos dos teores dos componentes, mas também em termos de acondicionamento prévio em distintas a_w .

Os ensaios simulados em termos de potencial aplicabilidade foram satisfatórios e forneceram suporte para novas investigações ainda dentro da área de materiais poliméricos provenientes de fontes renováveis.

TRABALHOS FUTUROS

Caracterização do hidrocoloide purificado por meio de distintas técnicas tais como ensaios de propriedades mecânicas, térmicas, morfologia e de transporte.

REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S.; LAI, T. K.; TYE, Y. Y.; RIZAL, S.; CHONG, E. W. N.; YAP, S. W.; HAMZAH, A. A.; NURUL FAZITA, M. R.; PARIDAH, M. T. A review of extractions of seaweed hydrocolloids: properties and applications. *Express Polymer Letters*, v. 12, p. 296-317, 2018. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2018.27.
- ABDULLAH, R. N.; ABOUD, A.H.; SABRY, R. E. M. Study of mucilage properties extracted from *Salvia hispânica* seed by different methods. *International Research Journal of Engineering and Technology*, v. 4, p. 635-639, 2017.
- ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3 ed. São Paulo: IMESP, 1985, p. 53-54, 2008.
- AFONSO, C. R.; HIRANO, R. S.; GASPAR, A. L.; CHAGAS, E. G. L.; CARVALHO, R. A.; SILVA, F. V.; LEONARDO, G. R.; LOPES, P. S.; SILVA, C. F.; YOSHIDA, C. M. P. Biodegradable antioxidant chitosan films useful as anti-aging skin mask. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 132, p. 1262-1273, 2019.
- AGUIRRE-LOREDO, R. Y.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, A. I.; VELAZQUEZ, G. Modelling the effect of temperature on the water sorption isotherms of chitosan films. *Food Science and Technology*, v. 37, p. 112-118, 2017.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1678-457x.09416>.
- ALPIZAR-REYES, E.; CARRILHO-NAVAS, H.; CALLARDO-RIVERA, R.; VARELA-GUERRERO, V.; ALVAREZ-RAMIREZ, J.; PÉREZ-ALONSO, C. Functional properties and physicochemical characteristics of tamarind (*Tamarindus indica L.*) seed mucilage powder as a novel hydrocolloid. *Journal of Food Engineering*, v. 209, p. 68-75, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.04.021>
- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY- Edible, Biodegradable Food Packaging- Headline Science. 2016 (2m03s). Disponível em:
<https://www.youtube.com/watch?v=wt32GgQGTcI>. Acesso em 13 agosto 2019. Site.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM- Standard test methods for water vapor transmission of material. Philadelphia, 1996. NORMA ASTM E96-E95.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM- Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, PA, 2002. NORMA ASTM D882-02.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM- Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis. West Conshohocken, PA, ASTM E1640-04, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM-Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. West Conshohocken, PA, ASTM E104-02, 2012.

ANDRADE, J. R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 6479-6483. 2009.
 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.098>.

ANDRADE, R. D.; LEMUS, R.; PÉREZ, C. E. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. *Vitae*, v.18, p. 325-334, 2011.

ASSUNÇÃO, R. M. N. **Correlações entre o comportamento térmico, propriedades de transporte e mecânica e a morfologia em filmes de Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)**. 2000. 173p. Tese (Doutorado em Química) -Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

ÁVILA DE LA ROSA, G.; ALVAREZ-RAMIREZ, J.; VERNON-CARTER, E. J.; CARRILLO-NAVAS, H.; PÉREZ-ALONSO, C. Viscoelasticity of chia (*Salvia hispanica L.*) seed mucilage dispersion in the vicinity of an oil-water interface. *Food Hydrocolloids*, v. 49, p. 200-207, 2015.
 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.03.017>.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 9. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012. 386p.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente** 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968p.

AUTHELIN, J-R.; MACKENZIE, A. P.; RASMUSSEN, D. H.; SHALAEV, E. Y. Water clusteres in amorphous pharmaceuticals. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 103, p. 2663-2672, 2014. DOI: 10.1002/jps.24009.

BANEGAS, R. S.; ZORNIO, C. F.; BORGES, A. M. G.; PORTO, L. C.; SOLDI, V. Preparation, characterization and properties of from obtained from cross-linked guar gum. *Polímeros*, v. 23, p. 182-188, 2013.
 DOI: <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.082>

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MULEY, S. Moisture adsorption isotherms and glass transition temerature of pectin. *Journal of Food Science and Technology*, 50, p. 585-589, 2013. DOI: 10.1007/s13197-011-0327-y.

BAPTESTINI, F. M.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; CECON, P. R.; SOARES, N. F. F. Kinetic modeling of water sorption by roasted and ground coffee. *Acta Scientiarum Agronomy*, v. 39, p. 273-281, 2017.
 DOI: <http://dx.doi.org/10.4025/actasciagron.v39i3.32576>.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; FONTANA Jr, A. J.; SCHIMIDT, S.J.; LABUZA, T. P. **Water activity in foods. Fundamentals and Applications**. 1. ed. USA: IFT Press Blackwell Publishing, 2007. 435p.

BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de geleificação de pectinas de alto grau de metoxilação. *Polímeros*, v.9, p. 38-44, 1999.
 DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281999000300008>.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para comprovação da segurança de alimentos e ingredientes. Desenvolvido por Brasil, 2013. Apresenta informações sobre comprovação e segurança de alimentos. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/395734/Guia+para+Comprova%C3%A7%C3%A3o+da+Seguran%C3%A7a+de+Alimentos+e+Ingredientes.pdf/f3429948-03db-4c02-ae9c-ee60a593ad9c>. Acesso em 22 de agosto de 2018. Site.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, E.; TELLER, E. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723-1732, 1940. DOI: 10.1021/ja01864a025.

CAFFALL, K. H.; MOHNEN, D. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectin polysaccharides. *Carbohydrate Research*, v. 34, p. 1879-1990, 2009. DOI: 10.1016/j.carres.2009.05.021.

CALLISTER Jr, W. D.; RETHWISH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2013. 818p.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1. ed. São Paulo, Artliber, 2002. 280p.

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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000024>.

CAPITANI, M. I.; SPOTORNO, V.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (*Salvia hispanica L.*) seeds of Argentina. *LWT-Food Science and Technology*, v. 45, p. 94-102, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.07.012>.

CAPITANI, M. I.; IXTAINA, V. Y.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Microstructure, chemical composition and mucilage exudation of chia (*Salvia hispânica L.*) nutlets from Argentina. *Journal of Science Food Agricultural*, v. 2013, p. 3856-3862. DOI:10.1002/jsfa.6327

CÁRDENAS, A.; ARGUELLES, W. M.; GOYCOOLEA, F. On the possible rol of *Opuntia ficus-indica* mucilage in solution. *Journal of the Professional Association for Catus Development*, v. 2, p. 152-159, 1997. Disponível em: http://jpacd.org/downloads/Vol3/RAC_4.pdf . Acesso em 22 de junho de 2019.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, v. 28, p. 255-263, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000200017>.

CHAMBI, H. N. N.; GROSSO, C. R. F. Mechanical and water vapor permeability properties of biodegradable films based on methylcellulose, glucomannan, pectin and gelatin. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, v. 31, p. 739-746, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612011000300029>.

CHIM ACTIV Determination of the activity of an antioxidant by the DPPH° assay. Desenvolvido por: Université Paris sud, Faculté de Pharmacie, Agro Paris Tech, Universite Paris-Saclay 2018. Apresenta informações sobre a metodologia DPPH. Disponível em:
<http://chimactiv.agroparistech.fr/en/aliments/antioxydant-dpph/principe>. Acesso em 20 de agosto de 2018. Site.

COELHO, M. S.; SALAS-MELLADO, M. M. Chemical characterization of Chia (*Salvia hispanica L.*) for use in food products. *Journal of Food and Nutrition Research*, v. 2, p. 263-269, 2014. DOI: 10.12691/jfnr-2-5-9.

CONNELLY, T. M.; TURNER, J. C. R. two-phase diffusion, diffusion through polymers and polymer blends. *Chemical Engineering Science*, v. 34, p. 319-323, 1979. DOI:10.1016/0009-2509(79)85063-0

COOREY, R.; TJOE, A.; JAYASENA, V. Gelling properties of chia seeds and flour. *Journal of Food Science*, v. 79, p. E859-E866, 2014.
 DOI: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12444>.

CRANCK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. London: Oxford University Press, 1975. 421p.

DAS, P.; BORAH, P. P.; BADWAIK, L. S. Transformation of chicken feather keratin and pomelo peel pectin into biodegradable composite film. *Journal of Polymer and the Environment*, v. 26, p. 2120-2129, 2018.
 DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1109-z>.

DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; MEARES, P. Water vapor permeability and diffusivity through methylcellulose edible films. *Journal of Membrane Sciences*, v. 91, p. 125-133, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00024-7](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00024-7).

DELGADO, J. F.; PELTZER, M. A.; WAGNER, J. R.; SALVAY, A. G. Hydration and water vapour transport properties in yeast biomass based films: A study of plasticizer content and thickness effects. *European Polymer Journal*, v. 99, p. 9-17, 2018.
 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.11.051>.

DICK, M.; COSTA, T. M. H.; GOMAA, A.; SUBIRADE, M.; RIOS, A. O.; FLÓRES, S. H. Edible film production from chia seed mucilage: effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 130, p. 198-205, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.040>.

DOMÍNGUEZ, R.; BARBA, F. J.; GÓMEZ, B.; PUTNIK, P.; Kovačević, D. B.; PATEIRO, M.; SANTOS, E. M.; LORENZO, J. M. Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: a review. *Food Research International*, v. 113, p. 93-101, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.06.073>

ESPITIA, P. J. P.; DU, W. X.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; SOARES, N. F. F.; MCHUGH, T. H. Edible films from pectin: physical-mechanical and antimicrobial properties - a review. *Food Hydrocolloids*, v. 35, p. 287-296, 2014.
 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.005>.

- ENDRESS, H-U.; CHRISTENSEN, S. H. Pectins. In: _____. Handbook of Hydrocolloids. 2. ed. Woodhead Publishing Limited, 2009. Cap. 12. p. 274-297.
- FAN, H. Y.; DUQUETTE, D.; D, M-J.; SIMPSON, B. K. Salmon skin gelatin-corn zein composite films produced via crosslinking with glutaraldehyde: optimization using response surface methodology and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 120, p. 263-273, 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.084>.
- FARRIS, S.; SCHAICH, K. M.; LIU, L.; COOKE, P. H.; PIERGIOVANNI, L.; YAM, K.L. Gelatin-pectin composite films from polyion-complex hydrogels. *Food Hydrocolloids*, v. 25, p. 61-70, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.05.006>
- FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydrate Polymers*, v. 101, p. 524-532, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.083>.
- FERNANDES, S. S. **Produção e aplicação de mucilagem de chia (*Salvia hispanica L.*) em produtos alimentícios.** 2016. 136p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) -Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.
- FELISBERTO, M. H. F.; WAHANIK, A. L.; GOMES-RUFFI, C. R.; CLERICI, M. T. P. S.; CAHNG, Y. K.; STEEL, C. J. Use of chia (*Salvia hispanica L.*) mucilage gel to reduce fat in pound cakes. *LWT-Food Science and Technology*, v. 63, p. 1049-1055, 2015.
- 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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00117-4).
- FORATO, L. A.; BRITO, D.; SCRAMIN, J. A.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. G. Propriedades mecânicas e molhabilidade de filmes de zeínas extraídas de glúten de milho. *Polímeros*, v.23, p. 42-48, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000075>.
- FRACASSO, A. F.; PERUSSELLO, C. A.; CARPINÉ, D.; PETKOWICZ, C. L. O.; HAMINIUK, C. W. I. Chemical modifications of citrus pectin: Structural, physical and rheological implications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 109, p. 784-792, 2018. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2017.11.060](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.060).
- FRICK, J. M.; AMBROSL, A.; POLLO, L.D.; TESSARO, I. C. Influence of glutaraldehyde crosslinking and alkaline post treatment on the properties of chitosan-based films. *Journal of Polymers and Environment*, v. 26, p. 2748-2757, 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1166-3>.

GALVANI, F.; GAERTNER, E. Adequação da metodologia Kjeldahl para determinação de nitrogênio total e proteína bruta. Circular técnica. Embrapa Pantanal, 2006, 9p. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/37465/1/CT63.pdf>. Acesso em 17 de julho de 2018.

GARAVAND, F.; ROUHI, M.; RAZAVI, S. H.; CACCIOTTI, I. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 104, p. 687-707, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.093>

GARCIA, M. A.; PINOTTI, A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Characterization of Starch and Composite Edible Films and Coatings. In: _____. **Structure and function of polysaccharide gum-based edible films and coatings**. 1. ed. Springer, 2009. Cap. 6, p. 169-209.

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. 175-186, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.01.013>

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, v. 33, p. 229, 235, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.016>

GHASEMLOU, M.; KHODAIYAN, F.; OROMIEHIE, A. Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefiran. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, p. 477-483, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.010>

GOH, K. K. T.; MATIA-MERINO, L.; CHIANG, J. H.; QUEK, R. SOH, S. J. B.; LENTLE, R. C. The physico-chemical properties of chia seed polysaccharide and its microgel dispersion rheology. *Carbohydrate Polymers*, v. 149, p. 297-307, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.126>

GÓMEZ-ESTACA, J.; LÓPES-DE-DISCASTILLO, C.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Advances in antioxidant active food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, v. 35, p. 42-51, 2014.

GULREZ, S. K. H.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O. Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications. In: _____. **Progress in molecular and environmental bioengineering -from analysis and modeling to technology applications**. 1 ed. InTech, Rijeka, 2011. Cap. 5, p. 117-150.

HAQ, M.A.; JAFRI, F.A.; HASNAIN, A. Effects of plasticizers in sorption and optical properties of gum cordia based edible film. *Journal of Food Science Technology*, v. 53, p. 2606-2613, 2016. DOI: [10.1007/s13197-016-2227-7](https://doi.org/10.1007/s13197-016-2227-7)

HAN, J-W.; RUIZ-GARCIA, L.; QIAN, J-P.; YANG, X-T.
 Food Packaging: a comprehensive review and future trends. *Comprehensive Reviews in food Science and Food Safety*, v. 00, p. 1-18, 2018.
 DOI: 10.1111/1541-4337.12343

HEJDA, F.; SOLAŘ, P.; KOUSAL, J. Surface free energy determination by contact angle measurements- a comparison of various approaches. *WDS'10 Proceedings of contributed Papers, Part III*, p. 25-30, 2010.

HOLT, C. J.; VIZUET, J. P.; MUSSELMAN, I H.; KENNETH Jr, J. B.; FERRARIS, J. P. Mixed matrix membranes for gas separation applications. In: **Membranes for gas separations** 1 ed. New Jersey: World Scientific, 2018, Cap 5, p. 195-242.

HOPFENBERG, H. B.; PAUL, D. R. Transport phenomena in polymer blends. In: **Polymer Blends**. 1 ed. New York: LTC, 1978. Cap. 10, p.445-487.

HUTCHINSON, J. M. Relaxation processes and physical aging. In: **The physics of glassy polymers**. 1. ed. Springer, 1997. Cap. 3, p. 85-153.

IHEATURU, N.C.; NWAKAUDU. A.A.; NWAKAUDU, M. S.; OWUAMANAM, C. I. The use of natural antioxidant active polymer packaging for food preservation: a review. *Futo Journal Series*, v. 4, p. 94-112, 2018.

INÁCIO, E. M.; LIMA, M. C. P.; SOUZA, D. H. S.; SIRELLI, L.; DIAS, M. L. Crystallization, thermal and mechanical behavior of oligosebacate plasticizes poly (lactic acid) films. *Polímeros*, v. 28, p. 381-388, 2018.
 DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.04917>

IXTAINA, V.Y.; MARTÍNEZ, M. L.; SPORTORNO, V. MATEO, C. M.; MAESTRI, D. M.; DIEL, B. W. K.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 24, p. 166-174, 2011. DOI: 10.1016/j.jfca.2010.08.006

JACOBS, P. M.; JONES, F. R. Diffusion of moisture into two-phase polymers. Part 3 Clustering of water in polyester resin. *Journal of Materials Science*, v.25, p. 2471-2475, 1990.

JOUKI, M.; MORTAZAVI, S.A.; YAZDI, F.T.; KOCHEKI, A. Characterization of antioxidant-antibacterial quince seed mucilage films containing thyme essential oil. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 537-546, 2014.
 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.077>

KARI, F. W. NTP technical report on the toxicity studies of glutaraldehyde (CAS No. 111-30-8) administered by inhalation to F344/N rats and B6C3F1 mice. *Toxic Report Series*, v. 25, p. 1-120, 1993.

KAM, W-J, J.; MIRHOSSEINI, H.; ABAS,F.; HUSSAIN, N.; HEDAYATNIA, S.; CHONG, H-L,F. Antioxidant activity enhancement of biodegradable films as active packaging utilizing crude extract from durian leaf waste. *Food Control*, v. 90, p. 66-72, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.02.036>

KURD, F.; FATHI, M.; SHEKARCHIZADEH, H. Basil seed mucilage as a new source for electrospinning: production and physicochemical characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 95, p. 689-695, 2017.
 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.116>

LAGOS, J. B.; VICENTINI, N. M.; DOS SANTOS, R. M.C.; BITTANTE, M. Q. B.; SOBRAL, P. J. A. Mechanical properties of cassava starch films as affected by different plasticizers and different relative humidity conditions. *International Journal of Food Studies*, v. 4, p. 116-125, 2015. DOI: 10.7455/ijfs/4.1.2015.a10

LIN, K.Y.; DANIEL, J. R; WHISTLER, R. L. Structure of chia seed polysaccharide exudate. *Carbohydrate Polymers*, v. 23, p.13-18, 1994.
 DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(94\)90085-X](https://doi.org/10.1016/0144-8617(94)90085-X)

LIU, Z-Q. Chemical methods to evaluate antioxidant ability. *Chemical Reviews*, v. 110, p. 5675-5691, 2010. DOI: 10.1021/cr900302x

LOPEZ DE DICASTILLO, C.; NERIN, C.; ALFARO, P.; CATALA, R.; GAVARA, R.; HERNANDEZ-MUNOZ, P. Development of new antioxidant active packaging films based on ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) and green tea extract. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, p. 7832-7840, 2011.
 DOI: 10.1021/jf201246g

LOREVICE, M. V.; OTONI, C. G.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high and low-methyl pectin films. *Food Hydrocolloids*, v. 52, p. 732-740, 2016.
 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.08.003>

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

LUDWING, D. G. (2015). Apresenta imagens sobre as sementes e flores de chia. Disponível em :<<http://denisegomesludwig.blogspot.com/2015/05/11-de-maio-chia-salvia-hispanica.html>>. Acesso em 22 de agosto de 2018. Site.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: Uma revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 36, p. 67-80, 2015. DOI: 10.5433/1679-0375.2015v36n1p67

LUTZ, R.; ASERIN, A.; WICKER, L.; GARTI, N. Structure and physical properties of pectins with block-wise distribution of carboxylic acid groups. *Food Hydrocolloids*, v. 23, p. 786-794, 2009. DOI: doi:10.1016/j.foodhyd.2008.04.009

MARTÍNEZ-CRUZ, O.; PAREDES-LÓPEZ, O. Phytochemical profile and nutraceutical potential of chia seeds (*Salvia hispanica L.*) by ultra-high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1346, p. 43-48, 2014.
 DOI: 10.1016/j.chroma.2014.04.007

MASTI; S.; CHOUGALE, R. Influence of polymeric plasticizer on mechanical properties of poly (vinyl chloride) films. *Research & Reviews: Journal of Pure and Applied Physics*, v. 1, p. 1-4, 2013.

MASUELLI, M. A. Viscometric study of pectin. Effect of temperature on the hydrodynamic properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 48, p. 286-291, 2011. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2010.11.014

MASUELLI, M. A. Intrinsic viscosity determination of high molecular weight biopolymers by different polt methods. Chia gum case. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, v. 6, p. 13-25, 2018.
DOI: 10.12691/jpbpc-6-1-2

MELO, P. E.F.; SILVA, A. P.; MARQUES, F. P.; RIBEIRO, P. R. V.; SOUZA FILHO, M. DE SÁ, BRITO, E. S.; LIMA, J. E. AZEREDO, H. M. C. Antioxidant films from mango kernel components. *Food Hydrocolloid*, v. 95, p. 487-495, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.04.061>

MCIENTÍFICA. Desenvolvido por MCientífica, 2018, Mogi das Cruzes, São Paulo. Apresenta ilustrações de vidrarias.
Disponível em: http://www.mcscientifica.com.br/shop/catalog/seo_sitemap/category/.
Acesso em 22 de julho de 2018. 2018. Site

MC HUGH, T. H.; HUXSOLL, C. C.; KROCHTA, J. M. Permeability properties of fruit puree edible films. *Journal of Food Science*, v. 61, p. 88-91, 1996.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1996.tb14732.x>

MORAES, K.; PINTO, L. A. A. Desorption isotherms and thermodynamics properties of anchovy in natura and enzymatic modified paste. *Journal of Food Engineering*, v. 110, p. 507-513, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.01.012>

MORAES, M. A.; ROSA, G. S.; ALMEIDA PINTO, L. A. Equilibrium isotherms of chitin heat of desorption determination. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 10, p. 212-219, 2007.

MORELLI, F. C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofilica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor D'água. *Polímeros*, v. 20, p. 121-125, 2010.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000014>

MORRIS, G.A.; FOSTER, T.J.; HARDING, S.E. The effect of the degree of esterification of the hydrodynamic properties of citrus pectin. *Food Hydrocolloids*, v. 14, p. 227-235, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(00\)00007-2](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(00)00007-2)

MUHIDINOV, Z. K.; AVLOEV, K. K.; NOROVA, M. T.; NASRIDINOV, A. S.; KHALIKOV, D. K.; FISHMAN, M. L. Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of different pectins. *Polymer Science Series A*, v. 52, p. 1257-1263, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965545X10120035>

MUJTABA, M.; KOC, B.; SALABERRIA, A. M.; ILK, S.; CANSARAN-DUMAN, D.; AKYUZ, L.; CAKMAK, Y. S.; KAYA, M.; KHAWAR, K. M.; LABIDI, J.; BOUFI, S. Production of novel chia-mucilage nanocomposite films with starch nanocrystal; An inclusive biological and physicochemical perspective. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 133, p. 663-673, 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.146>

MÜLLER, C. M. O., PIRES, A. T. N., YAMASHITA, F. Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 23, p. 426-434, 2012.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012000300008>

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 72, p. 82-87, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.07.026>

MUNDSTOCK, K. B.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; ROGERO, S. O. Avaliação da biocompatibilidade de vidro e vitrocerâmica do sistema SNCP ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$). *Química Nova*, v. 35, p. 665-670, 2012.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000400002>

MUÑHOZ, L. A.; AGUILERA, J. M.; RODRIGUEZ-TURIENZO, L.; COBOS, A.; DIAZ, O. Characterization and microstructure of films made from mucilage of *Salvia hispanica* and whey protein concentrate. *Journal of Food Engineering*, v. 111, p. 511-518, 2012a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.02.031>

MUÑOZ, L. A.; COBOS, A.; DIAZ, O.; AGUILERA, J. M. Chia seeds: microstructure, mucilage extraction and hydration. *Journal of Food Engineering*, v. 108, p. 216-222, 2012b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.06.037>

MUTHUSELVI, L.; DHATHATHREYAN, A. Contact angle hysteresis of liquid drops as means to measure adhesive energy of zein on solid substrates. *Indian Academy of Sciences*, v. 66, p. 563-574, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02704499>

NISAR, T.; WANG-Z-C.; YANG, X.; TIAN, Y. IQBAL, M.; GUO, Y. Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 106, p. 670-680, 2018.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.068>

OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T. **Polymer-polymer miscibility**. 1 ed. Academic Press, New York, 1979. 382 p.

OLIVEIRA-ALVES, S. C.; VENDRAMINI-COSTA, D. B.; CAZARIN, C. B. B.; MARÓSTICA JÚNIOR, M. R.; FERREIRA, J. P. B.; SILVA, A. B.; PRADO, M. A.; BRONZE, M. R. Characterization of phenolic compounds in chia (*Salvia hispanica L.*) seeds, fiber flour and oil. *Food Chemistry*, v. 232, p. 295-305, 2017.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.002>

OLIVEIRA, R. R. M.; SOUSA, E. C.; GALDOS-RIVEROS, A. Avaliação do teor de proteínas em amostras de whey protein em Brasília- DF. *Enciclopédia Biosfera*, v. 13, p. 1424-1432, 2016.

ORIFICI, S.; CAPITANI, M. I.; TOMÁS, M. C.; NOLASCO, S. M. Optimization of mucilage extraction from chia seeds (*Salvia hispanica L.*) using response surface methodology. *Journal of Science Food Agricultural*, v. 98, p. 4495-4500, 2018.

ORONA-TAMAYO, D., VALVERDE, M. E., & PAREDES-LÓPEZ, O. Chia-The new golden seed for the 21st century: nutraceutical properties and technologies uses. In: **Sustainable Protein Sources**. 1. ed. Academic Press, 2017. Cap. 17. p.265-281.

ORUE, A.; ECEIZA, A.; PEÑA-RODRIGUEZ, C.; ARBELAIZ, A. Water uptake behavior and young modulus prediction of composites based on treated sisal fibers and poly (lactic acid). *Materials*, v. 9, p. 1-15, 2016. DOI: 10.3390/ma9050400

OTONI, C. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; AZEREDO, H. M. C.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; MCHUGH, T. H. Recent advances on edible films based on fruits and vegetables- a review. *Comprehensive Reviews in food science and food safety*, v. 16, p. 1151-1169, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12281>

PASTOR, C.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; CHIRALT, A.; CHÁFER, M.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Physical and antioxidant properties of chitosan and methylcellulose based films containing resveratrol. *Food Hydrocolloids*, v. 30, p. 272-280, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.05.026>

PRAJAPATI, V. D.; JANI, G.K.; MORADIYA, N. G.; RANDERIA, N. P. Pharmaceutical applications of various natural gums, mucilages and their modified forms. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, p. 1685-1699, 2013.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.021>

PÉROVAL, C.; DEBEAUFORT, F.; DESPRÉ, D.; VOILLEY, A. Edible Arabinoxylan-based films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure, and other physical characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 3977-3983, 2002. DOI: 10.1021/jf0116449

PINHEIRO, E. R. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* flavicarpa): otimização da extração com ácido cítrico e caracterização físico-química.** 2007. 79p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

PONS, E.; YRIEIX, B.; HEYMANS, L.; DUBELLY, F.; PLANES, E. Permeation of water vapor through high performance laminates for VIPS and physical characterization of sorption and diffusion phenomena. *Energy and Buildings*, v. 85, p. 604-61, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.08.032>

POPESCU, M.C.; DOGARU, B.I.; POPESCU, C. M. The influence of cellulose nanocrystals content on the water sorption properties of bio-based composite films. *Materials and Design*, v.132, p.170-177, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.067>

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolic in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 53, p. 4290-4302, 2005. DOI: 10.1021/jf0502698

REDDY, N.; REDDY, R.; JIANG, Q. Crosslinking biopolymers for biomedical applications. *Trends in Biotechnology*, v.33, p. 362-369, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.03.008>

REVISTA FOOD INGREDIENTS BRASIL (FIB):informações sobre a conservação de alimentos desidratados. São Paulo: Editora Insumos Ltda. 2013. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/materias/338.pdf>. Acesso em 09 julho de 2019.

REVISTA FOOD INGREDIENTS BRASIL (FIB):informações sobre a conservação de alimentos desidratados. São Paulo: Editora Insumos Ltda. 2016. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/materias/549.pdf>. Acesso em 09 julho de 2019.

ROBENSON, L. M. Polymer blends in membrane transport process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 11859-11865, 2010.
DOI: 10.1021/ie100153q

ROBENSON, L. M.; NOSHAY, A.; MATZNER, M.; MERRIAM, C. N. Physical property characteristics of polysulfone;poly-(dimethylsiloxane) block copolymers. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 29, p. 47-62, 1973.
DOI: <https://doi.org/10.1002/apmc.1973.050290103>

ROBINSON, W. Free and bound water determinations by the heat of fusion of ice method. *Journal of Biological Chemistry*, v. 92, p. 699-709, 1931.

ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. B.; IKEDA, T. I.; CRUZ, A. S. Teste in vitro de citotoxicidade: Estudo comparativo entre duas metodologias. *Materials Research*, v. 6, p. 317-320, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392003000300003>

SAHA, D.; BHATTACHARYA, S. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. *Journal of Food Science and Technology*, v. 47, p. 587-597, 2010. DOI: 10.1007/s13197-010-0162-6

SALGADO-CRUZ, M. P; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; CHANONA-PÉREZ, J.; FARRERA-REBOLLO, R. R.; MÉNDEZ-MÉNDEZ, J. V.; DÍAZ-RAMÍNEZ, M. Chia (*Salvia hispanica L.*) seed mucilage release characterisation. A microstructural and image analysis study. *Industrial Crops and Products*, v. 51, p.453-462, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.09.036>

SAMATEH, M.; POTTACKAL, N.; MANAFIRASI, S.; VIDYASAGAR, A.; MALDARELLI, C.; JOHN, G. Unravelling the secret of seed-based gels in water: the nanoscale 3D network formation. *Nature Scientific Reports*, v. 8, p. 7315-7323, 2018. DOI:10.1038/s41598-018-25691-3

SAMOUT, N.; BOUZENNA, H.; DHIBI, S.; NCIB, S.; ELFEKI, A.; HFAIED, N. Therapeutic effect of apple pectin in obese rats. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, v. 83, p. 1233-1238, 2016. DOI: 10.1016/j.biopha.2016.08.038

SANDOVAL-OLIVEROS, M. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Isolation and characterization of proteins from chia seeds (*Salvia hispanica L.*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 61, p. 193-201, 2013. DOI:10.1021/jf3034978

SANGRONIZ, A.; CHAOS, A.; GARCIA, Y. M.; FERNÁNDEZ, J.; IRIARTE, M.; ETXEBERRIA, A. Improving the barrier character of poly(lactide)/phenoxy immiscible blend using poly(lactide-co-ε-caprolactone) block copolymer as a compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, v.134, p. 1-10, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.45396>

ŠEŠLIJA, S.; NEŠIĆ, A.; RUŽIĆ, J.; KRUŠIĆ, M. K.; VELICKOVIĆ, S.; AVOLIO, R.; SANTAGATA, G.; MALINCONICO, M. Edible blend films of pectin and poly (ethylene glycol):Preparation and physico-chemical evaluation. *Food Hydrocolloids*, v. 77, p. 494-501, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.10.027>

SCOTT, W. J. Water relation of food spoilage microorganisms. *Advanced Food Research*, v. 7, p. 83-127, 1957. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2628\(08\)60247-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60247-5)

SHAW, D. **Introdução a Química de coloides e superfícies**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 97p.

SHIKU, Y.; HAMAGUCHI, Y.; BENJAKUL, S.; VISESSANGUAN, W.; TANAKA, M. Effect of surimi quality on properties of edible films based on Alaska pollack. *Food Chemistry*, v. 86, p. 493-499, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.09.022>

SCHUSTER, J M.; SCHEZOV, C. E.; ROSENBERG, M. R. Analysis of the results of surface free energy measurement of Ti6Al4V by different methods. International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM-CONAMET 2013, *Procedia Materials Science*, v. 8, p. 732-741, 2015. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.130

SIRACUSA, V. Food packaging permeability behaviour: a report. *International Journal of Polymer Science*, v. 2012, p. 1-12, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/302029>

SLAVUTSKY, A.S.; GAMBONI, J. E.; BERTUZZI, M. A. Formulation and characterization of bilayer filmes based on Bea gum and Pectin. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 21, p.1-8, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.21317>

SOUKOULIS, C.; GAIANI, C.; HOFFMANN, L. Plant seed mucilage as emerging biopolymer in food industry application. *Current Opinion in Food Science*, v. 22, p. 28-42, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.01.004>

SOUZA, J.R. **Estudo de nanocompósitos de pectina com nanopartículas de quitosana e carvacrol para aplicação em embalagens.** 2017. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

SILVA, I. S.V. **Nanocompósitos de pectina reforçados com nanocristais de celulose para utilização como revestimentos para morangos.** 2015. 170p. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

SILVA, I. S. V.; FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; PASQUINI D.; ANDRADE, M. Z.; OTAGURO, H. Mechanical, thermal and barrier properties of pectin/cellulose nanocrystal nanocomposite films and their effect on the storability of strawberries (*Fragaria ananassa*). *Polymer Advanced Technologies*, v. 8, p. 1005-1012, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.3734>

SILVA, M.A. VIEIRA, M. G. A.; MAÇUMOTO, A. C. G.; BEPPU, M. M. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. *Polymer Testing*, v. 30, p. 478-484, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.03.008>

SILVERSTEIN. R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7 ed. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2006. 512p.

SING, K. S. W. Characterization of porous solids: an introductory survey. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 62, p. 1-9, 1991.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61303-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61303-8)

SKURTYS, O.; ACEVEDO, C.; PEDRESCHI, F.; ENRONOE, J.; OSORIO, F.; AGUILERA, J. M. **Food hydrocolloid edible films and coatings.** 1. ed. Nova Science Publishers, Inc, 2010. 66p.

SOUSA, R. M. F. **Estudo química de *Eugenia calycina Cambess* e avaliação das atividades antimicrobiana, antioxidante e inibidora de alfa-amilase.** 2015. 222p. Tese (Doutorado em Química) -Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

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

STARKWEATHER Jr, H. W. Some aspects of water clusteres in polymers. *Macromolecules*, v. 8, p. 476-479, 1975. DOI: 10.1021/ma60046a020

SU, J-F. Biodegradable Soy Protein Isolate/Poly (Vinyl Alcohol) Packaging Films. In: _____. **Handbook of Composites from Renewable Materials.** 1. ed. Scrivener Publishing LLCr, 2017. Cap. 20. p. 587-624.

TAVARES, L. S. Extração e caracterização da mucilagem e de subprodutos da semente de chia (*Salvia hispanica L.*). 2016. 109p. Tese (Doutorado em Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

TAVARES, L. S.; JUNQUEIRA, L. A.; GUIMARÃES, I. C. O.; RESENDE, J. V. Cold extraction method of chia seed mucilage (*Salvia hispanica L.*): effect on yield and rheological behavior. *Journal of Food Science and Technology*, v. 55, p. 457-466, 2018.

TIAN, Z.; LIU, W.; LI, G. The microstructure and stability of collagen hydrogel cross-linked by glutaraldehyde. *Polymer Degradation and Stability*, v. 130, p. 264-270, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.015>

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; KASAPIS, S.; ADHIKARI, B. Rheological and microstructural properties of the chia seed polysaccharide. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 81, p. 991-999, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.09.040>

TIMILSENA, Y. P.; WANG, B.; ADHIKARI, R.; ADHIKARI, B. Preparation and characterization of chia seed protein isolate-chia seed gum complex coacervates. *Food Hydrocolloids*, v. 52, p 554-563, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.033>

TIMMERMANN, E. O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering*, v. 48, p.19-31, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00139-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00139-4)

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, p. 1051-1069, 2015. DOI 10.1515/pac-2014-1117

TSAMI, E.; VAGENAS, G. K.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture sorption isotherms of Pectins. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 16, p. 151-161, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.1992.tb00197.x>

UMA DEVI, S. K.; THRIRUGANESH, 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.

VELÀZQUEZ-GUTIÉRREZ, S. K.; FIGUEIRA, A. C.; RODRÍGUEZ-HUEZO, M. E.; ROMÁN-GUERREO, A.; CARILLO-NAVAS, H.; PÉREZ-ALONSO, C. Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica L.*). *Carbohydrate Polymers*, v. 121, p. 411-419, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.068>

VELDE, K.V.; KIEKENS, P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, v. 21, p. 433-442, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00107-6)

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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymers blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 576-602, 2005.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>

YUNOS, M. Z. B.; RAHMAN, W. A. W. A. Effect of glycerol on performance rice straw/starch based polymer. *Journal of Applied Sciences*, v. 11, p. 2456-2459, 2011.
DOI: 10.3923/jas.2011.2456.2459

YOUNI, H. G. R.; ZHAO, G. Physicochemical properties of the edible films from the blends of high methoxyl apple pectin and chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules* v. 131, p. 1057-1066, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.096>

WANG, X; LÜ, X. Characterization of pectic polysaccharides extracted from apple pomace by hot-compressed water. *Carbohydrate Polymers*, v. 102, p. 174-184, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.012>

WANG, W.; CHEN, W.; ZOU, M.; LV, R.; WANG, D.; HOU, F.; FENG, H.; MA, X.; ZHONG, J.; DING, T.; YE, X.; LIU, D. Applications of power ultrasound in oriented modification and degradation of pectin: a review. *Journal of Food Engineering*, v. 234, p. 98-107, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.04.016>

WANG, J.; GU, Y. G.; SOURAKOV, A.; OLSEN, B. D.; JOHNSON, J. A. Couting loops in side-chain crosslinked polymers from elastic solids to single-chain nanoparticles. *Chemical Society*, v. 10, p. 5332-5337, 2019. DOI: 10.1039/c9sc01297d

ZHAO, G.; LYU, X.; LEE, J.; CUI, X.; CHEN, W-N. Biodegradable and transparent cellulose film prepared eco-friendly from durian rind for packaging application. *Food Packaging and Shelf-Life*, v. 21, p. 1-6, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100345>

ZHANG; Y.; LIU, L. On diffusion in heterogeneous media. *American Journal of Science*, v. 312, p. 1028-1047, 2012. DOI: 10.2475/09.2012.03

ZHANG, B-X.; AZUMA, J-I.; UYAMA, H. Preparation and characterization of transparent amorphous cellulose film. *Royal Chemical Society*, v. 5, p. 2900-2907, 2015. DOI: 10.1039/c4ra14090g

APÊNDICE A

Figura A: Difratograma de DRX para a amostra denominada 4.0 representativo para o cálculo da estimativa do índice de cristalinidade através da deconvolução em termos de picos e halos.

