



**Universidade Federal da Bahia**  
**Faculdade de Farmácia**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos**  
**Mestrado em Ciência de Alimentos**

**ELABORAÇÃO DE FILMES FLEXÍVEIS DE AMIDO DE  
MANDIOCA:PBAT ADITIVADOS COM  
NANOCELULOSE, URUCUM E ÁCIDO CÍTRICO PARA  
APLICAÇÃO EM MANGA *TOMMY ATKINS* NO ESTADO  
*FRESH CUT***

**INGRID LESSA LEAL**

**Salvador**

**2018**

**INGRID LESSA LEAL**

**ELABORAÇÃO DE FILMES FLEXÍVEIS DE AMIDO DE  
MANDIOCA:PBAT ADITIVADOS COM  
NANOCELULOSE, URUCUM E ÁCIDO CÍTRICO PARA  
APLICAÇÃO EM MANGA *TOMMY ATKINS* NO ESTADO  
*FRESH CUT***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência de Alimentos.

**Orientadora: Professora Dra. Janice Izabel Druzian**

**Coorientadora: Professora Dra. Bruna Aparecida Souza Machado**

**Salvador**

**2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Leal, Ingrid Lessa

ELABORAÇÃO DE FILMES FLEXÍVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA:PBAT  
ADITIVADOS COM NANOCELULOSE, URUCUM E ÁCIDO CÍTRICO PARA APLICAÇÃO  
EM MANGA TOMMY ATKINS NO ESTADO FRESH CUT / Ingrid Lessa Leal. --  
Salvador, 2018.

110 f.: il

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Janice Izabel Druzian.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Bruna Aparecida Souza Machado.

Dissertação (Mestrado - Pós-graduação em Ciência de Alimentos) --  
Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, 2018.

1. Biofilmes. 2. Extrusora dupla-rosca. 3. Nanocristais de  
celulose. 4. Fibra de coco. 5. Fruta minimamente processada.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
FACULDADE DE FARMÁCIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

## TERMO DE APROVAÇÃO

INGRID LESSA LEAL

DESENVOLVIMENTO DE FILMES FLEXÍVEIS DE AMIDO DE  
MANDIOCA: PBAT ADITIVADOS COM NANOCELULOSE, URUCUM E  
ÁCIDO CÍTRICO PARA APLICAÇÃO EM MANGA *TOMMY ATKINS* NO  
ESTADO *FRESH CUT*

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (nível Mestrado Acadêmico) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

Aprovada em 27 de março de 2018.

### BANCA EXAMINADORA

---

Drª. Janice Izabel Druzian  
Universidade Federal da Bahia  
Orientadora

---

Drª. Carolina Oliveira de Souza  
Universidade Federal da Bahia

---

Drª. Josiane Viana Dantas Barbosa  
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

*“A vida é uma corrida que não se corre sozinho. Que vencer não é chegar, é aproveitar o caminho sentindo o cheiro das flores e aprendendo com as dores causadas por cada espinho.”*

- Bráulio Bessa

## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus pais e familiares. Foi por eles todo meu esforço e a eles toda minha admiração e infinito amor.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, pela vida, pela saúde e por me dar bom ânimo em tudo, obrigado. Aos meus pais, avós e familiares, que sempre acreditam nas minhas decisões e estiveram ao meu lado.

À Profª Drª Janice Izabel Druzian, pela orientação e ensinamentos. À Profª Drª Bruna Aparecida Souza Machado, por todo apoio, confiança e encaminhamentos.

Aos professores do PGAlí, por toda dedicação ao Programa e trabalho em sala de aula. Mais do que assuntos da grade curricular, me ensinaram coisas para toda vida.

À equipe de Alimentos e Bebidas do SENAI CIMATEC, especialmente à Roseane pela força e ânimo. Às meninas do grupo de pesquisa do laboratório, que participaram de todos os passos dessa etapa (Gabi, Jami, Mari, Yasmin, Nai, Tami, Ana, Manu, Stephane, Dani, Kath, Jéu, Rita).

Ao apoio da equipe do LAPESCA, em especial aos Paulos, com o uso da extrusora.

Aos meus amigos, por compreenderem minha ausência e me apoiarem em cada momento. Elaine, Christal, Euzélia e Joyce, agradeço pelo grande incentivo e ombro amigo nesses dois longos anos.

Ao meu querido Bruno, por todo apoio e incentivo nessa caminhada e por acreditar em mim até quando eu já não me encontrava mais e por me ajudar a enxergar que sem luta não existe vitória.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia, FAPESB, pelo apoio financeiro.

Meu carinho e agradecimento a todos que, de alguma forma, torceram e contribuíram para a realização deste sonho.

# ÍNDICE

<b>Introdução Geral</b> .....	<b>14</b>
Referências .....	16
<b>Objetivos</b> .....	<b>20</b>
Objetivo geral .....	20
Objetivos específicos.....	20
<b>Capítulo I</b> .....	<b>21</b>
<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>21</b>
1. Embalagens .....	22
1.1 Embalagens de alimentos .....	22
1.2 Embalagens convencionais.....	22
1.3 Polímeros Degradáveis .....	23
1.3.1 Filmes flexíveis de amido como embalagens .....	25
1.3.2 Embalagens de Poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).....	29
1.4 Características de filmes obtidos por blendas de amido e PBAT.....	30
2. Nanocristais de celulose como material de reforço .....	32
3. Urucum.....	36
4. Processo de Extrusão para Produção de Filmes .....	38
Referências .....	40
<b>Capítulo II</b> .....	<b>51</b>
<b>Prospecção Tecnológica</b> .....	<b>51</b>
1. Introdução.....	53
2. Metodologia.....	56
3. Resultados e Discussão .....	57
4. Conclusão .....	62
Referências .....	63
<b>Capítulo III</b> .....	<b>65</b>
<b>Desenvolvimento e aplicação de filmes de amido:PBAT para avaliação da vida de prateleira de mangas Tommy Atkins no estado fresh-cut</b> .....	<b>65</b>
1. Introdução.....	67
2. Experimental .....	69
2.1. Material .....	69
2.2. Obtenção da celulose da fibra de coco verde .....	70
2.3. Preparação e caracterização da nanocelulose .....	70

2.4. Desenvolvimento dos filmes pelo método de extrusão .....	71
2.5. Caracterização dos filmes flexíveis .....	72
2.5.1 Umidade e atividade de água (aw) .....	72
2.5.2 Solubilidade em água (SL) e Permeabilidade ao Vapor da Água (PVA).....	72
2.5.3 Espessura e ensaios mecânicos.....	73
2.5.4 Colorimetria.....	73
2.6. Estudo de vida de prateleira das mangas .....	74
2.7. Estatística.....	74
3. Resultados e Discussão .....	75
3.1. Caracterização dos nanocristais de celulose de fibra de coco verde .....	75
3.2. Caracterização dos filmes de amido:PBAT.....	76
3.3. Estabilidade de mangas Tommy Atkins no estado fresh-cut embaladas nos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose: urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1,0%).....	87
4. Conclusão .....	92
Referências .....	93
<b>Capítulo IV.....</b>	<b>103</b>
<b>Produção Técnica .....</b>	<b>103</b>
Considerações Finais .....	102

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo I

- Figura 1.** Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção .....23
- Figura 2.** Microscopia do amido de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) x 1000 .....25
- Figura 3.** Estruturas químicas da amilose (A) e amilopectina (B) presente nos grânulos de amido.....25
- Figura 4.** Estrutura do PBAT e seus componentes 1,4 butanodiol (B), ácido tereftálico (T), ácido adípico (A) .....28
- Figura 5.** Hidrólise ácida em região amorfa e cristalina de fibrilas de celulose .....33
- Figura 6.** Estrutura química da celulose .....34
- Figura 7.** Representação gráfica das principais do coco verde .....34
- Figura 8.** Semente de urucum .....36
- Figura 9.** Estrutura química da bixina e norbixina .....36

### Capítulo II

- Figura 1.** Número de Patentes por Código de Classificação Internacional (IPC) .....58
- Figura 2.** Evolução Anual de Depósito de Patentes e Artigos .....59
- Figura 3.** Quantidade de patentes depositadas pelos Países .....60
- Figura 4.** Distribuição das patentes por tipo de depositante.....61

### Capítulo III

- Figura 1.** Micrografias Eletrônicas de Transmissão (MET) obtidas para a dispersão dos nanocristais da fibra de coco verde: (A) fibrilas individuais; (B) agregados .....74
- Figura 2.** Propriedades físicas e de barreira das formulações de PBAT:amido desenvolvidos por extrusão .....76
- Figura 3.** Propriedades mecânicas de tração das formulações de PBAT:amido e controles desenvolvidos por extrusão .....81
- Figura 4.** Imagem de MEV dos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20% - A) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1% - B) .....84
- Figura 5.** TGA e dTG dos filmes E4 e E7.....85
- Figura 6.** Manga Tommy Atkins no estado fresh-cut acondicionada com recobrimento controle (poliestireno expandido + filme PVC) e nos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%) .....87
- Figura 7.** Atividade de água de mangas Tommy Atkins no estado fresh-cut acondicionada com recobrimento controle e nos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%) (A); e dos respectivos filmes flexíveis (B) .....88
- Figura 8.** Umidade (%) de mangas Tommy Atkins no estado fresh-cut acondicionada com recobrimento controle e nos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%) (A); e dos respectivos filmes flexíveis (B) .....89

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo II

**Tabela 1.** Quantidade de patentes para as palavras-chave pesquisadas na base de dados *Espacenet* e *Science Direct* .....57

### Capítulo III

**Tabela 1.** Formulações dos filmes flexíveis de PBAT:amido de mandioca desenvolvidos e controles .....70

**Tabela 2.** Parâmetros colorimétricos dos filmes de amido:PBAT aditivados ou não com glicerol, nanocelulose, urucum e ácido cítrico, produzidos por extrusão.....83

**Tabela 3.** Parâmetros termogravimétricos dos filmes flexíveis E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%) obtidos através das curvas de TG e DTG .....85

**Tabela 4.** Colorimetria de mangas *Tommy Atkins* no estado *fresh-cut* acondicionada com recobrimento controle e nos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%).....90

**Tabela 5.** Colorimetria dos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%).....91

## APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Parte deste trabalho é oriundo do Projeto intitulado “**Desenvolvimento, caracterização e análise comparativa de diferentes embalagens para acondicionamento de mangas fresh-cut para agregação de valor ao processo de exportação**” aprovado no Edital FAPESB nº 001/2014 - Apoio a Soluções Inovadoras para a Fruticultura no Estado da Bahia. O presente trabalho foi organizado no formato de capítulos para uma melhor apresentação e entendimento do mesmo, possuindo no total 4 (quatro) capítulos. Cada capítulo refere-se a um item específico do trabalho, conforme descrito a seguir:

Introdução Geral da Dissertação. Neste capítulo é abordado, de forma resumida, o panorama de embalagens utilizadas no setor de Alimentos.

O **Capítulo 1** constitui a Revisão Bibliográfica. Neste capítulo são retratadas as matérias primas e técnicas utilizadas para a realização do estudo.

O **Capítulo 2** constitui a Prospecção Tecnológica elaborada com o intuito de abordar as principais tecnologias utilizadas para o armazenamento de frutas depositadas em banco mundial de patentes.

O **Capítulo 3** constitui o artigo intitulado de “*Desenvolvimento e aplicação de filmes de amido:PBAT para avaliação da vida de prateleira de mangas Tommy Atkins no estado fresh-cut*”. Neste capítulo são apresentados os dados da caracterização de oito (8) filmes elaborados a partir de amido de mandioca:PBAT e a aplicação de dois destes filmes em manga minimamente processada para a avaliação da vida de prateleira.

Por fim, no **Capítulo 4** está listada toda a produção técnica desenvolvida durante do período do mestrado, bem como, prêmio obtido.

## RESUMO

Os filmes biodegradáveis ganham espaço entre as pesquisas como uma alternativa para minimizar o uso extensivo dos materiais plásticos, visando reduzir o impacto ambiental resultante do descarte das embalagens plásticas convencionais. O amido apresenta grande potencial como matéria prima para os filmes biodegradáveis, por serem uma alternativa viável economicamente e por advirem de fontes renováveis, mas possuem moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica, além de alto custo de produção, gerando assim problemas na sua comercialização e aceitação no mercado. Quando associado à polímeros sintéticos como poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), pode resultar na redução dos custos, melhoria das propriedades, e manutenção da biodegradabilidade de filmes flexíveis. O objetivo deste trabalho foi produzir, por extrusão, filmes de amido de mandioca:PBAT, adicionados de glicerol, nanocristais de celulose, urucum e ácido cítrico em diferentes concentrações, e avaliar a eficácia destes na estocagem de manga *Tommy Atkins* minimamente processada. Um total de oito formulações foram elaboradas a partir da mistura de amido de mandioca (40 e 60g), PBAT (40 e 60g) e urucum (0,5 a 1g) e valores constantes de glicerol (20g), suspensão de nanocristais de celulose (0,55g) e ácido cítrico (1g). Foram utilizados dois controles sem a adição de glicerol, nanocelulose, urucum e ácido cítrico a fim comparar os resultados e, a partir da caracterização delas, duas formulações foram selecionadas para embalar manga. A umidade, atividade de água e colorimetria dos filmes e da manga foram monitorados durante o armazenamento (T0, T7 e T14 dias). A variação da umidade dos 8 filmes (3,39-7,46%),  $a_w$  (0,396-0,569), espessura (0,052-0,180 mm), permeabilidade ao vapor de água ( $1,11-0,34 \times 10^8 \text{ g.mm.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}.\text{KPa}^{-1}$ ), solubilidade em água (4,69-20,47%), resistência a tração (1,90-6,65 MPa), e deformação (206,31-278,41%), mostrou grande influência da composição. As formulações dos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%) podem ser uma alternativa para armazenamento de manga *Tommy Atkins* no estado *fresh cut*, ou seja, sem casca e sem caroço. A caracterização morfológica destes filmes mostra regiões de microporos que podem facilitar o processo de difusão de água do produto embalado para a superfície, permitindo diminuições da umidade e atividade de água, associadas a uma maior manutenção da cor durante estocagem da fruta, comparado aos controles empregado (estireno expandido + filme PVC; filme plástico de PVC), com maior eficácia para o filme E7 que contém os aditivos nanocelulose, urucum e ácido cítrico. No entanto, mais estudos devem ser realizados para aprimorar técnicas e avaliar a eficácia relativa às atividades antioxidante e antimicrobiana dos aditivos, e estes serem considerados embalagens ativas, associadas a melhoria das propriedades do bioplástico.

**Palavras-chaves:** Biofilmes; extrusora dupla-rosca; nanocristais de celulose; fibra de coco; fruta minimamente processada.

## ***ABSTRACT***

Biodegradable films gain space between research as an alternative to minimize the extensive use of plastic materials, aiming to reduce the environmental impact resulting from the disposal of conventional plastic packaging. Starch presents great potential as a raw material for biodegradable films, as they are an economically viable alternative and come from renewable sources, but they have moderate oxygen permeability, low moisture barrier and low mechanical resistance, besides high production costs, generating problems in its marketing and market acceptance. When combined with synthetic polymers such as poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), it can result in reduced costs, improved properties, and maintenance of the biodegradability of flexible films. The objective of this work was to extrude cassava starch films: PBAT, added glycerol, cellulose nanocrystals, urucum and citric acid in different concentrations, and to evaluate the efficacy of these in minimally processed Tommy Atkins mango. A total of eight formulations were prepared from the mixture of cassava starch (40% and 60%, w/w), PBAT (40% and 60%, w/w) and urucum (0.5% to 1% w/w) and constant values of glycerol (20%, w/w), suspension of cellulose nanocrystals (0.55%, w/w) and citric acid (1.0%, w/w). Two controls were used without the addition of glycerol, nanocellulose, urucum and citric acid in order to compare the results and, from their characterization, two were selected to pack mango. The moisture, water activity and colorimetry of the films and the mango were monitored during storage (T0, T7 and T14 days). The moisture content of the 8 films (3.39-7.46%), aw (0.396-0.569), thickness (0.052-0.180 mm), water vapor permeability ( $1.11-0.34 \times 10^8 \text{ g.mm.m}^{-2}.\text{day}^{-1}.\text{KPa}^{-1}$ ), water solubility (4.69-20.47%), tensile strength (1.90-6.65 MPa), and deformation (206.31-278, 41%), showed great influence of the composition. The formulations of the E4 (starch:PBAT:glycerol:nanocellulose:urucum: citric acid 40: 60: 20: 0.55: 0.5: 1%) and E7 (starch:PBAT:glycerol:nanocellulose:urucum: citric acid 40: 60: 20: 0.55: 0.5: 1%) may be an alternative to Tommy Atkins mango storage in the fresh cut state, ie, shelled and pitted. The morphological characterization of these films shows regions of micropores that may facilitate the process of diffusion of water from the packaged product to the surface, allowing for decreases in moisture and water activity, associated with a higher color maintenance during fruit storage, compared to the usual use (expanded styrene + PVC film), with greater effectiveness for E7 film containing the additives nanocellulose, urucum and citric acid. However, further studies should be carried out to improve techniques and evaluate the efficacy of the antioxidant and antimicrobial activities of the additives, and these should be considered as active packaging, associated with the improvement of bioplastic properties.

**Keywords:** Biofilms; double-screw extruder; cellulose nanocrystals; coconut fiber; minimally processed fruit.

## **Introdução Geral**

A população vem aumentando ao longo dos anos, estima-se que será de 9,3 bilhões de pessoas no ano de 2050 (UNDESA, 2011), enquanto a demanda por alimento aumentará 60% em relação ao consumo atual (ALEXANDRATOS & BRUINSMA, 2012). Conseqüentemente, há uma tendência do crescimento na produção de resíduos sólidos não biodegradáveis, provenientes de embalagens sintéticas.

Estima-se que foram produzidas, aproximadamente, 320 milhões de toneladas de plásticos no ano de 2015 (PLASTIC EUROPE, 2016). Na Europa, a maior demanda por plástico vem do setor de embalagens, principalmente sacolas e embalagem de alimentos (PLASTIC EUROPE, 2016). As embalagens oriundas de materiais sintéticos não biodegradáveis, principalmente feitos a partir do petróleo e seus derivados levam muito tempo para decomposição na natureza, e atualmente representam cerca de 60% da produção mundial (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2015). As embalagens plásticas para alimentos são utilizadas em larga escala por estarem disponíveis em grandes quantidades, a baixo custo e com boas características mecânicas e de barreira. Por não serem biodegradáveis, as embalagens plásticas estão envolvidas em problemas de gerenciamento de resíduos, quando descartados de maneira indiscriminada (LANDIM et al. 2015).

As embalagens plásticas biodegradáveis são uma alternativa para as embalagens convencionais, conciliando a comodidade, conveniência, funcionalidade e competitividade quanto ao descarte ecológico das mesmas. A produção de polímeros biodegradáveis de origem animal, microbiana e vegetal vem sendo estudada ao longo dos últimos anos (BRITO et al. 2011). Polímeros de origem vegetal, como o amido podem ter uso para a constituição de filmes quando solubilizado em água e submetido a temperaturas adequadas, devido a sua capacidade filmogênica. O desenvolvimento desse material apresenta algumas problemáticas, como o fato de não possuir boas propriedades mecânicas (MALI et al. 2010; HENRIQUE et al. 2008).

A associação do amido com polímeros sintéticos gera embalagens biodegradáveis a custos compatíveis com as embalagens plásticas convencionais (GROSS & KALRA, 2002), associado ao diferencial da biodegradabilidade e possibilidade de ampliação de escala para produção industrial pelo processo de extrusão. A elaboração filmes utilizando amido e Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), pode resultar em compósitos com

funções específicas, contribuindo também para aumentar a vida útil de alimentos (LENDVAI et al. 2017; OLIVATO et al. 2013).

Nas últimas décadas vem crescendo os estudos de nanocelulose como material de reforço em nanocompósitos (MACHADO et al. 2017; MACHADO et al. 2012; SAVADEKAR & MHASKE, 2012). As nanoceluloses podem ser isoladas a partir de diferentes fontes de fibras celulósicas de fonte vegetal e como isso vêm conquistando espaço nos meios industriais e na área de embalagens, principalmente por suas características ópticas e de resistência mecânica (COSTA, 2013; SILVA et al., 2012; LU & HSIESH, 2012). Quando aplicadas na produção de materiais nanoestruturados, elas não somente alteram o comportamento físico-mecânico exibido pelos materiais, mas também afetam suas propriedades ópticas. Além disso, as nanoceluloses são materiais biodegradáveis.

O uso de revestimentos biodegradáveis (filmes e coberturas) em alimentos tem recebido bastante atenção de pesquisadores nos últimos anos (AZEREDO et al. 2000; YAMASHITA et al. 2005; PANSERI et al., 2018). Os filmes e coberturas possuem a função de inibir ou reduzir a migração de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, lipídios, aromas, dentre outros, pois promovem barreiras semipermeáveis. Além disso, podem transportar ingredientes alimentícios como: antioxidantes, antimicrobianos e flavorizantes, e/ou melhorar a integridade mecânica ou as características de manuseio do alimento (KROCHTA, 1997).

A incorporação de componentes ativos em sistemas envoltórios pode contribuir para o aumento da vida útil (KHALIFA et al. 2018; ADILAH et al. 2018) e a manutenção da qualidade de alimentos, que apresentam características intrínsecas e contribuem para o processo de degradação do mesmo.

Atualmente, está disponível uma grande variedade de alimentos preparados, refrigerados, com uma maior vida útil (período em que o alimento mantém a sua qualidade nutricional e microbiológica) (FELLOWS, 2006). Apesar de terem sofrido algum tipo de processamento, mantêm a qualidade do produto fresco, conseguida por meio da aplicação de novas técnicas de preservação moderadas, como a refrigeração, o aquecimento moderado, a embalagem em atmosfera modificada e o uso de sistemas antimicrobianos naturais. Nessa nova gama de produtos, os alimentos minimamente processados (MP), encontram-se os vegetais frescos cortados, a carne e o peixe fresco e filetado (ZEUTHEN,

2002). Esses alimentos são, habitualmente, comercializados já embalados para maior comodidade. Os alimentos MP surgiram para dar resposta a uma nova tendência de consumo e têm tido uma aceitação cada vez maior nos mercados mundiais. Dessa forma, requerem condições de embalagem especiais, para garantir a sua segurança e, as embalagens biodegradáveis adicionadas de agentes ativos.

O acesso, uso e análise de informações sobre publicações científicas e patentes contribui de maneira inovadora na forma estudar e desenvolver experimentações, favorecendo a evolução da ciência (AGUIRRE-BASTOS & GUPTA, 2009). Segundo os autores, nos países da América Latina, por exemplo, há uma grande carência de pesquisadores atuando no setor industrial, o que indica a necessidade de maiores investimentos na formação de pessoas voltadas à produção tecnológica de forma articulada com as demandas para o desenvolvimento dessas nações. O mapeamento tecnológico é uma ferramenta estratégica que serve para subsidiar políticas de desenvolvimento científico e tecnológico.

Neste sentido, o objetivo do trabalho foi elaborar, caracterizar e avaliar comparativamente filmes flexíveis de amido de mandioca:PBAT plastificados com glicerol, aditivados com nanocelulose extraída da fibra do coco, urucum e ácido cítrico, e monitorar a estabilidade de manga *Tommy Atkins* no estado *fresh cut* embaladas nos filmes selecionados.

## Referências

ADILAH, A.N.; JAMILAH, B.; NORANIZAN, M.A.; HANANI, Z.A. Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, n.1, p. 1-7, 2018.

ALEXANDRATOS, N. & BRUINSMA, J. World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision. Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura, ESA. **Working paper**, n. 12, ed. 3, 2012.

AGUIRRE-BASTOS, C.; GUPTA, P. M. Science, Technology and Innovation Policies in Latin America: Do They Work. **Interciência**, v. 34, n. 12, p. 865-872, 2009.

AZEREDO H.M.C.; FARIA J.A.F.; AZEREDO A.M.C. Embalagens Ativas para Alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20 n. 3, p. 337-341, 2000.

- BRITO, G.F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
- COSTA, S.S. **Filmes de fécula de mandioca e glicerol, reforçados com nanocelulose e ativados com própolis vermelha**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2013
- EUROPEAN BIOPLASTICS, 2015. Disponível em: <<http://www.european-bioplastics.org/news/publications/>> Acesso em: 07 de janeiro de 2018.
- FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2. ed., Porto Alegre: Artmed, 2006. 602 p.
- HENRIQUE, C.M.; CEREDA, M.P.; SARMENTO, S. B.S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p.231-240, 2008.
- KHALIFA, I.; BARAKAT H.; EL-MANSY, H.A.; SOLIMAN, A.S. Preserving apple (*Malus domestica* var. Anna) fruit bioactive substances using olive wastes extract-chitosan film coating). **Information Processing in Agriculture**, v. 4, n. 1, p. 90-99, 2018.
- KROCHTA, J.M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n. 2, p. 61-74, 1997.
- LANDIM, A.P.M.; BERNARDO, C.O.; MARTINS, I.B.A.; FRANCISCO, M.R.; SANTOS, M.B.; MELO, N.R. Sustainability concerning food packaging in Brazil. **Polímeros**, v. 26, n. 1, p. 82-92, 2016.
- LENDVAI, L.; APOSTOLOV, A.; KARGER-KOCSIS, J. Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate), **Carbohydrate Polymers**, v. 173, n. 1, p. 566-572, 2017.
- LU, P.; HSIESH, Y. L. Cellulose Isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystal from chardonnay grape skin. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2546-2553, 2012.

- MACHADO, B.A.S.; REIS, J.H.O.; SILVA, J.B.; CRUZ, L.S.; NUNES, I.L.; PEREIRA, F.V.; DRUZIAN, J.I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.
- MACHADO, B.A.S.; REIS, J.H.O.; CRUZ, L.S.; LEAL, I.L.; BARBOSA, J.D.V.; AZEVEDO, J.B.; DRUZIAN, J.I. Characterization of cassava starch films plasticized with glycerol and strengthened with nanocellulose from green coconut fibers. **African Journal of Biotechnology**, v. 16, n.1, p. 1567-1578, 2017
- MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.
- OLIVATO, J.B.; GROSSMANN, M.V.E.; BILCK, A.P.; YAMASHITA, F.; OLIVEIRA, L.M. Starch/polyester films: simultaneous optimisation of the properties for the production of biodegradable plastic bags. **Polímeros**, v. 23, n.1, p. 32-36, 2013.
- PANSERI S.; MARTINO, P.A.; CAGNARDI, P.; CELANO, G.; TEDESCO, D.; CASTRICA, M.; BALZARETTI, C.; CHIESA, L.M. Feasibility of biodegradable based packaging used for red meat storage during shelf-life: A pilot study. **Food Chemistry**, v. 249, n. 1, p. 22-29, 2018.
- PLASTICS EUROPE, 2016. Disponível em:  
<<http://www.plasticeurope.org/information-centre/publications.aspx>> Acesso em: 07 de janeiro de 2018.
- SAVADEKAR, N.R.; MHASKE, S.T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n.1, p. 146-151, 2012.
- SILVA, J.B.A.; PEREIRA, F.V.; DRUZIAN, J.I. Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 6, p. 14-19, 2012.
- UNDESA. World Population Prospects: the 2010 revision; executive summary. New York: United Nations Department of Economic and Social Affairs (UNDESA), 2011.

YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; VEIGA, G. F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 4, p. 335-343, 2005.

ZEUTHEN, P. Safety criteria for minimally processed foods. In: OHLSSON, T.; BENGTTSSON, N. (Eds.). **Minimal Processing Technologies in the Food Industry**. Cambridge: Woodhead publishing, cap. 8, p. 196- 219, 2002.

## Objetivos

### Objetivo geral

Desenvolver, caracterizar e avaliar comparativamente filmes flexíveis de amido de mandioca:PBAT aditivados com nanocelulose extraído da fibra do coco, urucum e ácido cítrico, e monitorar a estabilidade de manga *Tommy Atkins* no estado *fresh cut* embaladas nos filmes selecionados.

### Objetivos específicos

- (1) Obter nanocristais de celulose da fibra de coco verde, caracterizá-los por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em relação ao tamanho, diâmetro e largura e, posteriormente, incorporá-los em embalagens biodegradáveis;
- (2) Desenvolver filmes flexíveis utilizando matriz polimérica de amido de mandioca:PBAT, plastificadas com glicerol e reforçadas com nanocristais de celulose da fibra de coco verde pelo método extrusão;
- (3) Caracterizar as formulações desenvolvidas quanto às propriedades mecânicas (percentual de deformação e tensão máxima);
- (4) Caracterizar as formulações desenvolvidas quanto à propriedade de barreira (permeabilidade ao vapor de água);
- (5) Caracterizar as formulações desenvolvidas quanto à propriedade física (umidade, espessura, atividade de água e solubilidade em água);
- (6) Caracterizar as formulações desenvolvidas quanto à morfologia através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e colorimetria;
- (7) Caracterizar as formulações desenvolvidas quanto às propriedades térmicas (Análise Termogravimétrica – TGA e Termogravimetria Derivada – DTG);
- (8) Correlacionar os resultados da caracterização das embalagens através da aplicação de tratamentos estatísticos (Teste de Tukey a 95% de confiança);
- (9) Avaliar a aplicação dos filmes flexíveis selecionados como embalagens para manga *Tommy Atkins* no estado *fresh cut*, ou seja, sem casca e sem caroço, e avaliação das propriedades físicas, de barreira e colorimétricas dos filmes (atividade de água, umidade) e do produto embalado (umidade, atividade de água, colorimetria) durante 14 dias de estocagem.

## Capítulo I

---

### Revisão Bibliográfica

## **1. Embalagens**

### **1.1 Embalagens de alimentos**

As embalagens possuem um papel de alta relevância na indústria de alimentos por conta das suas múltiplas funções. Além de conter, conservar e proteger o alimento, promovem a manutenção da qualidade e segurança, atuando como barreira às contaminações químicas, físicas e microbiológicas. Ao cumprir essas funções auxiliam também para a diminuição do desperdício de alimentos (COLES, 2003; LANDIM et al., 2016).

De acordo com a Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001, embalagem para alimentos é o artigo que está em contato direto com os alimentos, destinado a contê-los, desde a sua fabricação até a sua entrega ao consumidor, com a finalidade de protegê-los de agentes externos, de alterações e de contaminações, assim como adulterações (BRASIL, 2001). A fim de desempenhar essas funções, as embalagens proporcionam proteção física e cria condições físico-químicas adequadas que são essenciais para ampliar a vida de prateleira dos produtos e manter a qualidade e segurança dos alimentos (DUNCAN, 2011; GOMES, 2015).

Os materiais plásticos à base de petróleo são os mais utilizados na produção de embalagens de alimentos por serem baratos, possuírem boa propriedade de processamento, maior flexibilidade, diversidade de materiais, formatos, estruturas e barreira (FABRIS et al., 2006; RHIM et al., 2013). Mais de 40% dos materiais plásticos são utilizados para embalagens e quase 20% deles são usados para embalagens de alimentos, resultando em sérios problemas ambientais devido à geração de resíduos sólidos não degradáveis no ambiente (SOTHORNVIT e PITAK, 2007; RHIM et al., 2013). Diversas alternativas têm sido pesquisadas para minimizar o impacto ambiental dos polímeros convencionais, uma delas é a utilização de biopolímeros, que são biodegradáveis, renováveis e de baixo custo.

### **1.2 Embalagens convencionais**

Os plásticos são produzidos através da nafta obtida durante o refino do petróleo (MACHADO, 2002). A partir desta matéria prima têm-se os monômeros, que por polimerização formam os polímeros. Os plásticos sintéticos mais utilizados são: politereftalato de etileno (PET), polietileno de alta densidade (PEAD), policloreto de vinila (PVC), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP) e poliestireno

(PS). A versatilidade destes materiais permite diversas aplicações, que vão desde filmes plásticos para recobrimento de alimentos até peças robustas de grandes máquinas.

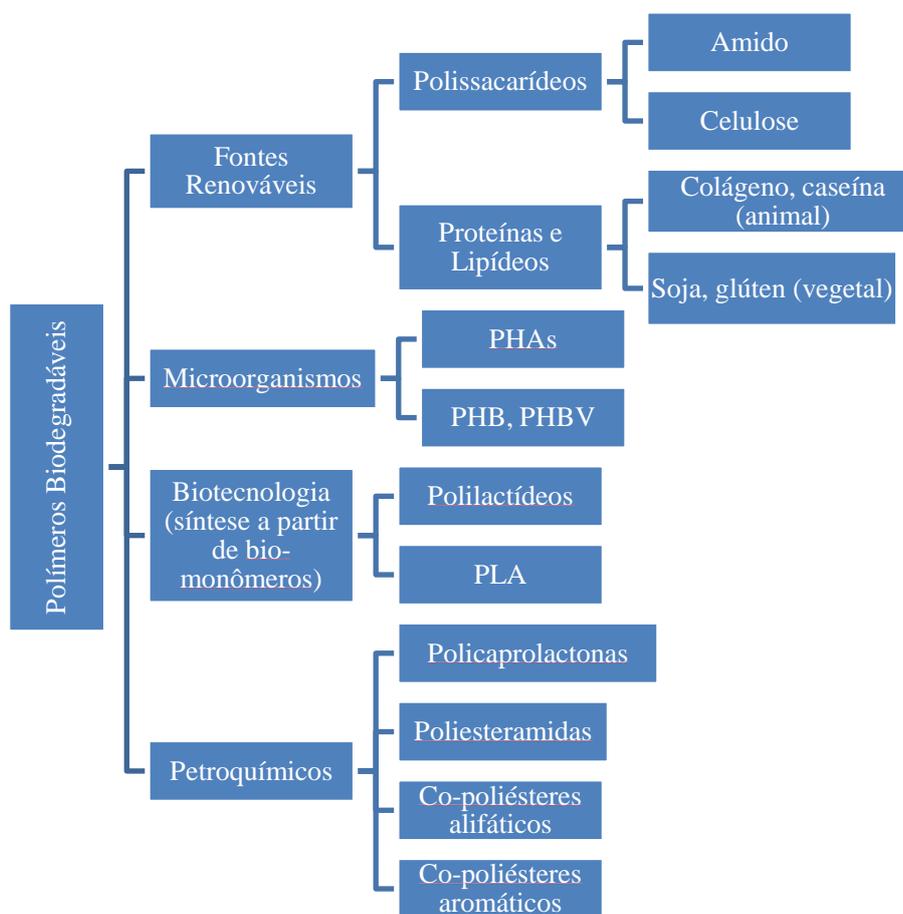
Durante os anos de 1970, com o declínio da oferta e com o aumento do preço do petróleo (BASTOS, 2012), a procura pela substituição dos plásticos oriundos do petróleo por polímeros de fontes naturais e biodegradáveis aumentou. Mali e colaboradores (2010) apontam estudos com a introdução de amido em matrizes poliméricas sintéticas para a obtenção de plásticos biofragmentáveis a partir da década de 70. Machado e colaboradores (2012) apresentam uma crescente proteção das tecnologias para a produção de biofilmes a partir dos anos 90 devido à preocupação sobre as questões ambientais associada às políticas públicas para a racionalização para o uso das embalagens sintéticas, além dos problemas relacionados à poluição pelo descarte indiscriminado de plásticos nos aterros.

O Brasil produz em média cerca de 210 mil toneladas de plástico filme, matéria-prima dos sacos plásticos, o que representa cerca de 10% do lixo do País (OLIVEIRA et al., 2012). Em função da sua pouca degradabilidade, os plásticos permanecem na natureza por períodos longos, causando a poluição química do ambiente. Dessa forma, deve-se incentivar a reciclagem ou reuso dos plásticos a fim de retardar o esgotamento desta fonte que não é renovável, bem como reduzir o volume de lixo, aumentar a vida útil dos aterros, além de outros fatores importantes para a gestão ambiental de resíduos. Os plásticos, de um modo geral, são um pequeno, mas significativo componente do fluxo de geração de resíduos (DENT, 1999; OLIVEIRA et al., 2012).

### **1.3 Polímeros Degradáveis**

De acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e a *International Standards Organization* (ISO) são considerados polímeros degradáveis aqueles que sofrem alterações nas propriedades químicas e mecânicas pela ação de agentes presentes no ambiente (NARAYAN e PETTRIGREW, 1999). A biodegradação, por sua vez, é uma degradação biológica e é a única que resulta em uma completa transformação do substrato em CO<sub>2</sub>, água e biomassa, esse processo natural e complexo que ocorre em condições normais de umidade, temperatura e pressão, onde compostos orgânicos, através dos mecanismos bioquímicos, são convertidos em compostos mineralizados simples e, então, redistribuídos no meio ambiente, através do ciclo elementar, tal como o do carbono, nitrogênio e enxofre (SALAME, 1986; LIMA, 2004; BARDI & ROSA, 2007).

Os polímeros biodegradáveis podem ser renováveis, oriundos de vegetais ou animais como o amido de diferentes fontes (milho, batata, mandioca), a celulose, quitosana, colágeno e proteínas, ou sintetizado por bactérias, a exemplo das pequenas moléculas de ácido butírico ou ácido valérico que por polimerização originam o polihidroxibutirato (PHB) e o polihidroxibutirato-co-valerato (PHB-HV), respectivamente. Podem ainda ser provenientes de fontes fósseis como o petróleo ou da mistura entre biomassa e petróleo, como as policaprolactonas – PCL, as poliesteramidas (PEA), os copoliésteres alifáticos (PBSA) e os copoliésteres aromáticos (PBAT), (GUILBERT, 2000; AVÉROUS, 2002) (Figura 1).



**Figura 1.** Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção. Adaptado de Avérous, 2008.

A demanda por materiais poliméricos elaborados a partir de fontes renováveis apresenta um crescimento contínuo em função de interesses econômicos e por razões ambientais. Apesar de ainda apresentar custos de produção superiores aos polímeros convencionais, estes materiais designados como biodegradáveis, têm sido objeto de extensas pesquisas e

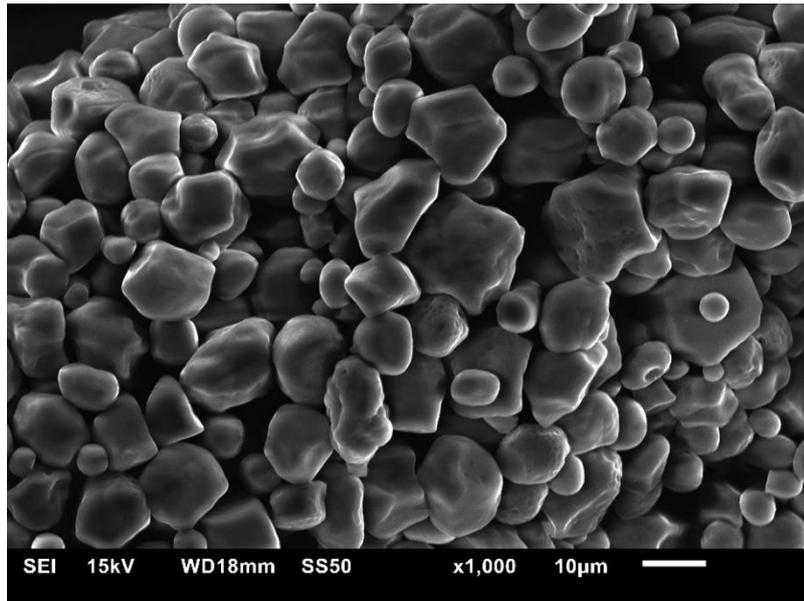
avaliações para diversas finalidades, inclusive como recobrimento para alimentos (ARRIETA et al., 2014; SORRENTINO et al., 2007).

A utilização de polímeros biodegradáveis é tida como uma alternativa ambientalmente correta, visto que oferecem oportunidades para a redução dos resíduos sólidos urbanos através da reciclagem biológica no ecossistema de forma natural e substituição dos convencionais plásticos sintéticos não degradáveis (PELLISSARI et al., 2013). Desta forma, espera-se que estes materiais tenham fácil degradação e menor toxicidade. De acordo com as normas de avaliação da biodegradabilidade (ASTM e ISO), 60% do carbono do polímero têm de ser mineralizada para CO<sub>2</sub> em 45 dias. As maiores implicações para a aceitação destes materiais como substitutos para os polímeros não biodegradáveis estão no desempenho mecânico limitado e no seu alto custo do processamento, principalmente pelo pequeno volume de produção (ROSA et al., 2001).

Uma das principais vantagens sobre o uso dos plásticos biodegradáveis é a redução na emissão de CO<sub>2</sub> pela substituição de resinas derivadas do petróleo por plásticos elaborados com biopolímeros (KOLYBABA et al., 2006). E ainda, a associação entre polímeros naturais e polímeros sintéticos biodegradáveis pode resultar em películas com funções específicas que visam aumentar a vida útil de alimentos (FIDELIS et al., 2017; BILCK et al., 2015; ANDRADE-MOLINA et al., 2013), além de diminuir o custo envolvido na produção, mantendo ainda a característica principal de biodegradabilidade.

### **1.3.1 Filmes flexíveis de amido como embalagens**

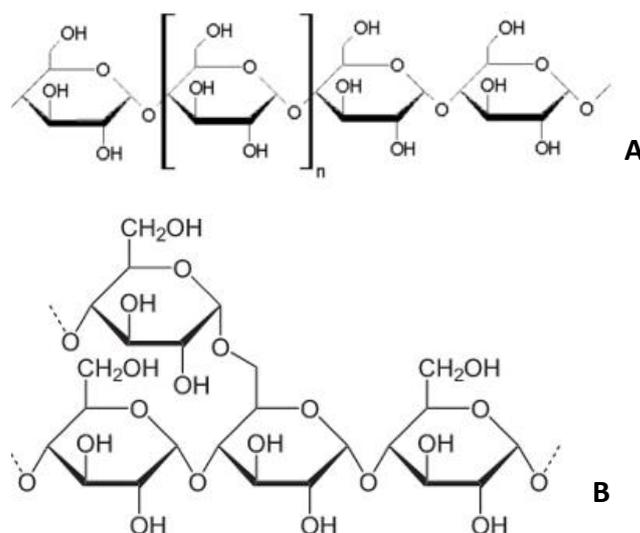
Os filmes são recobrimentos formados como lâminas e aplicados, após a sua elaboração, sobre o produto. Filmes elaborados a partir de amido estão sendo estudados por diversos grupos de pesquisa desde a década de 90 (MALI, 2010). O amido é um polissacarídeo (homopolímero de glicose) de reserva energética dos vegetais armazenado sob a forma de grânulos (Figura 2), que apresentam um certo grau de organização molecular, o que lhes confere um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino (YOUNG, 1984). O amido é constituído de duas frações principais: a amilose, essencialmente linear, e a amilopectina, que é ramificada.



**Figura 2.** Microscopia do amido de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) x 1000.

Fonte: Aatoria Própria

A amilose é um polissacarídeo linear formado por moléculas de glicose unidas por ligações  $\alpha$  (1-4) (Figura 3). A amilopectina é um polímero ramificado formado a partir da amilose por ligações  $\alpha$  (1-6), a cada 20 - 25 resíduos da cadeia de amilose pode aparecer uma ramificação, a amilopectina é composta por unidades de glicose unidas entre si por ligações  $\alpha$ -(1-4) (Figura 3). A amilopectina pode ser encontrada na fase cristalina e na fase amorfa, enquanto a amilose é associada somente com as regiões amorfas dos grânulos. Esta característica é responsável pela estrutura semicristalina dos grânulos de amido (JENKIND e DONALD, 1995; KEARSLEY e DZIEDZIE,1995).



**Figura 3.** Estruturas químicas da amilose (A) e amilopectina (B) presente nos grânulos de amido.

O amido é a fração amilácea encontrada em órgãos aéreos, tais como frutos e grãos, e pode ainda ser denominada fécula quando encontrada em órgãos subterrâneos, como em raízes e tubérculos. De forma geral, a diferenciação ocorre apenas em função da origem do produto e pelas propriedades funcionais. A legislação brasileira apresenta os termos como sinônimos (MACHADO, 2011). O amido de trigo, milho, batata e mandioca são as principais fontes comerciais. O interesse para o uso de amido para a produção de embalagens biodegradáveis se dá, principalmente, pela grande disponibilidade e baixo custo.

Quando na presença de água e em determinadas condições de temperatura e cisalhamento, acontece no amido um processo conhecido como gelatinização, durante este processo ocorre a ruptura dos grânulos e liberação da amilose, após o processo de gelatinização as cadeias de amilose podem alinhar-se em forma de rede formando um material homogêneo e amorfo com características similares a dos termoplásticos (MACHADO, 2011).

O amido gelatinizado ou após fusão - quando o processo de ruptura dos grânulos do amido ocorre na ausência de água em condições de cisalhamento sob alta pressão e aquecimento - dá origem a um material conhecido como amido termoplástico (ATP), geralmente, obtido na presença de plastificante. Embora o ATP não apresente características de termoplásticos verdadeiros, a sua flexibilidade e adaptação ao molde permite a utilização de equipamentos aplicados na fabricação de filmes plásticos convencionais feitos a partir do petróleo.

Filmes de amido podem ser produzidos por diferentes processos, como *casting*, extrusão e em injetoras. Apesar da facilidade no processo de degradação natural, da ampla oferta da matéria prima, as embalagens obtidas a partir do amido apresentam algumas desvantagens, pois a produção é relativamente cara quando comparada a produção de embalagens convencionais, além disso o material apresenta baixa flexibilidade, alta permeabilidade à água e baixa permeabilidade ao oxigênio, sendo as propriedades mecânicas geralmente inferiores às dos polímeros sintéticos (MALI, 2010; RODRÍGUES et al., 2006; PETERSEN, et al., 1999).

A aplicação do amido de mandioca, com aproximadamente 17% de amilose e 83% de amilopectina, (SILVA & CABELLO, 2006) pode resultar em filmes mais estáveis e flexíveis ao longo do armazenamento quando comparado ao amido de milho ou trigo, devido seu maior teor em amilopectina. Os filmes de amido podem ainda se tornar

flexíveis pela adição de plastificantes, cuja função é melhorar as características mecânicas, tornando os polímeros mais elásticos devido à diminuição de forças intermoleculares que se estabelecem entre as cadeias dos mesmos, aumentando a mobilidade entre estas e pôr fim a elasticidade e extensibilidade dos filmes originados dos mesmos (MALI et al., 2005). Os principais plastificantes utilizados para a produção dos filmes são os polióis, como o glicerol e o sorbitol (ZHANG e HAN, 2006; MALI et al., 2005).

O aumento nos estudos sobre as propriedades de filmes elaborados a partir de biopolímeros e o efeito da adição de aditivos (JENSEN et al., 2005; SHIMAZU et al., 2007) sobre as características destes materiais, principalmente, em filmes elaborados sob a forma de *casting*. Muitos destes trabalhos foram citados como base para o conhecimento da ação destas substâncias plastificante (CHANG et al., 2006; MALI et al., 2005; GONTARD et al., 1993), no entanto, o efeito destas substâncias foi pouco estudado em filmes produzidos por extrusão e há pouca informação sobre a necessidade e eficiência destes aditivos quando os amidos são misturados a outros polímeros biodegradáveis (BRANDELERO et al., 2010).

O glicerol é um plastificante hidrofílico que interage com as cadeias de amido aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a hidroflicidade e a flexibilidade dos filmes plastificados (MALI et al., 2004). A adição de plastificantes pode aumentar a flexibilidade dos filmes de amido, no entanto, devido à natureza hidrofílica dos polióis (glicerol e sorbitol) a permeabilidade ao vapor de água (PVA) também aumenta (MALI et al., 2005).

A aplicabilidade comercial de filmes a base de amido ainda apresenta limitações devido às baixas propriedades mecânicas. Para a melhoria dessas propriedades, estudos apontam a incorporação de nanopartículas para o reforço mecânico (MACHADO et al., 2017; SAVADEKAR & MHASKE, 2012; SLAVUTSKY & BERTUZZI, 2014).

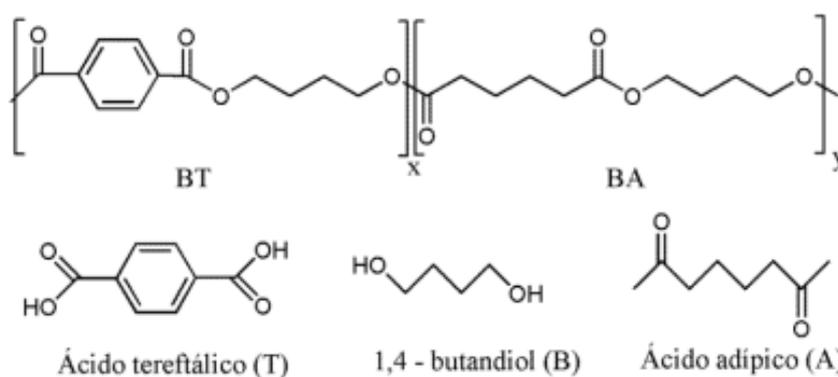
O amido pode ser associado com vários polímeros sintéticos para gerar embalagens biodegradáveis a custos compatíveis com as embalagens plásticas convencionais (GROSS e KALRA, 2002). Filmes de amido apresentam baixa permeabilidade aos gases como O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, apresentando aplicações como embalagens ativas na área de alimentos (MALI et al., 2010). Vários grupos de pesquisadores vêm avaliando as características de

filmes elaborados com ATP e outros polímeros, a fim de melhorar as propriedades desses filmes (LI & HUNEAULT, 2011).

### 1.3.2 Embalagens de Poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)

O Poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT – é um copoliéster alifático-aromático, fabricado pela BASF (Alemanha) desde a década de 90, sob o nome comercial Ecoflex®. Este material é produzido a partir de recursos derivados do petróleo (KUMAR et al., 2010). É um polímero considerado completamente biodegradável e compostável (FUKUSHIMA et al., 2012), atestado por certificações europeias (*European Standard DIN EM 13432*), norte-americanas (*American Certification System of Biodegradable Products Institute e ATSM 6400*) e japonesas (*GeenPla Standard*) (BASF, 2014).

Arruda (2015) relata que a obtenção do PBAT se dá pela policondensação de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico constituído por dois tipos de comonômeros, um segmento rígido de BT (tereftalato de butileno) que consiste em monômeros de 1,4-butanodiol e ácido tereftálico, enquanto a seção BA flexível (adipato de butileno) consiste em monômeros de 1,4-butanodiol e ácido adípico. A estrutura química está representada pela Figura 4.



**Figura 4.** Estrutura do PBAT e seus componentes 1,4 butanodiol (B), ácido tereftálico (T), ácido adípico (A). Adaptado de Belmonte (2015)

O Ecoflex® apresenta maior tendência para a degradação microbiológica, enzimática e é susceptível a hidrólise (KHEMANI et al., 2003; MANAL et al., 2004), resultando na desintegração completa do material (NOLAN-ITU, 2002).

O PBAT foi desenvolvido para aplicações em filmes flexíveis biodegradáveis, o que facilita a decomposição após o descarte de embalagens. Este polímero apresenta propriedades de processamento semelhante ao PEBD (polietileno de baixa densidade), sendo possível utilizar os mesmos equipamentos de fabricação de filmes de polietileno (JAQUEL et al., 2015).

O PBAT apresenta boas propriedades de barreira como alta permeabilidade ao vapor de água, o que permite sua aplicação como embalagens de frutas e vegetais, auxiliando no retardo do crescimento de fungos. Quanto às propriedades mecânicas, é resistente a tensão e perfuração. Além disso, é possível receber aplicações de impressão, o que auxilia na divulgação das informações sobre o produto embalado. A compostabilidade também deve ser levada em consideração como uma das principais propriedades (REIMER et al., 2010). Este copoliéster supera as desvantagens observadas em outros materiais alifáticos, pois combina boas propriedades mecânicas com biodegradabilidade (JAQUEL et al., 2015).

Além das propriedades citadas, o PBAT apresenta uma boa compatibilidade com outros materiais como, por exemplo, amido, celulose, lignina, PLA (poli [ácido lático]) e PHB (poli [hidrobutirato]), o que possibilita misturas biodegradáveis e contendo recursos renováveis.

Guerra (2010) avaliou a melhoria das propriedades de interface da blenda poliéster biodegradável/amido, através da modificação química do amido; Silva (2016) realizou estudo sobre a termo estabilização da blenda PBAT:PLA; Lendvai e colaboradores (2017) avaliaram a aplicação de camadas de silicato (bentonita e montmorillonita) para reforço de blenda de ATP:PBAT; enquanto Azevedo e colaboradores (2016) observaram a biodegradação de compósitos de amido:PBAT incorporados de diferentes concentrações de casca de arroz micronizada. Todos os estudos apresentaram a viabilidade da aplicação comercial de filmes de blendas poliméricas.

#### **1.4 Características de filmes obtidos por blendas de amido e PBAT**

Os filmes produzidos exclusivamente com amido apresentam caráter hidrofílico, sendo essa a principal causa de alterações nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água em diferentes condições de umidade (MÜLLER et al., 2008), tendo dessa forma, limitações para a aplicação como embalagens. Estudos visando a melhoria das propriedades através da mistura de amido e outros polímeros hidrofóbicos vem sendo

realizados ao longo dos últimos anos para a obtenção de filmes de amidos mais estáveis e de menor hidrofiliçidade (ANDRADE-MOLINA et al., 2013; SELIGRA et al., 2016; MARINHO et al., 2017).

As combinações entre amido e outros polímeros podem ser classificados como blendas ou compósitos. A blenda ocorre quando os componentes são homogêneos, portanto miscíveis e resultam em um material também homogêneo, geralmente um único valor de temperatura de transição vítrea (TG) é encontrado, já os compósitos são imiscíveis e apresentam dois valores de TG (AVÉROUS, 2004). Parte dos polímeros degradáveis são hidrofóbicos e termodinamicamente imiscíveis com o amido. Na mistura do amido com poliésteres através do método de extrusão, Kalambur e Rizvi (2006), definiram que o intervalo de 25-30% de amido em produtos plásticos é um limite crítico e, acima deste nível podem ocorrer perdas nas propriedades mecânicas e separação de fases.

A incompatibilidade entre os polímeros resulta nas alterações nas propriedades mecânicas, portanto é necessária a adição de um agente compatibilizante (AVÉROUS, 2004). Ren et al., (2009) avaliaram a ação de um compatibilizante com grupos funcionais de anidrido para melhoria da afinidade interfacial entre o ATP e PLA e PBAT, resultando em aumento considerável das propriedades mecânicas, que foi confirmada pela morfologia do material formado, onde o ATP apresentou-se bem disperso na matriz do poliéster. Os autores afirmam ainda, que filmes obtidos por blendas de amido:PBAT apresentam perdas nas propriedades mecânicas e de barreira com o aumento do teor de amido e ação de compatibilizantes propicia uma melhoria na resistência à tensão, porém esses fatores não alteram a hidrofiliçidade do PBAT.

A estrutura mais amorfa do PBAT, propiciada pela dificuldade no alinhamento das porções alifáticas e aromáticas, resultam em maior permeabilidade (REN et al., 2009), enquanto o PEBD e PLA, por conta das cadeias lineares, apresentam uma estrutura mais cristalina. Filmes de PBAT:amido apresentam permeabilidade ainda maior que a do copoliéster sozinho, por conta do caráter hidrofílico do amido, que aumenta a capacidade de adsorção de água na matriz e pela incompatibilidade ente os polímeros, que podem resultar em filmes com microestrutura mais propícia à difusão do vapor de água.

Uma alternativa bastante estudada para o reforço mecânico e das propriedades de barreira dos filmes é a incorporação de nanocristais de celulose em matrizes poliméricas. Morelli (2014) relata aumentos no módulo elástico e estabilidade térmica das matrizes

PBAT:PLA com a incorporação de nanocelulose, conservando a rigidez mesmo em temperaturas elevadas, ou seja, apresenta maior estabilidade térmica. Além disso, foi observado também que a permeabilidade a vapor de água foi reduzida com a incorporação do material de reforço. O estudo aponta perspectivas para o uso dos nanocristais como reforço de matrizes poliméricas, mesmo através de processos em escala industrial. Ao adicionar nanocristais de celulose e fibras de munguba, Pinheiro (2016) afirma que além das mudanças nas propriedades mecânicas, cristalinas e térmicas do PBAT, a incorporação do material de reforço também se mostrou promissor para o aumento da velocidade de degradação e desintegração do polímero.

## **2. Nanocristais de celulose como material de reforço**

O interesse na utilização de partículas nanométricas rígidas como materiais de reforço em matrizes poliméricas, compósitos ou nanocompósitos é recente e apresenta aumento nos últimos anos (SILVA & D'ALMEIDA, 2009).

Os nanocristais de celulose (NCCs) foram mencionados pela primeira vez por Rånby, na década de 1950, descrevendo o processo de degradação controlada de fibras vegetais por meio de catálise ácida com ácido sulfúrico para a obtenção de suspensões coloidais de celulose (HABIBI et al., 2010). Os nanocristais de celulose, também conhecidos como *whiskers*, nanofibras, cristalitos ou cristais de celulose, são domínios com alto grau de cristalinidade de fibras celulósicas, agregados em formato de bastões ou agulhas rígidas, em escala nanométrica, isolados por meio de hidrólise ácida, e recebem essas nomenclaturas devido a suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento (LIMA & BORSALI, 2004; PENG et al., 2011; SAMIR et al., 2005; SHI et al., 2011).

As principais características que proporcionam o uso dos NCCs como agentes de reforço em matrizes poliméricas são: elevada área superficial específica (estimada em várias centenas de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), grande módulo de elasticidade (cerca de 150 GPa), alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro), distinta morfologia (formato de bastões ou agulhas), baixa densidade ( $1,6 \text{ g/cm}^3$ ), comportamentos ópticos diferenciados (birrefringência de fluxo), biocompatibilidade, eminente capação de reforço à baixos níveis de carga (DUFRESNE, 2003; ŠTURVOČÁ et al., 2005; HABIBI et al., 2010). Outras vantagens são: natureza não abrasiva, o que não causa desgaste aos equipamentos envolvidos no processamento, caráter não tóxico e biodegradável. Além disso, é proveniente de fontes

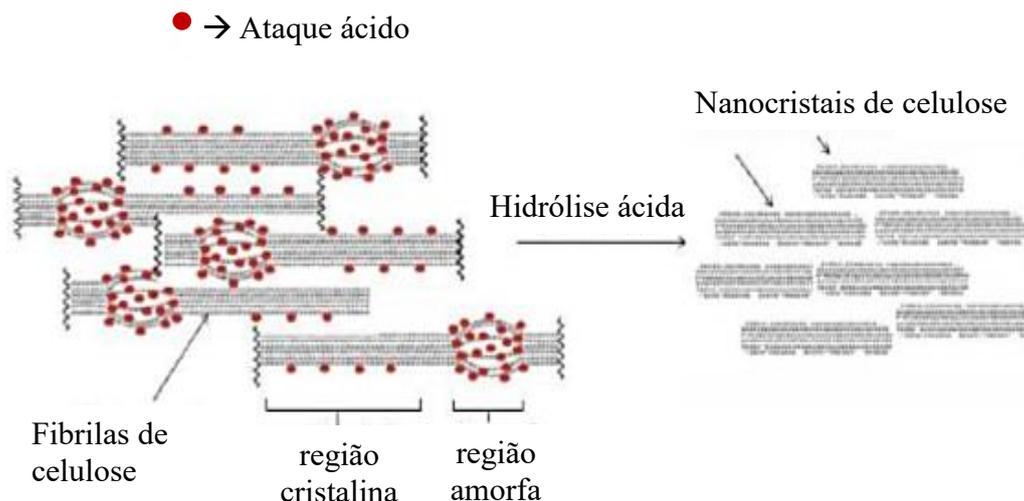
naturais renováveis muito abundantes, e, por muitas vezes até de resíduos agroindustriais. As dimensões nanométricas permitem a produção de materiais compósitos com excelente transmitância de luz e são quimicamente modificados com facilidade, pois a estrutura molecular tem uma superfície reativa de grupos hidroxilas laterais, que facilitam a enxertia de estruturas químicas para atingir propriedades de superfícies diferentes (FLAUZINO et al., 2013; LAHIJI et al., 2010; LI et al., 2010; MOON et al., 2011; PENG et al., 2011; SAMIR et al., 2005).

Em geral, as características das nanoestruturas tais como morfologia, dimensões e cristalinidade são então altamente dependentes do método de preparação (SIQUEIRA et al., 2010). A hidrólise ácida tem sido um dos métodos mais utilizados para obtenção de nanocristais de celulose.

O emprego de ácidos fortes para o isolamento dos *whiskers* se dá por conta de as regiões cristalinas serem insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados. Isso se deve à inacessibilidade que as mesmas apresentam por causa da elevada organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Por outro lado, a desorganização natural das moléculas nas regiões amorfas favorece a acessibilidade dos ácidos e conseqüentemente a hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões. Assim, o isolamento dos *whiskers* é facilitado pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas (SAMIR et al., 2005), como apresentado na Figura 5.

O processo para obtenção dos NCCs a partir de matérias primas celulósicas consiste em algumas etapas, como o pré-tratamento da matéria prima, hidrólise e filtração da suspensão obtida.

No pré-tratamento o material pode ser classificado e purificado, de acordo a necessidade. As fibras podem ser moídas e classificadas utilizando um conjunto de peneiras, conforme método adotado por Beck-Candanedo e colaboradores (2005). Ou passar por um processo de lavagem, como descrito por Habibi e colaboradores (2007), utilizando solução de NaOH 2% por 2 horas, com o objetivo de purificar o material antes da hidrólise com solvente ácido.



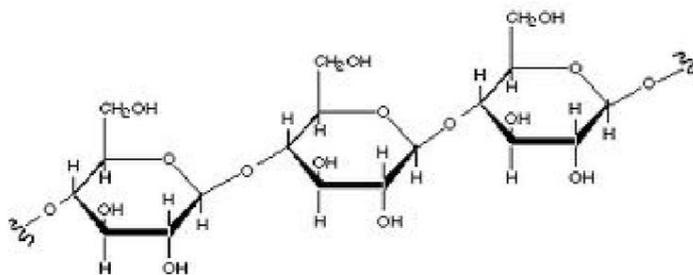
**Figura 5.** Hidrólise ácida em região amorfa e cristalina de fibrilas de celulose. Adaptado de Mesquita (2012).

Durante a hidrólise ácida, onde podem ser usados ácido sulfúrico ou clorídrico concentrados, os domínios cristalinos são preservados. As etapas realizadas com ácido sulfúrico deixam a superfície com cargas negativas, o que facilita a dispersão das mesmas em solução aquosa (LENGOWSKI, 2012). As variáveis encontradas na literatura consultada para as condições de hidrólise são: concentração do ácido, tempo, temperatura em relação a matéria prima (SILVA & D'ALMEIDA, 2009; MACHADO, 2011). Após esta etapa, ocorre a lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até neutralidade, dispersão dos NCCs e filtração da suspensão. A dispersão do material é realizada através do tratamento da suspensão com ultrassom (JEAN et al., 2008; PODSIADLO et al., 2005).

Os NCCs apresentam características altamente polares e caráter hidrofílico devido a presença de grupos hidroxilas na estrutura (Figura 6) (POSTEK et al., 2008). Por isso, a incorporação de nanocelulose com boa dispersão em matrizes poliméricas polares como polímeros naturais hidrofílicos é favorecida. O interesse social, ambiental e industrial na aplicação dessas nanocargas em polímeros de origem natural e biodegradável tem aumentado em função das preocupações com o meio ambiente. Pesquisas relativas às propriedades e aplicações de NCCs envolvem interfaces entre a Química, a Biologia, a Física e as Engenharias.

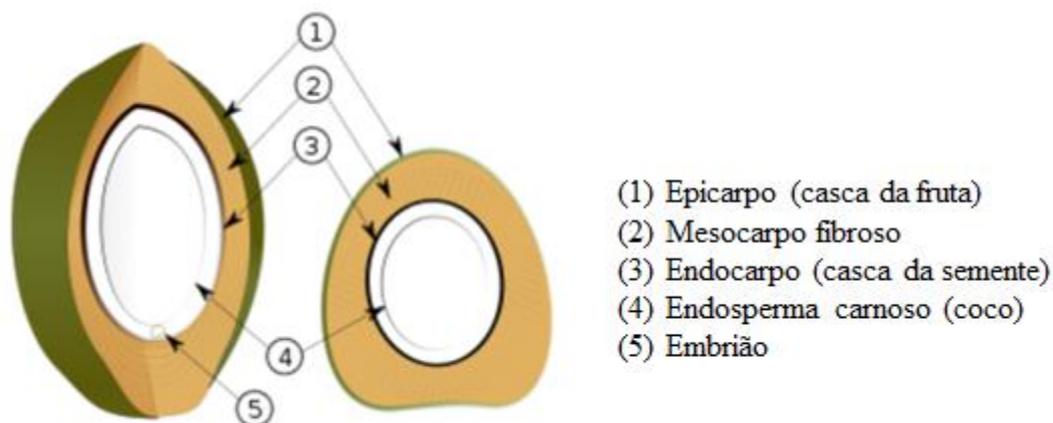
As fibras vegetais são formadas basicamente por celulose (60-80%), hemicelulose (20-30%), lignina (5-20%) e outros constituintes (20%), os quais deste, em sua maioria são compostos orgânicos com diversas funções químicas (GUTIÉRREZ, 2011). As fibras

naturais advindas de materiais como munguba, juta, sisal, coco etc., possuem um enorme potencial de aplicação em diversas áreas, como no setor automotivo, construção civil, têxtil, indústria aeroespacial e indústrias biomédicas. A vantagem de usá-las reside no fato de serem biodegradável, não-tóxicas, e por serem facilmente recicladas (DONG et al., 2014; NAYAK et al., 2009).



**Figura 6.** Estrutura química da celulose. Fonte: Corti et al., 2004

A fibra de coco é uma das fibras naturais mais baratas e abundantes no Nordeste brasileiro, pois grande parte da produção nacional de água de coco, coco verde e maduro é feita nesta região. A massa do coco é formada de, aproximadamente, 30% de coco que é utilizado na indústria alimentícia, e 70% de casca. As fibras são retiradas entre as cascas internas e externas (mesocarpo) do fruto, como mostrado na Figura 7.



**Figura 7.** Representação gráfica das principais do coco verde.

Adaptado de Passos (1998).

A fibra do coco é formada por materiais lignocelulósicos, que são extraídos do mesocarpo do coco, esses materiais são peculiares por sua durabilidade, resultante do alto teor de lignina. No fruto maduro, as fibras aparentam ser lenhosas e duras, e nos frutos verdes, são moles e com grande teor de umidade, ao qual oferecem uma fibra celulósica

(SENHORAS, 2003). O material lignocelulósico que compõe as fibras de coco verde são: celulose (36-43%), lignina (20-45%), pectina (4,9%) e hemicelulose (0,15-0,25%) (MENDES, 2002).

O alto teor de lignina confere durabilidade à fibra do coco, pois age como agente dispersante (SENHORAS, 2003). Dessa forma, espera-se que a estabilidade térmica dos NCCs da fibra do coco seja alta. As fibras das cascas de coco têm percentual menor de celulose quando comparada com outras fibras, entretanto, a quantidade de lignina é muito grande, cerca de duas a quatro vezes os valores existentes para a juta e o sisal, conferindo-lhe, então, um comportamento singular frente às outras fibras.

Atualmente, a maior parte das cascas de coco e folhas do coqueiro são queimados ou descartados como lixo comum nas propriedades rurais produtoras e em aterros sanitários nas cidades. Quando descartados de maneira indiscriminada, constituem ambiente adequado para a atração de pragas e insetos vetores de doenças, servindo como agente poluente do meio ambiente e de risco para a saúde pública (SILVA & JERÔNIMO, 2012).

Devido à preocupação com a questão da redução dos impactos ambientais, muitas pesquisas vêm sendo realizadas a fim de aperfeiçoar a produção de materiais biodegradáveis, a partir de fontes renováveis, bem como no aproveitamento de subprodutos, diminuindo assim a geração de resíduos industriais. Outra questão que vem ganhando destaque atualmente é a incorporação de extratos naturais para dar características ativas às embalagens.

### **3. Urucum**

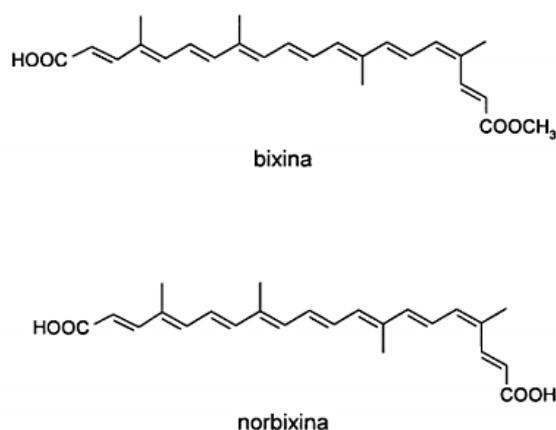
O urucuzeiro (*Bixa orellana L.*) é uma planta nativa da América Tropical (GOUVEIA et al., 2000). O urucum é um corante amarelo-vermelho obtido do pericarpo seco da semente madura desta planta, que conforme maturação se tornam secos, duros e com coloração mais intensa (BAUTISTA et al., 2004) (Figura 8). Os principais pigmentos presentes nas sementes de urucum pertencem ao grupo dos carotenoides, que são pigmentos com propriedades antioxidantes.



**Figura 8.** Semente de urucum.

Os pigmentos do urucum são extraídos da camada externa das sementes e consistem, principalmente, de cis-bixina, também conhecida por alfa-bixina (éster monometílico do ácido dicarboxílico alfa-norbixina - pouco solúvel em óleo) (PRESTON e RICKARD, 1980; REITH e GIELEN, 1971). A alfa-bixina representa mais de 80% dos carotenoides totais presentes no urucum. O sistema de duplas ligações conjugadas da bixina conferem coloração particular ao produto (FRANCIS, 1996), e também é a causa da sensibilidade da bixina ao oxigênio, a luz e a temperatura (NAJAR et al., 1988). A bixina é indexada no color index (ci n° 75120) e na união europeia (e160b).

A partir da bixina são obtidos os demais pigmentos do urucum, como a norbixina (lipossolúvel) (Figura 9), o sal da norbixina (hidrossolúvel) e os produtos de degradação térmica (lipossolúveis e de coloração amarela mais estável). Com o aquecimento, a cisbixina é convertida à transbixina, mais estável e mais solúvel (CONSTANT et al., 2002).



**Figura 9.** Estrutura química da bixina e norbixina (TOCCHINI & MERCADANTE, 2001)

Em condições alcalinas, a bixina pode sofrer saponificação e produzir o ácido dicarboxílico livre, denominado norbixina. Em excesso de álcali, o ácido dicarboxílico dissocia-se para formar um sal, geralmente de potássio ou sódio, solúvel em água (COLLINS, 1992). Para aplicações em produtos aquosos esta é a forma de pigmento normalmente empregada. O corante hidrossolúvel do urucum, que é o sal da norbixina, pode ser convertido em norbixina por precipitação ácida, tornando o pigmento lipossolúvel (CONSTANT et al., 2002; SILVA, 2007).

O maior problema do extrato de urucum é a oxidação, particularmente importante quando o pigmento é adicionado em matriz alimentícia. A velocidade em que ocorre a perda de cor devido à oxidação depende da temperatura, da luminosidade e, principalmente, da disponibilidade de oxigênio no meio. Apesar de apresentar características inerentes aos carotenoides, de modo geral, o urucum pode ser considerado bastante estável, principalmente quando comparado com outros grupos de corantes naturais.

A bixina é um carotenoide com elevada ação antioxidante. Suas duplas ligações conjugadas atuam como excelente capturador de radicais livres. Apresenta potencial importância para saúde humana por ser absorvida facilmente pelo organismo, passando para corrente sanguínea (CONSTANT et al., 2002).

Existem alguns estudos que avaliaram as propriedades antioxidantes da bixina, como sequestradora de oxigênio singlete (DI MASCIO et al., 1989). HAILA et al. (1996) mostraram que o extrato da semente de urucum, contendo bixina como o componente corante preveniu a auto oxidação dos triacilgliceróis *in vitro*. Este resultado indicou que tal efeito antioxidante pode ser alcançado pela adição deste extrato aos alimentos.

#### **4. Processo de Extrusão para Produção de Filmes**

Para Sebio (1996), a extrusão é um tratamento térmico do tipo HTST (*High Temperature in Short Time*), ou seja, de alta temperatura e curto tempo, que, por uma combinação de calor, umidade e trabalho mecânico, modifica profundamente as matérias-primas, originando novas formas e estruturas com diferentes características funcionais. O processo promove a gelatinização do amido, a desnaturação e reorientação das proteínas, a inativação enzimática, a destruição de substâncias tóxicas, tais como os inibidores de proteases, e a diminuição da população microbiana para formar um produto de características físicas e geométricas predeterminadas. Além disso, proporciona a

hidratação de amidos e proteínas, homogeneização, desestruturação do grânulo de amido, fusão de gorduras, plastificação e expansão da estrutura alimentar (FELLOWS, 2006).

O processo de extrusão é a operação mais utilizada para elaboração de filmes flexíveis plásticos, podendo ser aplicado para obtenção de filmes biodegradáveis (SAKANAKA, 2007).

A extrusão consiste na aplicação simultânea de cisalhamento e aquecimento até o ponto em que a viscosidade do polímero seja suficiente para ser transportado pela rosca (PAOLI, 2008). Dentre os principais elementos da extrusora, encontram-se a rosca, o mais importante pelo fato de transportar, fundir, homogeneizar e plastificar o polímero (MANRICH, 2005). O tipo de rosca mais empregado é um sistema de três zonas, a zona de entrada (função de transporte), a de compressão (compactação e fusão do material) e a zona de calibragem (material é homogeneizado e elevado à temperatura de processamento desejada). Uma característica importante é a relação L/D (L= comprimento e D= diâmetro), pois esta relação permite estimar a potência da rosca (MERCIER, 1984).

## **5. Análise de patentes para identificação de tecnologias emergentes**

A patente é o direito concedido a um inventor através de um documento oficial, a "Carta-Patente", do uso exclusivo por um período de tempo, de algo que tenha inventado ou aperfeiçoado (MACEDO & BARBOSA, 2000).

Apesar de ser vista, de maneira geral, como proteção legal à propriedade industrial, a patente é um importante veículo de informação técnica necessária ao desenvolvimento industrial (MUELLER & PERUCCHI, 2014), onde o conhecimento tecnológico deixa de ser segredo para assumir o papel de bem econômico.

Os documentos de patentes publicados pelos escritórios oficiais não só refletem a atividade inventiva e a "produção" de novo conhecimento técnico em um país, mas também possibilitam a identificação de atividades industriais emergentes, indicando assim novas tendências tecnológicas e novos desenvolvimentos, muito antes que seus efeitos sejam sentidos no mercado.

## Referências

- ANDRADE-MOLINA, T. P. C., SHIRAI, M. A., GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Active biodegradable packaging for fresh pasta. **LWT-Food Science and Technology**, v. 54, n. 1, p. 25-29, 2013.
- ARRIETA, M. P.; LÓPEZ, J.; HERNÁNDEZ, A.; RAYÓN, E. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. **European Polymer Journal**, v. 50, n. 1, p. 255-270, 2014.
- Associação Brasileira de Embalagens – ABRE. (2014). Estudo macroeconômico da embalagem. São Paulo. Disponível em: <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/>
- AVÉROUS, L. **Etude de systèmes polymers multiphases: approche des relations matériaux-procédés-propriétés**. Habilitation à diriger des recherches, Reims: Université de Reims, Champagne-Ardenne, 2002. 46p
- AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch- Part C: polymer reviews. **Journal of Macromolecular Science**, v. 44, n. 3, p. 231-274, 2004.
- AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Oxford: Elsevier, 2008.
- AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; BARBOSA, J. D. V.; SILVA, M. W. S. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO<sub>2</sub>. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1115-1129, 2016.
- BARÃO, M. Z. **Embalagens para produtos alimentícios**. Dossiê Técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, 31 p., 2011.
- BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli ( $\epsilon$ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 1, p.43-47, 2007.
- BASF. The Chemical Company. BASF Plastics – Biodegradable and Compostable Packaging solutions with ecoflex® (2014). Disponível em: <<http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/ECOFLEX>> Acesso em: 04/03/2018.
- BASTOS, V. D. **Desafios da petroquímica brasileira no cenário global**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 321-358, 2009.
- BAUTISTA, A.R.; MOREIRA E.L.; BATISTA M.S.; MIRANDA M.S.; GOMES, I.C. Subacute toxicity assessment of annatto in rat. **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, p. 625-629, 2004.

BECK-CANDANEDO, S., ROMAN, M., GRAY, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions.

**Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p. 1048-1054, 2005.

BELMONTE, G. K. **Modificação Superficial de Polímeros Fotoinduzida por Radiação UV, VUV E EUV**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 109 p., 2015

BEZERRA, A. V. A. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade biocida de nanopartículas de prata em filmes de poliestireno**. Dissertação de mestrado – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 93 p., 2015.

BILCK, A. P.; MÜLLER, C. M. O.; OLIVATO, J. B.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Using glycerol produced from biodiesel as a plasticiser in extruded biodegradable films. **Polímeros**, v. 25, n. 4, p. 331-335, 2015.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3 rd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 4, p. 1102-1109, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 91/2001. Regulamento Técnico - Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties on tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1-8, 2006

CITADIN, D. G. **Produção e caracterização de Poliestireno Expansível a partir da reciclagem de embalagens de Poliestireno Extrusado pós-consumo**. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 103 p., 2007.

COLES, R. Introduction. In: MCDOWELL, D.; KIRWAN, MJ. Food Packaging Technology. London: CRC Press; 2003.1-29p

COLLINS, P. The role of annatto in food colouring. In: FOOD ingredients and processing international. Rickmansworth, Hertfordshire, UK: Turret Group, 1992. p. 23-27.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Ceppa**, v. 20, n. 2, p. 203-220, 2002.

CORTI, G. S.; BOTARO, V. R.; GIL, L. F.; GIL, R. P. F. Estudo da capacidade de complexação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliaminas. **Polímeros**, v. 14, n. 5, p. 313-317, 2004.

DE MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais**. Tese de Doutorado: Departamento de Química – Universidade Federal de Minas Gerais, 189 p., 2012.

DENT, I. **Plastic Packaging Recycling**, 3p, 1999.

DI MASCIO, P.; KAISER, S.; SIES, H. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 274, p. 532-538, 1989.

DONG, Y.; GHATAURA, A.; TAKAGI, H.; HOROOSH, H. J.; NAKAGAITO, A. N.; LAU, K.T. Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. **Composites: Part A**, v. 63, p. 76-84, 2014.

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 1, p. 1-24, 2011.

FABRIS, S.; FREIRE, M. T.; REYES, F. G. Embalagens plásticas: tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 19, n. 2, p. 59-70, 2006.

FERNANDES, S. S.; DIACENCO, A. A. **Origem do PVC e seu processo de transformação**. Revista científica da FEPI – Fundação de Ensino e Pesquisa de Itajuba, v. 3, n. 1, 2015.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2. ed., Porto Alegre: Artmed, 2006. 602 p.

FIDELIS, J. C. F.; MARCHI, L. B.; MARQUES, D. R.; SCAPIM, M. R. S.; MADRONA, G. S.; MONTEIRO, C. C. F.; YAMASHITA, F.; MONTEIRO, A. R. G. Development of biodegradable films of cassava starch and poly (butylene adipate co-terephthalate): effects of oregano essential oil and potassium sorbate in films characterization. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, n.1, p. 1969-1974, 2017.

FLAUSINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 480-488, 2013.

FRANCIS, F.J. Less common natural colorants. In: HENDRY, G.A.F; HOUGHTON, J.D. Natural food colorants. 2nd ed. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1996. p. 310-335.

- FUKUSHIMA, K.; WU, M.H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M.C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications, **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 1, p. 1331-1351, 2012.
- GOMES, R. C.; PASTORE, V. A. A.; MARTINS, O. A.; BIONDI, G. F. Aplicações da nanotecnologia na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal**, v. 9, n. 1, p. 1-8, 2015.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.
- GOUVEIA, J. P. G.; MOURA, R. S. F.; MEDEIROS, B. G. S. Determinação de algumas propriedades físicas das sementes de urucum. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, n. 4, p. 35-38, 2000.
- GUERRA, P. M. **Modificação química do amido de mandioca e blendagem com poliéster biodegradável**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química. UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- GUILBERT, S. **Potential of the protein based biomaterials for the food industry**. In: FOOD BIOPACK CONFERENCE, 2000, Copenhagen-DANMARK, 2000. p. 81-83.
- GUTIÉRREZ, M. C. **Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
- GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. **Science**. v. 297, n. 1, p. 803-807, 2002.
- HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 1, p. 388-397, 2007.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, 3479–3500, 2010.
- HAILA, K.M.; LIEVONEN, S.M.; HEINONEN, M.I. Effect of Lutein, Licopeno, Annatto and  $\alpha$ -Tocopherol on Autoxidation of Triglycerides. **Journal of Agricultural e Food Chemistry**, v. 44, p. 2096-2100, 1996.
- HENNINGSSON, S.; HYDE, K.; SMITH, A.; CAMPBELL, M. J. The value of resource efficiency in the food industry: a waste minimisation project in East Anglia UK. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 5, p. 505-512, 2004.
- JACQUEL, N.; SAINT-LOUP, R.; PASCAULT, J. P.; ROUSSEAU, A.; FENOUILLOT, F. Bio-based alternatives in the synthesis of aliphatic– aromatic

polyesters dedicated to biodegradable film applications. **Polymer**, v. 59, n. 1, p. 234, 2015.

JEAN, B.; DUBREUIL, F.; HEUX, L.; COUSIN, F. Structural Details of Cellulose Nanocrystals/Polyelectrolytes Multilayers Probed by Neutron Reflectivity and AFM. **Langmuir**, v. 24, n. 7, p. 3452-3458, 2008.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. The influence of amylose on starch granule structure. **International Journal Biological Macromolecular**, v. 17, n. 6, p. 315-319, 1995.

JENSEN, S.; GALDEANO, M. C.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Isotermas de adsorção de filmes biodegradáveis de amido de aveia plastificados com glicerol e com sorbitol. In: **V Congresso Iberoamericano de Ingenieria de Alimentos**, p. 1-1, 2005.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 194 p, 2013.

KHEMANI, K.; ANDERSEN, P. J.; HODSON, S. K.; SCHMIDT, H. Biodegradable polymer films and sheets suitable for use as laminate coatings as well as wraps and other packaging materials. 3 jun. 2003. Patent n. US6573340B1.

KEARSLEY, M. W.; DZIEDZIE, S. Z. **Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives**. New York: Chapman & Hall (Blackie Academic & Professional), p. 725, 1995.

KOLYBABA, M.; TBIL, L. G.; PANIGRAHI, S.; CRERAR, W. J.; POWELL, T.; WANG, B. Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future. In: ASABE/CSBE North Central Intersectional Meeting. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p. 2-15, 2006

LAHIIJI, R. R.; XU, X.; REIFENBERGER, R.; RAMAN, A.; RUDIE, A.; MOON, R. J. Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 4480-4488, 2010.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B. & MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, n. 1, p. 82-92, 2016.

LENDVAI, L.; APOSTOLOV, A.; KARGER-KOCSIS, J. Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 173, n. 1, p. 566-572, 2017.

LENGOWSKI, E. C. **Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal: Universidade Federal do Paraná, 109 p., 2012

- LI, H.; HUNEAULT, M. A. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 4, p. 2439-2448, 2011.
- LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 94-99, 2010.
- LIMA, M. M. S. & BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 1, p. 771-787, 2004.
- LIMA, S. L. T. Reciclagem e biodegradação de plásticos. **Revista Científica do IMAPES**, v. 2, n. 2, p. 28-34, 2004.
- MACEDO, M.F.G; BARBOSA, A.L.F. **Patentes, Pesquisa & Desenvolvimento: um manual de propriedade intelectual**. Editora FIOCRUZ, 2000,164 p
- MACHADO, B. A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. Dissertação de mestrado: Universidade Federal da Bahia – Faculdade de Farmácia, 163 p, 2011.
- MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SOUZA, C. O.; SANTANA, M. C. C. B, DRUZIAN, J. I. Tendências tecnológicas de embalagens biodegradáveis através da prospecção em documentos de patentes. **Cadernos de Prospecção**, v. 5, n. 3, p. 132-140, 2012.
- MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; CRUZ, L. S.; LEAL, I. L.; BARBOSA, J. D. V.; AZEVEDO, J. B.; DRUZIAN, J. I. Characterization of cassava starch films plasticized with glycerol and strengthened with nanocellulose from green coconut fibers. **African Journal of Biotechnology**, v. 16, p. 1567-1578, 2017.
- MACHADO, E. L. Economia de baixo carbono: petróleo e petroquímica. São Paulo: EBC. 2012.
- MUELLER, S. P. M.; PERUCCHI, V. Universidades e a produção de patentes: tópicos de interesse para o estudioso da informação tecnológica. **Perspectivas em Ciência da Informação**, v.19, n.2, p.15-36, 2014.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p.1 29-135, 2004.
- MALI, S; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, n. 60, p. 283-289, 2005.

- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.
- MANAL, D.; ZEID, A.; MULLER, R. J.; DECKWER, W. D. Biodegradation of Aliphatic Homopolyesters and Aliphatic-Aromatic Copolyesters by Anaerobic Microorganisms. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 1, p. 1687, 2004.
- MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos- Rosca Única, Extrusão & Matrizes, Injeção e Moldes**. São Paulo:Artliber, p. 107-110, 2005.
- MARINHO, V. A. D.; PEREIRA, C. A. B.; VITORINO, M. B. C.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation and recovery in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/ thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, n. 1, p. 166-172, 2017.
- MARSH, K. & BUGUSU, B. Food packaging: roles, materials, and environmental issues. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 3, p. 39-55, 2007.
- MENDES, J. **Desenvolvimento de um composto biodegradável para isolamento térmico**. Tese (Doutorado em Materiais e Polímeros) – Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 190 p., 2002.
- MERCIER, C. Comment Aborder La Cuisson-Extrusion. p. 3-11 In: In: COLONNA, P.; VALLE, G. D. La cuisson-extrusion. Paris: Technique & Documentation, 1994.
- MORELLI, C. L. **Processamento e estudo de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 1, p. 3941-3994, 2011.
- MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glicerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, n. 72, p. 82-87, 2008.
- NAJAR, S.V.; BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. Effects of light, air, anti-oxidants and pro-oxidants on annatto extracts (Bixa orellana). **Food Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 283-289, 1988.
- NARAYAN, R.; PETTRIGREW, C. A. ASTM Standard- help define and grow all new biodegradable plastics industry. **ASTM Standardization News**. p. 37-42, 1999.

NAYAK, S. K.; MOHANTY, S.; SAMAL, S. K. Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 523, p. 32–38, 2009.

NOLAN-ITU- Environment Australia Biodegradable Plastics – Developments and Environmental Impacts. 2002. Disponível:  
<http://pandora.nla.gov.au/pan/51769/20050830-0000/www.deh.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/index.html>

OLIVEIRA, L. L.; LACERDA, C. S.; ALVES, I. J. B. R.; SANTOS, E. D.; OLIVEIRA, S. A.; BATISTA, T. S. A. Impactos ambientais causados pelas sacolas plásticas: o caso Campina Grande – PB. **BioFar - Revista de Biologia e Farmácia**, v. 7, n. 1, p. 88-104 2012.

PAOLI, M. de. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª. Ed. (on-line), p. 5-22, 2008.

PASSOS, E. E. M. **Morfologia do coqueiro**. In: FERREIRA, J. M. S.; WARWICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. (Eds) A cultura do coqueiro no Brasil. Brasília: Embrapa-SPI; Aracaju: Embrapa-CPATC, 1998. p. 57-64.

PELLISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain banana (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 681-690, 2013.

PENG, B. L.; DHAR, N.; LIU, H. L.; TAM, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 9999, p. 1-16, 2011.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P. V.; BERTESELEN, G.; LAWTHORP, M.; OLSEN, M. B.; NILSSON, N. H.; MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, n. 1, p. 52-68, 1999

PINHEIRO, I. F. **Preparação e caracterização de biocompósitos híbridos baseados em nanocristais de celulose de fibras de munguba**. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. 113 p., 2016.

PLASTICS EUROPE, 2016. Disponível em:  
<<http://www.plasticeurope.org/information-centre/publications.aspx>> Acesso em: 07 de janeiro de 2018.

PODSIADLO, P.; CHOI, S.-Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N. A. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2914-2918, 2005.

POSTEK, M. T.; VLADAR, A.; DAGATA, J.; FARKAS, N.; MING, B.; SABO, R.; WEGNER, T. H.; BEECHER, J. Cellulose nanocrystals the next big nano-thing

instrumentation, metrology, and standards for nanomanufacturing II, ed. M. T. Postek, J. A. Allgair, Proc. Of SPIE 7042, 70420D, 2008.

PRESTON, H.D.; RICKARD, M.D. Extraction and chemistry of annatto. **Food Chemistry**, v. 5, p. 47-56, 1980.

REIMER, V.; KUNKEL, A.; PHILIPS, S. Avaliação da ecoeficiência de polímeros obtidos a partir de fontes renováveis. In: **Revista Plástico industrial**. Aranda Editora, n. 139, 2010.

REITH, J.F.; GIELEN, J.W. Properties of bixin and norbixin and the composition of annatto extracts. **Journal of Food Science**, v. 36, n. 6, p. 861-864, 1971.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, E. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 3, p. 576-582, 2009.

RHIM, J., PARK, H.; SIK HA, C. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**. v. 38, n. 1, p. 1629-1652, 2013

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001

RODRÍGUES, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**. v. 39, n. 1, p. 840-846, 2006.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. Tese de Doutorado - Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos: Universidade Estadual de Londrina, 109 p., 2007.

SALAME, M. **Barrier polymers**. In: BAKER, M. The Wiley encyclopedia of packaging technology. New York, USA: Wiley, 1986. p. 48-54.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recente research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p. 612-626, 2005.

SANTOS, A. S.; FREIRE, F. H. D. O.; DA COSTA, B. L.; MANRICH, S. Sacolas plásticas: destinações sustentáveis e alternativas de substituição. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 3, 2012.

SAVADEKAR, N. R.; MHASKE, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. **Carbohydrate polymers**, v. 89, n. 1, p. 146-151, 2012.

SCHWARK, F. Influence factors for scenario analysis for new environmental technologies: the case for biopolymer. **Technology Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 7, p. 644-652, 2009.

SEBIO, L. **Efeito de alguns Parâmetros Operacionais de Extrusão nas Propriedades Físico-químicas da farinha de inhame (*Dioscorea rotundata*)**. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 106 p., 1996.

SELIGRA, P. G.; MOURA, L. E.; FAMÁ, L.; DRUZIAN, J. I.; GOYANES, S. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. **Polymer Internacional**, v. 65, n. 1, p. 938–945, 2016.

SENHORAS, E. M. **Estratégias de uma Agenda para a Cadeia Agroindustrial do Coco: Transformando a Ameaça dos Resíduos em Oportunidades Eco-Eficientes**. Monografia (Graduação em Engenharia Agrônoma) – Faculdade de Engenharia Agrônoma: Universidade Estadual de Campinas, 145 p. 2003.

SHI, J.; SHI, S. Q.; BARNES, H. M.; PITTMAN, C. U. Jr. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. **Bioresources**, v. 6, n. 1, p. 879-890, 2011.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch films. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007

SILVA, F. I.; CABELLO, C. Caracterização das estruturas moleculares de amido de mandioca utilizando metodologia de permeação em gel. **Energia e Agricultura**, v. 21, n. 1, p. 50-68, 2006.

SILVA, P. I. **Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (*bixa orellana* L.)**. Dissertação de mestrado: Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2007.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Cellulose whiskers. **O Papel**, v. 70, n. 7, p. 34-52, 2009

SILVA, G. O.; JERÔNIMO, C. E. Estudo de alternativas para o aproveitamento de resíduos sólidos da industrialização do coco. **Monografias Ambientais**, v. 10, n. 10, p. 2193-2208, 2012.

SILVA, R. S. **Termo-estabilização da blenda PLA/ PBAT**. Dissertação de mestrado – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Presbiteriana Mackenzie, 83 p., 2016.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010.

SLAVUTSKY, A. M. & BERTUZZI, M. A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. **Carbohydrate polymers**, v. 110, p. 53-61, 2014.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n.1, p. 84-95, 2007.

ŠTURVOČÁ, A.; DAVIES, G. R.; EICHHORN, S. J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p. 1055-1061, 2005.

TOCCHINI, L.; MERCADANTE, A. Z. Extração e determinação, por clae, de bixina e norbixina em coloríficos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 3, p. 310-313, 2001.

YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; ASCHALL, E. F. (Ed.). **Starch chemistry and technology**. 2.ed. Orlando,USA: cademic Press, p. 249-283, 1984.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 71, n. 6, p.253-261, 2006.

ZARZAR JÚNIOR, F. C.; RIBEIRO, R. L. S.; OLIVEIRA, R. A. Manifestações patológicas em componentes construtivos produzidos por PVC. **Anais de Congresso: IX Congresso Internacional sobre Patologia e Recuperação de Estruturas**. 2013.

## Capítulo II

---

### Prospecção Tecnológica

## **Análise das patentes de tecnologias relacionadas a embalagens para frutas**

### **Resumo**

As perdas na cadeia da fruticultura são expressivas, e muitas vezes ocorrem por conta da ineficiência das embalagens durante o processo de armazenamento e transporte. Com a exigência do mercado e também do consumidor, a inovação para o nicho das embalagens é indispensável para manutenção da qualidade, segurança e conveniência. Para avaliação das tecnologias, foi feita uma busca nas bases *Espacenet* e *Science Direct*. A busca pelos termos “*packing\* and B65D85/34*” apresentou 742 patentes depositadas até 2016 na base *Espacenet*, a partir de 2007 ocorreu um aumento no número de patentes e 2015 foi o ano em que ocorreu o ápice de depósitos de documentos sobre embalagens para o recobrimento de frutas. Na plataforma *Science Direct* foram encontrados 1143 artigos para termos análogos, e de forma correlata, a partir do ano de 2008 foi observado uma evolução na quantidade de publicações realizadas, sendo 2016 o ano de maior quantidade de publicações. A República da Coreia é o País que apresenta maior quantidade de patentes depositadas (190), e as Empresas são as maiores depositantes para esse tipo de tecnologia.

**Palavras Chave:** *Espacenet*; Mapeamento; *Science Direct*; Armazenamento de Frutas

## **Analysis of technology patents related to packages to fruits**

### **Abstract**

Losses in the fruit chain are significant, and often occur due to packaging inefficiency during the storage and transport process. With the demand of the market and also of the consumer, innovation for the niche of packaging is indispensable for maintaining quality, safety and convenience. To evaluate the technologies, a search was made at the *Espacenet* and *Science Direct* databases. The search for the terms "packing \* and B65D85 / 34" presented 742 patents deposited up to 2016 in the *Espacenet* database, an increase in the number of patents since 2007 and the year of the The coating of fruit. In the *Science Direct* platform, 1143 articles were found for analogous terms, and from 2008 onwards, an increase in the number of publications was observed, with 2016 being the year with the highest number of publications. The Republic of Korea is the country with the highest number of patents deposited (190), and the Companies are the biggest depositors for this type of technology.

**Keywords:** *Espacenet*; Mapping; *Science Direct*; Fruit Storage

## 1. Introdução

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, embalagem para alimentos é o invólucro, recipiente ou qualquer forma de acondicionamento, removível ou não, destinada a cobrir, empacotar, envasar, proteger ou manter matérias-primas, produtos semielaborados ou acabados (RIBEIRO et al., 2008).

As principais funções das embalagens para alimentos envolvem a proteção durante o transporte, armazenamento e distribuição, contra o impacto mecânico, adulterações e perda da integridade dos alimentos; conservação contra agentes externos, tais como calor, luz, umidade, oxigênio, microrganismos, insetos, sujidades e partículas de poeira. De forma geral, contribuem com o aumento do prazo de validade, manutenção da qualidade e segurança dos alimentos embalados (RESTUCCIAA et al., 2010; CABRAL et al., 1984).

É crescente a demanda por alimentos prontos para consumo, a exemplo dos vegetais minimamente processados, que apesar da conveniência, devem manter suas características nutricionais e sensoriais. Diante disso, a indústria de embalagens e os Institutos de Ciência e Tecnologia (ICT) fomentam ideias para atender com as novas exigências do mercado, elaborando embalagens que promovam a conservação, além de incluir aspectos como a facilidade, ponto de compra de marketing, redução material não renovável, segurança, e sobretudo questões ambientais (REALINI & MARCOS, 2014).

Segundo dados do Boletim de Inteligência da Fruticultura (2016), o Brasil tem em torno de 30% de perda da sua produção de frutas e hortaliças, e 15% dessa perda é causada pelo mau acondicionamento desses produtos. Dentre os principais tipos de embalagens utilizadas, as caixas de madeira, papelão ondulado, plásticas e as flexíveis feitas de juta ou nylon são as mais encontradas para a distribuição. Essas, por sua vez, apresentam grande risco aos produtos, por conta da possibilidade de contaminação, injúrias e, ainda, impacto ambiental, por conta do descarte.

Como perspectiva para o mercado, o Boletim supracitado traz embalagens que atuam sobre o produto, aumentando sua vida útil e segurança, monitorando e indicando o frescor e a qualidade dos alimentos. E também embalagens com nanotecnologia e/ou que usam biopolímeros.

O processamento mínimo abrange métodos e tecnologias para a preservação de alimentos, os quais modificam o mínimo possível a qualidade e frescor inerentes dos produtos (AHVENAINEN, 1996). Segundo Luengo & Lana (1997), o processamento mínimo de frutas e vegetais elimina as partes não comestíveis e torna-os prontos para o consumo através do corte e tratamentos, sem que estes produtos percam a condição de frescos. Vilas Boas et al. (2004) afirmam que a tecnologia *fresh cut* torna o produto 100% aproveitável, além disso visa oferecer conveniência, qualidade nutricional e os frutos com características de '*in natura*'. O processamento mínimo permite a avaliação imediata da qualidade interna das frutas e gera um produto de maior valor agregado, porém, de maior perecibilidade (JACOMINO et al., 2004).

De acordo com Ahvenainen (1996), um produto minimamente processado deve apresentar uma vida útil de, no mínimo, 7 dias. Porém, é desejável que este período seja em torno de 21 dias, pois a vida útil deve ser suficiente para tornar sua distribuição possível aos consumidores. Embalagem, refrigeração e qualidade inicial do produto são considerados fatores fundamentais para esse tipo de produto.

No Brasil, a utilização de minimamente processados é recente, mas com grande potencial de crescimento. Geralmente, o preparo é feito no próprio supermercado e, às vezes, se constitui no aproveitamento de partes sadias de frutas que apresentam pequenos defeitos (JACOMINO et al., 2004).

Em produtos minimamente processados, os tecidos, que continuam a realizar processos metabólicos, são cortados, acarretando desordens fisiológicas (AHVENAINEN, 1996; SOLIVA-FORTUNY & MARTÍN-BELLOSO, 2003). As alterações mais comuns em minimamente processados são o aumento na respiração e na produção de etileno, o aumento na infecção de microorganismos, o escurecimento enzimático, a oxidação de lipídeos, o aumento na perda de água, a perda de vitaminas e, em alguns casos, a indução no processo de cicatrização de injúrias (produção de metabólitos secundários que podem afetar aroma e sabor). A intensidade de tais alterações varia de acordo com a espécie, a cultivar, o estágio de maturação, o grau de injúria, a temperatura e a concentração de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> nas embalagens de acondicionamento (LUENGO & LANA, 1997; JACOMINO et al., 2004).

Qualidade engloba os atributos sensoriais percebidos pelo homem (aroma, sabor, cor, aparência e textura), e atributos que requerem sofisticada instrumentação para medição, como propriedades nutricionais (vitaminas, proteínas, carboidratos, etc.) e aspectos de segurança do produto (condição microbiológica, conteúdo de componentes tóxicos). A vida útil dos produtos minimamente processados pode ser limitada pela perda de água, escurecimento enzimático, crescimento microbiológico, perda de cor da superfície, perda de ácido ascórbico e carotenoides e senescência causada pela contínua respiração e produção de etileno (AHVENAINEN, 1996).

A cor é um importante atributo de qualidade, pois é considerada na decisão de ingerir um alimento. Esta propriedade não está relacionada com o valor nutricional ou com propriedades funcionais, mas tem importância tecnológica, uma vez que pode ser utilizada como índice de transformações naturais dos alimentos frescos (FERRARI, 2005).

O crescente uso das embalagens plásticas a partir da década de 60 também é refletido no mercado de alimentos, os esses materiais podem ser invólucros primários, secundários ou terciários. As embalagens plásticas utilizadas para os minimamente processados. Estudos avaliam os diferentes tipos de embalagens utilizadas comercialmente para frutas minimamente processadas. Donadon e colaboradores (2003) acompanharam a vida de prateleira de mangas *Parvin* acondicionadas em copos plásticos (250 mL) de polietileno de baixa densidade (PEBD) com tampa (250 mL), em sacos plásticos de PEDB, tipo ziploc, com 0,030 mm de espessura e capacidade para 500g; e em bandejas de polietileno tereftatado (PET) durante 15 dias. Uma outra cobertura muito aplicada é o filme PVC comercial (SOUZA et al., 2009).

A eficácia das técnicas utilizadas na produção de alimentos minimamente processados depende fortemente da utilização de uma embalagem adequada para cada produto. Sendo uma etapa de grande importância em toda a cadeia de distribuição de alimentos, desde o agricultor até o consumidor. Além da manutenção da qualidade e de evitar uma contaminação posterior ao processamento, a embalagem pode ter ainda um papel fundamental na preservação do produto, como acontece nas embalagens ativas e com atmosfera modificada.

A embalagem em atmosfera modificada é uma das mais presentes no mercado, a técnica consiste em substituir a atmosfera natural que rodeia o alimento por uma mistura de gases de composição conhecida, otimizada para cada tipo de produto, retardando a degradação e preservando as características de qualidade durante mais tempo. Os gases mais utilizados são o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o oxigênio (O<sub>2</sub>) e o nitrogênio (N<sub>2</sub>), misturados em diferentes proporções para se obter o melhor resultado (PHILIPS, 1996). No entanto, essa técnica é viável apenas em mercados que possuam uma cadeia de frio controlada, e por conta do alto valor agregado, precisam estar em um mercado consolidado (SIVERTSVIK et al., 2002). A embalagem com atmosfera modificada pode ser aplicada a uma grande variedade de alimentos, desde hortícolas frescos a proteínas como carnes e peixes, pães, produtos de confeitaria e laticínios. Dependendo do tipo de produto, poderá obter-se uma extensão do período de vida útil de várias semanas.

O uso de coberturas biodegradáveis, além das comestíveis, pode reduzir a respiração e, portanto, aumentar a vida útil dos produtos minimamente processados. Segundo LEE et al., (2003), as coberturas, reduzindo a taxa respiratória, promovem diminuição das taxas de reações oxidativas, preservando a textura do produto fresco por um tempo maior.

O presente estudo avaliou documentos de patentes e artigos científicos correlacionados as embalagens para frutas no escritório europeu *European Patent Office* (EPO) – *Espacenet* e na plataforma *Science Direct* através de um mapeamento tecnológico dos bancos de dados.

## 2. Metodologia

Foram consultadas, em fevereiro de 2017, bases de dados de patentes disponíveis na internet, na página do escritório europeu *Espacenet*, que abrange patentes depositadas e publicadas em mais de 90 países, incluindo o Brasil, disponível gratuitamente ([www.espacenet.com](http://www.espacenet.com)). Bem como a plataforma de artigos *Science Direct*.

O escopo metodológico da pesquisa foi composto das seguintes palavras-chave no *Espacenet*: *film; pack, packing; biodegradable; fruit*, e o Código Internacional de Classificação de Patentes: B65D85/34, que se refere a embalagens para armazenamento ou transporte de frutas. Os conectores “and” e “or” foram utilizados entre os termos relacionados. De forma análoga, foram empregados os mesmos descritores para o

levantamento sobre a produção científica indexada entre 1997 e 2017, empregando as bases de dados *Science Direct*.

A metodologia empregada neste estudo baseou-se na coleta de informações a partir dos títulos e resumos dos documentos de patentes encontrados, onde foram selecionados todos os documentos que faziam referência à tecnologia protegida (produtos e processos), bem como tecnologias correlatas (dispositivos). Para interpretar as informações de interesse, os documentos disponíveis foram analisados individualmente a partir da identificação do número de patentes encontradas e deles coletadas as informações relevantes que descrevem as invenções, sendo categorizado de acordo com o tipo de depositante, o país e o ano da invenção. A evolução anual dos depósitos de patentes e das publicações científicas também foi investigada.

### **3. Resultados e Discussão**

A pesquisa resultante encontrou um total de mais de 100 mil registros de patentes referentes à *film\**, *pack\** e *biodegradable\**. Fazendo a combinação das palavras-chave, o conteúdo se tornou, por vezes, muito abrangente, como no caso do uso dos termos *film\* or pack\* and biodegradable*, com 6.282 documentos, ou muito restritos, por exemplo, com o uso das palavras *pack\* and biodegradable and fruit\** (19). Ao avaliar a combinação entre *packing\** e o código ICP B65D85/34 verificou-se uma quantidade de patentes passível de análise. Para uma análise mais detalhada, foram selecionados 500 documentos de patentes, representando os resultados apresentados.

A Tabela 1 faz a descrição das palavras-chaves utilizadas na busca de documentos de depósitos de patentes.

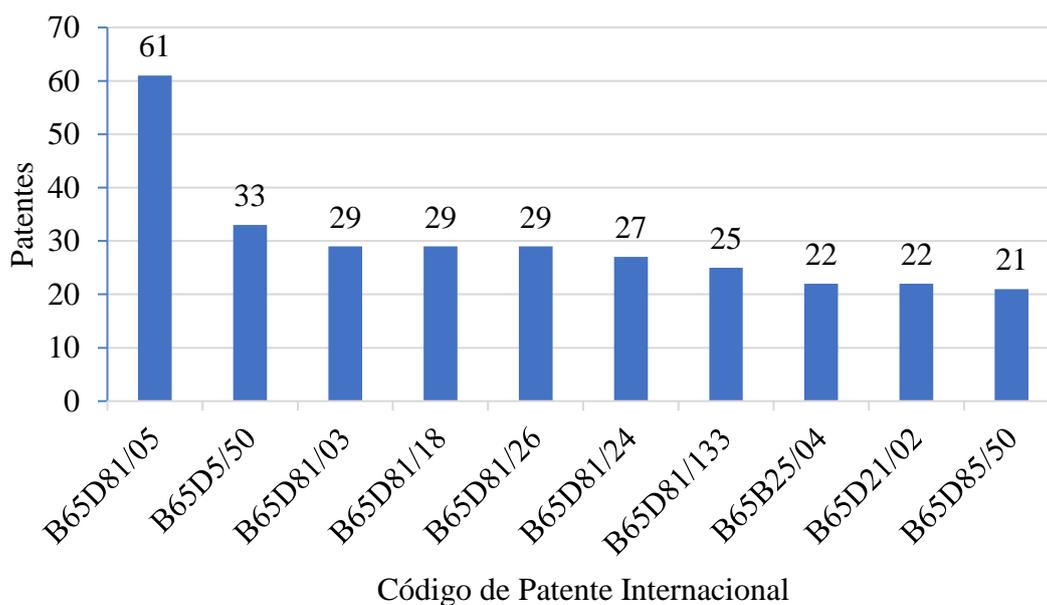
**Tabela 1.** Quantidade de patentes para as palavras-chave pesquisadas na base de dados *Espacenet* e *Science Direct*.

<b>Códigos e/ou palavras-chave</b>	<b>Patentes depositadas (<i>Espacenet</i>)</b>	<b>Artigos publicados (<i>Science Direct</i>)</b>
Film*	> 10.000	1.401.698
Pack*	> 10.000	878.844
Biodegradable*	> 10.000	98.219
Film* or pack* and biodegradable	6.282	7.335
Film* or pack* and biodegradable and fruit*	45	3.546
Film* and biodegradable	4.608	30.366
Pack* and biodegradable	2.503	29.620
Film* and pack* and biodegradable	826	13.483
Film* and biodegradable and fruit*	29	3.232
Pack* and biodegradable and fruit*	19	3.796
<b>Packing* and B65D85/34</b>	<b>742</b>	<b>1.143*</b>
Biodegradable* and B65D85/34	10	1.892*
Film* and pack* and biodegradable and B65D85/34	2	2.044*

<sup>1</sup>Foram substituídos os termos B65D85/34 por embalagem para frutas. Fonte: Autoria Própria, 2017.

O Código de Classificação Internacional B65D85/34 apareceu em 100% das patentes pesquisadas, pois este era um termo descritor. A Figura 1 apresenta os termos IPC que apareceram frequentemente relacionados às palavras-chave utilizadas.

As patentes avaliadas encontram-se na Seção B, que está relacionada à operações de processamento e transporte; e na Classe B65: transporte; embalagem; armazenamento; manuseamento de material fino ou filamentar. A Sub-classe B65D refere-se aos tipos e elementos de embalagens. Variando os grupos e subgrupos que indicam a finalidade e aplicação específica das embalagens.

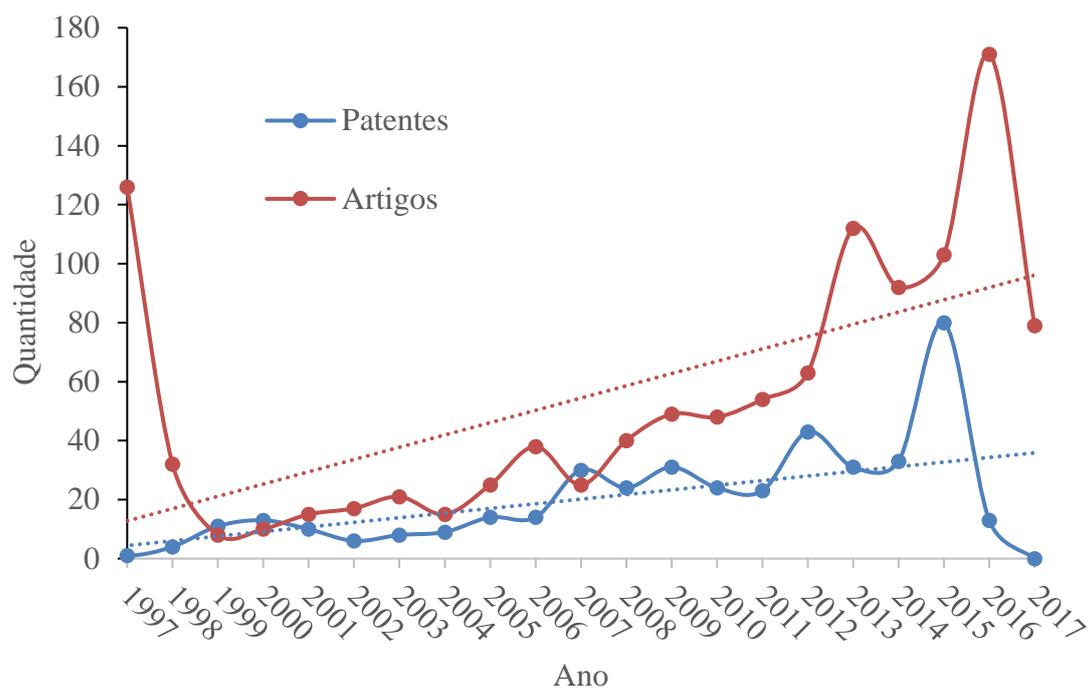


**Figura 1.** Número de Patentes por Código de Classificação Internacional (IPC)

Fonte: Autoria Própria, 2017.

Os dados obtidos sobre a produção científica no mundo relacionando os descritores iniciais entre dados anteriores a 1997 e 2017 encontram-se ilustrados na Figura 2, onde pode ser observado que até o ano de 1997 foram publicados 126 artigos. A partir de 2008, houve um aumento no número de publicações sobre embalagens para o recobrimento de frutas, sendo que somente em 2016 houveram 171 publicações. Como a pesquisa foi realizada nos meses de janeiro e fevereiro de 2017, foram levados em consideração apenas os trabalhos publicados até esse período.

Foram avaliadas as patentes depositadas entre os anos de 1996 e 2016. Porém, entre 1996 e 2006, foram computados apenas 94 depósitos de patentes. A partir do ano 2007 (Figura 2), houve um crescimento do número de patentes depositadas, que se intensificou em 2012. O ápice dos depósitos ocorreu em 2015, com 80 pedidos. Ressalta-se que o número de patentes para o ano de 2016 não corresponde ao total desse ano, tendo em vista que a Lei de Propriedade Industrial garante ao depositante 18 meses de sigilo do documento de patentes (BRASIL, 1996).

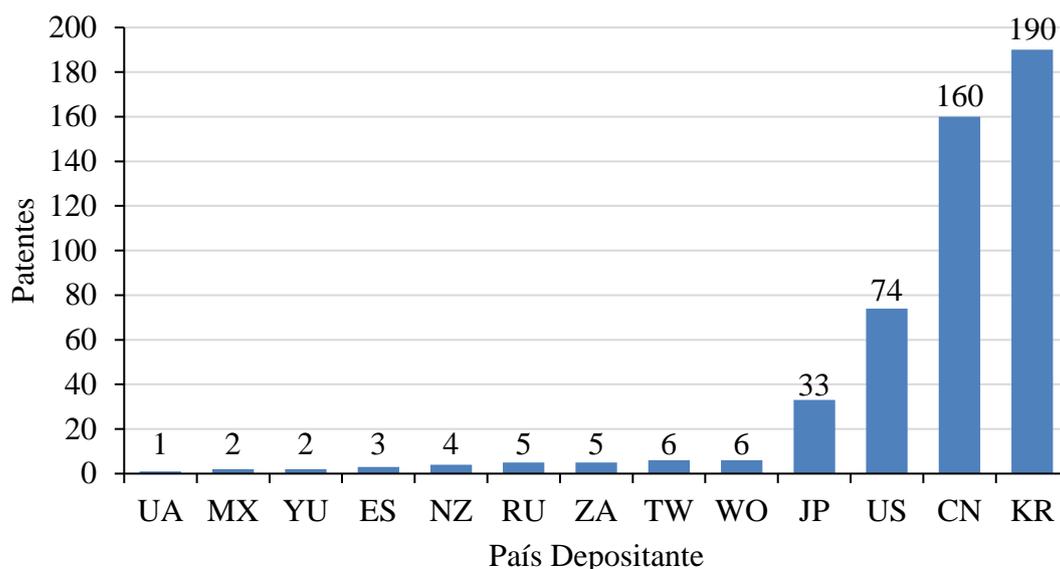


**Figura 2.** Evolução Anual de Depósito de Patentes e Artigos

Fonte: Autoria Própria, 2017.

A partir dos dados ilustrados nas Figuras 2 é possível avaliar, de forma preliminar, a evolução da produção científica e tecnológica envolvendo os termos pesquisados. Nesse sentido, verifica-se que as taxas de crescimento anual, tanto no número de patentes depositadas na base de dados *Espacenet* quanto ao número de publicações científicas disponíveis na plataforma *Science Direct*, tornaram-se mais expressivas nos últimos dez anos. Esse resultado reforça a existência de uma correlação entre produção científica e tecnológica quanto aos produtos pesquisados, e um alto investimento na transferência de tecnologia.

Os países que mais apresentam patentes depositadas para os termos pesquisados são: Coreia do Sul (KR), com 190 patentes, seguida pela China (CN), Estados Unidos (US) e Japão (JP) com 160, 74 e 33 documentos, respectivamente, seguidos por outros países, conforme Figura 3.



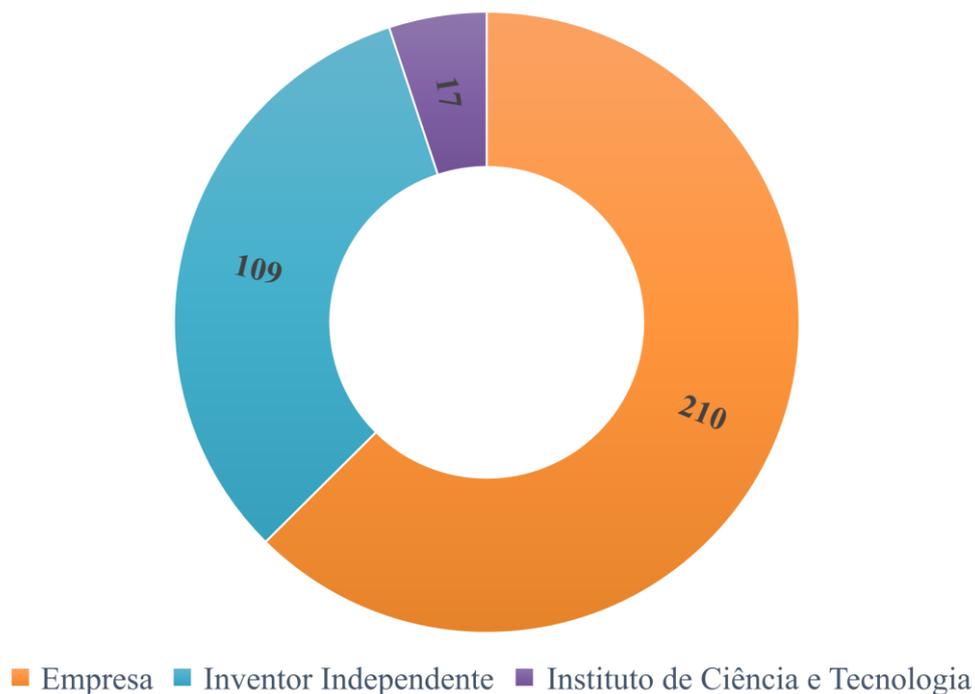
**Figura 3.** Quantidade de patentes depositadas pelos Países (UA, Ucrânia; MX, México; YU, Iugoslávia; ES, Espanha; NZ, Nova Zelândia; RU, Federação Russa; ZA, África do Sul; TW, Taiwan; WO, Organização Mundial de Propriedade Intelectual – OMPI - WIPO; JP, Japão; US, Estados Unidos da América; CN, China e KR, República da Coreia).

Fonte: Aatoria Própria, 2017

Não foi possível avaliar a área de aplicação dos documentos de patentes avaliados, visto que mais da metade delas encontram-se em línguas orientais, e a tradução realizada pelo site do Espacenet não é feita para a língua inglesa.

Entre as patentes depositadas, 210 delas foram efetuados por empresas, como observadas na Figura 4. Os Inventores Independentes contribuíram com 109 registros. As ICT, constituídas majoritariamente por Universidades, contribuíram com 17 documentos, entre elas: Xuchang University, South China University of Technology, Ningbo Academy of Agricultural Sciences, entre outras.

Müeller & Perucchi (2014) avaliam que quanto a participação das patentes universitárias é pequena, o que acontece em países desenvolvidos, é inerente ao bom funcionamento do capitalismo. Pois os detentores das tecnologias são as empresas que movimentam a economia local e do país.



**Figura 4.** Distribuição das patentes por tipo de depositante

Fonte: Aatoria Própria, 2017

Segundo Cavalcanti et al. (2001), a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) demonstra que mais de 55% da riqueza mundial é gerada a partir do conhecimento e dos denominados bens ou produtos intangíveis, como softwares, royalties, serviços de consultoria e bens culturais. Para Dias & Porto (2013) é de extrema importância da relação entre as ICTs e Empresas para que ocorra a Transferência de Tecnologia e para isso existem diversos mecanismos de ação.

#### 4. Conclusão

A busca através dos termos relacionados à embalagens para frutas revelou que um universo de 742 pedidos de patentes protocolados no *Espacenet* e que desse total 190 foram depositadas pela República da Coreia, seguidos por países como China, Estados Unidos e Japão. Destes pedidos de patentes, 210 foram solicitadas por empresas, implicando o amplo investimento em Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) e proteção das propriedades industriais. A partir dos anos de 2007 houve um incremento no número de patentes depositadas, seguido pelo aumento na publicação de artigos.

## Referências

AHVENAINEN, R. New Approaches in Improving the Shelf Life of Minimally Processed Fruit and Vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 7, n. 6, p. 179-187, 1996.

**Boletim de Inteligência da Fruticultura**. 2016. Disponível em:

<[http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS\\_CHRONUS/bds/bds.nsf/b7648cb06044fad0c1ad9ec4de6fd2df/\\$File/6076.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/b7648cb06044fad0c1ad9ec4de6fd2df/$File/6076.pdf)> Acesso em: 11 de março de 2017.

BRASIL. Lei n. 9.279, de 14 de maio de 1996. Regula Direitos e Obrigações Relativos à Propriedade Industrial. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 15 maio 1996. Seção 1, p. 8353

CABRAL, A. C. D. **Apostila de embalagem para alimentos**. Campinas, 1984. 335 p.

CAVALCANTI, M.; GOMES, E.; PEREIRA, A. **Gestão de Empresas na Sociedade do Conhecimento: Um Roteiro para a Ação**. Rio de Janeiro: Campus, 2001.

DIAS, A. A.; PORTO, G. S. Technology Transfer Management at Inova UNICAMP. **Rev Adm Contemp**, v. 17, n. 3, p. 264-284, 2013.

DONADON, J. R.; DURIGAN, J. F.; SOUZA, B. S.; LIMA, M. A. Produtos Minimamente Processados De Mangas “Parvin” Conservados Em Diferentes Embalagens. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, n. 1, p. 87-92, 2003.

JACOMINO, A. P.; ARRUDA, M. C.; MOREIRA, R. C.; KLUGE, R. A. Processamento Mínimo de Frutas no Brasil. In: Simposium “Estado actual del mercado de frutos y vegetales cortados em Iberoamérica”, 2004, San José, Costa Rica. **Anais...** San José, 2004.

LEE, S. K. & KADER, A. A. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. **Postharvest Biology and Technology**, v. 20, n. 3, p. 207-220, 2000.

LUENGO, R. F. A.; LANA, M. M. **Processamento Mínimo de Hortaliças**. Brasília: Embrapa, 1997. 4 p. (Comunicado Técnico).

MUELLER, S. P. M.; PERUCCHI, V. Universidades e a produção de patentes: tópicos de interesse para o estudioso da informação tecnológica, **Perspectivas em Ciência da Informação**, v. 19, n. 2, p. 15-36, 2014.

REALINI, C. E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat Science**, v. 98, n. 1, p. 404–419, 2014.

RESTUCCIA, D.; SPIZZIRRI, U. G.; PARISI, O. I.; CIRILLO, G.; CURCIO, M.; LEMMA, F.; PUOCI, F.; VINCI, G.; PICCI, N. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. **Food Control**, vol. 21, n. 1, p. 1425–1435, 2010.

RIBEIRO, M. P. R.; FUJI, T. M.; LIMA, M. C. B.; VALÉRIO, C.; SANTO, B. F. N.; SABADIN, V. P. O marketing e a embalagem no desenvolvimento do produto “milhitos” elaborado na disciplina de projeto interdisciplinar em ciência e tecnologia de alimentos. SIMPOSIO DE ENSINO DE GRADUAÇÃO, 6., 2008, Piracicaba. **Anais eletrônicos**. Piracicaba: UNIMEP, 2008

SIVERTSVIK, M.; ROSNES, J. T.; BERGSLIEN, H. **Modified atmosphere packaging**. In: OHLSSON, T.; BENGTSSON, N. (Eds.). *Minimal Processing Technologies in the Food Industry*. Cambridge: Woodhead publishing, p. 61- 87, 2002.

SOLIVA-FORTUNY, R. C.; MARTÍN-BELLOSO, O. New advances in extending the shelf-life of fresh-cut fruits: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, n. 9, p. 341-353, 2003.

SOUZA PA; AROUCHA EMM; SOUZA AED; COSTA ARFC; FERREIRA GS. BEZERRA NETO F. Conservação pós-colheita de berinjela com revestimentos de fécula de mandioca ou filme de PVC. **Horticultura Brasileira**, v. 27, p. 235-239, 2009.

VILAS BOAS, B. M.; NUNES, E. E.; FIORINI, F. V. A.; LIMA, L. C. O.; VILAS BOAS, E. V. B.; COELHO, A. H. R. Avaliação da qualidade de mangas ‘Tommy Atkins’ minimamente processadas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 3, p. 540-543, 2004.

## Capítulo III

---

Desenvolvimento e aplicação de  
filmes de amido:PBAT para  
avaliação da vida de prateleira de  
mangas Tommy Atkins no estado  
fresh-cut

## Desenvolvimento e aplicação de filmes de amido:PBAT para avaliação da vida de prateleira de mangas *Tommy Atkins* no estado *fresh-cut*

### Resumo

O impacto ambiental resultante do descarte das embalagens plásticas convencionais tem aumentado o interesse pelo desenvolvimento de embalagens biodegradáveis. A utilização do amido indica várias possibilidades, e quando associada à polímeros sintéticos como poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), pode resultar na redução dos custos, melhoria das propriedades, e manutenção da biodegradabilidade de filmes flexíveis. O objetivo deste trabalho foi produzir por extrusão filmes de amido de mandioca:PBAT, adicionados de glicerol, nanocristais de celulose, urucum e ácido cítrico em diferentes concentrações, e avaliar a eficácia destes na estocagem de manga *Tommy Atkins* minimamente processada. Um total de oito formulações foram caracterizadas e, a partir delas, duas foram selecionadas para embalar manga. A umidade, atividade de água e colorimetria dos filmes e da manga foram monitorados durante o armazenamento à 5 °C (T0, T7 e T14 dias). A variação da umidade dos 8 filmes (3,39-7,46%), aw (0,396-0,569), espessura (0,052-0,180 mm), permeabilidade ao vapor de água ( $1,11-0,34 \times 10^8 \text{ g.mm.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}.\text{KPa}^{-1}$ ), solubilidade em água (4,69-20,47%), resistência a tração (1,90-6,65 Mpa), e deformação (206,31-278,41%), mostrou grande influência da composição. As formulações dos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%) podem ser uma alternativa para armazenamento de manga *Tommy Atkins* minimamente processada. As micrografias destes filmes mostram regiões de microporos que podem facilitar o mecanismo de difusão de água do produto embalado para a superfície, permitindo diminuições da umidade e atividade de água, associadas a uma maior manutenção da cor durante estocagem da fruta, comparado ao controle (poliestireno expandido + filme de policloreto de polivinila), com maior eficácia para o E7 que contém os aditivos nanocelulose, urucum e ácido cítrico. No entanto, estudos adicionais devem ser realizados para avaliar a aplicação dos filmes como embalagens ativas, frente a possível ação antioxidante e antimicrobiana dos aditivos, apresentando, dessa forma, uma melhoria às propriedades do bioplástico.

**Palavras-chaves:** extrusão; nanocelulose; filmes biodegradáveis; *shelf life*.

### Abstract

The environmental impact resulting from the disposal of conventional plastic packaging has increased interest in the development of biodegradable packaging. The use of starch indicates several possibilities, and when associated with synthetic polymers such as poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), can result in reduced costs, improved properties, and maintenance of the biodegradability of flexible films. The objective of this work was to extrude cassava starch films: PBAT, added glycerol, cellulose nanocrystals, urucum and citric acid in different concentrations, and to evaluate the

efficacy of these in minimally processed Tommy Atkins mango storage. A total of eight formulations were characterized and from these two were selected for sleeve packaging. The moisture, water activity and colorimetry of the films and the mango were monitored during storage at 5 ° C (T0, T7 and T14 days). The humidity variation of the 8 films (3.39-7.46%), aw (0.396-0.569), thickness (0.052-0.180 mm), water vapor permeability (1.11-0.34x10<sup>8</sup> g.mm.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup> (KSa-1), water solubility (4.69-20.47%), tensile strength (1.90-6.65 MPa), and deformation (206.31-278.41%) showed great influence of composition. The formulations of the E4 (40: 60: 20: 0.55: 0.5: 1%) and E7 (starch:PBAT:glycerol:nanocellulose:urucum:citric acid 40:60:20:0.55:0.5:1%) may be an alternative to minimally processed Tommy Atkins mango storage. The micrographs of these films show regions of micropores that may facilitate the mechanism of diffusion of water from the product packaged to the surface, allowing for decreases in moisture and water activity, associated to a higher color maintenance during fruit storage, compared to control (expanded polystyrene + polyvinyl polychloride film), most effectively for E7 containing the additives nanocellulose, urucum and citric acid the additives nanocellulose, urucum and citric acid. However, additional studies should be carried out to evaluate the application of the films as active packaging, against the possible antioxidant and antimicrobial action of the additives, thus presenting an improvement to the properties of the bioplastic.

**Keywords:** extrusion; nanocellulose; biodegradable packs; *shelf life*.

## 1. Introdução

O aumento sobre a consciência ambiental vem estimulando nos últimos anos as pesquisas sobre polímeros biodegradáveis em todo o mundo (AMASSA et al., 1998; SATYANARAYANA et al., 2009; BONILLA et al., 2013; MORELLI et al., 2016). Entretanto, embora os primeiros polímeros biodegradáveis sintéticos ou oriundos de fontes renováveis tenham sido desenvolvidos há cerca de 40 anos (BILCK et al., 2010), o seu uso e aplicações comerciais ainda são limitados, não somente pelo custo elevado, mas também por suas propriedades restritas e processabilidade em comparação com muitos polímeros de origem não biodegradável, associada as dificuldades relacionadas a produção em escala industrial.

Uma das matrizes naturais mais promissoras e estudadas na produção de filmes é o amido, uma matéria-prima abundante e altamente disponível, sendo constituído de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, que se encontram sob a forma de grânulos semi-cristalinos, ovais, truncados, e arredondados, variando de acordo com origem do

amido (SELIGRA et al., 2016; ASSIS et al., 2017; MEDINA-JARAMILLO et al., 2017). Diversas são as fontes comerciais de amido, no entanto, obtido a partir da mandioca vem sendo amplamente estudado para a produção de filmes devido à alta produção e disponibilidade, bem como baixo custo (da SILVA et al., 2017; SARAIVA et al., 2016). Apesar das vantagens apresentadas pelo amido para a formação de filmes biodegradáveis, essa matriz tem restrições, com limitações nas propriedades mecânicas, alta permeabilidade ao vapor de água e ainda, dificuldades na processabilidade por meio de métodos industriais convencionais como a extrusão (VEIGA-SANTOS et al., 2007).

Uma alternativa para minimizar os impactos ambientais da eliminação de plásticos não biodegradáveis é a utilização do poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), um poliéster alifático aromático biodegradável comercializado em todo o mundo como Ecoflex®. Esse material sofre degradação em algumas semanas e pode ser processado através da extrusão com boas propriedades mecânicas (GU et al., 2008; CARDOSO et al., 2017), entretanto o custo ainda é elevado. Diferentes estudos têm evidenciado a viabilidade de obtenção de filmes extrusados contendo PBAT e outra matriz polimérica biodegradável (LENDVAI et al., 2017) ou sintética (OLIVEIRA et al., 2017).

Para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade dos filmes flexíveis, podem ser adicionados reforços (BITTMANN et al., 2012; MUNIYASAMYA et al., 2013; MORELLI et al., 2016). Visando preservar o caráter biodegradável dos compósitos, nanocristais de celulose são excelentes candidatos para esse fim e vem sendo extensivamente estudados (MACHADO et al., 2017; COSTA et al., 2014; SILVA et al., 2012; AZEREDO et al., 2009). A nanocelulose é um produto que tem estruturas em escala nanométrica (nm), e principalmente por sua alta cristalinidade, resulta na melhoria das propriedades mecânicas, de barreira e térmicas (KAUSHIK & SINGH, 2011; LIN & DUFRESNE, 2014).

Os filmes elaborados a partir de polímeros biodegradáveis estão sendo estudados como coberturas e embalagens para alimentos (FAI et al., 2016; ATARÉS & CHIRALT, 2016; ONIAS et al., 2016; CARDOSO et al., 2017). A elaboração de filmes de amido e polímeros sintéticos biodegradáveis disponíveis comercialmente, como por exemplo o PBAT, podem resultar em compósitos com funções específicas e aumentar a vida útil de alimentos. A associação do amido com alguns polímeros sintéticos específicos gera embalagens biodegradáveis a custos compatíveis com as embalagens plásticas

convencionais (GROSS & KALRA, 2002), associado ao diferencial da biodegradabilidade e possibilidade de ampliação de escala para produção industrial pelo processo de extrusão.

As embalagens que contenham agentes ativos em sua formulação podem aumentar a vida útil e manter a qualidade de frutas minimamente processadas, a exemplo das mangas, que tipicamente exibem vida útil limitada devido a características intrínsecas, incluindo pH, alta atividade da água e conteúdo de nutrientes, que podem ser metabolizados por micro-organismos. O processamento mínimo da manga, além de resultar na diminuição dos custos com o transporte e estocagem da fruta, permite também a utilização da amêndoa e fibras, entre outros componentes do caroço, podendo agregar valor à cadeia produtiva (HENRIQUE et al. 2013; MENDES et al. 2012) Dessa forma, esses materiais são capazes de aumentar a segurança do consumo de diferentes tipos de alimentos diminuindo, o risco de desenvolvimento de deterioração e/ou microrganismos patogênicos, prolongando assim a vida útil dos produtos embalados (CAMPOS et al., 2011; WORANUCH et al., 2015).

Dentro desse contexto, o objetivo do presente estudo foi desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis ativos de PBAT:amido de mandioca em diferentes concentrações, incorporados com nanocristais de celulose, urucum e ácido cítrico, bem como, avaliar a aplicabilidade dos compósitos obtidos como sistema de embalagem ativa na preservação de mangas *Tommy Atkins* no estado *fresh-cut*.

## **2. Experimental**

### **2.1. Material**

Foram utilizados para a produção dos filmes extrusados: amido de mandioca, cedido pela empresa Aminna (Santa Catarina, Brasil), PBAT (Polibutileno adipato co-tereftalato), comercialmente conhecido como Ecoflex ® fornecido pela BASF, glicerol (Synth, Brasil), fibra de coco (composta por 13% de lignina e 27% de celulose), extrato líquido de urucum, cedido pela empresa Baculerê Corantes Naturais (São Paulo, Brasil), e ácido cítrico (Synth, Brasil).

## **2.2. Obtenção da celulose da fibra de coco verde**

A celulose da fibra de coco foi obtida de acordo com a metodologia descrita por Rosa et al. (2010) e Machado et al. (2014), com adaptações. Resumidamente, as fibras de coco foram secas em estufa (Quimis, Q314M222, Brasil), trituradas e peneiradas (40 Mesh), seguida de lavagem (30 g) com solução de NaOH 2% (1.200 mL), durante 4 horas sob agitação constante a temperatura de 80 °C. Em seguida a solução resultante foi filtrada e lavada com água destilada para a obtenção da polpa. O processo de lavagem foi repetido por quatro vezes para a remoção completa dos agentes solúveis em água. Após a lavagem das fibras, foi realizado o processo de deslignificação da polpa, por meio do branqueamento utilizando uma mistura de hipoclorito de sódio 1.7% (300 mL) e solução tampão (300 mL). A solução resultante foi colocada sob agitação constante a 80 °C por 6 horas, filtrada e seca em estufa (Quimis, Q314M222, Brasil), obtendo-se assim a celulose que foi posteriormente triturada (Moinho Cadense, Brasil).

## **2.3. Preparação e caracterização da nanocelulose**

A partir da celulose obtida na etapa anterior, os nanocristais de celulose foram preparados por hidrólise ácida utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 64%, conforme descrito por Machado et al. (2014). Resumidamente, 12 mL/g de celulose foi submetida à agitação constante durante 15 minutos a temperatura de 50 °C. Em seguida as amostras foram filtradas, avolumadas com água destilada (tubos de 40 mL) e centrifugadas (Sigma, 3-18K, Reino Unido) durante 10 minutos (4400 rpm, 10 °C) com o objetivo de separar os nanocristais da solução. Este procedimento foi repetido 7 vezes, até que não apresentasse mais sobrenadante. Por fim, as suspensões foram submetidas à diálise utilizando membrana de celulose (Sigma, D9777 - 100 FTO, Alemanha) até atingir o pH 6. As amostras foram colocadas em banho de ultrassom (Quimis, 135W RMS, 50-60 Hz, Brasil) por 5 minutos para dispersão dos nanocristais antes da elaboração dos filmes.

Foi determinado o comprimento (L), largura (D) e relação de aspecto (L/D) dos nanocristais obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) utilizando um microscópio eletrônico (Olympus, BX-51, Japão) operando no modo claro em 80 kV. A dispersão de nanocristais foi misturada com acetato de uranila aquosa a 2% (UA), e posteriormente 10 mL da mistura UA-nanocelulose foi dispensado em uma grade de cobre 400 mesh que foi seca e visualizada. Os comprimentos e larguras foram determinados diretamente das micrografias obtidas com 30 medições aleatórias.

## 2.4. Desenvolvimento dos filmes pelo método de extrusão

Um total de oito (8) formulações de filmes flexíveis foram produzidos pelo processo de extrusão onde inicialmente realizou-se a mistura em diferentes proporções de amido de mandioca (40% e 60%, m/m), PBAT (40% e 60%, m/m) e urucum (0,5% a 1%, m/m) e valores constantes de glicerol (20%, m/m), suspensão de nanocristais (0,55%, m/m) e ácido cítrico (1,0%, m/m) (Tabela 1). Posteriormente, a mistura foi seca em estufa (Quimis, Q314M222, Brasil) a 70 °C durante 60 minutos seguido de processamento em extrusora de rosca dupla de 16 mm de diâmetro com L/D de 40 mm (DR 1640, AX Plastics, Brasil) e uma matriz plana (45,5 × 10,4) operando com oito zonas de aquecimento. O perfil de temperatura foi de 80, 120, 130, 130, 140, 140, 145, 145 e 130 °C e a velocidade da rosca foi de 50 rpm, condições que foram determinadas em testes preliminares (dados não mostrados) para obtenção inicial dos pellets e posteriormente dos filmes. Os controles foram produzidos a partir da mistura das matrizes poliméricas amido de mandioca e PBAT, sem os aditivos.

**Tabela 1.** Formulações dos filmes flexíveis de PBAT:amido de mandioca desenvolvidos e controles.

Formulação	Amido (%)	PBAT (%)	Glicerol (%)	Nanocelulose (%)	Urucum (%)	Ácido Cítrico (%)
<b>E1c*</b>	60	40	-	-	-	-
<b>E2</b>	60	40	20	-	-	-
<b>E3c*</b>	40	60	-	-	-	-
<b>E4</b>	40	60	20	-	-	-
<b>E5</b>	60	40	20	0,55	0,5	1,0
<b>E6</b>	60	40	20	0,55	1,0	1,0
<b>E7</b>	40	60	20	0,55	0,5	1,0
<b>E8</b>	40	60	20	0,55	1,0	1,0

\*: controle (sem a incorporação de aditivos).

Os filmes obtidos foram acondicionados em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio (75% UR, 23 °C), por 10 dias, antes de serem caracterizados, conforme descrito por Veiga-Santos e Scamparini (2004).

## 2.5. Caracterização dos filmes flexíveis

### 2.5.1 Umidade e atividade de água (aw)

A umidade dos filmes foi avaliada através da secagem da amostra em Balança Infravermelha (Shimadzu, MOC-120H, Japão) com intensidade da radiação emitida de modo que a amostra atingisse 105 °C (VEIGA-SANTOS et al., 2005; MACHADO et al., 2014). As medidas de atividade de água foram realizadas utilizando um decágono (Novasina®, Lab Master aw, País) em temperatura de 25 °C. As análises foram realizadas em triplicata.

### 2.5.2 Solubilidade em água (SL) e Permeabilidade ao Vapor da Água (PVA)

Para determinar a solubilidade em água foi utilizada a metodologia descrita por Moura et al. (2014). Amostras dos filmes no formato de discos de 2 cm de diâmetro foram pesadas (massa inicial) e imersos em 50 mL de água destilada. As amostras foram mantidas sob agitação por 24 horas em incubadora (Marconi®, Shaker - MA420, Brasil) a 25 °C e 130 rpm, seguida de secagem em estufa (Quimis, Q314M222, Brasil) a 105 °C por 24 horas e finalmente pesadas para determinação da massa final. A solubilidade foi expressa em porcentagem de acordo com a Equação 1. As determinações foram realizadas em triplicata.

$$\text{Sol} = (m_i - m_f) * 100 / m_i \quad (1)$$

Onde:

Sol = solubilidade em água (%);

$m_i$  = massa inicial da amostra (g);

$m_f$  = massa seca final da amostra (g) após solubilização.

Para determinar a permeabilidade ao vapor de água foi utilizado o método gravimétrico seguindo a norma ASTM 96-00x (2000), com algumas modificações (CONDÉS et al., 2015; GONZÁLEZ et al., 2015). Amostras dos filmes em forma circular (5 cm) foram dispostas em cápsulas de permeação contendo sílica gel (~15 g, 0% UR) e acondicionadas em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio (75% UR, 25 °C). Ao longo de sete dias, houve monitoramento do peso das células e filmes em intervalos de 24 h, de forma a acompanhar a variação de peso. Os testes foram realizados em triplicata e as variações de peso foram plotadas em função do tempo.

O cálculo da permeabilidade ao vapor de água foi realizado por meio de regressão linear entre os pontos de perda de peso, de acordo com a Equação 2. A análise foi realizada em triplicata.

$$PVA = (g \cdot x) / t \cdot A \cdot \Delta P \quad (2)$$

Onde:

PVA = permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{KPa}^{-1}$ );

g = perda de peso dos filmes;

t = tempo total em horas;

A = área de permeação;

x = espessura média do filme (mm);

$\Delta P$  = diferença de pressão de vapor do ambiente contendo sílica gel (kPa, a 25 °C) e da água pura (3,167 kPa, a 25 °C) g/t.

O  $\Delta P$  também foi calculado por regressão linear entre os pontos de ganho de peso e tempo (regime permanente).

### 2.5.3 Espessura e ensaios mecânicos

A espessura dos filmes foi avaliada através da espessura média resultante de seis medições em posições aleatórias em seis amostras de cada formulação, utilizando micrômetro digital (Digimess, Ip40, Brasil) de ponta plana (com resolução de 0.001 mm). Os ensaios de tração dos filmes e controles pré-acondicionados (75% UR, 25 °C) foram realizados em um equipamento Universal de Ensaio (BROOKFIELD, modelo CT310K, Estados Unidos), com carga máxima de 10 KN, seguindo a norma ASTM D 882 (2001) com adaptações. A velocidade foi de 50 mm  $\text{min}^{-1}$ , 50 mm de distância entre as garras, temperatura de 25 °C, carga de *trigger* de 7 g, ponta de prova TA3/100 e dispositivo TA/TPB. Foram avaliados seis corpos de prova recortados em forma de tiras (50 x 25 mm). Foram avaliadas as propriedades: Tensão máxima (MPa) e Deformação (%).

### 2.5.4 Colorimetria

Para a avaliação colorimétrica dos filmes foi utilizado o colorímetro Konica Minolta® (CR- 400, Japão), onde foram avaliados os parâmetros de luminosidade ( $L^*$ ) e cromaticidade ( $a^*$  e  $b^*$ ). O valor  $L^*$  fornece a luminosidade, variando do branco ( $L^*=100$ ) ao preto ( $L^*=0$ ),  $a^*$  caracteriza a coloração na região vermelho ( $+a^*$ ) ao verde ( $-a^*$ ) e o valor  $b^*$  indica coloração no intervalo do amarelo ( $+b^*$ ) ao azul ( $-b^*$ ).

## 2.6. Estudo de vida de prateleira das mangas

Após as etapas de processamento mínimo das mangas *Tommy Atkins* que envolveram a seleção, padronização, lavagem, sanitização, enxágue e corte, foram obtidos pedaços de 2.0 x 2.0 cm que foram acondicionadas nas formulações E4 e E7 desenvolvidas, com cerca de 50 g do produto em cada embalagem (15 x 20 cm em formato de saco, seladas a quente com seladora manual). As mangas foram também acondicionadas em bandejas de poliestireno recobertas com filmes PVC (policloreto de polivinila), considerado como controle, para análise comparativa com as embalagens testadas. Esse método foi escolhido tendo em vista a forma atual de comercialização da maioria das frutas em estado fresh cut. Todas as amostras foram acondicionadas em incubadora digital (Tecnal, BOD, Brasil) à 5 °C, com umidade relativa do ar entre 85 e 90%. Nos tempos 0, 7 e 14 dias foram realizadas as análises de atividade de água, umidade e colorimetria das mangas e filmes de PBAT:amido (E4 e E7).

Foi realizada a caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das formulações E4 e E7 no tempo 0 (zero) utilizando um Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6390LV (USA). A amostra foi metalizada com ouro em um “Sputter oater” (plasma de argônio) da Balzers modelo SCD 50, deixadas em repouso por 24 horas, e em seguida analisadas.

Curvas termogravimétricas (TGA) das amostras E4 e E7 foram realizadas no Instituto de Química pelo Grupo de Energia e Ciência de Materiais (Universidade Federal da Bahia - Bahia, Brasil). Cada amostra foi acondicionada em cadinhos de platina e pré-pesada em uma termobalança (Shimadzu, TGA 50 H, Brasil). As condições de análise foram massa de amostra, aproximadamente 8 mg; taxa de fluxo de nitrogênio, 100 mL/min; taxa de aquecimento, 10 °C/min; e faixa de temperatura, de 25 a 800 °C.

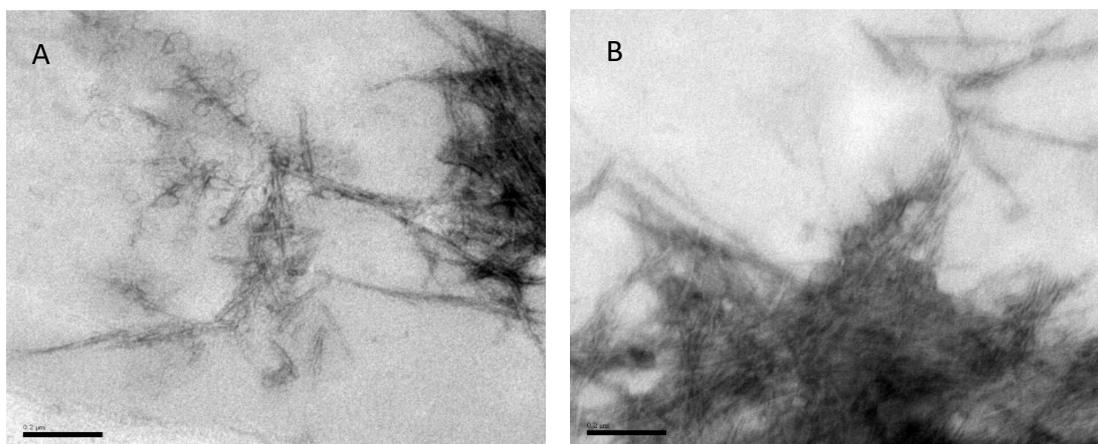
## 2.7. Estatística

Os resultados foram expressos na forma de média  $\pm$  desvio padrão ( $n = 3$ ). Para análise estatística dos resultados, utilizou-se o programa Statistica® 6.0 da StatSoft (Tulsa, EUA). Foram utilizados análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey para identificar diferenças significativas entre as médias ( $p < 0,05$ ).

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização dos nanocristais de celulose de fibra de coco verde

Na Figura 1 é apresentada as micrografias obtidas por MET para os nanocristais de celulose da fibra de coco verde. A análise morfológica dos nanocristais é essencial porque a fonte de celulose e a técnica de hidrólise tem uma profunda influência na dimensão e propriedades da nanocelulose (NADUPARAMBATH et al., 2018). Os nanocristais apresentaram comprimentos (L) variando entre 89 e 320 nm (média de  $265 \pm 23$  nm) e diâmetro (D) de  $8.10 \pm 1.21$  nm. A relação de comprimento e diâmetro (L/D) apresentou um valor médio de  $32.7 \pm 5.1$  evidenciando o potencial de incorporação destes em matrizes poliméricas como agente de reforço em compósitos, resultados próximos foram relatados por Machado et al. (2017) (comprimentos que variaram de 98 a 430 nm e largura média de 6 nm e relação de comprimento e largura (L/D) com um valor médio de  $38,9 \pm 4,7$ ) e por Rosa et al. (2010) (comprimentos (L) e larguras (D) médias de 197 e 5,8 nm, respectivamente, e uma relação L/D de 39).



**Figura 1.** Micrografias Eletrônicas de Transmissão (MET) da dispersão dos nanocristais da fibra de coco verde: (A) fibrilas individuais; (B) agregados. (Escala: 200 nm).

As dimensões da nanocelulose dependem fortemente das técnicas de processamento e das condições de hidrólise. Em geral, maior acidez, maior tempo de reação e maior temperatura podem produzir nanocristais mais curtos (MARTÍNEZ-SANZ, LOPEZ-RUBIO & LAGARON, 2011). Rusmirović et al. (2017) obtiveram nanocristais de celulose da soja com comprimentos na faixa de 200 a 400 nm (valor médio:  $260 \pm 130$  nm), enquanto seus diâmetros variam entre 70 e 155 nm (valores médios:  $88 \pm 45$  nm). Pinheiro et al. (2017) demonstraram a ação do  $H_2SO_4$  na celulose microcristalina

permitindo o isolamento de partículas de aspecto de haste alongadas com um comprimento ( $L=142\pm 36$  nm) e diâmetro ( $D=11\pm 2.5$  nm), e relação ( $L/D$ ) de cerca de 13.

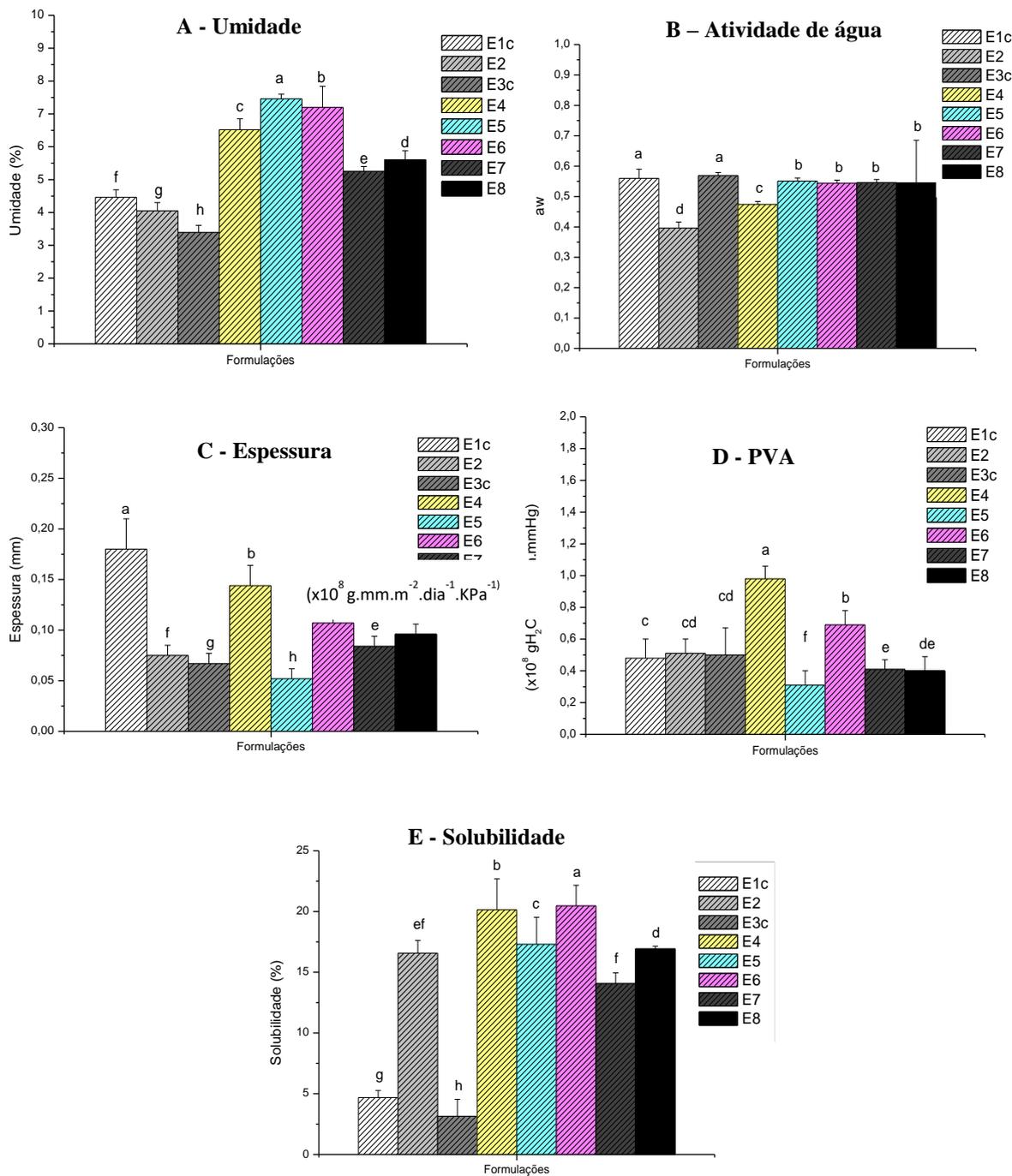
As micrografias apresentadas na Figura 1 evidenciam a eficiência do tratamento ácido aplicado para a obtenção dos nanocristais devido à remoção bem sucedida da fase amorfa (DEEPA et al., 2015). Os nanocristais de celulose são componentes cristalinos que podem ser extraídos de vários materiais celulósicos, e, dessa forma, uma vez que as fibras de celulose são constituídas por regiões amorfas e cristalinas, as partículas nanométricas em forma de haste permanecem após a hidrólise ácida das regiões amorfas das fibras de celulose (RUMIROSVIĆ et al., 2017). No caso dos nanocristais de celulose obtidos por hidrólise com  $H_2SO_4$  neste estudo, a superfície do material torna-se carregada negativamente devido a grupos éster de sulfonato que causam a estabilidade da dispersão dos nanocristais em solventes aquosos (DUFRESNE, 2012).

O material obtido apresentou-se em formatos de haste, constituído de fibrilas individuais (Figura 1A) e alguns agregados (Figura 1B). A formação de agregados é comum devido às fortes ligações de hidrogênio entre as moléculas de nanocelulose (SILVA et al., 2016). Estas ligações de H entre os nanocristais superam as repulsões das cargas negativas superficiais, levando à formação de redes e agregados (VAN DEN BERG et al., 2007). Os nanocristais de celulose com formas de hastes foram obtidos anteriormente de diferentes fontes, como licuri (COSTA et al., 2014), cascas de sementes de sago (*Cycas circinalis*) (NADUPARAMBATH et al., 2018), casca de pistache (MARETT et al., 2017), e papel reciclado (LEI et al., 2018).

Ressalta-se que a boa dispersão da suspensão de nanocristais é de extrema importância para que estas partículas tenham uma adequada função de reforço mecânico quando incorporados à matrizes poliméricas (PINTO et al., 1999; DUFRESNE et al., 2002).

### **3.2. Caracterização dos filmes de amido:PBAT**

As formulações dos filmes flexíveis foram avaliadas quanto às propriedades físicas (espessura, umidade,  $a_w$  e solubilidade em água), de barreira (permeabilidade ao vapor de água), propriedades mecânicas (tensão máxima e percentual de deformação), e colorimetria (Figuras 2 e 3 e na Tabela 2).



**Figura 2.** Propriedades físicas e de barreira das formulações de PBAT:amido desenvolvidos por extrusão.

A umidade dos filmes variou de 3,39 a 7,49%, dependendo da composição de cada formulação. Ressalta-se que o amido possui características hidrofílicas, e o

desenvolvimento de blendas com polímeros com caráter hidrofóbico, que é o caso do PBAT, pode melhorar esta característica física, o esperado é a redução da hidrofilicidade. Essa característica pode ser observada comparando-se o filme E1c (umidade 4,46%) que apresentou maior umidade do que o E3c (umidade 3,39%) com maior percentual de PBAT na composição. Mesmo comportamento foi observado para as formulações E5 e E6 (7,46 e 7,20%, respectivamente) que também continham maiores concentrações de amido (60%) comparados as formulações E7 e E8 (5,25 e 5,60% de umidade, respectivamente) (Figura 2A). Resultados semelhantes ao deste estudo foram relatados para filmes de amido:PBAT:óleo de soja:Tween 8 (BRANDELERO, GROSSMANN & YAMASHITA, 2012), onde os filmes com maiores teores de amido na composição apresentaram maiores teores de umidade.

A incorporação de aditivos também pode promover o aumento da umidade em filmes de amido:PBAT. Na verdade, algumas das restrições e desvantagens no desenvolvimento de compósitos com nanocristais pode ser associado as suas propriedades físicas intrínsecas, como por exemplo, alta absorção de umidade pelos nanocristais (que degrada as propriedades dos compósitos baseados nela), aglomeração de nanopartículas, dificuldade de dispersão de partículas aglomeradas e incompatibilidade de nanocristais com polímeros hidrofóbicos (ESPERT, VILAPLANA & KARLSSON, 2004; YOO & YOUNGBLOOD, 2016; RUSMIROVIĆ et al., 2017). Ressalta-se que a maior absorção de umidade pode afetar de maneira negativa as propriedades mecânicas dos filmes (FARUK et al., 2012).

A presença da água em qualquer produto pode ser determinada de diferentes formas, entretanto, nem todos os métodos indicam a disponibilidade da água livre para o crescimento de microrganismos, acontecimento de reações químicas e enzimáticas, o que culmina na deterioração do produto. Em virtude disso, a disponibilidade de água em materiais higroscópicos, tais como filmes a base de polissacarídeos, é melhor indicada pelo parâmetro de  $a_w$ , complementando assim a determinação da umidade (FELLOWS, 2006; MÜLLER et al., 2008).

Os valores da  $a_w$  das formulações variaram de 0,396 (E2) a 0,569 (E3c) (Figura 2B) com diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as amostras.

As formulações E2 e E4 apresentaram os menores valores de  $a_w$ , 0,396 e 0,479, respectivamente. Quando comparados com os seus respectivos controles, E1c e E3c, observou-se uma redução significativa ( $p < 0,05$ ) no teor de água livre (71% e 83%, respectivamente em relação aos controles). As interações formadas entre o amido:PBAT:glicerol provocaram uma redução no teor de água livre para as formulações E2 e E4, neste caso, a presença do glicerol contribuiu de forma significativa para a redução do teor de  $a_w$ . Ressalta-se que essa redução é mais evidenciada nas formulações com maiores teores de amido presente. Isso pode ser justificado tendo em vista que sem a presença do plastificante nas formulações, as ligações entre os polímeros são enfraquecidas e por isso há mais água na célula, uma vez que também não há a presença de um compatibilizante (GARCIA et al., 2014). Entretanto, para as formulações E5, E6, E7 e E8 contendo glicerol em sua composição, os valores de  $a_w$  foram superiores aos dos controles, indicando que os aditivos incorporados podem ter contribuído para o incremento no teor de água livre.

A espessura é um parâmetro importante que deve ser monitorado em filmes para a manutenção da uniformidade, permitindo assim validar as comparações entre suas propriedades (HENRIQUE et al., 2008). Os filmes produzidos pelo processo de extrusão apresentaram espessura entre 0,052 mm (E5) e 0,180 mm (E1c), com diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para todas as amostras (Figura 2C). Seligra et al. (2016) obtiveram filmes extrusados de amido:PBAT com espessura de 0.40 mm, López et al. (2013) obtiveram espessuras de 0,076 e 0,129 mm para filmes de amido acetilado e nativo através do método de extrusão, enquanto Fialho e Moraes et al. (2017) identificaram espessuras entre 0,216 e 1,422 mm para filmes de amido de mandioca:acetato de celulose:PBAT:glicerol. As diferenças apresentadas para a espessura em filmes extrusados pode estar relacionada com os parâmetros de processo, tendo em vista que essa é uma variável de difícil controle (LOPÉZ et al., 2013).

Em relação a permeabilidade ao vapor de água, é importante destacar que esta é uma das mais importantes propriedades de filmes flexíveis, já que esse parâmetro influencia na prevenção ou redução da transferência de umidade do ambiente para o produto embalado (GUTIÉRREZ et al., 2015). Foram identificados valores que variaram de  $1,11 \times 10^8$  (E4) a  $0,34 \times 10^8$   $\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{KPa}^{-1}$  (E5), com diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as formulações (Figura 2 D).

Em conformidade com o apresentado por Mali et al. (2010), a espessura influencia de forma significativa as propriedades de barreira e mecânicas, principalmente a permeabilidade ao vapor de água de filmes flexíveis. Constatou-se que as formulações que apresentaram maior espessura, apresentaram maiores valores de permeabilidade ao vapor de água (Figura 2D). Filmes de PBAT:amido apresentam permeabilidade ainda maior que a do copoliéster sozinho, por conta do caráter hidrofílico do amido (REN, 2010). Ressalta-se ainda que a permeabilidade dos filmes de amido é governada por dois processos, pela solubilização do vapor de água na matriz do filme, o que ocasiona a redução da energia de sorção devido ao efeito de saturação dos sítios ligantes de água, e, pelos processos de difusão que estão relacionados com a microestrutura dos filmes (BERTUZZI et al., 2007).

Foi identificado que os menores valores de permeabilidade foram apresentados pelas formulações que continham os nanocristais de celulose. Dessa forma, a adição das nanopartículas teve um efeito positivo na redução da permeabilidade ao vapor de água. Alguns autores atribuem a redução na permeabilidade do vapor de água dos filmes de amido e blendas de amido com nanocristais de celulose à hidrofobicidade inferior da celulose em comparação com o amido, e ainda, devido a uma alta cristalinidade da nanocelulose, uma vez que a transferência de umidade ocorre principalmente através de áreas não cristalinas (BILBAO-SAINZ et al., 2010; HALAL et al., 2015). Portanto, a adição de 0,5% de nanocelulose foi suficiente para proporcionar uma barreira física através da interação da nanopartícula com a matriz polimérica de amido:PBAT e plastificante, e, portanto, dificultando a permeação de água. Machado et al. (2017) observaram que quanto maior o teor de nanocristais de celulose adicionado à filmes de amido, menor a permeabilidade de água.

A solubilidade em água dos filmes variou de 4,69 (E1c) a 20,47% (E6). Todas as formulações permaneceram intactas depois de serem imersas em água durante 24 h sob agitação constante. Foi observado um aumento significativo na solubilidade com a adição de glicerol nas formulações (Figura 2E). Dessa forma, o aumento na solubilidade e da umidade dos filmes de PBAT:amido com a incorporação do glicerol pode ser o resultado da inclusão de grupos hidroxila nas cadeias de amido:PBAT, que produz forças de repulsão entre as cadeias de polímero (VANIÉR et al., 2012; HALAL et al., 2015) e dessa forma permite maior mobilidade de água, dando ao filme maior teor de umidade e solubilidade em água do que os filmes sem plastificante. De acordo com Wolf (2007),

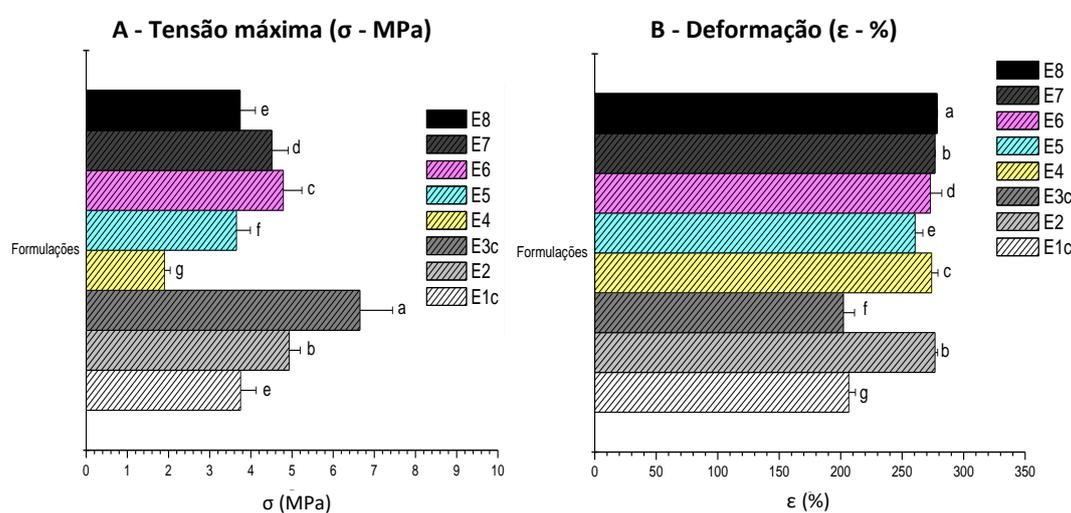
filmes com plastificantes hidrofílicos tendem a apresentar altos valores de solubilidade. Valores baixos de solubilidade em água são uma indicação de que estes recobrimentos e/ou filmes poderão ser utilizados para fins diversos, o que deverá ser testado em termos de desempenho em relação ao tempo de vida de prateleira (MATTA et al., 2011). Os resultados determinados para solubilidade são corroborados com avaliação da permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PBAT:amido desenvolvidos neste estudo.

A aplicabilidade de filmes biodegradáveis para embalar diferentes tipos de alimentos exige que estes materiais sejam, principalmente, resistentes à ruptura, garantido assim a manutenção da integridade e proteção durante o manuseio e transporte e, ao mesmo tempo, mantenha a flexibilidade para se adaptar a eventuais deformações sem que ocorra injúria mecânica (MALI et al., 2010). As propriedades mecânicas dos filmes de PBAT:amido foram avaliadas em relação aos parâmetros de tensão máxima ( $\sigma$  – MPa) e deformação ( $\epsilon$  - %) (Figura 3). Os valores de resistência a tração variaram de 1,90 (E4) a 6,65 MPa (E3c) enquanto que o percentual de deformação variou de 206,31 (E1c) a 278,41 (E8). Quando comparado a formulação E1c com a E2, (ambas com 60% de amido e 40% de PBAT), observa-se que a adição do plastificante influenciou para aumentar a resistência a tração (em 31,4%) e o percentual de deformação (em 34,1%). Kalambur e Rizvi (2006) evidencia que a incorporação de amido acima do limite crítico de 25-30% na composição do filme com PBAT pode interferir nas propriedades mecânicas dos filmes. A incorporação do glicerol conferiu melhor flexibilidade ao material elaborado, atuando na interface das duas matrizes promovendo em partes a função de um compatibilizante.

A incorporação dos outros aditivos (nanocristais, urucum e ácido cítrico) nos filmes E5 e E6 promoveu uma diminuição na resistência (valores 4,51 MPa e 3,65 MPa, respectivamente) e redução de 4% no percentual de deformação (E6) quando comparado ao filme E2. Possivelmente este fato se deve a não compatibilização completa dos aditivos com as matrizes poliméricas estudadas. (Figura 3). Essas características podem ser justificadas pela falta de compatibilização total das matrizes poliméricas estudadas, ou seja, o amido e PBAT.

Nas formulações E5, E6, E7 e E8 foram incorporados ácido cítrico e urucum, juntamente com os nanocristais de celulose. A incorporação da nanocelulose não exerceu efeito completo sobre as propriedades mecânicas devido a incompatibilidade das diferentes

concentrações de urucum e amido:PBAT. A presença do ácido cítrico pode ter contribuído para minimizar o efeito positivo das nanopartículas com relação ao aumento da resistência dos materiais a base de amido:PBAT. O ácido cítrico interage mais fortemente com o grupo C-O do amido de mandioca do que o glicerol, podendo assim formar ligações cruzadas que limitam a mobilidade das moléculas de amido, diminuído a quantidade de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do amido termoplástico no estado amorfo (REDDY & YANG, 2010; MAJZOBI et al., 2014), culminando com a geração de regiões de microporos no filme, que afetam diretamente no comportamento mecânico. Reddy & Yang (2010) e Olivato et al. (2014) apresentam o ácido cítrico e o ácido tartárico como compatibilizantes em filmes de amido:PBAT.



**Figura 3.** Propriedades mecânicas de tração das formulações de PBAT:amido e controles desenvolvidos por extrusão.

Uma vez que o reforço mecânico é profundamente dependente do grau de dispersão da nanopartícula na matriz de polímero (FERREIRA et al., 2017), e os nanocristais apresentaram aglomeração dispersão ineficiente, (Figura 1), isso pode ter influenciado para que não houvesse um aumento significativo na resistência do material elaborado. Entretanto, foi possível observar uma melhoria das propriedades de tensão quando comparadas as formulações E7 e E8 com a formulação E4 (sem a presença dos nanocristais) (Figura 3). Resultados semelhantes ao deste estudo foram encontrados por Pinheiro et al. (2017) e Coleman et al. (2006).

Além disso, observou-se também que a redução nos parâmetros de resistência à tração também pode estar associada devido a incorporação de diferentes quantidades do urucum. O uso dos aditivos exerce influência positiva, pois permitem um aumento da resistência quanto a aplicação de nanocristais, como estudado por Machado e colaboradores (2017), e apresentado por Costa et al. (2016), e os outros materiais aditivos podem resultar ainda, em agregação de propriedades bioativas ou redução da oxidação sobre os produtos embalados no caso do extrato de urucum e ácido cítrico.

Na Tabela 2 são apresentados os valores referentes à colorimetria, onde o  $L^* = 100$  refere-se ao branco e a luminosidade é total, e  $L^* = 0$  ao preto, significando total ausência de reflexão. As formulações apresentam-se numa faixa intermediária de brilho, entre  $50,43 \pm 0,01$  para a formulação E1c e  $44,57 \pm 0,03$  para a formulação E2. Observa-se que a incorporação de glicerol e outros aditivos resultou em redução nos valores deste parâmetro, com diferença significativa ( $p < 0,05$ ). A opacidade pode ser atribuída às características do glicerol em solução e tonalidade escura do corante líquido de urucum incorporados, além da opacidade inerente dos polímeros utilizados.

Com relação ao parâmetro  $a^*$ , os valores variam de -60 a +60, referências para o verde perfeito ao vermelho perfeito respectivamente. Os filmes preparados apresentaram valores variando  $-1,07 \pm 0,01$  (E6) até  $1,25 \pm 0,07$  (E1c). Os dados apresentam-se numa faixa de pequena intensidade de cor, tendendo para o vermelho. A cor amarela avermelhada é esperada nos filmes aditivados devido a presença de carotenoides (bixina e norbixina) oriundos do urucum.

**Tabela 2.** Parâmetros colorimétricos dos filmes de amido:PBAT aditivados ou não com glicerol, nanocelulose, urucum e ácido cítrico, produzidos por extrusão.

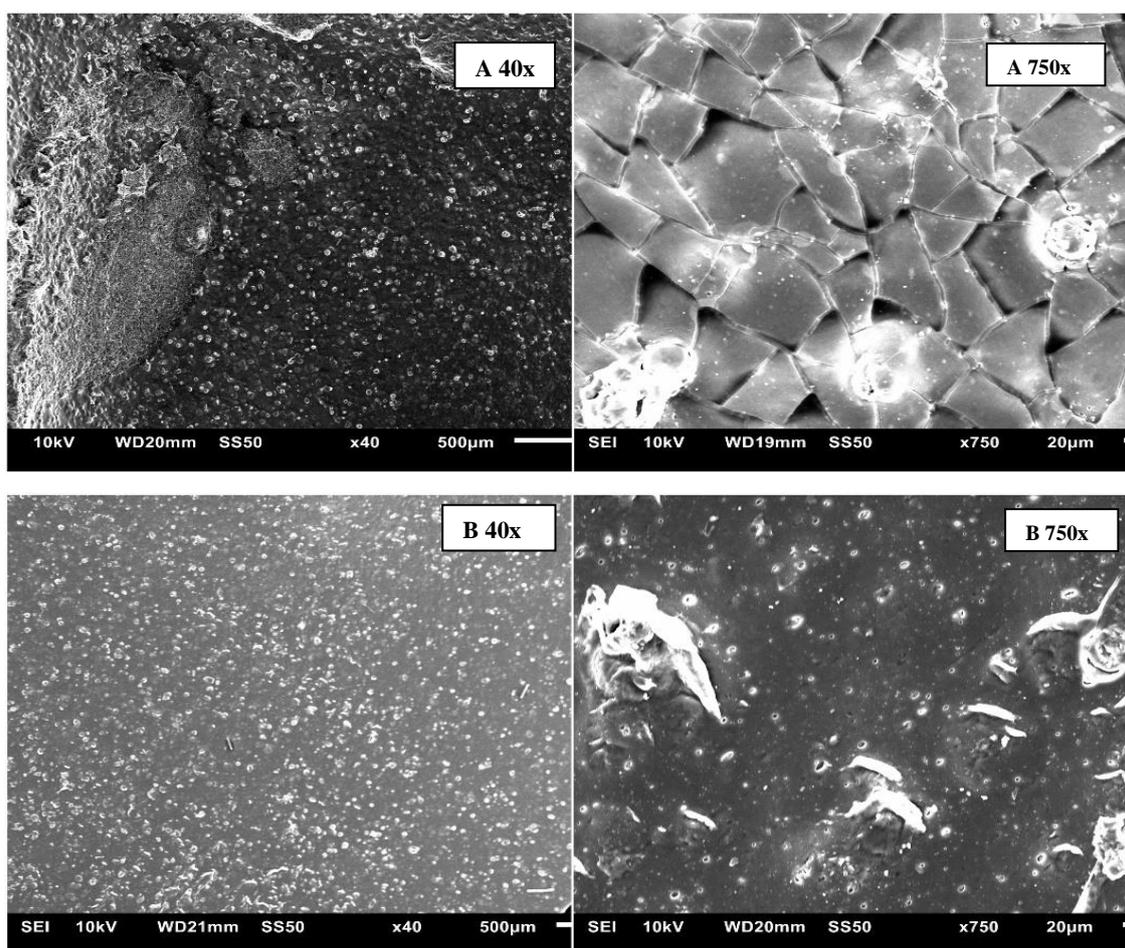
<b>F</b>	<b><math>L^*</math></b>	<b><math>a^*</math></b>	<b><math>b^*</math></b>
<b>E1c*</b>	$50,43 \pm 0,01^a$	$1,25 \pm 0,07^a$	$-0,06 \pm 0,05^e$
<b>E2</b>	$44,57 \pm 0,03^g$	$1,03 \pm 0,01^b$	$-1,38 \pm 0,01^f$
<b>E3c*</b>	$50,45 \pm 0,01^a$	$1,19 \pm 0,01^a$	$-1,85 \pm 0,01^g$
<b>E4</b>	$49,86 \pm 0,01^b$	$0,95 \pm 0,01^c$	$-4,78 \pm 0,01^h$
<b>E5</b>	$46,67 \pm 0,01^f$	$0,51 \pm 0,01^e$	$0,91 \pm 0,01^d$
<b>E6</b>	$48,15 \pm 0,01^c$	$0,59 \pm 0,02^f$	$2,56 \pm 0,01^c$
<b>E7</b>	$48,73 \pm 0,06^c$	$-1,07 \pm 0,01^g$	$8,15 \pm 0,01^a$
<b>E8</b>	$48,36 \pm 0,01^d$	$-1,07 \pm 0,01^g$	$5,3 \pm 0,00^a$

Médias ( $\pm$  desvio padrão) das Formulações (F). Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

As propriedades ópticas dos filmes são parâmetros importantes para o acondicionamento de produtos. Elevado brilho e transparência são características valiosas para o setor de marketing, que busca uma boa apresentação visual dos produtos para a aceitação do público. Por outro lado, a proteção contra a incidência de luz se faz necessária para o acondicionamento de produtos passíveis de deterioração (SAKANAKA, 2007)

A partir dos resultados obtidos, foram selecionadas as formulações E4 (40% de amido de mandioca, 60% PBAT, 20% de glicerol) e E7 (40% de amido de mandioca, 60% PBAT, 20% de glicerol, 0,55% de nanocelulose, 0,5% urucum e 1% ácido cítrico) para o estudo de estabilidade de mangas *Tommy Atkins* no estado *fresh-cut* embaladas.

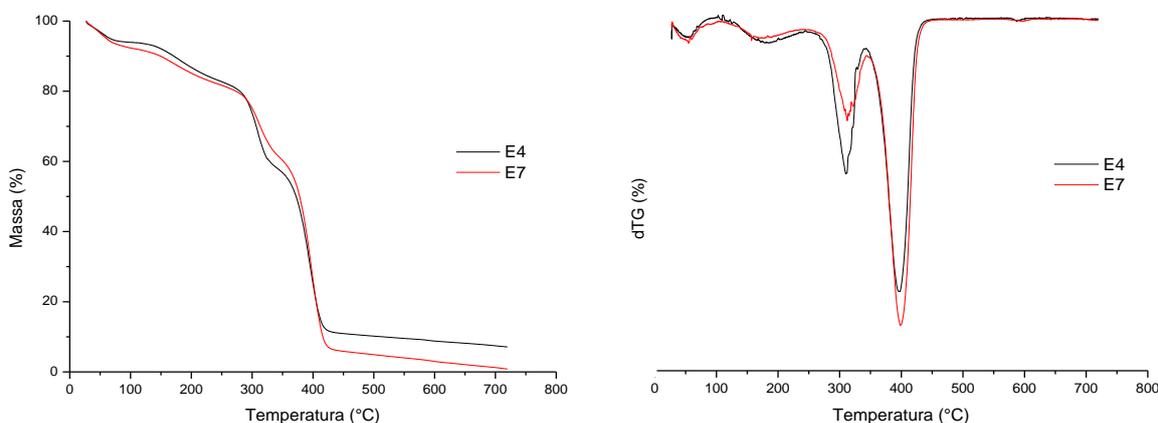
A Figura 4 apresenta as micrografias obtidas na Microscopia Eletrônica de Varredura realizada nas amostras E4 e E7.



**Figura 4.** Imagem de MEV dos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20% - **A**) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1% - **B**).

A Figura 4A apresenta o estudo morfológico das blendas produzidas com aumento em 750x, é perceptível observar a presença de mais de uma fase, o que confirma que não houve uma completa interação entre os polímeros. Quando dois polímeros são misturados por extrusão deve ocorrer a dispersão das partículas, formando apenas uma fase polimérica, como pode ser observado na Figura 4B com aumento de 750x. A incompatibilidade entre polímeros naturais e sintéticos biodegradáveis pode ser minimizada pela ação de um compatibilizante. Na Figura 4B com aumento de 750x é possível ainda verificar a presença dos nanocristais, em formato de agulhas e zonas sombreadas que evidenciam a presença do corante. É possível observar a presença de microporos nas Figuras 4A e B com aumento de 40x, essas formações interferem largamente nas propriedades e barreira, no comportamento mecânico dos filmes, e consequentemente na estabilidade do produto embalado.

A termogravimetria (TGA) é um método de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função de temperatura e/ou tempo. A TGA permite acompanhar a ocorrência de reações de desidratação, oxidação e degradação (CANEVAROLO, 2003). A Figura 5 apresenta as curvas de TGA de 25 a 800 °C dos filmes E4 e E7.



**Figura 5.** TGA e dTG dos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%).

De acordo com Jiang et al., (2006) a perda de massa abaixo de 100 °C pode ser atribuída à água, e a perda de massa de 100 °C até a temperatura de decomposição inicial do material é atribuída à volatilização de água e glicerol. O primeiro evento ocorre entre 36,61 e 120,87 °C (E4) e entre 28 e 127 °C (E7) (Tabela 3).

**Tabela 3.** Parâmetros termogravimétricos dos filmes flexíveis E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%) obtidos através das curvas de TG e dTG.

Amostra	1° evento (umidade) T (°C)	2° evento 3° evento (degradação)			Perda de massa <sup>4</sup> (%)
		T onset <sup>1</sup>	T onset <sup>2</sup> (°C)	T máx <sup>3</sup> (°C)	
E4 (40:60:20% m/m)	36	285,22	342,73	420,81	87,77
E7 (40:60:20:0,55:0,5:1m/m)	28	285,22	350,92	422,82	92,79

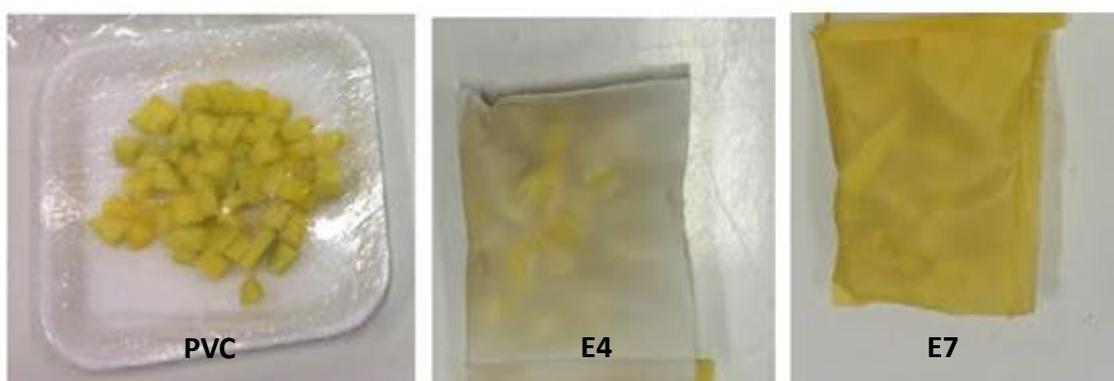
<sup>1</sup>Temperatura inicial da degradação do amido; <sup>2</sup>Temperatura inicial da degradação do PBAT; <sup>3</sup>Temperatura de máxima degradação; <sup>4</sup>Perda de massa após degradação.

Nos dois casos, os processos de degradação ocorrem em mais dois eventos. O segundo evento ocorre a partir da  $T_{\text{onset}}$  285,22 °C em ambos os filmes e pode ser atribuído à decomposição da fase rica em amido. Como foi explicado por Chandra e Rustgi (1997), altas temperaturas (acima de 300 °C) contribuem com a despolimerização de formas da matriz de amido. O segundo passo da degradação, que ocorre no terceiro evento ( $T_{\text{onset}}$  de 342,73 e 350,92 °C para os filmes E4 e E7, respectivamente) responde à decomposição da fase rica de PBAT. De acordo com Al-Itry et al. (2012), a degradação térmica do PBAT ocorre na faixa de 356-425 °C.

O corante urucum apresenta diferentes níveis para perda de massa que ocorre nas seguintes faixas de temperatura: entre 15 °C e 118 °C, 118 °C e 429 °C, 429 °C e 812 °C (SCOTTER, 1995). A primeira perda de massa corresponde a desidratação, a segunda e a terceira são referentes a decomposição que segundo Segundo Scotter (1995), refere-se a degradação térmica do corante cis-bixina é a liberação do meta xileno e a formação do produto de degradação amarelo C17 (monometil éster do ácido 4,8 dimetiltetradecahexanodióico), como também a liberação em menores proporções do tolueno, ácido toluíco e o metil éster ácido toluíco. É possível observar a perda de massa relacionada a desidratação no primeiro evento, entre 28 e 127 °C (E7), enquanto os outros eventos encontram-se sobrepostos ao longo da curva de TGA.

**3.3. Estabilidade de mangas Tommy Atkins no estado fresh-cut embaladas nos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1,0%)**

Os cubos de mangas foram acondicionados em bandejas de poliestireno expandido e recobertos com filme PVC comercial (controle) e os dois filmes elaborados selecionados (E4 e E7), (Figura 6).

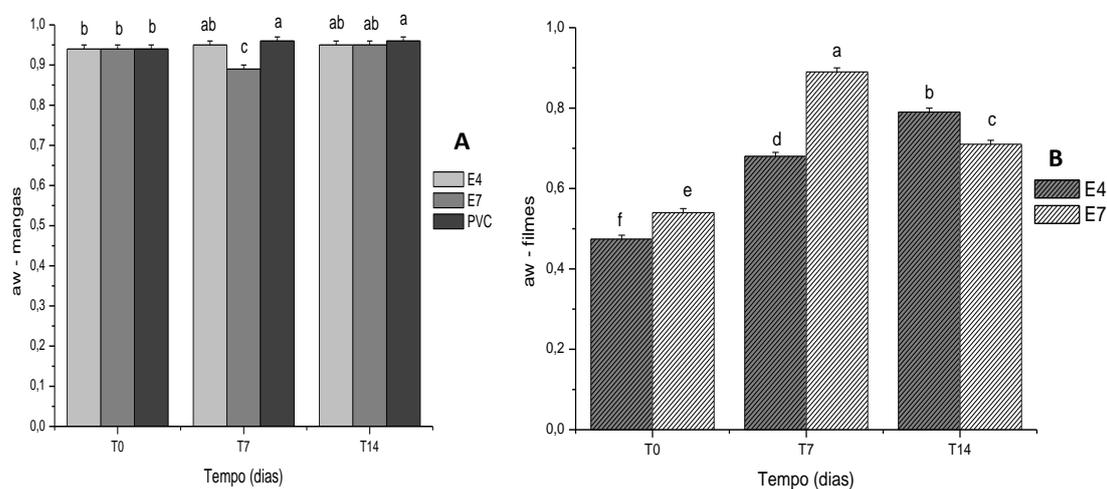


**Figura 6.** Manga *Tommy Atkins* no estado *fresh-cut* acondicionada com recobrimento controle (poliestireno expandido + filme PVC) e nos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%).

Nos tempos de 0, 7 e 14 dias do estudo de vida de prateleira, foram avaliados os parâmetros de  $a_w$ , umidade e colorimetria das mangas minimamente processadas e dos filmes E4 e E7. A quantidade de água livre para as reações enzimáticas e microbiológicas é importante para a determinação da vida de prateleira do produto. Durante o estudo de estabilidade (Figura 7), observou-se uma redução na atividade de água dos cubos de manga recobertos pelo filme E7 (contém os aditivos: nanocelulose, urucum e ácido cítrico), de 0,940 para 0,890 no 7º dia de avaliação, voltando ao ponto de 0,950 no 14º dia. Simultaneamente houve o aumento no teor de água livre no filme E7 (de 0,540 para 0,890 no 7º dia, chegando à 0,710 no último ponto avaliado). A correlação linear entre os valores de  $a_w$  do filme E7 e da manga recoberta com o mesmo filme demonstrou um comportamento inversamente proporcional ( $R^2= 0,6209$ ) evidenciando uma transferência de massa entre o produto embalado e o recobrimento.

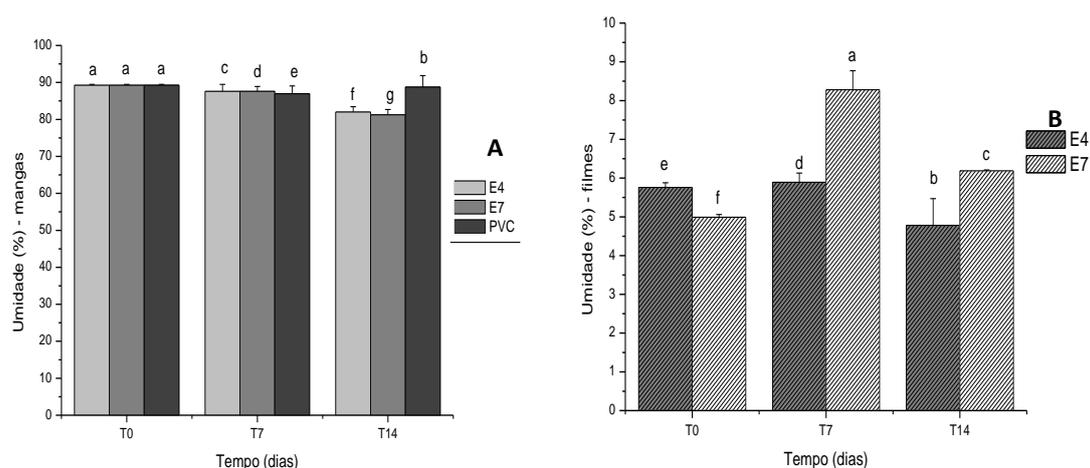
Para o filme E4 (sem os aditivos nanocelulose, urucum e ácido cítrico) houve aumentos tanto na  $a_w$  da fruta como do filme composto, com uma relação linear e diretamente proporcional entre os valores de  $a_w$  do produto embalado e do recobrimento ( $R^2= 0,8073$ ). O aumento na  $a_w$  da fruta era esperado devido à maior PVA do filme E4, de  $1,11 \text{ g.mm.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}.\text{KPa}^{-1}$  (Figura 2D), além disso, a presença do glicerol facilita a mobilidade entre as cadeias poliméricas permitindo maior difusão do vapor de água.

Apesar da tendência de menores valores de umidade,  $a_w$  e manutenção da cor da manga embalada nos filmes E4 e E7 quando comparados ao controle, a redução da atividade de água é mais pronunciada no E7 aos 7 dias de estocagem, quando as taxas de respiração da fruta estão mais elevadas, fazendo com que a água livre seja perdida mais rapidamente. Essa reação pode ter sido facilitada por conta da menor espessura do filme (0,084 mm) e a alta permeabilidade aos gases em condições de alta umidade relativa do ar (MALI et al., 2010). Ao final da avaliação de 14 dias é possível observar que os três recobrimentos não apresentaram diferença significativa entre si ( $p<0,05$ ). Dessa forma, é possível evidenciar que os filmes formulados (E4 e E7) apresentam eficiência para a manutenção da atividade de água similar ao recobrimento sintético (poliestireno + filme PVC), que é uma das formas mais utilizadas atualmente.



**Figura 7.** Atividade de água de mangas *Tommy Atkins* no estado *fresh-cut* acondicionada com recobrimento controle e nos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%) (A); e dos respectivos filmes flexíveis (B)

Constata-se também uma redução da umidade das mangas embaladas com E4 e E7 de modo progressivo ao tempo de armazenamento (de 89,24 para 82,02 e 81,24%, respectivamente, Figura 8), enquanto que a embalagem com PVC sofre uma redução em T7 seguida de um retorno a umidade inicial em T14. A redução na umidade da fruta apresentou comportamento linear ao aumento na umidade do filme E4 ( $R^2= 0,9824$ ) evidenciando a migração da umidade do produto para o recobrimento. O fato dos cubos de manga possuírem alta umidade, como observado na caracterização da matéria-prima, aliado à natureza hidrofílica e higroscópica dos filmes de amido de mandioca:PBAT, pode ter facilitado a difusão da água entre a fruta e a película. Além disso, os filmes E4 e E7 apresentam valores de solubilidade de 20,14% e 14,07%, o que pode representar uma tendência à dissolução do mesmo. Os recobrimentos produzidos (E4 e E7) não foram efetivos para a manutenção da umidade do produto embalado, apresentando diferença estatística significativa ( $p<0,05$ ) do controle (bandeja de poliestireno + filme PVC). A redução na umidade reflete na perda de peso da fruta (SPAGNOL et al., 2018).



**Figura 8.** Umidade (%) de mangas *Tommy Atkins* no estado *fresh-cut* acondicionada com recobrimento controle e nos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%) (A); e dos respectivos filmes flexíveis (B).

Comportamento similar é relatado por Chien et al. (2007), que empregaram quitosana como cobertura de manga minimamente processada, e retardou a perda de água da fruta, onde as mangas embaladas sem incorporação de quitosana apresentaram uma redução de 88.03% para 70.88% e os produtos armazenados no recobrimento com 2% de quitosana, ao final do 7º dia de avaliação, apresentaram umidade de 78.80% de umidade. Os

processos para a produção dos frutos minimamente processados induzem as alterações químicas e bioquímicas, além do aumento da taxa de respiração da fruta. As operações de descascamento e corte também aumentam a área superficial, o que pode resultar em perda de solutos e essas rupturas aumentam ainda a proliferação microbiana e aceleram a perda de água (SIDDIQ; SOGI & DOLAN, 2013). Essas perdas podem ser acompanhadas pela degradação dos compostos bioativos, vitaminas e da redução na vida de prateleira desses produtos (RICO et al., 2007).

A cor da fruta é um fator crucial nas decisões de compra, especialmente se o produto é embalado e não pode ser tocado ou cheirado (GONZÁLEZ-AGUILAR et al., 2000). As diferenças nos valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  tanto na fruta como nos filmes E4 e E7 evidenciam a influência especialmente do urucum, uma vez que somente estão presentes em E7 (Tabelas 4 e 5). De modo geral os valores de  $L^*$  e  $b^*$  das frutas foram menores quando embaladas no filme E3.

Estudos apontam que um alto valor da luminosidade ( $L^*$ ) para frutas frescas está relacionado com uma boa aparência, enquanto valores baixos podem indicar o escurecimento de frutas frescas, incluindo a manga (GONZÁLEZ-AGUILAR et al., 2000).

**Tabela 4.** Colorimetria de mangas *Tommy Atkins* no estado *fresh-cut* acondicionada com recobrimento controle e nos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%)

Amostra	Tempo (dias)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
E4	T0	44,70±0,01 <sup>e</sup>	-1,91±0,01 <sup>b</sup>	23,37±0,01 <sup>f</sup>
	T7	42,62±0,01 <sup>f</sup>	-2,61± 0,01 <sup>c</sup>	16,53±0,01 <sup>g</sup>
	T14	54,25±0,01 <sup>c</sup>	-1,90± 0,02 <sup>b</sup>	30,04±0,01 <sup>c</sup>
E7	T0	44,70±0,01 <sup>e</sup>	-1,91±0,01 <sup>b</sup>	23,37±0,01 <sup>f</sup>
	T7	49,68±0,03 <sup>d</sup>	-3,68± 0,02 <sup>d</sup>	28,06±0,03 <sup>e</sup>
	T14	54,21±0,01 <sup>c</sup>	-1,20± 0,02 <sup>a</sup>	30,92±0,02 <sup>b</sup>
PVC	T0	44,70±0,01 <sup>e</sup>	-1,91±0,01 <sup>b</sup>	23,37±0,01 <sup>f</sup>
	T7	54,45±0,01 <sup>b</sup>	-1,92±0,02 <sup>b</sup>	33,39±0,01 <sup>a</sup>
	T14	56,89±0,01 <sup>a</sup>	-3,57±0,01 <sup>d</sup>	28,13±0,01 <sup>d</sup>

Médias (± desvio padrão) da Formulações (F). Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

As frutas embaladas nos filmes E7 e PVC apresentaram aumentos nos valores de  $L^*$  nos dias 7 e 14, enquanto a manga recoberta pelo filme E4, o aumento só foi observado no

tempo 14. Apesar de ter sido realizada uma seleção prévia dos frutos para minimizar a variabilidade da matéria-prima, pequenas diferenças fisiológicas entre as frutas podem causar tais variações. A diminuição dos valores de  $L^*$  de 61,6 para 46,8 de manga *Haden* armazenada por 18 dias em bandejas PET (polietileno tereftalato) à 5 °C, e de 61,5 para 53,4 quando armazenada à 10 °C (SALINAS-HERNÁNDEZ et al., 2013), assim como de 65,40 para 55,27 em manga *Tommy Atkins* mantidas por 3 dias em PET a 5 °C (FONSECA et al., 2016), mostram comportamentos inversos aos obtidos no presente estudo, tanto para a manga *Tommy Atkins* embalada nos filmes E4 e E7 como no PVC armazenadas a 5 °C, pois as embalagens sintéticas utilizadas nos estudos citados foram ineficientes para a manutenção da qualidade da fruta, o que resultou no escurecimento da mesma. A redução na luminosidade do filme E7 (Tabela 5) aconteceu de forma simultânea e linear ao aumento no brilho da fruta (Tabela 4) envolta com o mesmo recobrimento ( $R^2= 0,9571$ ).

**Tabela 5.** Colorimetria dos filmes E4 (amido:PBAT:glicerol 40:60:20%) e E7 (amido:PBAT:glicerol:nanocelulose:urucum:ácido cítrico 40:60:20:0,55:0,5:1%)

Amostra	Tempo (dias)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
E4	T0	49,86±0,01 <sup>b</sup>	0,95±0,01 <sup>a</sup>	-4,78±0,01 <sup>h</sup>
	T7	48,57±0,04 <sup>d</sup>	-0,37±0,01 <sup>b</sup>	-3,65±0,01 <sup>d</sup>
	T14	49,92±0,02 <sup>a</sup>	-0,52±0,01 <sup>c</sup>	-3,78±0,01 <sup>e</sup>
E7	T0	48,73±0,06 <sup>c</sup>	-1,07±0,01 <sup>f</sup>	8,15±0,01 <sup>b</sup>
	T7	48,60±0,22 <sup>d</sup>	-1,16±0,02 <sup>e</sup>	8,87±0,05 <sup>a</sup>
	T14	44,18±0,13 <sup>e</sup>	-0,98±0,03 <sup>d</sup>	4,60±0,02 <sup>c</sup>

Médias ( $\pm$  desvio padrão) da Formulações (F). Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p<0,05$ ) pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

Para o valor de  $a^*$  verifica-se uma redução inicial da coloração verde pouco intensa nos dois testes utilizando os recobrimentos elaborados no segundo ponto avaliado, seguido por aumento no mesmo parâmetro. Para mangas acondicionadas no filme PVC, o comportamento observado foi o contrário. O armazenamento da manga *Tommy Atkins* armazenada por 3 dias em embalagens PET sob refrigeração (5 °C) apresentou uma variação do chroma  $a^*$  de 6,15 a 4,12, de forma significativa (SILVA et al. 2013).

Quanto ao parâmetro  $b^*$ , a pequena variação da coloração amarelo médio pode ser explicada pelas diferenças fisiológicas entre as frutas avaliadas (Tabela 3).

Quando a manga é fatiada, as células do tecido se rompem e algumas enzimas, como as polifenol oxidases, são liberadas e entram em contato com seus substratos, causando o escurecimento do produto. Silva et al. (2013) atribuem a influência da mudança da coloração do produto à temperatura de armazenamento. O aumento no brilho, apresentado na Tabela 3, para os três acondicionamentos indica que todos os tratamentos aplicados foram efetivos para inibir o escurecimento.

De acordo com Soares et al. (2011), é grande o interesse pelo desenvolvimento de formulações de filmes e coberturas comestíveis aplicáveis à superfície de produtos perecíveis, como frutas. Esse fato advém da demanda crescente dos consumidores por produtos com elevada qualidade e vida útil prolongada. Também têm sido consideradas a redução no uso de embalagens descartáveis que não são biodegradáveis e a melhoria no sistema das embalagens recicláveis.

O filme E7 apresenta melhores propriedades de barreira em relação ao filme E4, visto que a PVA é 2,5 vezes menor, além de menor solubilidade e umidade. De forma complementar, tem-se ainda, melhor característica mecânica, onde a Tensão Máxima (MPa) é, aproximadamente, 2 vezes maior que a do filme E4. Além disso, os dados apresentados durante o armazenamento da fruta são satisfatórios.

#### **4. Conclusão**

Os filmes elaborados por extrusão utilizando diferentes concentrações de amido de mandioca:PBAT:glicerol aditivado ou não com nanocristais de fibra de coco verde, urucum e ácido cítrico apresentaram propriedades físicas, de barreira e mecânicas satisfatórias para a aplicação como revestimento de um produto embalado. Com o filme de amido de mandioca:PBAT:glicerol (40:60:20) contendo baixas concentrações de nanocristais de fibra de coco verde (0,55%), urucum (0,5%) e ácido cítrico (1,0%) foi possível manter as características da manga *Tommy Atkins* no estado *fresh-cut* embalada, e simultaneamente o material de empacamento, por 14 dias. Considerando que frutas minimamente processadas tem avanços nos processos bioquímicos até a senescência, o tempo alcançado foi consideravelmente adequado. Estudos para avaliação da ação contra agente microbianos, bem como de ação antioxidante, para prolongar a vida útil do produto devem ser realizados.

## Referências

- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1898–1914, 2012.
- AMASS, W.; AMASS, A.; TOGHE, B. A. Review of biodegradable polymers: uses. Current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters. Blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymers International**, v.47, p. 89-144, 1998.
- ANDRADE-MOLINA; T. P. C.; SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Active biodegradable packaging for fresh pasta. **LWT – Food Science and Technology**, v. 54, p. 25-29, 2013.
- ASSIS, R. Q.; LOPES, S. M.; COSTA, T. M. H.; FLÔRES, S. H.; RIOS, A. O. Active biodegradable cassava starch films incorporated lycopene nanocapsules. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 818-827, 2017.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting ASTM D882-00, 1, 2001.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard test methods for water vapor transmission of materials ASTM 69-00x, 2000.
- ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 48, p. 51-62, 2016.
- AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; WOOD, D. WILLIAMS, T. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 5, p. 31–35, 2009.
- BERTUZZI, M. A.; VIDAURRE, E. F. C.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of food engineering**, v. 80, n. 3, p. 972-978, 2007.
- BILBAO-SAINZ, C.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WOOD, D.; WILLIAMS, T. G.; MCHUGH, T. H. Composite edible films based on hydroxypropyl methylcellulose reinforced with microcrystalline cellulose nanoparticles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 3753-3760, 2010.
- BILCK, A. P.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p. 471-476, 2010.

- BITTMANN, B.; BOUZA, R.; BARRAL, L.; RODRIGUEZ, M. V. G.; ABAD, M. J. Nanoclay-reinforced poly (butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites for packaging applications. **Polymer Composites**, v. 33, n. 11, p. 2022-2028, 2012.
- BONILLA, J.; TALÓN, E.; ATARÉS, L.; VARGAS, M.; CHIRALT, A. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch–chitosan films. **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 3, p. 271-278, 2013.
- BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Films of starch and poly (butylene adipate co-terephthalate) added of soybean oil (SO) and Tween 80. **Carbohydrate Polymer**, v. 90, n. 4, p. 1452-1460, 2012
- CAMPOS, C. A.; GERSCHENSON, L. N.; FLORES, S. K. Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 6, p.849-875, 2011.
- CARDOSO, L. G.; SANTOS, J. C. P.; CAMILLOTO, G. P.; MIRANDA, AL, DRUZIAN JI, GUIMARÃES AG. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate) – PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops & Products**, v. 108, p. 388–397, 2017.
- CANEVAROLO, S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Artible Editora, São Paulo - Capítulo 11, 2003.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, p. 185-202, 1997.
- CHIEN, P-J.; SHEU, F.; YANG, F-H. Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 225-229, 2007.
- COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; BLAU, W. J.; GUN'KO, Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, **Carbon N Y**, v. 44, p. 1624–1652, 2006.
- COSTA, S. S.; DRUZIAN, J. I.; MACHADO, B. A. S.; De SOUZA, C. O.; GUIMARÃES, A. G. Bi-Functional Biobased Packing of the Cassava Starch, Glycerol, Licuri Nanocellulose and Red Propolis. **PLoS ONE**, v. 9, n. 11, 2014. doi: 10.1371/journal.pone.0112554
- COSTA, S. S.; SILVA, R. P. D.; ALVES, A. R. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; MACHADO, B. A. S. Prospective Study on the Collection and Incorporation of Cellulose Nanocrystals in Biodegradable Films. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1104-1114, 2016.
- Da SILVA, N. M. C.; CORREIA, P. R. C.; DRUZIAN, J. I.; FAKHOURI, F. M.; FIALHO, R. L. L.; De ALBUQUERQUE, E. C. M. C. PBAT/TPS Composite Films

Reinforced with Starch Nanoparticles Produced by Ultrasound. **International Journal of Polymer Science**, v. 2017, p. 1-10, 2017.

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CORDEIRO, N.; MOZETIC, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; FARIA, M.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: A comparative study. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 1075-1090, 2015.

DUFRESNE, A.; PAILLET, M.; PUTAUX, J. L.; CANET, R.; CARMONA, F.; DELHAES, P.; CUI, S. Processing and characterization of carbon nanotube/poly (styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 18, p. 3015-3023, 2002.

ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 11, p. 1267-1276, 2004.

FAI, A. E. C.; SOUZA, M. R. A.; BARROS, S. T.; VINHOSA, N. B.; FERREIRA, M. S. L.; GONÇALVES, E. C. B. A. Development and evaluation of biodegradable films and coatings obtained from fruit and vegetable residues applied to fresh-cut carrot (*Daucus carota* L.). **Postharvest Biology and Technology**, v. 112, p. 194-204, 2016.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e prática**. Tradução: Florencia Cladera Oliveira – 2<sup>o</sup> edição – Porto Alegre: Artmed, 2006.

FERREIRA, F. V.; FRANCESCHI, W.; MENEZES, B. R. C.; BRITO, F. S.; LOZANO, K.; COUTINHO, A. R.; CIVIDANES, L. S.; THIM, G. P. Dodecylamine functionalization of carbon nanotubes to improve dispersion, thermal and mechanical properties of polyethylene based nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 410, p. 267-277, 2017.

FIALHO E MORAES, A. R.; POLA, C. C.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F.; TRONTO, J.; MEDEIROS, E. A. A.; SOARES, N. F. F. Starch, cellulose acetate and polyester biodegradable sheets: Effect of composition and processing conditions. **Materials Science and Engineering C**, v. 78, p. 932-941, 2017.

FONSECA, M. J. O.; RAFAEL, D. D.; BARBOSA, H. T. G.; SOARES, A. G.; ALCÂNTARA, I.; RYBKA, A. C. P. Processamento mínimo de manga ‘Kent’ e ‘Tommy Atkins’, cultivadas no semiárido brasileiro. **Comunicado Técnico: Embrapa**, v. 218, p. 1-6, 2016.

- GARCIA, O. S.; GROSSMANN, M. V. E.; SHIRAI, M. A.; LAZARETTI, M. M.; YAMASHITA, F.; MULLER, C. M. O.; MALI, S. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyesterblown films. **Industrial Crops and Products**, 52, p. 305-312, 2014.
- GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A.; WANG, C. Y.; BUTA, J. G. Maintaining quality of fresh-cut mangoes using antibrowning agents and modified atmosphere packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 4204–4208, 2000.
- GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. **Science**, v. 297, p. 803-807, 2002.
- GU, S. Y.; ZHANG, K.; REN, J.; ZHAN, H. Melt rheology of polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 79-85, 2008.
- GUTIÉRREZ, T. J.; TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 211-217, 2015.
- HALAL, S. L. M. E.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, R. G.; ZAVAREZE, E. R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644-653, 2015.
- HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 231-240, 2008.
- HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. Á.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202-209, 2013.
- KAUSHIK, A.; SINGH, M. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using explosion coupled with high shear homogenization. **Carbohydrate Research**, v. 346, p. 76-85, 2011.
- JIANG, W., QIAO, X., SUN, K. Mechanical and thermal properties of thermoplasticacetylated starch/poly (ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p.139-143, 2006.
- LEI, W.; FANG, C.; ZHOU, X.; YIN, Q.; PAN, S.; YANG, R.; LIU, D.; OUYANG, Y. Cellulose nanocrystals obtained from office waste paper and their potential application in PET packing materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 376-385, 2018.
- LENDVAI, L.; APOSTOLOV, A.; KARGER-KOCSIS, J. Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 566-572, 2017.

- LIN, N.; DUFRESNE A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**; v. 59, p. 302-325, 2014.
- LÓPEZ, O. V.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, 2013.
- MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.
- MACHADO BAS, REIS JHO, CRUZ LS, LEAL IL, BARBOSA JDV, AZEVEDO JB, DRUZIAN JI. Characterization of cassava starch films plasticized with glycerol and strengthened with nanocellulose from green coconut fibers. **African Journal of Biotechnology**, v. 16, p. 1567-1578, 2017.
- MAJZOBI, M.; BEPARVA, P.; FARAHNAKY, A.; BADI, F. Effects of malic acid and citric acid on the functional properties of native and cross-linked wheat starches. **Starch – Stärke**, v. 66, n. 6, p. 491-495, 2014.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, p. 137-156, 2010.
- MARETT, J.; ANING, A.; FOSTER, J. E. The isolation of cellulose nanocrystals from pistachio shells via acid hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 869-874, 2017.
- MARTÍNEZ-SANZ, M.; LOPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 228-236, 2011.
- MATTA, M. D. J.; SARMENTO, S. B. S.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Barrier properties of films of pea starch associated with xanthan gum and glycerol. **Polímeros**, v. 21, p. 67-72, 2011.
- MEDINA-JARAMILLO, C.; OCHOA-YEPES, O.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 187-194, 2017.
- MENDES, M. L. M.; BORA, P. S.; RIBEIRO, A. P. L. Morphological and functional characteristics and other properties of the native and oxidized starch paste produced from mango kernels of Tommy Atkins variety. **Revista Instituto Adolfo Lutz (Impr.)**, v. 71, p. 76-84, 2012.
- MORELLI, C. M.; BELGACEM, M. N.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; CRISCI, A.; BRAS, J. Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable

film properties through incorporation of functionalized cellulose nanocrystals.

**Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 80-88, 2016.

MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; SOUZA, J. R.; MATTOSO, L. H. C. Preparação de novos nanobiocompósitos comestíveis ativos contendo nanoemulsão de canela e pectina. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 486-490, 2014.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of 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.

MUNIYASAMYA, S.; REDDYA, M. M.; MISRAA, M.; MOHANTYA, A. Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 812-819, 2013.

NADUPARAMBATH, S.; JINITHA, T. V.; SHANIBA, V.; SREEJITH, M. P.; PURUSHOTHAMAN, E. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 13-20, 2018.

OLIVATO, J. B.; MÜLLER, M. O. C.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F. Y.; GROSSMANN, M. V. E. Physical and structural characterisation of starch/polyester blends with tartaric acid. **Materials Science and Engineering: C**, v. 39, p. 35-39, 2014.

OLIVEIRA, T. A.; OLIVEIRA, R. R.; BARBOSA, R.; AZEVEDO, J. B.; ALVES, T. S. Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 52-60, 2017.

ONIAS, E. A.; ROCHA, R. H. C.; LIMA, J. F.; ONIAS, E. A.; FURTUNATO, T. C. S. Organic 'Tommy Atkins' mango postharvest quality when treated with biofilms enriched by *Spirulina platensis*. **Científica**, v. 44, n. 3, p. 286-293, 2016.

PINHEIRO, I. F.; FERREIRA, F. V.; SOUZA, D. H. S.; GOUVEIA, R. F.; LONA, L. M. F.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. I. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. **European Polymer Journal**, v. 97, p. 356-365, 2017.

PINTO, G. V.; ABREU, C. A.; KNOECHELMANN, A.; ALMEIDA, Y. M. Caracterização Físico-Química da Superfície de Filmes de Poli (Tereftalato de Etileno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, p. 184-188, 1999.

REDDY N & YANG Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702-711, 2010.

RICO, D.; MARTÍN-DIANA, A. B.; BARAT, J. M.; BARRY-RYAN, C. Extending and measuring the quality of fresh-cut fruit and vegetables: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 373-386, 2007.

- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGED, J. A.; GREGORSKIB, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83-92.
- RUSMIROVIĆ, J. D.; IVANOVIĆ, J. Z.; PAVLOVIĆ, V. B.; RAKIĆ, V. M.; RANČIĆ, M. P.; DJOKIĆ, V.; MARINKOVIĆ, A. D. Novel modified nanocellulose applicable as reinforcement in high-performance nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 64-74, 2017.
- SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2007.
- SALINAS-HERNÁNDEZ, R. M.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A.; TIZNADO-HERNÁNDEZ, M. E. Utilization of physicochemical variables developed from changes in sensory attributes and consumer acceptability to predict the shelf life of fresh-cut mango fruit. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, p. 63-77, 2015.
- SARAIVA, L. E. F.; NAPONUCENA, L. O. M.; da SILVA, V. S.; SILVA, R. P. D.; de SOUZA, C. O.; SOUZA, I. E. G. L.; MAMEDE, M. E. O.; DRUZIAN, J. I. Development and application of edible film of active potato starch to extend mini panettone shelf life. **LWT-Food Science and Technology**, 73, p. 311-319, 2016.
- SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—an overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 982-1021, 2009.
- SCOTTER, M. J. Characterization of the coloured thermal degradation products of bixin from annatto and a revised mechanism for their formation. **Food Chemistry**, v. 53, p. 177-185, 1995.
- SELIGRA, P. G.; JARAMILLO, C. M.; FAMÁ, L.; GOYANES, S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agente. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66-74, 2016.
- SIDDIQ, M.; SOGI, D. S.; DOLAN, K. D. Antioxidant properties, total phenolics, and quality of fresh-cut ‘Tommy Atkins’ mangoes as affected by different pre-treatments. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, p. 156-162, 2013.
- SILVA, A. V. C.; MUNIZ, E. M.; YAGUIU, P.; LEDO, A. S. Conditions of storage for fresh cut ‘Tommy Atkins’ mango. **Scientia Plena**, v. 9, n. 4, p. 1-7, 2013.

- SILVA, J. B. A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, p. 14–19, 2012.
- SILVA, R. M.; PEREIRA, F. V.; MOTA, F. A.; WATANABE, E.; SOARES, S. M.; SANTOS, M. H. Dental glass ionomer cement reinforced by cellulose microfibers and cellulose nanocrystals. **Materials Science and Engineering: C**, v. 58, n. 1, p. 389-395, 2016.
- SIRIPATRAWAN, U. & HARTE, B. R. Physical properties and antioxidant activity of Na active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 770-775, 2010.
- SOARES, N. F. F.; SILVA, D. F. P.; CAMILLOTO, G. P.; OLIVEIRA, C. P.; PINHEIRO, N. M.; MEDEIROS, E. A. A. Antimicrobial edible coating in post-harvest conservation of guava. **Revista Brasileira de Fruticultura**, volume especial, p. 281-289, 2011.
- SPAGNOL, W. A.; SILVEIRA, V. J.; PEREIRA, E.; GUIMARÃES, N. F. Reducing losses in the fruit and vegetable chains by the analysis of shelf life dynamics. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21 p. 1-10, 2018.
- VAN DEN BERG, O.; CAPADONA, J. R.; WEDER, C. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 4, p. 1353-1357, 2007.
- VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. R.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; BOTELHO, F. T.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite. **Food Chemistry**, v. 131, p. 1255–1262, 2012.
- VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch-gelatin film mechanical properties, hidrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, v. 103, p. 255-262, 2007.
- VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, v. 103, n. 2, p. 255–262, 2005.
- VEIGA-SANTOS, P.; SCAMPARINI, A. R. P. Indicador irreversível de temperatura utilizando carboidratos. Patente protocolizada no INPI, 2004.
- WOLF, K. L. **Propriedades físico-químicas e mecânicas de biofilmes elaborados a partir de fibra e pó de colágeno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de

Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho- São José de Rio Preto- SP, 100p., 2007.

WORANUCH, S.; YOKSAN, R.; AKASHI, M. Ferulic acid-coupled chitosan: thermal stability and utilization as an antioxidant for biodegradable active packaging film. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 744-751, 2015.

YOO Y & YOUNGBLOOD JP. Green one-pot synthesis of surface hydrophobized cellulose nanocrystals in aqueous médium ASC. **Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 3927-3938, 2016.

### **Considerações Finais**

A nanocelulose da fibra do coco, o amido de mandioca, o PBAT, o glicerol, o urucum e o ácido cítrico se apresentam como materiais promissores para o desenvolvimento de nanobiocompósitos ativos ou não, moldados na forma de filmes flexíveis, que podem ser utilizados para embalar produtos alimentícios. A obtenção da nanocelulose da fibra do coco por hidrólise ácida é vantajosa, pois deste processo resultaram nanocristais com relação largura (L)/diâmetro de  $32,7 \pm 5,1$  que apresentam grande potencial para serem utilizados como reforço de matrizes poliméricas biodegradáveis. Além disso, sua aplicação em filmes de amido de mandioca:PBAT, plastificados com glicerol, resultou em um material homogêneo com características físicas, mecânicas e de barreira apropriadas e com o diferencial de serem biodegradáveis.

De maneira geral, a pesquisa permitiu a elaboração, caracterização de filmes à base de amido de mandioca:PBAT, glicerol e incorporados com nanocelulose de coco, urucum e ácido cítrico. E também a sua utilização como embalagens para manga minimamente processada.

A continuação deste trabalho deverá envolver testes práticos com a avaliação da ação antioxidante e antimicrobiana dos filmes produzidos, face às características inerentes dos aditivos urucum e ácido cítrico, avaliando a conservação do produto, alterações sensoriais, condições de transporte e armazenamento e migração do plastificante.

## **Capítulo IV**

---

Produção Técnica

## Resumos

- PENHA, J. S.; BRAMONT, W. B.; **LEAL, I. L.**; DRUZIAN, J. I.; Machado, B.A.S. Caracterização de Três Cultivares de Manga de Diferentes Arranjos Produtivos da Bahia. 2015. (Apresentação de Trabalho/Simpósio – I Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia – SIINTEC, 2015).
- **LEAL, I. L.**; PENHA, J. S.; ROSA, Y. S.; DRUZIAN, J. I.; MACHADO, B. A. S. Desenvolvimento e Caracterização de Blendas Poliméricas De Amido E PBAT Aditivadas com Nanocristais de Celulose e Diferentes Concentrações de Urucum. 2016. (Apresentação de Trabalho/Simpósio - VI Workshop PTI e II Simpósio Internacional SIINTEC, 2016).
- SANTANA, T. I. S.; ANDRADE, M. R.; **LEAL, I. L.**; MELO, P. S.; MACHADO, B. A. S. Avaliação da Eficácia e Influência de Diferentes Plastificantes nas Propriedades de Filmes Biodegradáveis de Amido De Mandioca. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso - VI Workshop PTI e II Simpósio Internacional SIINTEC, 2016).
- PENHA, J. S.; ROSA, Y. C. S.; SILVA, G. G. S.; **LEAL, I. L.**; SANTOS, T. L.; VIANA, J. D.; CERQUEIRA, J. C.; MACHADO, B. A. S. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes de Amido Reforçados com Nanocristais de Diferentes Matrizes Celulósicas. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso - VI Workshop PTI e II Simpósio Internacional SIINTEC, 2016).
- SILVA, G. G. S.; SANTANA, T. I. S.; **LEAL, I. L.**; MACHADO, B. A. S. Filmes Biodegradáveis de Amido Aditivados com Nanocelulose de Coco: uma Revisão. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso – II Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica SENAI CIMATEC, 2017).
- SANTOS, T. L.; **LEAL, I. L.**; ROSA, Y. C. S. Obtenção de Nanocristais de Celulose da Fibra de Coco Verde. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso – II Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica SENAI CIMATEC, 2017).
- **LEAL, I. L.**; ROSA, Y. C. S.; SANTOS, T. L.; PENHA, J. S.; MACHADO, B. A. S.; DRUZIAN, J. I. Avaliação da Vida de Prateleira de Mangas em Diferentes Embalagens. 2017. (Apresentação de Trabalho/Simpósio – 12º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos SLACA- 2017).

- **LEAL, I. L.;** ROSA, Y. C. S.; PENHA, J. S.; CERQUEIRA, J. C.; MACHADO, B. A. S.; DRUZIAN, J. I. Colorimetria de Filmes Flexíveis de Amido Incorporados de Corante Natural de Urucum. 2017. (Apresentação de Trabalho/Simpósio – 12º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos SLACA- 2017)

### **Prêmios**

Prêmio para Melhor Trabalho Apresentado Sessão Pôster da Área de Engenharia no VI Workshop PTI e II Simpósio Internacional SIINTEC, Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC - Desenvolvimento e Caracterização de Blendas Poliméricas de Amido e PBAT Aditivadas com Nanocristais de Celulose e Diferentes Concentrações de Urucum. 2016.

## APÊNDICE I



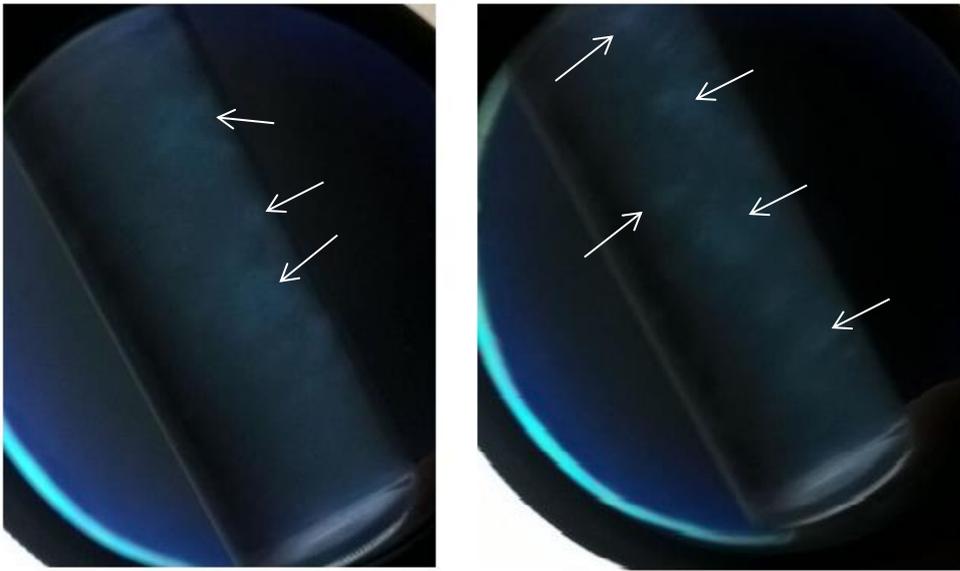
**Figura 1.** Fibras de casca de coco após lavagem com solução de NaOH a 2%. A) primeira lavagem; B) segunda lavagem, C) terceira lavagem; D) quarta lavagem. Autoria própria (2016).



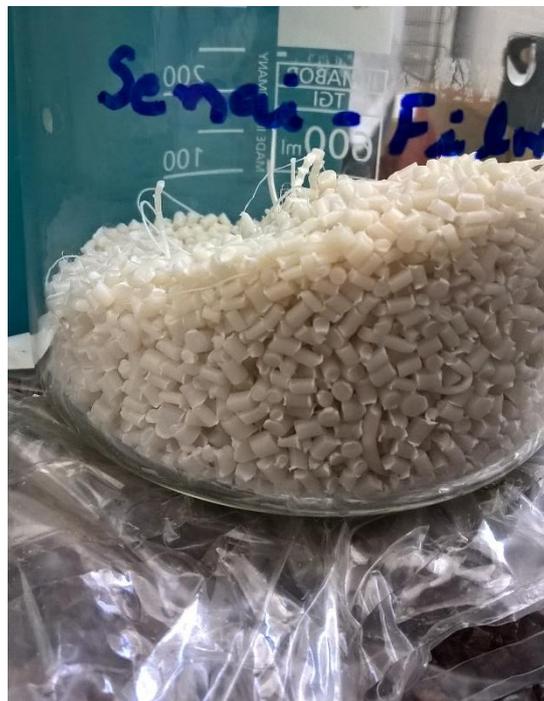
**Figura 2.** Polpa de celulose de coco resultante do branqueamento (A) antes e (B) após secagem em estufa. Autoria própria (2016).



**Figura 3.** Diálise das soluções de nanocristais de celulose da fibra do coco. Autoria própria (2016).



**Figura 4.** Análise de birrefringência da solução de nanocristais de celulose do coco. Autoria própria (2016).



**Figura 5.** Produção dos *Pellets* de amido de mandioca:PBAT. Autoria própria (2017).



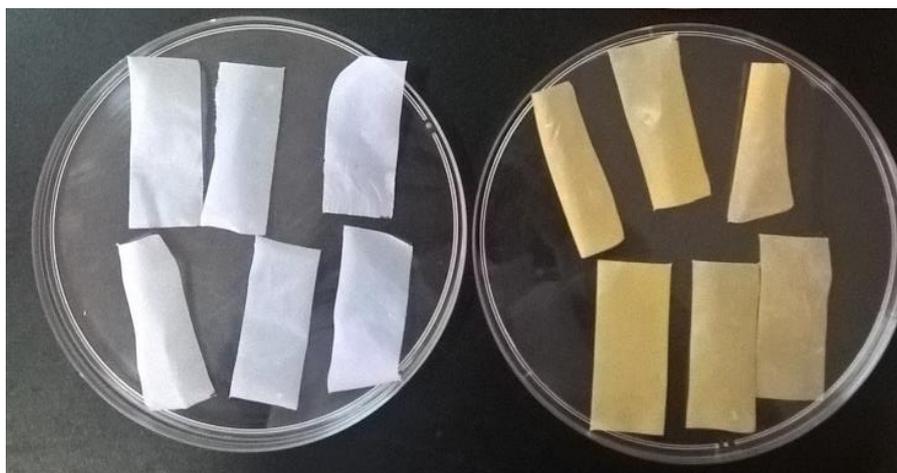
**Figura 6.** Processo de extrusão dos filmes amido de mandioca:PBAT:glicerol Autoria própria (2017).



**Figura 7.** Avaliação das propriedades mecânicas dos filmes elaborados. Autoria própria (2017).



**Figura 8.** Caracterização das propriedades de barreira dos filmes obtidos. Autoria própria (2017).



**Figura 9.** Filmes E4 e E7 utilizados na avaliação da vida de prateleira de mangas *Tommy Atkins* minimamente processadas. Autoria própria (2017).



**Figura 10.** Filme flexível de amido:PBAT:glicerol contendo manga minimamente processada. Autoria própria (2017).