



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RAYRA MELO VIANA**

**FILMES COMESTÍVEIS A BASE DE COMBINAÇÕES DE CELULOSE  
BACTERIANA E PECTINA COM POLPAS DE FRUTAS**

**FORTALEZA**  
**2017**

RAYRA MELO VIANA

FILMES COMESTÍVEIS A BASE DE COMBINAÇÕES DE CELULOSE  
BACTERIANA E PECTINA COM POLPAS DE FRUTAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

V668f Viana, Rayra.  
Filmes comestíveis a base de combinações de celulose bacteriana e pectina com polpas de frutas / Rayra Viana. – 2017.  
64 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Profa. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.

1. Biopolímeros. 2. Polissacarídeos. 3. Filmes comestíveis. I. Título.

CDD 660

---

RAYRA MELO VIANA

FILMES COMESTÍVEIS A BASE DE COMBINAÇÕES DE CELULOSE  
BACTERIANA E PECTINA COM POLPAS DE FRUTAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos.

Aprovada em: 27/09/2017

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Edy Sousa Brito  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Bartolomeu Warlene Silva de Sousa  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À Deus.

Aos meus pais.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado paciência, saúde e perseverança pra não desistir nos momentos mais difíceis do desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus pais, Viana e Evane, que em todos os momentos sempre se preocuparam, rezaram e me apoiaram em tudo.

A minha querida amiga Nádia, que sem ela nada disso teria sido possível. Agradecer pelo carinho, dedicação, atenção e todos os conselhos durante esses árduos 2 anos. Muito Obrigada!

A tia Margarida, Titião, por sempre ter me apoiado em tudo, me dando força em todas as decisões que tive que tomar e que mesmo quando estive fisicamente distante se preocupou comigo.

A minha madrinha, Maria de Jesus (*in memoriam*), por todo o amor, carinho e apoio em todos os momentos da minha vida.

A Profa. Raquel Miranda, por ter me dado oportunidade na graduação de trabalhar no Laboratório de Bioquímica e Fisiologia de Frutos, sem dúvida um dos melhores momentos da graduação.

A todos do Laboratório de Bioquímica e Fisiologia de Frutos, Aline, Amanda, Jadilson, Kellina, Marcela, Marília, Mônica e Thais pelo apoio, carinho e amizade sempre, apesar da distância.

As minhas amigas da Segurança do trabalho, Deiby e Manu, pela compreensão na minha ausência, por terem me dado força e ajudado nos momentos mais difíceis.

A minha companheira de mestrado Priscila, pelos ensinamentos, paciência e companheirismo.

A Dra. Morsyleide Rosa, por todo o carinho, atenção e solicitude quando mais precisei de ajuda para a realização de algumas análises. Muito obrigada!

A minha orientadora Henriette Azeredo, pela atenção e solicitude durante todas as fases desse trabalho. Muito obrigada!

Aos Profs. Bartolomeu de Souza e Edy Brito, por terem aceitado prontamente participar da minha banca de defesa e por sempre solícito para comigo.

A todos do Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB), pelo apoio nos momentos de trabalho e risadas nos momentos de descontração, especialmente à Lílian e Natália que me ajudaram com as análises e no dia a dia no laboratório, aos

meus amigos Amanda Ferreira, Ana Priscila, Aurélio, Avelino, Celso, Edna, Elígenes, Lídia, Matheus, Nádia e Nágila.

Agradecimento especial ao Matheus, por toda a amizade, conversas, desabafos, favores, risadas, lanches no shopping, idas ao IFCE e, principalmente, por ter me ajudado muito nas análises e nos resultados, por ter me aguentado perturbando independente da hora. Muito obrigada!

A toda a equipe da CB, especialmente a Elígenes e ao Matheus e que me ajudaram a entender o processo de desenvolvimento da CB.

A equipe do Laboratório de Microbiologia de Alimentos, Dra. Fátima, Karol, Bruna, Flávia, principalmente a Régia, por todo carinho, palavras de apoio e conselhos.

À Embrapa Agroindústria Tropical pela infra-estrutura fornecida para a concretização dos processamentos e análises primordiais a este projeto de mestrado.

A Funcap, pela bolsa concedida para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a finalização de mais esta etapa da minha vida.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”  
(Marthin Luther King)



## RESUMO

A indústria prioritariamente utiliza como embalagem materiais derivados do petróleo devido às suas características, porém esse tipo de material acumula-se no meio ambiente. Assim, o desenvolvimento de materiais de embalagens derivados de fontes naturais é muito estudado. A adição de polpas de frutas a filmes é uma forma de incorporar atributos sensoriais como cor e sabor, além de polissacarídeos que contribuem para a formação de filme, e açúcares que atuam como plastificantes. Neste estudo, filmes foram elaborados com diferentes proporções de celulose bacteriana nanofibrilada (CBNF) e pectina, com dois tipos de polpas (manga e goiaba), e sorbitol (plastificante). Um grupo controle de filmes foi feito sem a adição de polpas. Os filmes foram caracterizados por aspecto visual (cor e opacidade), ensaios de tração, permeabilidade ao vapor de água (PVA), espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os filmes de manga apresentaram maior PVA quando comparados com os filmes controle e com os com polpa de goiaba. Não houve diferença entre os filmes com polpas com relação às propriedades mecânicas, mas estes apresentaram menor resistência à tração e módulo elástico e maior alongação na ruptura quando comparados aos filmes controle. Para os filmes de manga e goiaba, as concentrações de 50% e 75% de CBNF promoveram as melhores resistências à tração. A menor concentração de CBNF (25%) foi suficiente para diminuir a PVA dos filmes com goiaba, enquanto 75% de CBNF foram necessários para melhorar significativamente a resistência ao vapor de água dos filmes com polpa de manga.

**Palavras-chave:** Biopolímeros. Polissacarídeos. Filmes comestíveis.

## ABSTRACT

The industry mainly uses packaging materials derived from petroleum due to its favorable characteristics, such as good mechanical strength, but those materials are non-biodegradable, accumulating in the environment. Thus, the development of packaging materials derived from natural sources is well studied. The addition of fruit purees into films is a way of incorporating sensory attributes such as color and flavor, besides incorporating polysaccharides which may contribute for film formation as well as sugars which act as plasticizers. In this study, films were made with different proportions of nanofibrillated bacterial cellulose (NFBC) and pectin, added with two fruit purees (mango and guava), and sorbitol was used as plasticizer. A control group was also made without addition of any fruit purees. The films were characterized by visual aspect, tensile tests, water vapor permeability (WVP) and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). Guava films presented higher water vapor permeability (WVP), tensile strength and elastic modulus than mango films, which presented better elongation at break. For both mango and guava films, 50-75% NFBC pectin provided the best tensile strength values. 25% NFBC was enough to lower the WVP of the guava-containing films, while, 75% NFBC were required to significantly lower the water vapor permeability of mango-containing films.

**Keywords:** Biopolymers, polysaccharides, edible films.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura da celulose com suas ligações $\beta$ –(1→4).....	20
Figura 2	– Oxidação das hidroxilas primárias do C6 da celulose em grupos carboxilato em água a pH 10.....	22
Figura 3	– Estrutura geral da pectina.....	23
Figura 4	– Estrutura química do sorbitol.....	24
Figura 5	– Curva termogravimétrica de TGA da CB.....	35
Figura 6	– Curva termogravimétrica de DTG da película de CB.....	35
Figura 7	– Espectros de FTIR para CB e CBNF.....	36
Figura 8	– Filmes de CBNF e/ou Pectina.....	38
Figura 9	– Espectros de FTIR para pectina, CBNF, polpas de manga e goiaba.....	48
Figura 10	– Espectros de FTIR para os filmes.....	49
Figura 11	– Curvas de DSC para CBNF e Pectina.....	50
Figura 12	– Curvas de DSC para os filmes controle de CBNF e/ou Pectina.....	51
Figura 13	– Curvas de DSC para os filmes de CBNF e/ou Pectina com polpa de manga.....	52
Figura 14	– Curvas de DSC para os filmes de CBNF e/ou Pectina com polpa de goiaba.....	52
Figura 15	– Micrografias dos filmes de CBNF e/ou Pectina.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporções utilizadas nas formulações dos filmes.....	31
Tabela 2 – Características químicas do suco de caju.....	34
Tabela 3 – Características químicas das polpas de frutas.....	37

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Opacidade dos filmes de CBNF e/ou Pectina (A.nm.mm-1).....	39
Quadro 2 – L* (luminosidade) dos filmes de CBNF e/ou Pectina.....	40
Quadro 3 – a* (verde ao vermelho) dos filmes de CBNF e/ou Pectina.....	41
Quadro 4 – b* (azul ao amarelo) dos filmes de CBNF e/ou Pectina.....	41
Quadro 5 – Resistência à tração de filmes de CBNF e/ou Pectina (MPa).....	43
Quadro 6 – Elongação na ruptura de filmes de CBNF e/ou Pectina (%).....	43
Quadro 7 – Módulo de elasticidade de filmes de CBNF e/ou Pectina (MPa).....	44
Quadro 8 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de CBNF e/ou Pectina (g.mm.kPa-1.h-1.m-2).....	46
Quadro 9 – Médias globais e Testes t pareados para diferença entre propriedades de filmes de CBNF e/ou pectina.....	47

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	Embalagens de Alimentos.....	16
2.2	Filmes biopoliméricos.....	17
2.3	Celulose bacteriana.....	18
2.4	Pectina.....	22
2.5	Plastificante.....	24
3	OBJETIVOS.....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1	Caracterização do Suco de Caju.....	26
4.1.1	<i>Açúcares Redutores</i> .....	26
4.1.2	<i>Teor de Nitrogênio</i> .....	26
4.1.3	<i>pH</i> .....	26
4.1.4	<i>Teor de Ácido Cítrico</i> .....	26
4.2	Produção das Películas de CB.....	27
4.2.1	<i>Meio de Cultura</i> .....	27
4.2.2	<i>Fermentação</i> .....	27
4.2.3	<i>Purificação e neutralização das películas de CB</i> .....	27
4.3	Caracterização da CB.....	28
4.3.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	28
4.3.2	<i>Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	28
4.4	Obtenção de CB nanofibrilada.....	28
4.4.1	<i>Oxidação a TEMPO da CB</i> .....	28
4.4.2	<i>Caracterização da CB nanofibrilada</i> .....	29
4.4.2.1	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> .....	29
4.4.2.2	<i>Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	29
4.5	Caracterização das Polpas de frutas.....	29
4.5.1	<i>Açúcares Redutores</i> .....	30
4.5.2	<i>Sólidos Solúveis</i> .....	30
4.5.3	<i>pH</i> .....	30
4.5.4	<i>Teor de acidez</i> .....	30

4.5.5	<b>Sólidos Totais</b> .....	30
4.6	<b>Elaboração de filmes</b> .....	30
4.7	<b>Caracterização dos Filmes</b> .....	31
4.7.1	<b>Opacidade</b> .....	32
4.7.2	<b>Cor</b> .....	32
4.7.3	<b>Análises Mecânicas</b> .....	32
4.7.4	<b>Permeabilidade a vapor de água (PVA)</b> .....	32
4.7.5	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	33
4.7.6	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	33
4.7.7	<b>Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	33
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
5.1	<b>Caracterização do suco de caju</b> .....	34
5.2	<b>Caracterização da CB</b> .....	34
5.2.1	<b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	34
5.2.2	<b>Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	36
5.3	<b>Caracterização dos Filmes</b> .....	37
5.3.1	<b>Caracterização das Polpas de frutas</b> .....	37
5.3.2	<b>Aspecto visual</b> .....	37
5.3.2.1	<b>Opacidade</b> .....	38
5.3.2.2	<b>Cor</b> .....	39
5.3.3	<b>Análises Mecânicas</b> .....	42
5.3.4	<b>Permeabilidade a vapor de água</b> .....	45
5.3.5	<b>Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	47
5.3.6	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	50
5.3.7	<b>Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	53
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	54
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	55

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos derivados do petróleo são muito utilizados na indústria de embalagens, principalmente na área alimentícia. Esse tipo de material, além de consumir petroquímicos não renováveis, causa um grande impacto ambiental em todas as etapas do seu ciclo de vida. O meio ambiente possui uma capacidade finita tanto de disponibilidade de recursos quanto para o descarte dos resíduos, o que acentua a importância da minimização de perdas de materiais, como o uso eficiente de matérias-primas para o desenvolvimento sustentável (MOREIRA, 2010; WU *et al.*, 2016).

Como consequência, embalagens formadas de materiais “eco-friendly” tem chamado a atenção devido sua boa habilidade de formar filmes, relativa abundância no meio ambiente, natureza não tóxica, biodegradabilidade e reciclabilidade. Dessa forma, os polímeros biodegradáveis despertaram grande interesse, pois representam uma alternativa real de substituição aos polímeros derivados do petróleo. (MOREIRA, 2010; AHMAD *et al.*, 2015).

Há duas formas de encontrar embalagens comestíveis, cobertura e filmes, que podem ser classificados como comestíveis e/ou biodegradáveis dependendo dos constituintes utilizados para sua produção e da quantidade de substâncias empregadas. As características finais dos filmes e/ou coberturas comestíveis estão intimamente ligadas com as características químicas e propriedades estruturais dos biopolímeros utilizados como base (VICENTINI, 2003).

Um polissacarídeo que possui um grande potencial de aproveitamento é a pectina, pois é um polímero biodegradável, presente na parede celular dos vegetais, contribuindo para a integridade e rigidez do tecido e é considerada a macromolécula mais complexa da natureza. É largamente utilizado na indústria de alimentos devido suas atividades de espessante, gelificantes e muito utilizada na formação de filmes coesos e transparentes (SILVA, 2016; ESPITIA *et al.*, 2014a).

Outro biopolímero muito utilizado é a celulose, polímero mais abundante na natureza, também pode ser sintetizada por algumas bactérias, sendo denominada de celulose bacteriana. Ela é obtida por fermentação, em geral por bactérias do gênero *Gluconacetobacter*. Ao contrário da celulose vegetal, a celulose bacteriana é obtida livre de lignina, pectina e hemicelulose, além de apresentar uma configuração



nanoestruturada, alto índice de cristalinidade, o que a concede uma vasta aplicabilidade e interesse industrial (KLEMM *et al.*, 2001; YODSUWAN *et al.*, 2012).

A adição de polpas de frutas a filmes é uma forma de incorporar atributos sensoriais como cor e sabor, além de incorporar polissacarídeos que contribuem para a formação de filme e açúcares que atuam como plastificantes, o que também pode explorar sua aplicação como em sushis em substituição as algas ou coberturas coloridas para certos alimentos (AZEREDO *et al.*, 2016; OTONI *et al.*, 2014) .

Dessa forma, este trabalho consistiu em obter filmes de celulose bacteriana, pectina e com diferentes proporções dessas matrizes com dois tipos de polpas (manga e goiaba), bem como analisar a interação entre as matrizes e com as diferentes polpas nas propriedades dos filmes formados.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Face ao que foi exposto na introdução, a revisão bibliográfica apresentada reforça a construção teórica e validação dos resultados apresentados na presente dissertação.

### 2.1 Embalagens de Alimentos

As embalagens desempenham importante papel na conservação dos alimentos. De acordo com a Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001, embalagem para alimento é o artigo que está em contato direto com 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).

Embalagem é uma das maiores aplicações da indústria de polímeros. Materiais derivados do petróleo, principalmente o polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliestireno (PS), têm sido largamente utilizados como material de embalagem para alimentos devido ao baixo custo, às boas propriedades mecânicas, boa barreira a gases e boas características térmicas. No entanto, esses materiais causam poluição no ambiente, pois são resistentes à biodegradação, acumulando-se em aterros sanitários e afetando a saúde humana e o ecossistema aquático (WU *et al.*, 2016; NESIC *et al.*, 2017).

Além de que as embalagens tradicionais necessitam de melhorias para estender a vida de prateleira dos produtos alimentícios e atender às exigências dos consumidores que buscam por produtos seguros, saudáveis, mais naturais e com menos conservantes sintéticos, além de fornecer embalagens modernas, práticas, que preservem os alimentos e que ao mesmo tempo sejam ecologicamente corretas (SOARES *et al.*, 2009; RHIM *et al.*, 2013).

Assim, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos com biopolímeros de origem animal, microbiana e vegetal para a substituição de embalagens não biodegradáveis (principalmente polímeros a base de petróleo) por embalagens biodegradáveis (geralmente à base de polímeros de fontes naturais) (CHEN *et al.*, 2009; NESIC *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2016).

Embalagens para alimentos podem ser aplicadas como filmes ou

coberturas (revestimentos) que se diferem no modo de aplicação. A cobertura é uma fina camada de material aplicado e formado diretamente na superfície do produto. Já o filme é pré-formado separadamente e aplicado posteriormente sobre o produto (BOURTOOM, 2008).

Embora haja grande interesse no desenvolvimento de filmes biodegradáveis, a sua aplicação direta como cobertura em frutas e vegetais não é recente, uma vez que vem sendo utilizada na China desde os séculos XII e XIII para retardar a desidratação e melhorar a aparência (CARVALHO, 2010).

O grande interesse no desenvolvimento de filmes e coberturas biodegradáveis (ou mesmo comestíveis) a partir de polímeros derivados da biomassa surgiu, principalmente, devido à demanda por alimentos de alta qualidade, preocupações ambientais e oportunidades para criar novos mercados para matérias-primas formadoras de filme. A produção desses filmes tem vários benefícios, entre eles: baixo custo, abundância de matéria-prima, biodegradabilidade e renovabilidade (CHEN *et al.*, 2009).

Quando aplicados sobre alimentos, os filmes e revestimentos reduzem as trocas de gases, umidade e outros compostos entre o alimento e o ambiente circundante, estendendo assim sua vida de prateleira. Esses filmes e revestimentos não substituem totalmente as embalagens convencionais, mas podem aumentar a eficiência das embalagens externas, permitindo reduzir a quantidade de materiais poliméricos não biodegradáveis, e com isso, minimizar o impacto ambiental negativo causado pelo descarte desse tipo de embalagem (ASSIS, 2014).

## **2.2 Filmes biopoliméricos**

A demanda por materiais plásticos produzidos a partir de fontes renováveis tem apresentado um crescimento contínuo tanto em função do crescimento econômico quanto por razões ambientais. Apesar de ainda apresentar custos de produção superior aos polímeros convencionais, estes materiais designados como biodegradáveis, têm sido objeto de extensas pesquisas e avaliações (MARTELLI *et al.*, 2014).

Estes polímeros biodegradáveis constituem um campo de pesquisa emergente e foram desenvolvidos inicialmente para serem utilizados na indústria de embalagens, no setor agrícola e de liberação de fármacos. Tais aplicações não

requerem alta resistência mecânica (PANYAM; LABHASETWAR, 2012), as maiores barreiras para a aceitação destes materiais como substitutos para os tradicionais polímeros não biodegradáveis estão no desempenho mecânico limitado e no seu alto custo, o qual é ocasionado, principalmente, pelo baixo volume de produção e não propriamente pelo custo do material bruto (SILVA, 2016).

Os biopolímeros são substâncias retiradas da natureza, como carboidratos a partir de plantas, tecido animal ou produzidos por diferentes microrganismos, como bactérias e fungos. São exemplos de biopolímeros: celulose, alginato de sódio e pectina (VUDDANDA, 2017).

Os filmes elaborados a partir de polissacarídeos possuem boas propriedades mecânicas, óticas e sensoriais, porém são sensíveis à umidade e apresentam alto coeficiente de permeabilidade ao vapor de água. Ao contrário, os filmes compostos por lipídios apresentam boas propriedades de barreira ao vapor de água, mas são opacos e pouco flexíveis, além de apresentarem sabor residual, o que pode influenciar as características sensoriais do alimento (GALLO, 2000).

Uma grande vantagem do uso de filmes comestíveis é que diversos compostos sensorialmente desejáveis podem ser incorporados à matriz polimérica e consumidos com o alimento, podendo melhorar os atributos funcionais. Porém, é necessário levar em consideração as interações entre os componentes do filme e destes com componentes dos alimentos (ROJAS-GRAU *et al.*, 2009).

Entre os compostos que podem ser incorporados aos filmes comestíveis, encontram-se as polpas de frutas, que adicionam atributos sensoriais como cor e sabor que podem ser preservados e empregados em certas aplicações como atrativos adicionais comparados aos filmes comestíveis inodoros e incolores.

Alguns filmes já foram produzidos a partir de polpas ou sucos de frutas e hortaliças: maçã (MILD *et al.*, 2011), tomate (DU *et al.*, 2008), manga (AZEREDO *et al.*, 2009), cenoura e hibisco (RAVISHANKAR *et al.*, 2012), acerola (AZEREDO *et al.*, 2012), mamão (OTONI *et al.*, 2014), banana (SOTHORNVIT *et al.*, 2007) e romã (AZEREDO *et al.*, 2016).

### **2.3 Celulose bacteriana**

A celulose é o polímero orgânico mais abundante na natureza, sendo encontrado em todas as substâncias vegetais. Apesar de ser o principal componente

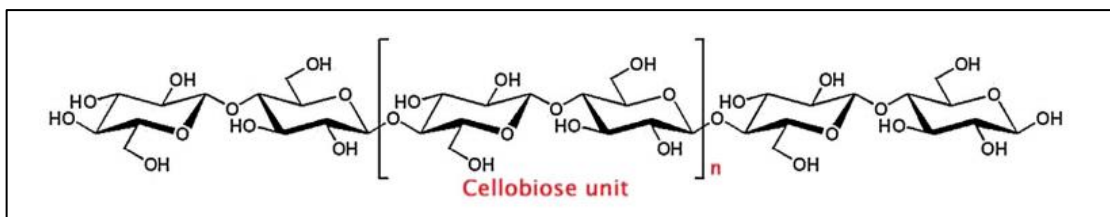
da madeira, existem outras grandes fontes de celulose, como fibras de plantas, algas, bactérias e invertebrados. Quanto às partes dos vegetais, a celulose pode ser encontrada na folha (sisal), no fruto (algodão) ou na estrutura rígida das plantas (madeira). Independentemente da sua fonte, a celulose possui uma estrutura formada por fibras esbranquiçadas, inodoras e com densidade de, aproximadamente,  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  (LAVOINE *et al.*, 2012; KLEMM *et al.*, 2006). A celulose também pode ser produzida por bactérias recebendo a denominação de celulose bacteriana (CB).

Os estudos com CB e a produção em maior escala se intensificaram a partir da década de 1960, pelo fato de se tratar de um polímero biodegradável, flexível, semipermeável, semitransparente e hidrofílico (SWISSA *et al.*, 1980; FONTANA *et al.*, 1990).

A bactéria *Komagataeibacter xylinus*, aeróbia, gram-negativa, vem sendo considerada pela comunidade científica o microrganismo mais adequado para produção de CB, devido à sua alta capacidade de produção (HONG, 2008; YODSUWAN *et al.*, 2012; HUNGUND; GUPTA, 2010; JUNG *et al.*, 2010). Ela se utiliza de fontes de glicose para produzir uma estrutura em rede ultrafina, formada por microfibras de celulose excretada como matriz extracelular, a qual se localiza na interface entre o meio de cultura e o ar (VANDAMME *et al.*, 1998; KLEMM *et al.*, 2001). O meio deve ser composto por fontes de carboidrato (sacarose, glicose, frutose, lactose, manitol), além de extrato de levedura para o fornecimento de nitrogênio (peptona, polipeptona, triptona, etc.) (YAMADA *et al.*, 1997).

Assim como a celulose vegetal, a CB é um homopolíssacarídeo linear (FIGURA 1) quimicamente composta por monômeros de D-glicose unidos por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1→4), onde as unidades repetidas são conhecidas como celobiose (SAXENA; BROWN Jr, 2008). Apenas a estrutura química da CB é idêntica a vegetal, sendo diferente em vários outros aspectos, como no fato de ser livre de lignina, hemicelulose, pectina e outros produtos biogênicos. A CB também se diferencia da celulose vegetal pela alta cristalinidade, absorção de água, estrutura em rede nanofibrilada ultrafina e possibilidade de ser moldada *in situ* (KLEMM *et al.*, 2001).

Figura 1 - Estrutura da celulose com suas ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4).



Entre colchetes destaca-se a celobiose, unidade básica de repetição na cadeia. Fonte: FERRER, *et al.*, 2017.

Além da elevada pureza, a CB é formada por uma estrutura nanométrica regular e uniforme que lhe confere melhores características do que a celulose vegetal, como alta biodegradabilidade, biocompatibilidade e capacidade de absorção de água, além de boa estabilidade química e elevado grau de pureza (DONINI *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2015; SHAH *et al.*, 2013).

Na indústria de alimentos, a CB tem vasta aplicabilidade devido à sua alta pureza, textura e variedade de formatos. Dentre as muitas aplicações a CB pode ser utilizada no desenvolvimento de compósitos, que são, misturas de dois ou mais componentes, havendo sempre um componente contínuo (matriz) e um descontínuo (carga), que pode ter função estrutural, por exemplo, que age como reforço, aumentando a resistência do material (SORRENTINO *et al.*, 2007; VENTURA, 2009). Além disso, a CB pode ser usada como agente espessante, estabilizador de alimentos e embalagem de alimentos (SHI *et al.*, 2014).

As fibras de celulose são formadas por duas regiões, uma em que as cadeias de celulose estão dispostas em uma estrutura altamente ordenada (cristalina) e outra em que as estruturas se encontram desordenadas (amorfa). O termo nanocelulose é utilizado para descrever materiais de celulose na escala nanométrica. Esse tipo de material existe de duas formas, nanocristais (CNCs) e nanofibrilas (CNFs).

Os CNCs são obtidos através da hidrólise ácida de materiais celulósicos e exibem formas de haste cristalina alongada e tem flexibilidade muito limitada comparada com os CNFs, já que não possuem regiões amorfas. Já as CNFs são obtidos através de desintegração mecânica e consistem em um feixe de moléculas de cadeia de celulose com nanofibrilas de celulose longas, flexíveis e emaranhadas, consistindo de domínios cristalinos e amorfos, o que pode melhorar as propriedades mecânicas das matrizes dos polímeros quando comparado à fibra de celulose comum

devido à maior cristalinidade, alta área superficial e baixa densidade (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014; MOON *et al.*, 2011; SABA *et al.*, 2017).

Diferentemente dos CNCs, as CNFs possuem regiões cristalinas e amorfas e sua morfologia se assemelha a uma rede de fibras. Por isso, sua razão de aspecto (razão entre a maior e a menor dimensão) é geralmente alta, devido ao diâmetro reduzido e ao maior comprimento das fibras. Entre suas propriedades promissoras, as CNFs apresentam boas características de barreira, seja como filme, como nanocompósitos ou associado com outros materiais. Essas características tornam possíveis a sua utilização na indústria de alimentos e em embalagens (LAVOINE *et al.*, 2012; ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

Assim, as principais aplicações das CNFs envolvem a produção de papéis mais resistentes, filmes com boas propriedades ópticas (transparência) e aerogéis, bem como sua utilização como reforço em compósitos de matriz polimérica, a fim de buscar melhorar o desempenho mecânico dos materiais (KLEMM *et al.*, 2011; LAVOINE *et al.*, 2012).

Quando são formados filmes de CNF, eles apresentam excelentes propriedades mecânicas e baixa permeabilidade ao oxigênio (KLEMM *et al.*, 2011; MOON *et al.*, 2011). No entanto, essas propriedades são prejudicadas pela umidade, uma vez que esses filmes têm muitos grupos hidroxila, que os tornam hidrofílicos. As moléculas de água adsorvem-se, preferencialmente, na superfície das CNFs, ocasionando o entumescimento dos filmes. Devido à sua natureza hidrofílica, há muitos problemas na aplicação prática desses filmes e de seus compósitos em condições úmidas (SHIMIZU *et al.*, 2016).

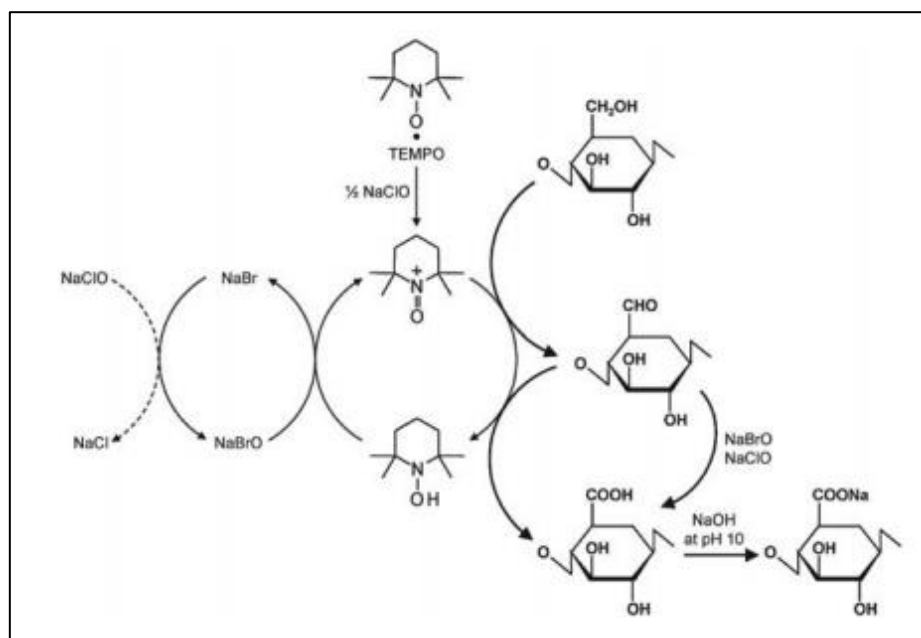
Para a obtenção de CNFs algumas modificações na superfície das fibras são necessárias antes da desintegração mecânica da celulose. Essas modificações tornarão possível afrouxar a adesão entre as fibrilas de celulose, impedindo a formação de ligações de hidrogênio interfibrilares fortes (SAITO *et al.*, 2007).

Modificações químicas podem ser feitas na superfície das microfibrilas através da oxidação promovida pelo radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) que, quando aplicado na celulose em suspensão em água, torna-a carregada negativamente, resultando na repulsão das fibras e proporcionando a separação (fibrilação). Após um tratamento mecânico as nanofibras adquirem cerca de 3 a 15 nm de diâmetro (SAITO *et al.*, 2007; SIRÓ, 2010). A oxidação catalítica utilizando o radical TEMPO em polissacarídeos solúveis em água, como a celulose

bacteriana, converte as hidroxilas do carbono C6 da celulose, introduzindo grupos aldeídos e/ou carboxílicos com carga iônica, criando, entre as fibrilas, fortes repulsões eletrostáticas, separando-as (SAITO *et al.*, 2007).

A oxidação das fibras é feita pelos reagentes TEMPO/NaBr/NaClO, em que o NaClO age como oxidante e o NaBr como catalisador. Durante a reação, que inicia-se com a adição do NaClO, os grupos hidroxilas são convertidos em grupos aldeídos e/ou carboxílicos, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Oxidação das hidroxilas primárias do C6 da celulose em grupos carboxilatos em água a pH 10.



Fonte: ISOGAI *et al.*, 2011.

## 2.4 Pectina

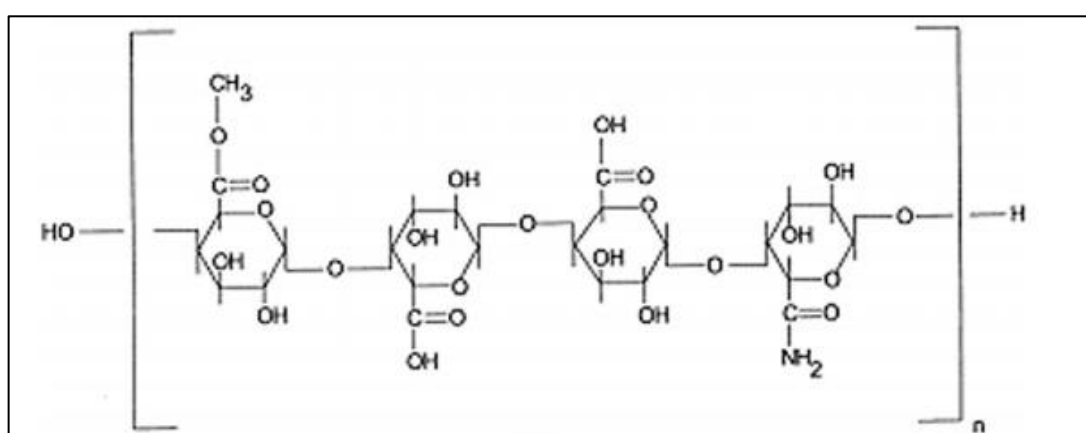
A pectina é um dos principais componentes da parede celular de plantas, contribuindo para a integridade e rigidez dos tecidos. Segundo Espitia *et al.* (2014b) as principais fontes industriais e extração de pectina são de polpa de maçã e cascas de frutas cítricas. É considerada uma das macromoléculas mais complexas na natureza (JOLIE *et al.*, 2010). É um polissacarídeo renovável, não tóxico e biodegradável, constituído por cadeias de ácido D-galacturônico unidas através de ligações  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4 (MOHNEN, 2008).

Pectinas podem ser classificadas em pectina de alto grau de metoxilação



(HMP) ou de baixo grau de metoxilação (LMP). As HMP têm mais de 50% de seus grupos carboxila esterificados (DE>50), enquanto o LMP tem DE<50. O grau de esterificação influencia na propriedade de gelificação da pectina. LMP forma gel na presença de íons multivalentes, que atuam como uma ponte entre os pares de grupos carboxila de diferentes cadeias de pectina, enquanto HMP forma gel em meio ácido com a adição de diferentes açúcares, como sacarose ou glicose (MISHRA *et al.*, 2012; VIDECOQ *et al.*, 2011).

Figura 3 - Estrutural geral da pectina.



Fonte: ESPITIA *et al.*, 2014a.

Em condições de meio ácido ou na presença de cátions divalentes, a sua propriedade de gel permite ampliar o uso na tecnologia de alimentos e bebidas, como estabilizante, espessante e agente gelificante (MAY, 1990). Além disso, pectina vem sendo estudada como filme comestível para prolongar a vida de prateleira de alimentos (GIOSAFATTO *et al.*, 2014; MAFTOONAZAD *et al.*, 2007).

A pectina forma filmes coesos e transparentes (ESPITIA *et al.*, 2014a) e é reconhecida como segura para o consumo humano (*GRAS – generally reconized as safe*) pela FDA (*Food and Drug Administration – USA*) (FDA, 2013).

Filmes de pectina são muito quebradiços, o que impede a sua ampla aplicação. Dessa forma para melhorar suas propriedades mecânicas é importante utilizar plastificantes, que são geralmente substâncias de baixo peso molecular, de baixa volatilidade, que quando adicionados a materiais poliméricos, modificam a sua organização tridimensional, diminuem as forças intermoleculares e aumentem o volume livre e a mobilidade das cadeias, aumentando a extensibilidade e flexibilidade do filme (ESPITIA *et al.*, 2014b; MENEGUIN *et al.*, 2017).

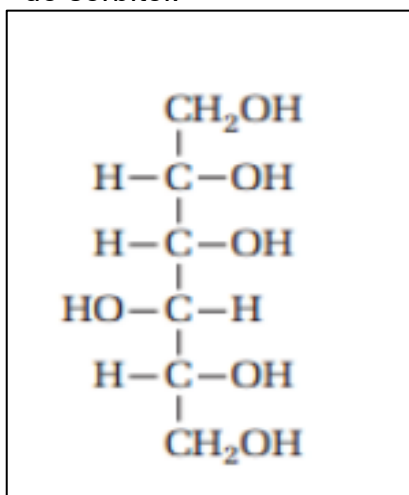
## 2.5 Plastificante

Após o processo de secagem alguns filmes podem apresentar aspecto quebradiço tornando-o inviável para utilização. Assim, torna-se necessário o uso de agentes plastificantes. Esses compostos têm baixo peso molecular, alto ponto de fusão e baixa volatilidade capazes de reduzir as forças intermoleculares e aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas (MÜLLER, 2007).

Plastificantes são incorporados aos filmes com a finalidade de aumentar a flexibilidade e melhorar a processabilidade (GHANBARZADEH *et al.*, 2010). Com a plastificação é possível aprimorar as características mecânicas e de viscosidade dos sistemas, além de diminuir a presença de fendas e poros, os mais usados são oligossacarídeos (sacarose) e polióis (glicerol, polietilegoglicol e sorbitol) (LIMA *et al.*, 2010).

O sorbitol (Figura 4) é obtido através da redução da D-glicose e tem como principais características o fato de ser capaz de produzir soluções viscosas e de grande aplicabilidade, principalmente na indústria de alimentos, farmacêutica e estética, também tem funções de plastificante como melhorador de processabilidade e promove o aumento da flexibilidade (VASQUES , 2007).

Figura 4 - Estrutura química do sorbitol.



Fonte: PERUZO E CANTO, 2010.

### 3. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral desenvolver filmes a partir de celulose bacteriana (CB) e pectina com polpa de frutas (manga e goiaba).

Os objetivos específicos foram:

- Definir proporções adequadas entre matrizes (celulose bacteriana e pectina) com boas propriedades mecânicas e de barreira;
- Comparar filmes contendo diferentes polpas de frutas (manga e goiaba).

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

A seguir estão expostos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento desta dissertação.

### **4.1 Caracterização do Suco de Caju**

O suco de caju foi produzido no Laboratório de Processos Agroindustriais da Embrapa Agroindústria Tropical, e foi caracterizado quanto a concentração de açúcares redutores, teor de nitrogênio, pH e teor de ácido cítrico. As análises foram realizadas em triplicatas.

#### **4.1.1 Açúcares Redutores**

O teor de açúcares redutores (glicose e frutose) foi determinado pelo método do ácido dinitrosalicílico (DNS) descrito por Miller (1959).

#### **4.1.2 Teor de Nitrogênio**

O teor de nitrogênio total foi determinado em Analisador de Carbono Orgânico Total Elementar (Shimadzu, TOC – VCPN), com oxigênio como gás de arraste a uma velocidade de 150 mL/min.

#### **4.1.3 pH**

O pH foi medido em pHmetro digital Hannah modelo HI 2221 Calibration Check pH/ORP Meter, previamente calibrado.

#### **4.1.4 Teor de Ácido Cítrico**

O teor de ácido cítrico foi estimado por acidez total titulável segundo os procedimentos e determinações gerais do Instituto Adolf Lutz (IAL, 2008).

## **4.2 Produção das Películas de CB**

Abaixo estão descritos os métodos e materiais utilizados na síntese de celulose bacteriana (CB).

### **4.2.1 Meio de Cultura**

Seguindo o estudo de Carneiro (2015), primeiramente, diluiu-se o suco de caju com água destilada e suplementou-se com extrato de levedura e peptona com a finalidade de aproximar-se à composição do meio padrão HS descrito por Hestrin e Schramm (1954).

Diluiu-se o suco de caju na proporção necessária para se conseguir a concentração de açúcares de 20 g/L. O suco foi suplementado com extrato de levedura e peptona na proporção de 5 g/L cada, que são as concentrações utilizadas no preparo do meio HS. Em seguida, verificou-se o pH do meio de cultura suplementado e ajustou-se o pH para a faixa entre 5,0 e 5,5.

### **4.2.2 Fermentação**

As películas de CB foram produzidas utilizando a bactéria *Komagataeibacter xylinus* ATCC 53582.

O inóculo foi preparado através da ativação do microrganismo em caldo HS esterilizado a 121 °C por 15 minutos e incubado por 72 h a 30 °C em cultivo estático. Para a produção das películas de CB, 3% (v/v) do inóculo foi adicionado a 400 mL do meio de caju suplementado, contidos em tigelas com dimensões 16,5 x 26,5 x 4,5 cm. Foi realizada uma fermentação estática em estufa com demanda biológica de oxigênio (B.O.D), por 10 dias a 30°C.

### **4.2.3 Purificação e neutralização das películas de CB**

Inicialmente, as películas foram lavadas por 1 h com água a 100°C e posteriormente foram realizadas três lavagens sucessivas com solução alcalina de NaOH 2% (m.v<sup>-1</sup>), a 80°C para completa remoção de resto de células da fermentação e do excesso do meio de cultura.

Depois de purificadas, as películas passaram por diversas lavagens com água corrente. Após atingir pH neutro, as películas foram lavadas com água destilada. Após neutralização, as películas foram autoclavadas a 121°C por 1 h e estocadas a 4°C em câmara refrigerada.

### **4.3 Caracterização da CB**

A seguir, a descrição das metodologias adotadas na caracterização da CB.

#### **4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu modelo TGA-50, conduzidas entre 20 e 95°C, a 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio em fluxo de 40 mL/min.

#### **4.3.2 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros vibracionais na região do Infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo de FT-IR/NIR Frontier, analisado em ATR com cristal de seleneto de zinco, quatro leituras foram gravadas, usando o acessório Pike Technologies ATR, modelo Miracle, com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, na faixa de números de onda de 4000 a 550 cm<sup>-1</sup>. A análise foi realizada no Laboratório de Produtos Tecnológicos e Processos (LPT), lotado na Universidade Federal do Ceará (UFC).

### **4.4 Obtenção de CB nanofibrilada**

A obtenção de CB nanofibrilada foi executada conforme descrição abaixo.

#### **4.4.1 Oxidação a TEMPO da CB**

As etapas para a obtenção da CB nanofibrilada estão apresentadas na figura 4. As películas purificadas e neutralizadas foram secas em estufa de circulação de ar a 50°C por 24h, e depois trituradas em homogeneizador Vitamix (modelo Vita-

Prep 3) por 3 min (em intervalos de 1 min) a 23000 rpm.

A CB seca e moída (10g) foi imersa em solução aquosa de 1L contendo o reagente TEMPO (0,16g) e brometo de sódio (1g) em pH 10-11. A reação de oxidação foi iniciada com a adição de hipoclorito de sódio 11% (30,8 mL) e o pH da reação foi mantido a 10 através da adição de NaOH 0,5M por 2 horas, sob agitação (500 rpm) em temperatura ambiente (25°C), seguindo a metodologia de SAITO *et al.*, 2007.

Depois de oxidada, a CB foi nanofibrilada (CBNF) em vitamix por 30 min (em 2 ciclos de 15 min) a 23000 rpm.

#### **4.4.2 Caracterização da CB nanofibrilada**

A CB nanofibrilada foi caracterizada conforme metodologia descrita abaixo.

##### **4.4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas utilizando um equipamento DSC-Q20 dpUnion sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL/min a uma razão de aquecimento de 5 °C/ min no intervalo de temperatura de -50°C até 50°C e uma razão de aquecimento de 10°C/ min no intervalo de temperatura de 50°C até 400°C.

##### **4.4.2.2 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no espectrômetro Shimadzu IR Prestige-Z1 em pastilhas de KBr, sob as seguintes condições: varreduras (64), faixa de números de onda (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), resolução (4  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### **4.5 Caracterização das Polpas de frutas**

As polpas foram primeiramente filtradas em peneiras e depois caracterizadas quanto a concentração de açúcares redutores, sólidos solúveis, pH e teor de ácido cítrico.

#### **4.5.1. Açúcares Redutores**

O teor de açúcares redutores (glicose e frutose) foi determinado pelo método do ácido dinitrosalicílico (DNS) descrito por Miller (1959).

#### **4.5.2 Sólidos Solúveis**

Para a determinação dos sólidos solúveis foi utilizado o refratômetro digital ATAGO Pocket PAL – 3 com precisão de medição de +/- 0,1%.

#### **4.5.3 pH**

O pH foi medido em pHmetro digital Hannah modelo HI 2221 Calibration Check pH/ORP Meter, previamente calibrado.

#### **4.5.4 Teor de Acidez**

O teor de acidez foi estimado por acidez total titulável segundo os procedimentos e determinações gerais do Instituto Adolf Lutz (IAL, 2008).

#### **4.5.5 Sólidos Totais**

O teor de sólidos totais foi obtido através de balança de infravermelho Marte modelo ID50 a 170°C.

### **4.6. Elaboração dos Filmes**

A elaboração dos filmes foi realizada a partir de CBNF como matriz e pectina comercial de maçã (Sigma-Aldrich, grau de metoxilação de 70-75%). Cada filme foi elaborado com 2,85 g de matriz, em diferentes proporções de CBNF e pectina (segundo a Tabela 1). As polpas usadas (475 mL por tratamento) foram de goiaba (Pomar da Polpa e Pura, misturadas para formar um único lote) e de manga (Nossa Fruta Brasil). Nos filmes controle, foi adicionada água destilada ao invés da polpa. O plastificante usado foi sorbitol (Êxodo científico), a 20% matriz seca por tratamento.



Tabela 1 - Proporções utilizadas nas formulações dos filmes

Polpa	CBNF (% da matriz)	Pectina (% da matriz)
Controle	100	0
	75	25
	50	50
	25	75
	0	100
Manga	100	0
	75	25
	50	50
	25	75
	0	100
Goiaba	100	0
	75	25
	50	50
	25	75
	0	100

Fonte: Elaborada pela autora.

Após a pesagem do material, o plastificante foi solubilizado na polpa de fruta, adicionado à matriz (CBNF e/ou Pectina) e homogeneizado em VITAMIX a 23000 rpm por 10 minutos, de acordo com as proporções do delineamento. Após homogeneização, as dispersões foram degaseificadas sob pressão reduzida, através de uma bomba a vácuo (BUCHI, modelo V-700) utilizada na potência máxima até a retirada completa das bolhas de ar formadas durante a homogeneização.

A formação dos filmes se deu através do método de *casting* sobre filmes de Mylar®, em que a dispersão filmogênica obtida foi vertida em forma de Pyrex de dimensões 34 cm x 24 cm e seca em estufa de circulação de ar (Quimis, modelo Q-31 4M222) por 24h a 50°C. Os filmes foram armazenados em sacos de polipropileno.

#### 4.7 Caracterização dos Filmes

Os filmes foram caracterizados conforme procedimentos descritos a seguir.

#### **4.7.1 Opacidade**

Os filmes foram caracterizados quanto à opacidade de acordo com a metodologia descrita por Gontard; Gontard e Cuq (1992) via espectrofotômetro (UV-VIS Shimadzu –módulo para amostras sólidas ISR-2200). A opacidade foi determinada como a área sob a curva (determinada por integração), pelo método trapezoidal e expressa como unidade de absorvância x nanômetros (A.nm) por unidade de espessura (mm). Amostras dos filmes foram cortadas em retângulos (2x4 cm) e cuidadosamente colocadas no compartimento para amostras sólidas do referido equipamento e realizada a varredura da absorvância de 400 a 800 nm para cada tratamento, em triplicata. A calibração do espectro foi realizada com pastilha de cloreto de bário como 100% de transmitância.

#### **4.7.2 Cor**

A cor dos filmes foi determinada utilizando colorímetro portátil (Konica Minolta: CR-400), o qual forneceu os valores de L\* (Luminosidade), a\* e b\*, através de 5 leituras efetuadas em pontos aproximadamente equidistantes. Juntos estes três parâmetros definem a intensidade da cor conforme a CIE (Commission Internationale de L'Eclairage), de acordo com a metodologia descrita por McGuire (1992).

#### **4.7.3 Análises Mecânicas**

As propriedades mecânicas foram medidas (com dez repetições) em corpos de prova obtidos em prensa estampadora Ceast nas dimensões 125 mm x 12,5 mm, previamente acondicionados por 48h em ambiente com temperatura e umidade relativa controladas ( $23\pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $50\pm 5\%$ ) baseado no método D882-01 (ASTM, 2001). Foi usado um Emic DL-3000 Universal Testing Machine com célula de carga de 10 N, separação inicial entre as garras de 100 mm e velocidade de deformação de 12.5 mm/min.

#### **4.7.4 Permeabilidade a vapor de água (PVA)**

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada através do método

E96-00 (ASTM, 2000) a 25°C, utilizando sílica gel como dessecante em dessecador vertical Arsec DCV040. A análise foi realizada com 8 repetições e dentro das células de permeação de acrílico com 2,4 cm de diâmetro e 5 cm de altura e contendo em seu interior 2 ml de água destilada. Foram realizadas 8 pesagens por 24 h, com intervalo mínimo de 1 hora entre as pesagens.

#### ***4.7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

Os filmes de CBNF e/ou pectina com polpa de frutas e controle foram observados em um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 450 FEG-FEI para visualização de sua superfície. Seções retangulares dos filmes foram colocadas em um stub, que seguiu para um metalizador modelo Quorum QT150ES, onde as amostras foram recobertas com uma fina camada (20 nm) de ouro. Em seguida, o conjunto (stub + amostra) foi levado ao microscópio e a visualização ocorreu sob uma voltagem de aceleração de 5 KV.

#### ***4.7.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)***

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas utilizando um equipamento DSC-Q20 dpUnion sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL/min a uma razão de aquecimento de 5 °C/ min no intervalo de temperatura de -50°C até 50°C e uma razão de aquecimento de 10°C/ min no intervalo de temperatura de 50°C até 400°C.

#### ***4.7.7 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)***

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no espectrômetro Shimadzu IR Prestige-Z1 em pastilhas de KBr, sob as seguintes condições: varreduras (64), faixa de números de onda (400-4000 cm<sup>-1</sup>), resolução (4 cm<sup>-1</sup>).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão expostos nos tópicos abaixo.

### 5.1 Caracterização do suco de caju

A Tabela 2 mostra as características químicas do suco de caju utilizado na produção das películas de CB. Os valores encontrados estão em concordância com os obtidos por Carneiro (2015) que encontrou pH na faixa de 3,9, acidez expressa em ácido cítrico 2,5 g.L<sup>-1</sup>, nitrogênio total de 0,4 g.L<sup>-1</sup>, açúcares redutores 103,5 g.L<sup>-1</sup>.

Tabela 2 – Características químicas do suco de caju

<b>Parâmetros</b>	<b>Suco de caju</b>
<b>Açúcares Redutores (g.L<sup>-1</sup>)</b>	118 ± 1,41
<b>Nitrogênio Total (g.L<sup>-1</sup>)</b>	0,4 ± 0,0
<b>pH</b>	4,2 ± 0,04
<b>Ácido cítrico (g.L<sup>-1</sup>)</b>	2,3 ± 0,0

Fonte: Elaborada pela autora.

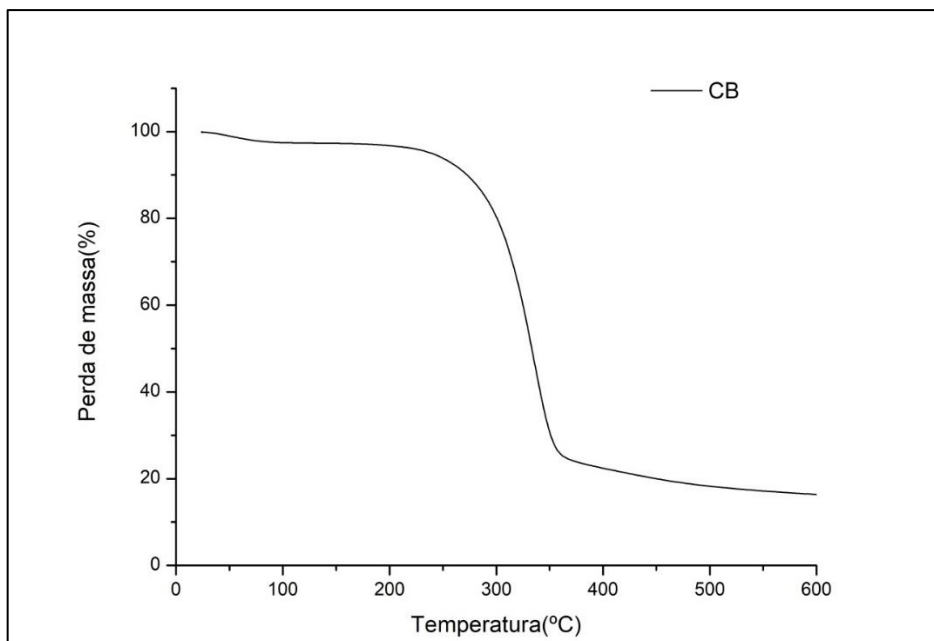
### 5.2 Caracterização da CB

Os dados de caracterização da CB são mostrados a seguir.

#### 5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

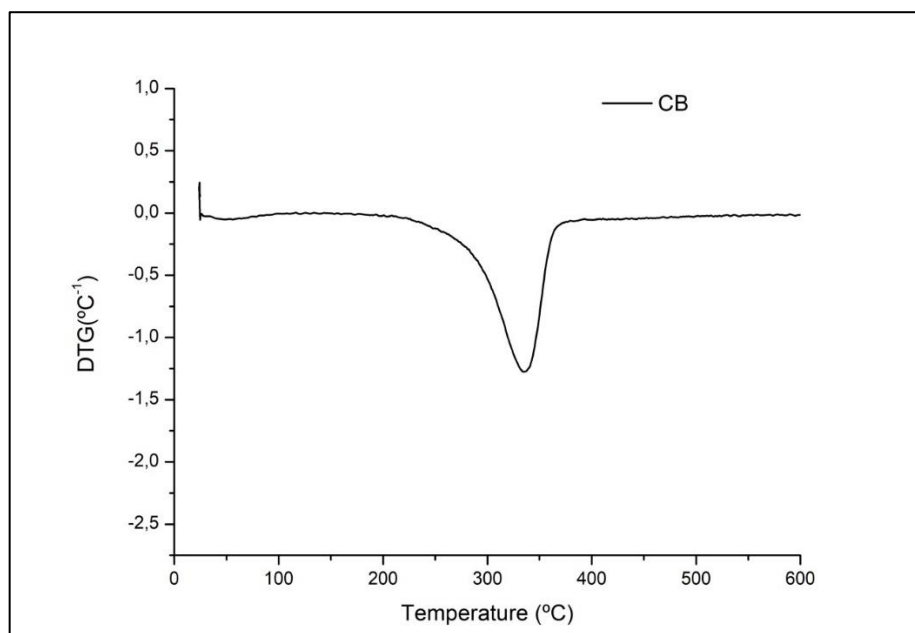
As curvas termogravimétricas e termogravimétrica derivada (TGA e DTG) da película produzida através do meio de caju suplementado estão mostradas nas figuras 5 e 6, respectivamente.

Figura 5 - Curva termogravimétrica de TGA da CB.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 6 - Curva termogravimétrica de DTG da película de CB.



Fonte: Elaborada pela autora.

Um primeiro evento aconteceu em torno de 100°C e é atribuído à perda de umidade. Um segundo evento foi observado em torno de 350°C que é atribuído à degradação da cadeia glicosídica da celulose. Os resultados estão de acordo com a literatura, que relatam a ocorrência dos eventos de desidratação da película,

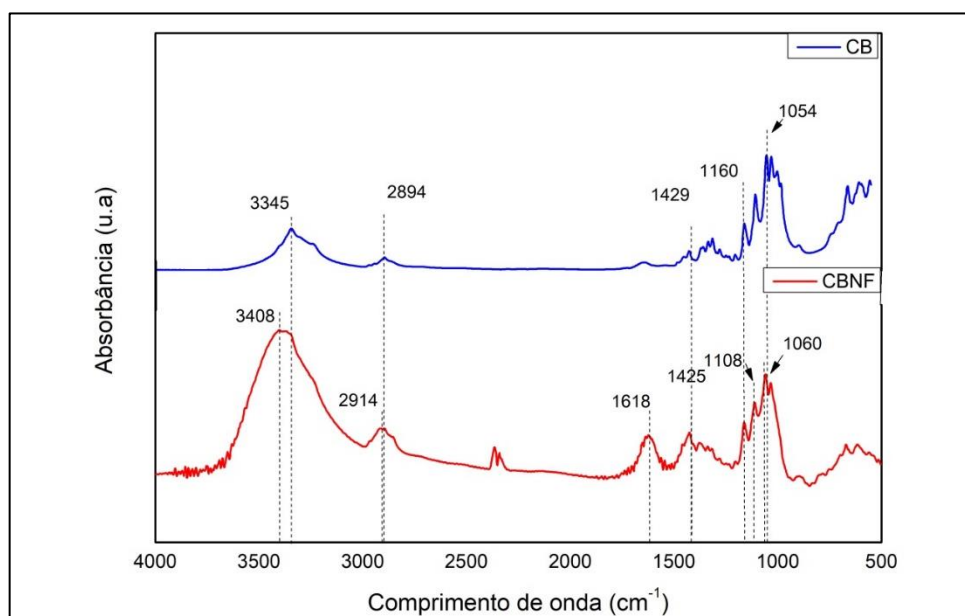
representado pela perda de umidade, e de degradação térmica da celulose. Esses eventos ocorrem em torno de 100°C e no intervalo de 200 – 400°C, respectivamente (NASCIMENTO, 2014; VAZQUEZ *et al.*, 2013; CARNEIRO, 2015).

### 5.2.2 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Observa-se através da figura 8 bandas típicas da celulose, muitas relacionadas às ligações O-H e C-H, como as bandas encontradas nas regiões entre 3400 – 3300  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à ligação de hidrogênio intermolecular (CERQUEIRA *et al.*, 2011). A banda 2894  $\text{cm}^{-1}$  e 2914  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a ligações C-H de hidrocarbonetos saturados (TAVARES *et al.*, 2012; CERQUEIRA *et al.*, 2011); bandas encontradas na região de 1618  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas a água absorvida (GEA *et al.*, 2011); bandas entre 1425 – 1435  $\text{cm}^{-1}$  correspondem as ligações H-C-H e O-C-H (WANG *et al.*, 2011); 1160  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a ligação C-O-C (FIGUEIRÓ *et al.*, 2004; PRASHANTH *et al.*, 2006) e bandas próximas a 1060  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à ligação C-O-H, típicas de carboidratos (GEA *et al.*, 2011; PAIVA, 2008; LIMA, 2014).

Além das bandas típicas de celulose, evidencia-se no espectro da CBNF a banda 1618  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupamento C=O, confirmando a presença do grupo carboxilato e a oxidação da celulose (SOCRÁTES, 2001; LUO *et al.*, 2013).

Figura 7 - Espectros de FTIR para CB e CBNF.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.3 Caracterização dos Filmes

As caracterizações dos filmes sintetizados seguem abaixo.

#### 5.3.1 Caracterização das Polpas de frutas

A Tabela 3 mostra as características químicas das polpas de frutas utilizadas na elaboração dos filmes.

Tabela 3 – Características químicas das polpas de frutas

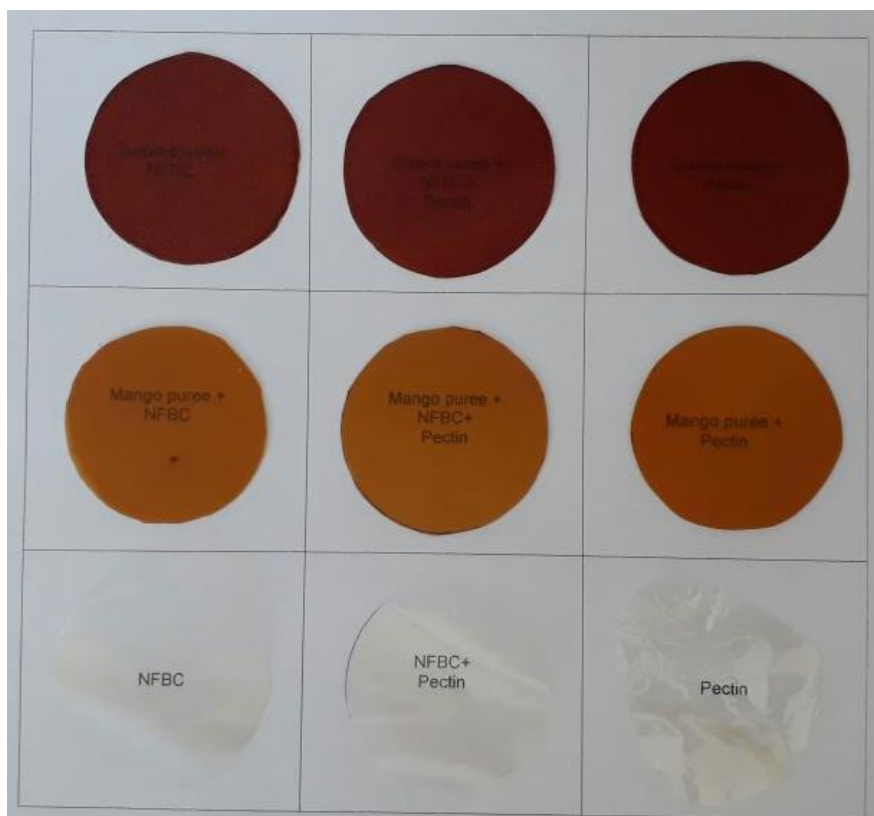
Parâmetros	Polpa de Goiaba	Polpa de Manga
Açúcares Redutores (g.L <sup>-1</sup> )	46,1 ± 1,30	49,6 ± 1,5
Sólidos Solúveis (°Brix)	6,8 ± 0,0	9,7 ± 0,0
pH	3,53 ± 0,0	3,50 ± 0,0
Acidez titulável (g.L <sup>-1</sup> )	0,51 ± 0,0	0,32 ± 0,01
Sólidos Totais (g.g <sup>-1</sup> )	8,27 ± 0,0	16,94 ± 0,0

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 5.3.2 Aspecto Visual

A Figura 8 mostra os filmes de CBNF e/ou pectina com polpa de frutas (manga e goiaba) e filmes controle. Os filmes apresentam-se homogêneos, com boa flexibilidade e fácil manuseio, permitindo a remoção do Mylar®.

Figura 8 - Filmes de CBNF e/ou pectina.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.3.2.1. Opacidade

Foram analisados filmes de CBNF, de pectina e da combinação de CBNF e pectina (proporção de 50:50 de CBNF e pectina, respectivamente) com polpa de manga, de goiaba e controle (sem adição de polpa).

Os filmes controle não apresentaram diferença significativa com a mudança da matriz para a opacidade. Já os filmes com adição de polpa de manga com maior concentração de CBNF obtiveram um aumento significativo da opacidade, comportamento também apresentado pelos filmes com adição de polpa de goiaba, como pode ser observado na Tabela 4.

Almeida *et al.* (2013) estudou filmes com diferentes concentrações de celulose bacteriana e fécula de batata e verificou que a maior opacidade foi obtida em filme formado com celulose bacteriana pura. Essa característica é consequência da morfologia da celulose bacteriana apresenta na sua estrutura fitas ultrafinas com comprimentos que variam de 1 a 9 mm e, formam uma densa estrutura reticulada que é estabilizada por extensas pontes de hidrogênio (CHAVEZ-PACHECO *et al.*, 2004) e



altamente cristalinas (60 a 90%) (CZAJA *et al.*, 2006). As regiões cristalinas refletem ou desviam o feixe de luz incidente, comprometendo a transmissão da luz, o que propicia maior opacidade aos filmes de celulose.

Quadro 1 - Opacidade dos filmes de CBNF e/ou Pectina (A.nm.mm-1).

CBNF (%)	Controle			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	859,07	69,00	8,03	n.s.
50	944,06	61,04	6,47	n.s.
100	959,11	91,22	9,51	n.s.
CBNF (%)	Manga			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	5484,35	275,17	5,02	B
50	5421,29	221,93	4,09	B
100	6506,50	814,41	12,52	A
CBNF (%)	Goiaba			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	7116,96	225,59	3,17	B
50	7348,50	167,57	2,28	B
100	8882,48	178,53	2,01	A

Valores de médias seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente (Tuckey,  $p < 0,05$ ). CV: coeficiente de variação. n.s.: sem variação significativa ( $p > 0,05$ ). Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.3.2.2 Cor

A cor dos filmes foi analisada no sistema CIELAB (ou CIE  $L^* a^* b^*$ ), que define três coordenadas tridimensionais,  $L^*$  representa a luminosidade, que varia entre 0 (preto) e 100 (branco), o  $a^*$  e o  $b^*$  representam, as coordenadas de cor, que indicam, respectivamente, o valor associado ao vermelho/verde e o valor associado ao amarelo/azul (FONSECA, 2012).

O quadro 2 mostra os valores de luminosidade dos filmes. Com relação aos filmes controle, observa-se que o filme de 100% CBNF foi o que apresentou maior luminosidade quando comparado aos demais filmes controle analisados. O mesmo acontece com o filme de CBNF com polpa de goiaba. Já para os filmes com polpa de

manga, o filme com matriz combinada de CBNF e pectina foi o que apresentou maior luminosidade.

Um baixo valor de luminosidade pode ajudar a evitar a deterioração oxidativa em alimentos embalados, causada pela exposição à luz visível e à luz ultravioleta, levando a perdas de nutrientes, descoloração e off-flavors (RUBILAR *et al.*, 2013).

Quadro 2 - L\* (luminosidade) dos filmes de CBNF e/ou Pectina.

CBNF (%)	Controle			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	80,44	0,16	0,20	B
50	80,48	0,08	0,10	B
100	83,15	0,25	0,30	A
CBNF (%)	Manga			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	63,53	0,65	1,02	B
50	64,96	0,23	0,36	A
100	62,16	0,49	0,79	C
CBNF (%)	Goiaba			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	40,26	0,30	0,75	C
50	42,23	0,26	0,61	B
100	45,49	0,90	1,98	A

Valores de médias seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente (Tuckey,  $p < 0,05$ ). CV: coeficiente de variação. n.s.: sem variação significativa ( $p > 0,05$ ). Fonte: Elaborada pela autora.

Os quadros 3 e 4 mostram os valores de  $a^*$  e  $b^*$ , respectivamente. Como era de se esperar, os filmes com polpa de goiaba apresentaram maior valor de  $a^*$  (verde – vermelho). A adição de CBNF aumentou significativamente o valor de  $a^*$  para os filmes com polpa de goiaba.

Com relação ao parâmetro  $b^*$  (azul – amarelo), como era de se esperar, os filmes com polpa de manga apresentaram maior valor. O filme com matriz combinada de CBNF e pectina foi o que apresentou maior valor, logo o mais amarelo.

Quadro 3 - a\* (verde ao vermelho) dos filmes de CBNF e/ou Pectina.

CBNF (%)	Controle			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	-1,43	0,02	1,27	C
50	-0,95	0,03	2,72	A
100	-1,01	0,03	3,09	B
CBNF (%)	Manga			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	6,56	0,69	10,49	A
50	3,16	0,20	6,28	C
100	5,15	0,25	4,82	B
CBNF (%)	Goiaba			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	19,29	0,26	1,34	B
50	19,90	0,39	1,95	A
100	19,93	0,20	0,98	A

Valores de médias seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente (Tuckey,  $p < 0,05$ ). CV: coeficiente de variação. n.s.: sem variação significativa ( $p > 0,05$ ). Fonte: Elaborada pela autora.

Quadro 4 - b\* (azul ao amarelo) dos filmes de CBNF e/ou Pectina.

CBNF (%)	Controle			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	13,13	0,41	3,15	A
50	9,28	0,11	1,17	B
100	2,89	0,16	5,53	C
CBNF (%)	Manga			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	58,29	0,47	0,81	B
50	60,23	0,31	0,52	A
100	50,88	0,86	1,69	C
CBNF (%)	Goiaba			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	14,98	0,20	1,37	C
50	17,34	0,20	1,15	B
100	19,16	0,34	1,79	A

Valores de médias seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente (Tuckey,  $p < 0,05$ ). CV: coeficiente de variação. n.s.: sem variação significativa ( $p > 0,05$ ). Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.3.3 Análises Mecânicas

As propriedades mecânicas de tração são úteis para a identificação e caracterização de filmes, pois expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento quando submetido à tração. Para manter a integridade e a propriedade de barreira, os filmes devem ser hábeis em resistir ao estresse normal encontrado durante sua aplicação (HENRIQUE, 2002).

Os ensaios de tração realizados para os tratamentos com diferentes concentrações de CB e pectina determinaram as propriedades mecânicas: resistência à tração, alongação na ruptura e módulo de elasticidade (ou de Young).

A resistência à tração determina a força necessária para romper o filme, a alongação na ruptura mostra a capacidade de alongamento e o módulo de elasticidade indica a rigidez do material. Para os filmes controle, maior concentração de CBNF aumentou a resistência à tração dos filmes significativamente. Para os filmes de manga, diferentes proporções de CBNF e pectina foram suficientes para aumentar significativamente a resistência à tração dos filmes, o mesmo acontece com os filmes de goiaba.

Através do Quadro 5, tem-se que os filmes controle apresentaram maior resistência à tração e módulo de elasticidade e menor alongação na ruptura do que os filmes com polpa de frutas, que não diferiram entre si. A adição de polpa de frutas influenciou bastante a alongação dos filmes quando comparado ao controle. Isso pode ser explicado pelo fato das polpas conterem sólidos solúveis (9,7°Brix – Manga; 6,8°Brix-Goiaba), os açúcares presentes nas polpas de frutas podem agir como plastificantes naturais e, quando adicionados em grandes quantidades, diminuem a concentração da matriz polimérica, enfraquecem as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, aumentando o volume livre e a mobilidade das moléculas, o que enfraquece os filmes, mas melhora a extensibilidade e flexibilidade (AZEREDO *et al.*, 2016; MARTELLI *et al.*, 2013; OTONI *et al.*, 2014).

Du *et al* (2009) obtiveram filme de pectina (baixo grau de metoxilação), com purê de maçã (38°Brix) e glicerol como plastificante (30%) apresentou resistência a tração de 3.47 MPa, valor inferior ao encontrado nos filmes de pectina com polpa de frutas (manga – 7,846 Mpa e goiaba – 6,943 Mpa). Com relação à alongação na ruptura, o filme com polpa de maçã obteve 48,6%, enquanto o filme com polpa de goiaba obteve 21,46% e o de polpa de manga 22,86%.

Quadro 5 - Resistência à tração de filmes de CBNF e/ou Pectina (MPa).

CBNF (%)	Controle			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	43,02	19,3	44,863	C
25	96,2	8,82	9,168	B
50	123,57	24,99	20,223	A
75	117,98	13,06	11,070	AB
100	114,19	7,6	6,656	AB
CBNF (%)	Manga			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	7,846	0,602	7,673	C
25	9,729	0,831	8,541	B
50	10,800	1,175	10,880	A
75	10,744	0,460	4,281	AB
100	8,085	0,834	10,315	C
CBNF (%)	Goiaba			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	6,943	0,525	7,562	C
25	8,990	0,731	8,131	B
50	9,183	0,834	9,082	AB
75	9,883	0,639	6,466	A
100	7,584	0,382	5,037	C

Valores de médias seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente (Tuckey,  $p < 0,05$ ). CV: coeficiente de variação. n.s.: sem variação significativa ( $p > 0,05$ ). Fonte: Elaborada pela autora.

Quadro 6 - Elongação na ruptura de filmes de CBNF e/ou Pectina (%) (continua)

CBNF (%)	Controle			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	1,57	0,30	19,11	B
25	2,57	0,31	12,06	A
50	1,85	0,32	17,30	AB
75	1,36	0,18	13,24	B
100	1,97	0,58	29,44	AB
CBNF (%)	Manga			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	22,86	2,90	12,67	C
25	23,76	3,98	16,75	BC
50	25,54	2,95	11,53	ABC
75	27,65	3,04	11,00	AB
100	28,42	3,65	12,83	A

Quadro 6 - Elongação na ruptura de filmes de CBNF e/ou Pectina (%) (continuação)

CBNF (%)	Goiaba			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	21,46	2,56	11,92	D
25	25,35	1,51	5,97	BC
50	23,72	1,51	6,38	CD
75	26,97	2,65	9,81	B
100	33,29	2,38	7,14	A

Valores de médias seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente (Tuckey,  $p < 0,05$ ). CV: coeficiente de variação. n.s.: sem variação significativa ( $p > 0,05$ ). Fonte: Elaborada pela autora.

Quadro 7 - Módulo de elasticidade de filmes de CBNF e/ou Pectina (MPa).

CBNF (%)	Controle			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	3648,00	423,00	11,60	D
25	6683,00	428,00	6,40	C
50	9861,00	772,00	7,83	B
75	13255,00	529,00	3,99	A
100	12602,00	1205,00	9,56	A
CBNF (%)	Manga			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	86,73	8,20	9,45	C
25	121,94	17,72	14,53	B
50	154,17	22,09	14,33	A
75	180,71	21,92	12,13	A
100	123,27	19,01	15,42	B
CBNF (%)	Goiaba			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	63,77	7,50	11,76	E
25	125,40	12,12	9,67	D
50	146,21	19,80	13,54	C
75	205,65	14,45	7,03	A
100	175,65	18,31	10,42	B

Valores de médias seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente (Tuckey,  $p < 0,05$ ). CV: coeficiente de variação. n.s.: sem variação significativa ( $p > 0,05$ ). Fonte: Elaborada pela autora.

Em meio celulósico, a pectina pode formar interações intermoleculares entre suas regiões homogalacturônicas e as cadeias de celulose e microfibrilas, assim pequenas frações de pectina podem ser utilizadas para aumentar as propriedades mecânicas (MARTELLI *et al.*, 2013), como pode ser observado nos filmes controle e

nos filmes com polpa de manga.

Wu e Cheng (2017) estudaram filmes de celulose bacteriana nanofibrilada e encontraram valores de alongação de 2.8%, valor bastante inferior ao encontrado nesse trabalho. Esse comportamento pode ser explicado pela adição da polpa de fruta, como relatou Azeredo *et al.* (2016) que os açúcares presentes na polpa agem como plastificantes, melhorando sua capacidade de alongação.

#### **5.3.4 Permeabilidade a vapor de água**

Considerando os resultados apresentados no Quadro 8, observa-se que os filmes controle apresentam melhor propriedade de barreira ao vapor de água do que os filmes com polpa de frutas.

O teor de CBNF em todos os filmes tendeu a reduzir a PVA. Para os filmes controle, a menor PVA foi observada no filme contendo apenas CBNF. Para os filmes com polpa de manga, os menores valores de PVA aconteceram nos filmes com 75% e 100% de CBNF. Para os filmes com polpa de goiaba, filmes com 25% ou mais de CBNF já apresentaram os menores valores de PVA.

Segundo Otoni *et al.* (2014), os açúcares presentes nas polpas podem agir como plastificantes, diminuir a concentração da matriz e aumentar o volume livre, o que leva a um aumento na PVA, o que aconteceu nos filmes adicionados de polpa quando comparados aos filmes controle.

Outro fator que pode ter influenciado na PVA dos filmes de pectina é a sua característica hidrofílica, devido a sua alta capacidade de interagir com a água facilitou a solubilização e permeação dos filmes (MOREIRA, 2010).

Espitia *et al.* (2014b) analisaram filmes de pectina com purê de açaí e obtiveram um filme com valor de PVA ( $2,56 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ) menor do que os valores obtidos nesse trabalho ( $8,815 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  para manga e  $7,808 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  para goiaba). O efeito de outros produtos de frutas em filmes foi estudado anteriormente (OTONI *et al.*, 2014; TULAMANDI *et al.*, 2016; MARTELLI *et al.*, 2013).

Quadro 8 - Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de CBNF e/ou Pectina (g.mm.kPa-1.h-1.m-2).

CBNF (%)	Controle			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	0,534	0,048	8,998	A
25	0,530	0,042	7,883	A
50	0,473	0,039	8,161	B
75	0,408	0,029	7,036	C
100	0,354	0,024	6,744	D
CBNF (%)	Manga			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	8,815	0,542	6,144	A
25	8,763	1,170	13,348	A
50	8,972	0,504	5,617	A
75	7,966	0,768	9,641	AB
100	7,495	0,433	5,775	B
CBNF (%)	Goiaba			
	Médias	Desvios-padrão	CV (%)	Tukey
0	7,808	0,289	3,701	A
25	6,165	0,245	3,977	B
50	5,309	1,718	32,360	B
75	5,372	0,356	6,626	B
100	6,418	0,457	7,128	B

Fonte: Elaborada pela autora.

A média global de permeabilidade ao vapor de água dos filmes controle de CBNF e / ou pectina e dos filmes adicionados de polpa de frutas (manga e goiaba) diferiram significativamente, uma vez que o valor de p é menor do que 0,05, como pode ser observado no Quadro 9. Assim, os filmes de manga apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água do que os filmes de goiaba. E os filmes controle apresentaram menor permeabilidade ao vapor de água do que os filmes adicionados de polpa de frutas.



Quadro 9 - Médias globais e Testes t pareados para diferença entre propriedades de filmes de CBNF e/ou pectina.

Respostas	Médias globais			Testes T (manga x goiaba)	
	Controle	Manga	Goiaba	T	p
PVA	0.456 C	8.309 A	6.236 B	8,11	<0.01
Resistência à tração (MPa)	105.57 A	9.45 B	8.55 B	3,13	<0.01
Elongação na ruptura (%)	1.97 B	25.55 A	26.29 A	-0,83	0,41
Módulo elástico (MPa)	10100.44 A	124.16 B	141.57 B	-1,66	0,10
Opacidade (A.nm.mm-1)	922.21 C	5844.01 B	7645.17 A	-14,37	<0.01
L*	81.35 A	63.55 B	42.66 C	25,44	<0.01
a*	-1.13 C	4.95 B	19.71 A	-32,06	<0.01
b*	8.43 C	56.46 A	17.16 B	27,2	<0.01

Valores de médias seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente (Tuckey,  $p < 0,05$ ). CV: coeficiente de variação. n.s.: sem variação significativa ( $p > 0,05$ ). Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.3.5 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro infravermelho na Figura 9 mostra as bandas encontradas nas matrizes dos filmes, pectina e CBNF, e nas polpas de frutas, manga e goiaba.

As bandas  $3408\text{ cm}^{-1}$  e  $3417\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento O-H da nanocelulose e da água devido às interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, hidroxilas estas provenientes dos monômeros da pectina, o ácido poligalacturônico, respectivamente (SINGTHONG *et al.*, 2004; MANDAL; CHAKRABARTY, 2014).

A banda  $2933\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento dos grupos (-O-CH<sub>3</sub>) presente no ácido galacturônico (LIM *et al.*, 2012). A banda  $1751\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao grupo funcional carbonila C=O presente nos polissacarídeos e está relacionado ao grau de metoxilação (ou grau de esterificação) da pectina, enquanto que a banda  $1627\text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento do íon carboxilato (COO<sup>-</sup>) (GNANASAMBANDAM; PROCTOR, 2000).

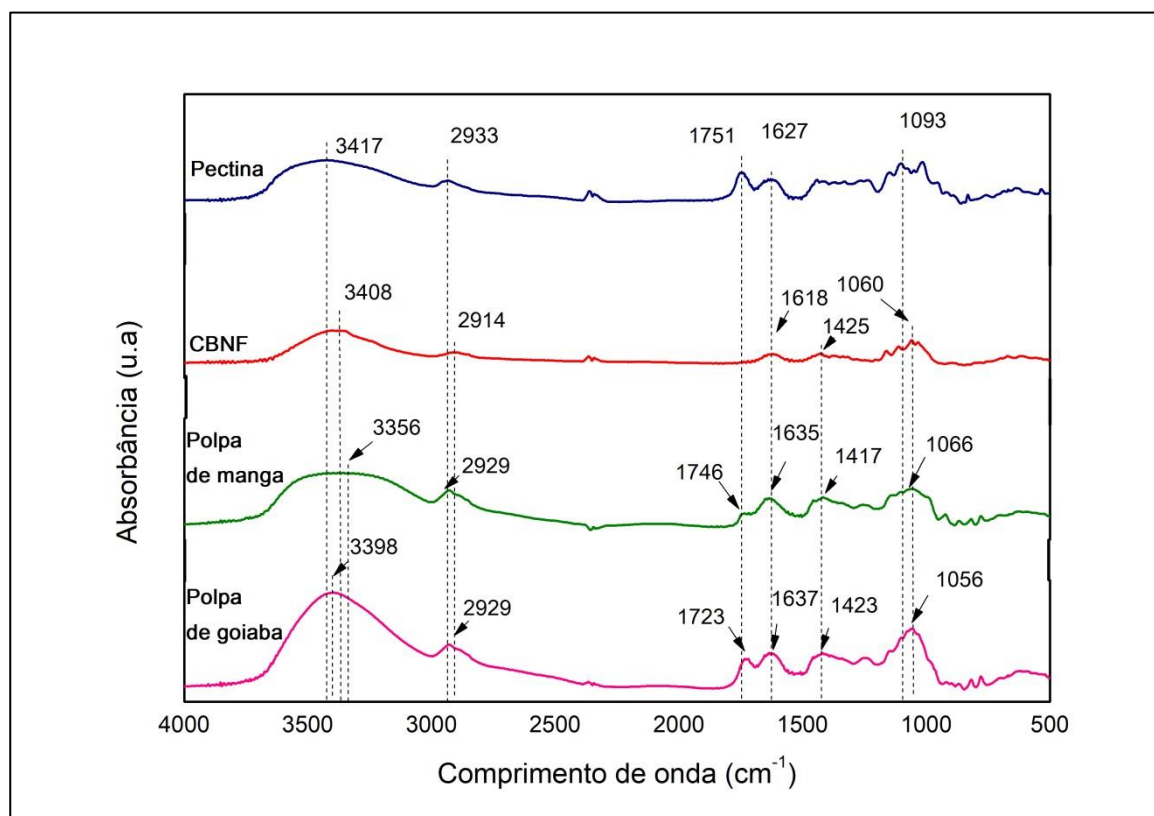
O aumento no valor do grau de esterificação aumenta a intensidade e o valor da área da banda dos grupos carboxila esterificados, o que contribui para a determinação da classificação da pectina em alto ou baixo teor de esterificação. Se a banda esterificada for maior (em valor e intensidade) que a não esterificada, tem-se

uma pectina alto grau de metoxilação, caso contrário, tem-se uma pectina baixo grau de metoxilação (ZANELLA, 2013). Assim, as bandas de FTIR mostram que a pectina utilizada nesse trabalho é de alto grau de metoxilação.

A banda  $2914\text{ cm}^{-1}$  é devido às vibrações de estiramento C-H alifáticos a partir dos grupos alquila da nanocelulose. A banda encontrada em  $1425\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a vibração e flexão das ligações C-H. A banda na região  $1060\text{ cm}^{-1}$  é relacionada ao componente nanocelulósico pelo estiramento de C-O-C do anel de piranose (MANDAL; CHAKRABARTY, 2014).

Observar que as polpas de manga e goiaba tanto possuem bandas características da pectina como da celulose e de polissacarídeos em geral. A polpa de manga tem a banda  $1635\text{ cm}^{-1}$  mais intensa do que a  $1746\text{ cm}^{-1}$ , o que significa que na polpa de manga a pectina presente é a de baixo grau de metoxilação, o que também acontece com a polpa de goiaba, apesar da intensidade da banda dos grupos carboxilas esterificados ( $1723\text{ cm}^{-1}$ ) ser bem mais intensa do que o da polpa de manga.

Figura 9 - Espectros de FTIR para pectina, CBNF e polpas de manga e goiaba.

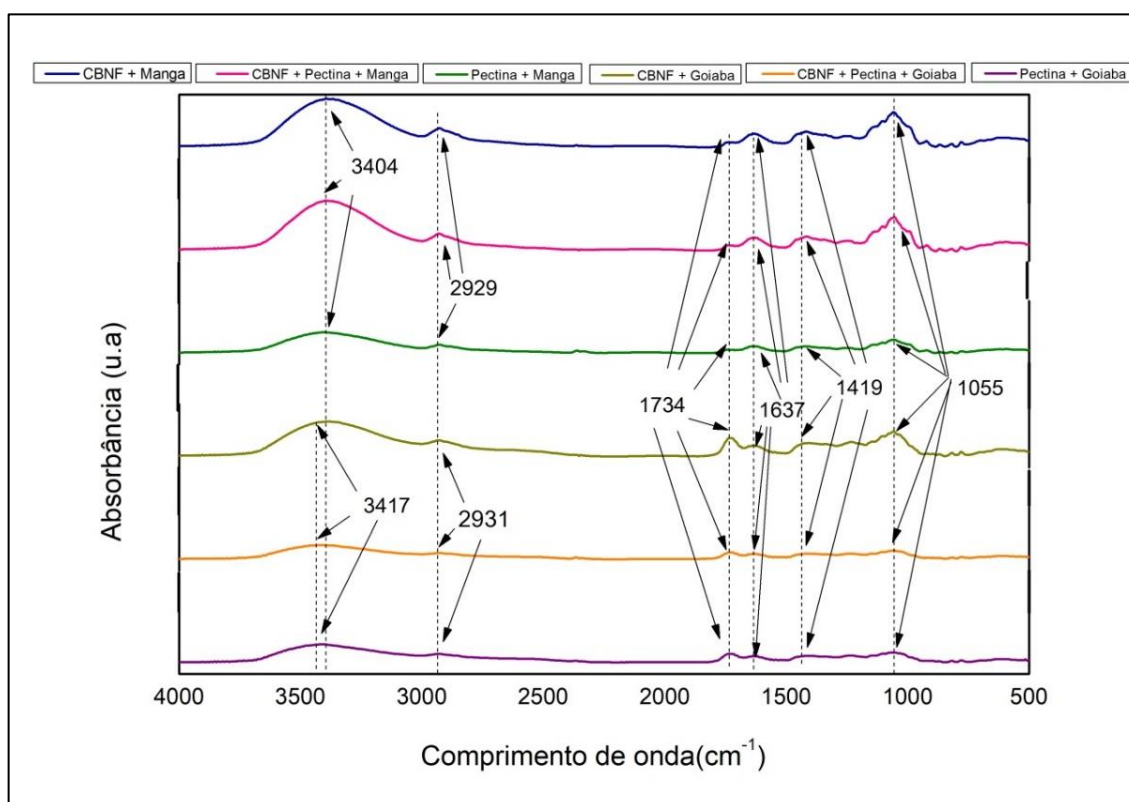


Fonte: Elaborada pela autora.

Foram analisados os filmes com matriz 100% CB, 50%CB-50% Pectina e 100% Pectina em ambas as polpas. O espectro infravermelho dos filmes apresenta uma banda de absorção intensa na região 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  característica de carboidratos cíclicos sendo atribuída ao estiramento vibracional (O-H) (CERQUEIRA *et al.*, 2012; ANTONIOU *et al.*, 2014; KHORASANI *et al.*, 2017). Observa-se uma banda na faixa entre 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída às vibrações simétricas e assimétricas do grupamento C-H, que nos filmes analisados estão relacionados à estrutura da pectina que está presente tanto na matriz, como em ambas as polpas. (TAVARES *et al.*, 2012; CERQUEIRA *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011).

Na região de 1635-1645  $\text{cm}^{-1}$ , são observadas frequências de absorção referentes à vibração de O-H (moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  absorvidas) (PANDEY, 1999; PAIVA *et al.*, 2008). A região entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibração das bandas C-O e C-C de ligações glicosídicas e anéis piranóide característicos de polissacarídeos (MENEGUIN *et al.*, 2017).

Figura 10 - Espectros de FTIR para os filmes.

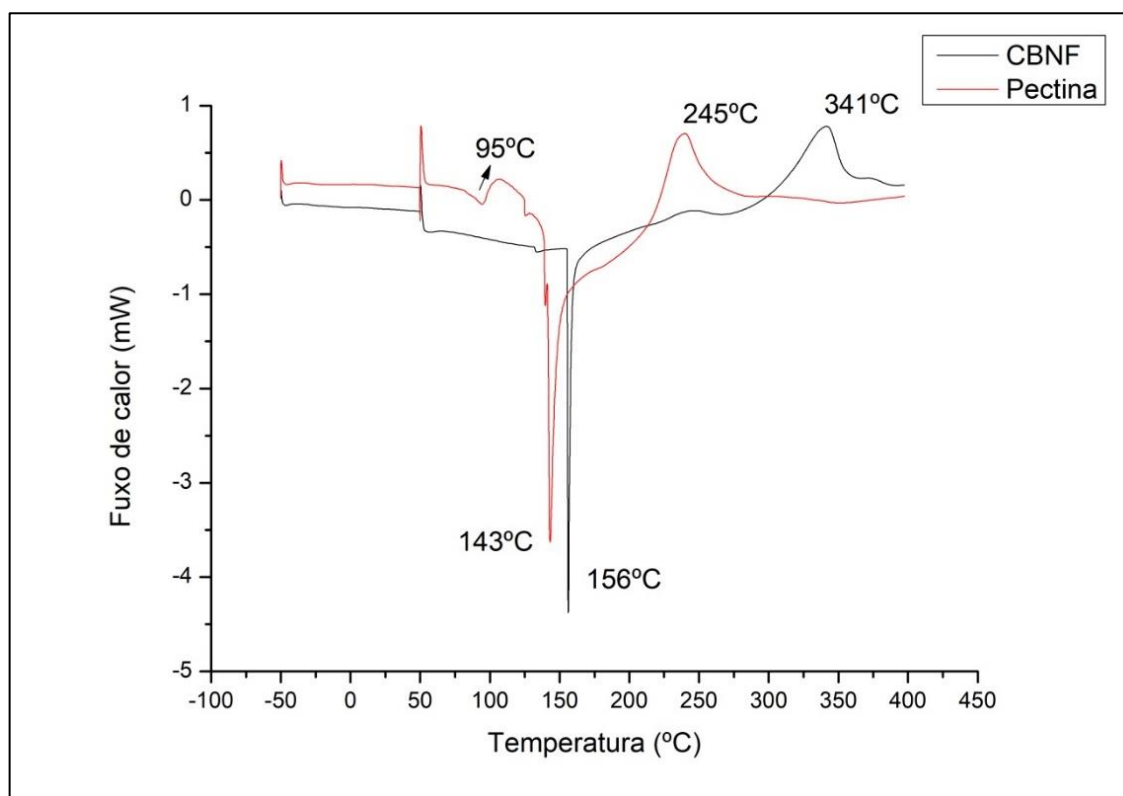


Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Através da Figura 11 podemos observar que a pectina sofre dois eventos entre 50°C e 150°C. Esses dois eventos estão associados à eliminação de água, enquanto que o terceiro evento ocorre a aproximadamente a 245°C e está relacionado a decomposição das cadeias de pectina (Nesic *et al.*, 2017). Para a CBNF o comportamento é similar, o pico endotérmico em aproximadamente 150°C é referente à perda de água e o pico exotérmico aproximadamente a 340°C está ligada à degradação da celulose (LIMA, 2014).

Figura 11 - Curvas de DSC para CBNF e Pectina.



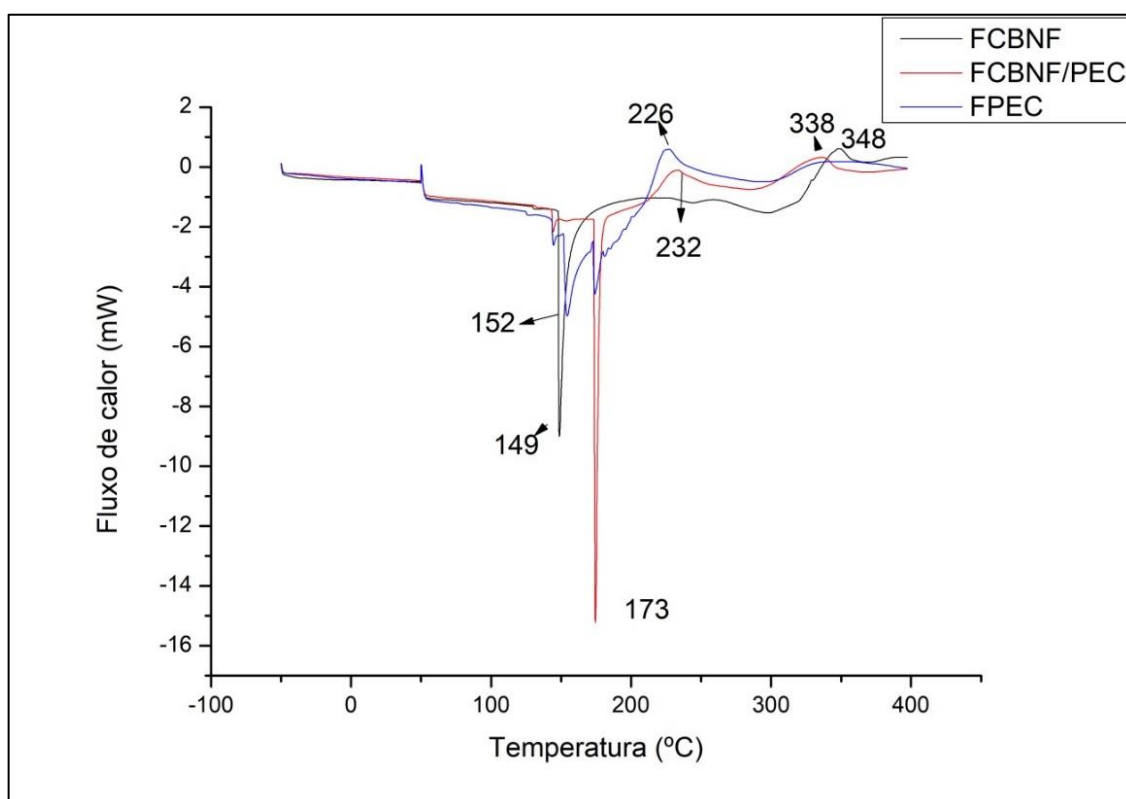
Fonte: Elaborada pela autora.

Os filmes de CBNF e de pectina apresentaram pico endotérmico próximo aos da matriz. O pico exotérmico que está relacionado à degradação da cadeia de pectina e de celulose também estão concordantes com o dos filmes. Para o filme de CBNF e pectina, observa-se dois picos exotérmicos, provavelmente o de 232°C está ligado à degradação das cadeias de pectina, enquanto o pico 338°C está ligado à degradação das cadeias de celulose.

Os filmes de CBNF e/ou pectina com polpa de manga apresentaram picos semelhantes que estão relacionados a perda de água (145°C), degradação das cadeias de pectina (217°C) e degradação das cadeias de celulose (330°C). Mesmo o filme com matriz apenas de pectina apresentou um pico exotérmico relacionado à degradação da celulose (330°C), mostrando que na polpa de manga há presença de celulose, assim como no filme com matriz apenas de CBNF há a presença do pico exotérmico relacionado à cadeia de pectina (217°C), como pode ser visto na figura 13.

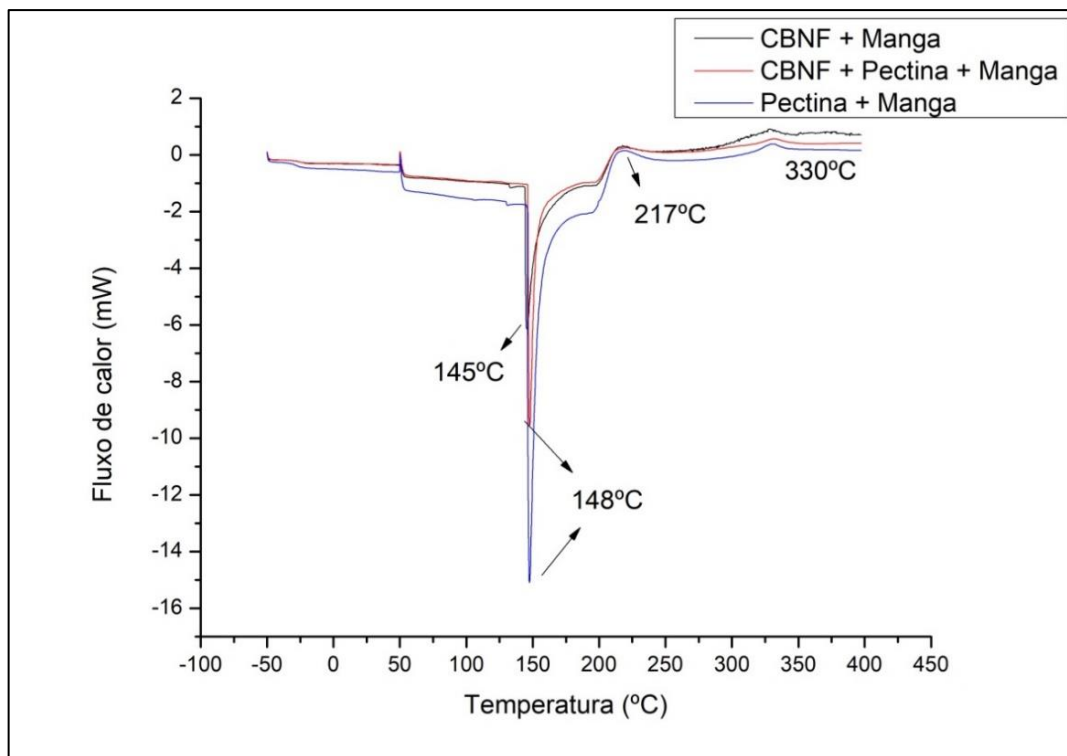
Os filmes com polpa de goiaba apresentaram comportamentos semelhantes, porém apresentaram apenas um pico exotérmico bem definido que está relacionado à degradação da celulose (330°C), como pode ser visto na figura 14.

Figura 12 - Curvas de DSC para os filmes controle de CBNF e/ou Pectina.



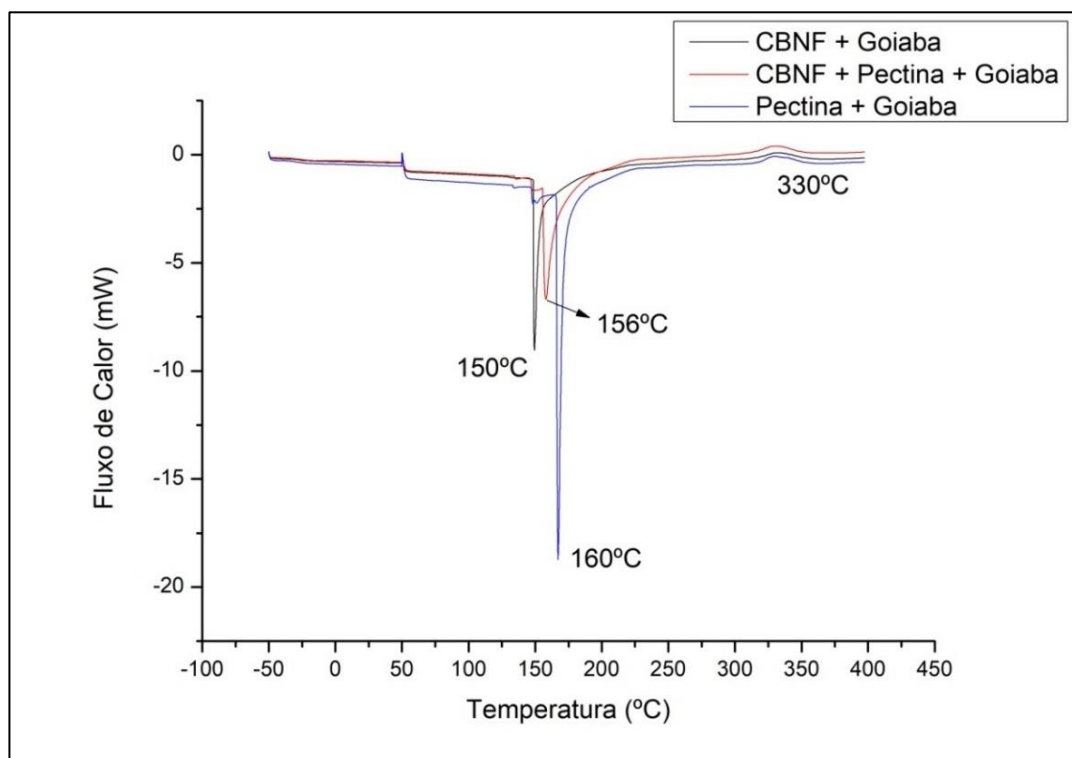
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 13 - Curvas de DSC para filmes de CBNF e/ou Pectina com polpa de manga.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 14 - Curvas de DSC para filmes de CBNF e/ou Pectina com polpa de goiaba



Fonte: Elaborada pela autora.

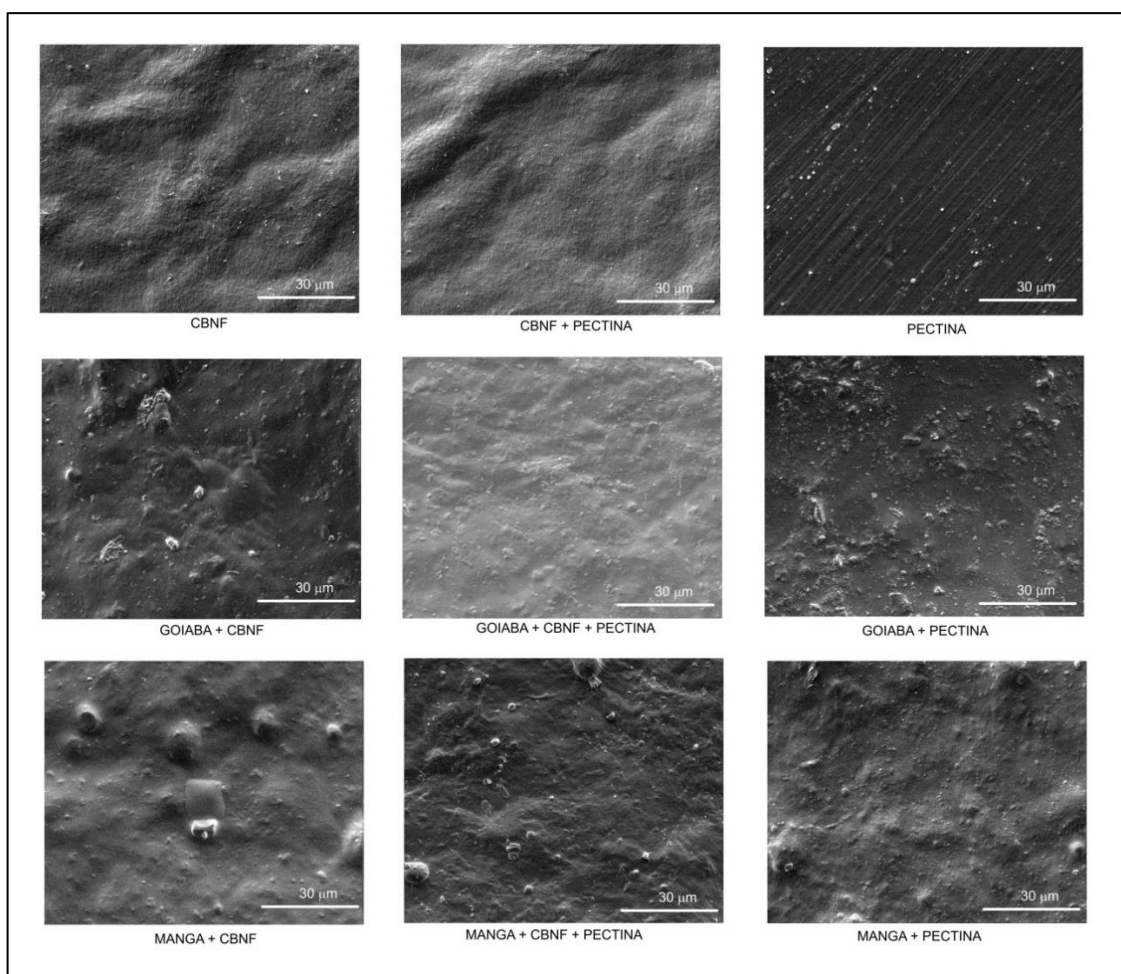
### 5.3.7. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Na figura 15 é possível observar a vista superficial dos filmes através das análises de microscopia. Observa-se que os filmes apresentam-se homogêneos, sem rachaduras e alguns apresentam uma textura áspera.

O efeito da adição de polpa nos filmes pode ser observado através da heterogeneidade dos filmes, através da adição de açúcares presentes nas polpas. Já os filmes controle apresentaram uma superfície mais homogênea quando comparados aos filmes com polpa. Espitia *et al.* (2014b) estudou filmes de pectina e polpa de açaí e encontraram resultados semelhantes.

Esses aglomerados observados nos filmes com polpa de frutas podem ser a interação da CBNF com a pectina, através de ligação de hidrogênio (AZEREDO *et al.*, 2009).

Figura 15 - Micrografias da superfície dos filmes de CBNF e/ou Pectina.



Fonte: Elaborada pela autora.

## 6 CONCLUSÃO

Os filmes produzidos com polpa de frutas não apresentaram boa permeabilidade ao vapor de água, nem propriedades mecânicas, apesar de apresentar uma boa elongação quando comparados aos filmes sem polpa de frutas. Porém, ao analisar a interação entre as matrizes, os filmes apresentaram melhores propriedades mecânicas e de permeabilidade do que os filmes que tinha como matriz apenas CBNF e pectina. Apresentaram bom aspecto visual de cor e opacidade quando comparados entre si, os filmes com polpa de manga apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água, os filmes com polpa de goiaba apresentaram maior opacidade e não houve diferença nas propriedades mecânicas.



## REFERÊNCIAS

ABDUL KHALIL, H.P.S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M.I.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 99, p. 649 - 665, 2014.

ALMEIDA, D. M.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G. Propriedades físicas, químicas e de barreira em filmes formados por blenda de Celulose Bacteriana e fécula de mandioca. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 23, n. 4, p. 538 - 546, 2013.

ANTONIOU, J.; LIU, F.; MAJEED, H.; QAZI, H. J.; ZHONG, F. Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: Effect of polyols as plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 111, p. 359 - 365, 2014.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Review: edible protective coatings for fruits: fundamentals and applications. **Brazilian Journal of Food and Technology**, Campinas, v.17, p. 87-97, 2014.

ASTM. Standard test method for water vapor transmission of materials. E96-00. *In*: ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2000, p. 907 - 914.

ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-01. *In*: ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2001, p. 162-170.

AULIN, C.; GALLSTEDT, M.; LINDSTROM, T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. **Cellulose**, [S.l.], v. 17, n. 3, p. 559-574, 2010.

AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; WOOD, D.; WILLIAMS, T. G.; AVENABUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, [S.l.], v. 74, n. 5, p. N31-N35, 2009.

AZEREDO, H. M. C.; MIRANDA, K. W. E.; ROSA, M. F.; NASCIMENTO, D. M.; MOURA, M. R. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. **Food Science and Technology**, [S.l.], v. 46, n. 1, p. 294 - 297, 2012.

AZEREDO, H. M. C.; MORRUGARES-CARMONA, R.; WELLNER, N.; CROSS, K.; BAJKA, B.; WALDRON, K. W. Development of pectin film with pomegranate juice and citric acid. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 198, p. 101-106, 2016.

BARUD, H. S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S.; MARTINES, M.A.U.; DEXPERTGHYS, J.; MARQUES, R.F.C; MESSADDEQ, Y. RIBEIRO, S. J. L. Thermal characterization of bacterial cellulose-phosphate composite membranes.

**Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 87, n. 3, p. 815 - 818, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº91/2001, de 11 de maio de 2011**. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2011. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/resolucao-rdc-no-91-de-11-de-maio-de-2001.pdf/@download/file/Resolu%C3%A7%C3%A3o%20RDC%20n%C2%BA%2091,%20de%2011%20de%20maio%20de%202001.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2016.

BENITEZ, A. J.; TORRES-RENDON, J.; POUTANEN, M.; WALTHER, A. Humidity and multiscale structure govern mechanical properties and deformation modes in films of native cellulose nanofibrils. **Biomacromolecules**, [S.l.], v. 14, n. 12, p. 4497 - 4506, 2013.

BOURTOOM, T.; Edible films and coatings: characteristics and properties. **International Food Research Journal**, [S.l.], v. 15, n. 3, p. 1 - 12, 2008.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012. xxi, 817 p. ISBN 9788521621249 (broch.).

CARNEIRO, M. J. M. **Produção e caracterização de celulose bacteriana obtida a partir do suco de caju**. 2015. 51p. Monografia (Graduação em Química Bacharelado) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

CARVALHO, R. S. **Biofilme Comestível Biodegradável de Amido de Mandioca e Refrigeração Reduzem Dano Larval de Mosca-das-frutas**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2010. Embrapa Mandioca e Fruticultura, Circular Técnica 98. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/29459/1/circular-98ID27537.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2016.

CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; SIMÕES, J.; TEIXEIRA, J. A.; DOMINGUES, M. R. M.; COIMBRA, M. A.; VICENTE, A. A. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 83, n. 1, p. 179 - 185, 2011.

CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films – A comparative study. **Food Hydrocolloids**, [S.l.], v. 27, n.1, p. 175-184, 2012.

CHAVEZ-PACHECO, J. L., MARTINEZ-YEE, S.; CONTRERAS-ZENTELLA, M.; ESCAMILLA-MARVAN, E. Celulosa Bacteriana em *Gluconacetobacter xylinum*: Biosíntesis y aplicaciones. **Ver. Esp. Cienc. Quimi. Biol**, Distrito Federal, México, v.7, n.1, p.18 - 25, 2004.

CHEN, C. H.; KUO, W. S.; LAI, L. S. Rheological and physical characterization of film-forming solutions and edible films from tapioca starch/decolorized hsian tsaio leaf gum. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 23, n. 8, p. 2132 - 2140, 2009.

CZAJA, W.; KRYSZYŃCZAK, A.; BIELECKI, S.; BROWN JR., R. M. Microbial cellulose-the natural power to heal wounds. **Biomaterials**, [S.l.], v. 27, n. 2, p.145-151, 2006.

DONINI, I. A. N.; SALVI, D. T. B.; FUKUMOTO, F. K.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 165 - 178, 2010.

DU, W. X.; OLSEN, C.W.; AVENA-BUSTILLOS, R.J.; MCHUGH, T.H.; LEVIN, C.E.; FRIEDMAN, M. Antibacterial activity against *E. coli* O157:H7, physical properties, and storage stability of novel carvacrol-containing edible tomato films. **Journal of Food Science**, [S.l.], v. 73, n. 7, p. M378–M383, 2008.

DU, W-X.; OLSEN, C. W., AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. M.; LEVIN, C.E.; FRIEDMAN, M. Effects of allspice, cinnamon, and clove bud essential oils in edible apple films on physical properties and antimicrobial activities. **Food Microbiology & Safe**, [S.l.], v. 74, n. 7, p. M372-M378, 2009.

ESPITIA, P. J. P.; WEN-XIAM, D.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; SOARES, N. F. F.; MCHUGH, T. H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties – A review. **Food Hydrocolloids**, [S.l.], v. 35, p. 287-296, 2014a.

ESPITIA, P. J. P.; AVENA-BUSTILLOS, R. DE J.; DU, W-X.; CHIOU, B-S.; WILLIAMS, T. G.; MCHUGH, T. H.; SOARES, N. DE F. F. Physical and antimicrobial properties of açai edible films formulated with thyme essential oil and apple skin polyphenols. **Journal of Food Science**, [S.l.], v. 79, n. 5, p. M903- M910, 2014b.

FDA. **Direct food substances affirmed as generally recognized as safe**. Subpart BdListing of specific substances affirmed as GRAS, 184.1588-pectins. 2013. Part 184d. Disponível em: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=184.1588>. Acesso em: 01 jun. 2016.

FERRER, A.; PAL, N.; HUBBE, M. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. **Industrial Crops and Products**, [S.l.], v. 95, p. 547 - 582, 2017.

FIGUEIRÓ, S. D.; GÓES, J. C.; MOREIRA, R. A.; SOMBRA, A. S. B. On the physico-chemical and dielectric properties of gultaraldehyde crosslinked galactomannan-collagen films. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 56, n. 3, p. 313 - 320, 2004.

FONTANA, J. D.; DE SOUZA, A. M.; FONTANA, C. K.; TORRIANI, I. L.; MORESCHI, J.C.; GALLOTTI, B. J.; DE SOUZA, S. J.; NARCISCO, G. P.; BICHARA, J. A.; FARAH, L. F. Acetobacter cellulose pellicle as a temporary skin substitute. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [S.l.], v. 24, n. 1, p. 253 - 264, 1990.

GALLO, J. A. Q.; DEBEAUFORT, F.; CALLEGARIN, F.; VOILLEY, A. Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based edible films. **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v. 180, n. 1, p. 37- 46, 2000.

GEA, S.; REYNOLDS, C. T.; ROOHPOUR, N. Investigation into the structural, morphological, mechanical and thermal behavior of bacterial cellulose after a twostep purification process. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 102, p. 9105 - 9110, 2011.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Physical properties of edible modified starche/carboxymethyl cellulose films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [S.l.], v.11, n. 4, p. 697 - 702, 2010.

GIOSAFATTO, C. V. L.; DI PIERRO, P.; MACKIE, A.; PORTA, R.; MARINIELLO, L. Characterization of citrus pectin edible films containing transglutaminase modified phaseolin. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 106, p. 200 - 208, 2014.

GNANASAMBANDAM, R.; PROCTOR, A. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 68, n. 3, p. 327 - 332, 2000.

HENRIQUE, Celina Maria. **Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para aplicação em pós-colheita de hortícolas**. 2002. xiv, 142 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, SP, 2002.

HESTRIN, S.; SCHRAMM, M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose. **Biochemical Journal**, [S.l.], v. 58, n. 2, p. 345 - 352, 1954.

HONG, F.; QIU, K. An alternative carbon source from konjac powder for enhancing production of bacterial cellulose in static cultures by a model strain *Acetobacter acetii* subsp. *xylinus* ATCC 23770. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 72, n. 3, p. 545 - 549, 2008.

HUNGUND, B. S.; GUPTA, S. Improved production of bacterial cellulose from *Gluconacetobacter persimmonis* GH-2. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, [S.l.], v. 2, n. 5, p. 127 - 133, 2010.

ISOGAI, A.; SATIO, T.; FUZUZUMI, H. TEMPO - oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, [S.l.], v. 3, p. 71 - 85, 2011.

JOLIE, R. P., DUVETTER, T., VAN LOEY, A. M., HENDRICKX, M. E. Pectin methylesterase and its proteinaceous inhibitor: a review. **Carbohydrate Research**, [S.l.], v. 345, n. 18, p. 2583 - 2595, 2010.

JUNG, H. I.; JEONG, J. H.; LEE, O.M.; PARK, G. T.; KIM, K.K.; PARK, H. C.; LEE, S. M.; KIM, Y. G.; SON, H. J. Influence of glycerol on production and structural-physical properties of cellulose from *Acetobacter* sp V6 cultured in shake flasks. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 101, n. 10, p. 3602 - 3608, 2010.

KHORASANI, A. C.; SHOJAOSADATI, S. A. Starch and carboxymethylcellulose-coated bacterial nanocellulose-pectin bionanocomposite as novel protective prebiotic matrices. **Food Hydrocolloids**, [S.l.], v. 63, p. 273 - 285, 2017.

KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; UDHARDT, U.; MARSCH, S. Bacterial synthesized cellulose – artificial blood vessels for microsurgery. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 26, n. 9, p. 1561 - 1603, 2001.

KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HESSLER, N.; HORNUNG, M.; SCHMAUDER, H-P.; MARSCH, S. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. **Advances in Polymer Science**, [S.l.], v. 205, p. 49 - 96, 2006.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 90, n. 2, p. 735 - 764, 2012.

LIM, J.; YOO, J.; KO, S.; LEE, S. Extraction and characterization of pectin from Yuza (*Citrus junos*) pomace: A comparison of conventional-chemical and combined physical-enzymatic extraction. **Food Hydrocolloids**, [S.l.], v. 29, n. 1, p. 160 - 165, 2012.

LIMA, A. M.; CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; SANTOS, E. C. M.; TEIXEIRA, J. A.; MOREIRA, R. A.; VICENTE, A. A. New edible coatings composed of galactomannans and collagen blends to improve the postharvest quality of fruits - Influence on fruits gas transfer rate. **Journal of Food Engineering**, [S.l.], v. 97, n. 1, p. 101 - 109, 2010.

LIMA, H. L. S. **Avaliação do potencial do líquido de sisal e do suco de caju para a produção de celulose bacteriana**. 2014. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

LUO, H.; XIONG, G.; HU, D.; REN, K.; YAO, F.; ZHU, Y.; GAO, C.; WAN, Y. Characterization of TEMPO - oxidized bacterial cellulose scaffolds for tissue engineering applications. **Mater. Chemi. and Phys.**, [S.l.], v. 143, n. 1, p. 373 - 379, 2013.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Ial, 4. ed., São Paulo: IAL, 2008.

MAFTOONAZAD, N.; RAMASWAMY, H. S.; MOALEMIYAN, M.; KUSHALAPPA, A. C. Effect of pectin-based edible emulsion coating on changes in quality of avocado exposed to *Lasiodiplodia theobromae* infection. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 68, n. 2, p. 341 - 349, 2007.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly (vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.l.], v. 20, n. 2, p. 462 - 473, 2014.

MARTELLI, M. R.; BARROS, T. T.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; ASSIS, O. B. G. Effect of chitosan nanoparticles and pectin content on mechanical properties and water vapor permeability of banana puree films. **Journal of Food Science**, [S.l.], v. 78, n. 1, p. N98-N104, 2013.

MARTINEZ-SANZ, M.; LOPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M. High-barrier coated bacterial cellulose nanowhiskers films with reduced moistures sensitivity. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1072 - 1082, 2013.

MAY, C. D. Industrial pectins: source, production and applications. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 12, n. 1, p. 79 - 99, 1990.

McGUIRE, R. G. Reporting of objective colour measurements. **Hort Science**, Alexandria, v. 27, n.12, p. 1254 - 1255, 1992.

MENEGUIN, A. B.; CURY, B. S. F.; SANTOS, A. M.; FRANCO, D. F.; BARUD, H. S.; FILHO, E. C. S. Resistant starch/pectin free-standing films reinforced with nanocellulose intended for colonic methotrexate release. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 157, p. 1013 - 1023, 2017.

MILD, R.M.; JOENS, L.A.; FRIEDMAN, M.; OLSEN, C.W.; MCHUGH, T.H.; LAW, B.; RAVISHANKAR, S. Antimicrobial edible apple films inactivate antibiotic resistant and susceptible *Campylobacter jejuni* strains on chicken breast. **Journal of Food Science**, [S.l.], v. 76, n. 3, p. M163 - M168, 2011.

MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. **Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 31, n. 3, p 426 - 428, 1959.

MISHRA, R. K.; BANTHIA, A. K.; MAJEED, A. B. A. Pectin based formulations for biomedical applications: a review. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, [S.l.], v. 5, n. 4, p. 1 - 7, 2012.

MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Current Opinion in Plant Biology**, [S.l.], v. 11, n. 3, p. 266 - 277, 2008.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIM, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v. 40, n. 7, p. 3941 - 3994, 2011.

MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. 2010. 213 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MORILLON, V.; DEBEAUFORT, F.; BLOND, G.; CAPELLE, M.; VOILLEY, A. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [S.l.], v. 42, n. 1, p. 67 - 89, 2002.

MÜLLER, C. M. O. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. 174f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, 2007.

NASCIMENTO, E. S. **Extrato de algaroba como fonte alternativa para produção de celulose bacteriana**. 2014. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

NESIC, A.; RUZIC, J.; GORDIC, M.; OSTOJIC, S.; MICIC, D. Pectin-polyvinylpyrrolidone films: A sustainable approach to the development of biobased packaging materials. **Composites Part B**, [S.l.], v.110, n. 1, p. 56 - 61, 2017.

OTONI, C. G.; DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S.; LOREVICE, M.V.; MATTOSO, L. H. C. Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. **Food Hydrocolloids**, [S.l.], v. 41, p. 188 – 194, 2014.

PANDEY, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **Journal Applied Polymers Science**, [S.l.], v. 71, n. 12, p. 1969-1975, 1999.

PANYAM, J.; LABHASETWAR, V. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Philadelphia, v. 55, n. 3, p. 61 - 71, 2012.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introduction to spectroscopy**. 4. ed., Belmont: Cengage Learning, 2008.

PERUZZO, T; CANTO, E. **O que é o Sorbitol? Que riscos causa aos diabéticos?** Informe n.40. 2010. Disponível em: [http://www.professorcanto.com.br/boletins\\_qui/040.pdf](http://www.professorcanto.com.br/boletins_qui/040.pdf). Acesso em: 01 jun. 2016.

PRAKOBNA, K.; TERENCE, C.; ZHUO, Q.; FURO, I.; BERGLUND, L.A. **Core-shell cellulose nanofibers for biocomposites-nanostructural effects in hydrated state**. Carbohydrate Polymers, [S.l.], v. 125, p. 92 - 102, 2015.

PRASHANTH, M. R. S.; PARVATHY, K. S.; SUSHEELAMMA, N. S.; PRASHANTH, K. V. H.; THA-RANATHAN, R. N.; CHA, A.; ANILKUMAR, G. Galactomannan esters- the simple, cost-effective method of preparation and characterization. **Food Hydrocolloids**, [S.l.], v. 20, n. 8, p. 1198 - 1205, 2006.

RAVISHANKAR, S.; JARONI, D.; ZHU, L.; OLSEN, C.; MCHUGH, T.; FRIEDMAN, M. Inactivation of *Listeria monocytogenes* on ham and bologna using pectin-based

apple, carrot, and hibiscus edible films containing carvacrol and cinnamaldehyde. **Journal of Food Science**, [S./], v. 77, n. 7, p. M377–M382, 2012.

RHIM, J., PARK, H.; SIK H. A. C. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, [S./], v. 38, n. 10 - 11, p. 1629 - 1652, 2013.

ROJAS-GRAU, M. A.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTÍN-BELLOSO, O. Edible coatings to incorporate active ingredients to fresh-cut fruits: a review. **Trends in Food Science & Technology**, [S./], v. 20, n. 10, p. 438 - 447, 2009.

RUBILAR, J. F.; CRUZ, R. M. S.; SILVA, H. D.; VICENTE, A. A.; KHMELINSKII, I.; VIEIRA, M. C. Physico-mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract. **Journal of Food Engineering**, [S./], v. 115, n. 4, p. 466 - 474, 2013.

SABA, N.; MOHAMMAD, F.; PERVAIZ, M.; JAWAIS, M.; ALOTHMAN, O. Y.; SAIN, M. Mechanical, morphological and structural properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S./], v. 97, p. 190 - 200, 2017.

SANTOS, S. M.; CARBAJO, J. M.; QUINTANA, E.; IBARRA, D.; GOMEZ, N.; LADERO, M.; EUGENIO, M. E.; VILLAR, J. C. Characterization of purified bacterial cellulose focused on its use on paper restoration. **Carbohydrate Polymers**, [S./], v. 116, p. 173 - 181, 2015.

SATIO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y.; ISOHAI, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO- Mediated Oxidation of native Cellulose. **Biomacromolecules**, [S./], v. 8, n. 8, p. 2485 - 2491, 2007.

SAXENA, I. M. E.; BROWN JR, M. R. Biochemistry and Molecular Biology of Cellulose Biosynthesis in Plants: Prospects for Genetic Engineering. **Advances in Plant Biochemistry and Molecular Biology**, [S./], v.1, p. 135 - 160, 2008.

SHAH, N.; UL-ISLAM, M.; KHATTAK, W. A.; PARK, J. K. Overview of bacterial cellulose composites: a multipurpose advanced material. **Carbohydrate Polymers**, [S./], v. 98, n. 2, p. 1585 - 1598, 2013.

SHI, Z.; ZHANG, Y.; PHILLIPS, G. O.; YANG, G. Utilization of bacterial cellulose in food. **Food Hydrocolloids**, [S./], v. 35, p. 539 - 545, 2014.

SHIMIZU, M.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions. **Journal of Membrane Science**, [S./], v. 500, p. 1 - 7, 2016.

SILVA, D. L. **Influência da adição de nanocristais e nanofibrilas de celulose extraídas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades de embalagens biodegradáveis ativas à base de pectina**. 2016. 168f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.



SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2005.

SINGTHONH, J.; CUI, S. W.; NINGSANOND, S.; GOFF, H. D. Structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of Krueo Ma Noy (*Cissampelos pareira*) pectin. **Carbohydrate Polymers**, [S./], v. 58, n. 7, p. 391-400, 2004.

SIRÓ, I. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, [S./], v. 17, n. 3, p. 459 - 494, 2010.

SOARES, N. F. F.; PIRES, A. C. S.; CAMILLOTO, G. P.; SILVA, P. S.; ESPITIA, P. J. P.; SILVA, W. A. Recent patents on activ packaging for food application. **Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture**, [S./], v. 1, n. 2, p.171 - 178. 2009.

SOCRÁTES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**. England: John Wiley & Sons, 2001.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. **Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications**. Trends in Food Science & Technology, Cambridge, v. 18, n. 2, p. 84 - 95, 2007.

SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. **Food Research International**, [S./], v. 40, n. 3, p.365 - 370, 2007.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, [S./], v. 17, n. 4, p. 835 - 848, 2010.

SWISSA, M.; ALONI, Y.; WEINHOUSE, H.; BENIZMAN, M. Intermediary steps in acetobacter xylinum cellulose synthesis: studies with whole cells and cell-free preparations of the wild type and a celluloseless mutante. **Journal of Bacteriology**, [S./], v. 143, n. 3, p. 1142 - 1150, 1980.

TAVARES, K. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; NUNES, C. A.; PINHEIRO, A. C. M. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 1164 - 1168, 2012.

TULAMANDI, S.; RABGARAJAN, V.; RIZVI, S. S. H.; SINGHAL, R. S.; CHATTOPADHYAY, S. K.; SAHA, N. C. **A biodegradable and edible packaging film based on papaya puree, gelatina, and defatted soy protein**. Food Packaging and Shelf Life, [S./], v. 10, p. 60 - 71, 2016.

VANDAMME, E. J.; DE BAETS, S.; VANBAELEN, A.; JORIS, K.; DE WULF, P. Improved production of bacterial cellulose and its application potencial. **Polymer Degradation and stability**, [S./], v. 59, v. 1 - 3, p. 93 - 99, 1998.

VAZQUEZ, A.; FOREST, M.L.; CERRUTI, P.; GALVANO, M. Bacterial Cellulose from Simple and LowCost Production Media by *Gluconacetobacter xylinus*. **Journal of Polymers and Environment**, [S.l.], v. 21, n. 2, p. 1 - 10, 2013.

VASQUES, T. C. **Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial**. 2007. 140f. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, Lisboa, v. 21, n. 3 - 4, p. 10 - 19, 2009.

VIDECOQ, P.; GARNIER, C.; ROBERT, P.; BONNIN, E. Influence of calcium on pectin methylesterase behaviour in the presence of medium methylated pectins. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 86, n. 4, p.1657 - 1664, 2011.

VIJAYAKRISHNAN, P. R.; NICOLINI, M. M.; MORALES, J. O.; VELAGA, S. Effect of plasticizers on the physico-mechanical properties of pullulan based pharmaceutical oral films. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S.l.], v. 96, p. 290 - 298, 2017.

ZANELLA, K. **Extração da pectina da casca da laranja-pera (*Citrus sinensis* L. Osbeck) com solução diluída de ácido cítrico**. 2013. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2013.

WANG, J.; CAO, Y.; SUN, B.; WANG, C. Physicochemical and release characterisation of garlic oil  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 127, n. 4, p. 1680 - 1685, 2011.

WU, Y.; LUO, X.; LI, W.; SONG, R.; LI, J.; LI, Y.; LI, B.; LIU, S. Green and biodegradable composite films with novel antimicrobial performance based on cellulose. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 197, n. 4, p. 250 - 256, 2016.

WU, C.; CHENG, K. Strong, thermal-stable, flexible and transparente films by self-assembled TEMPO-oxidized bacterial cellulose nanofibers. **Cellulose**, [S.l.], v. 24, n. 1, p. 269 - 283, 2017.

YAMADA, Y.; HOSHINO, K.; ISHIKAWA, T. The phylogeny of acetic acid bacteria based on the partial sequences of 16S ribosomal RNA: the elevation of the subgenus *Gluconoacetobacter* to the generic level. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, [S.l.], v. 61, n. 8, p. 1244 - 1251, 1997.

YODSUWAN, N.; OWATWORAKIT, A.; NGAOKLA, A.; TAWICHAJ, N.; SOYKEABKAEW, N. **Effect of carbon and nitrogen sources on bacterial cellulose production for bionanocomposite materials**. 1st Mae FahLuang University International Conference 2012. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/b018/987c93f86c738b219da608e4c3a1d52cfc61.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2016.