



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



TESE DE DOUTORADO

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS VEGETAIS PARA
MATERIAL DE REFORÇO NA PRODUÇÃO DE
FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE GELATINA**

PRISCILA SANTOS SOUZA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Antonia Lucia de Souza

Coorientadora: Dr^a. Cristiani Viegas Brandão Grisi

Área de concentração: Química Orgânica

***João Pessoa – PB - Brasil
Novembro/2024***



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



TESE DE DOUTORADO

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS VEGETAIS PARA MATERIAL DE REFORÇO NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE GELATINA

Priscila Santos Souza*

Tese de doutorado submetida ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Orgânica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Antonia Lucia de Souza

Coorientadora: Dr^a. Cristiani Viegas Brandão Grisi

Área de concentração: Química Orgânica

**João Pessoa – PB – Brasil
Novembro/2024**

Catálogo de Publicação na Fonte. UFPB - Biblioteca Central

S729a Souza, Priscila Santos.

Aproveitamento de resíduos vegetais para material de reforço na produção de filmes biodegradáveis à base de gelatina / Priscila Santos Souza. - João Pessoa, 2024.
119 f. : il.

Orientação: Antonia Lucia de Souza.

Coorientação: Cristiani Viegas Brandão Grisi.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Celulose vegetal - Embalagens biodegradáveis. 2. Microcelulose - Casca de abacaxi. 3. Microcelulose - Feijão-caupi - Casca da vagem. 4. Microcelulose - Palha de milho. 5. Microcelulose - Filme de gelatina. I. Souza, Dra Antonia Lucia de. II. Grisi, Dra Cristiani Viegas Brandão. III. Título.


UFPB/BC

CDU 661.728(043)


Elaborado por ANNA REGINA DA SILVA RIBEIRO - CRB-15/24

Tese de Doutorado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Química


Aprovada pela banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **ANTONIA LUCIA DE SOUZA**
Data: 29/11/2024 17:52:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Profa. Dra. Antonia Lucia de Souza (Orientadora)
Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **CRISTIANI VIEGAS BRANDAO GRISI**
Data: 04/12/2024 16:45:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Profa. Dra. Cristiani Viegas Brandão Grisi (Coorientadora)
Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **DAYSE DAS NEVES MOREIRA**
Data: 20/12/2024 14:23:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Profa. Dra. Dayse das Neves Moreira (Examinadora Interna)
Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **RENATE MARIA RAMOS WELLEN**
Data: 11/12/2024 14:44:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen (Examinadora Interna)
Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **GLORIA MARIA VINHAS**
Data: 04/12/2024 16:23:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Gloria Maria Vinhas (Examinadora Externa)
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFPE

Documento assinado digitalmente
 **JOSIVANDA PALMEIRA GOMES**
Data: 19/12/2024 09:35:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Josivanda Palmeira Gomes (Examinadora Externa)
Programa de Pós-Graduação em Engenharias Agrícola e de Processos – UFCG

Dedicatória

Dedico esta tese à minha mãe Sônia, ao meu pai Rosélio, às minhas irmãs: Vanêssa e Roseane, a minha família que é a minha base de tudo.

À minha avó Terezinha, sempre com seus conselhos e amor pela família, e aos meus avôs que agora me assistem e me iluminam do céu, Alfredo, Francisco e Francisca.

Dedico também a todos os amigos e amigas, pelo carinho, suporte e ajuda nos momentos em que mais precisei.

Por fim, dedico aos meus sobrinhos, que são minhas fontes de inspiração para lutar por um legado melhor para as novas gerações.

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as bençãos, em especial saúde, coragem, discernimento e sabedoria durante toda jornada.

À minha família (mãe Sônia, pai Rosélio, minhas irmãs Vanêssa e Roseane, meus sobrinho, sobrinhas e meus cunhados) por ser meu porto seguro, pelos ensinamentos-base e constantes em minha vida, por compreenderem minha ausência, apoiarem e confiarem nas minhas decisões.

À coordenação, secretaria e corpo docente do Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), pelo apoio e ensinamentos importantes para realização da pesquisa e meu crescimento profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de Estudos que financiou meus anos de dedicação à essa pesquisa e à Fundação de Amparo à Pesquisa da Paraíba (FAPESQ/PB) pelo auxílio financeiro concedido ao projeto de pesquisa que resultou neste trabalho.

À minha orientadora professora Dra. Antonia Lucia de Souza, por aceitar o desafio inicial do desenvolvimento do projeto, pelo apoio e ensinamentos.

À minha coorientadora Dra. Cristiani Viegas Brandão Grisi pelos ensinamentos, dedicação, motivação, carinho e grande suporte durante toda a jornada.

Aos professores que aceitarem e participaram como membros da banca examinadora desta pesquisa, e pelas suas valiosas contribuições.

Aos colegas e amigos do curso do PPGQ-UFPB pela companhia durante as aulas e demais atividades acadêmicas e por tornarem a jornada mais leve.

À coordenação, professores e secretaria do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB pela disponibilidade do laboratório e pelo suporte durante a realização da pesquisa.

Aos técnicos do LACOM (Fernando, Ginetton e Saulo) pelo apoio durante as análises desta pesquisa e amizade.

Aos técnicos de laboratório Breno do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da UFPB pela execução de análises desta pesquisa.

Aos colegas e amigos do LACOM pela companhia durante as atividades laboratoriais e momentos de descontração. Em especial a Lucas, Túlio, Luana, Rita, Sara, Juliana, Érica, Dayene e Sanierlly.

Ao Professor Ércules Epaminondas de S. Teotônio e seu aluno Paulo, ambos do

Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFPB, pela realização das análises térmicas.

Ao professor Marcus Vinicius da Universidade Federal da Bahia (UFBA) pelas análises por Microscopia de Força Atômica (MFA).

À Hilton Vinínius, representando a INOVA - UFPB, pela análise e depósito das patentes.

Aos amigos e pessoas especiais por me proporcionarem momentos que tornaram a jornada mais leve, pelos conselhos, incentivos e por todo o carinho e suporte. Especialmente a Rayla Vilar, Débora Cristina, Sivanilde Ribeiro, Greyci Kelly, Lucas Viana, Túlio Silvestre, Jhonnys Hortencio, Kamylla Leite, Paula Rocha, Hortência Guimarães, Paloma Lima, Pascual Boloños e Verónica Berbel.

Á todos que, de forma direta ou indireta, tenham contribuído para a realização deste trabalho.

RESUMO

SOUZA, P. S. **Aproveitamento de resíduos vegetais para material de reforço na produção de filmes biodegradáveis à base de gelatina** (tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2024.

O consumo de embalagens biodegradáveis proveniente de fontes renováveis, têm se tornado uma resposta a um mercado que busca cada vez mais a inserção de materiais sustentáveis na indústria, para atender as demandas de consumidores cada vez mais preocupados com as problemáticas ambientais. Visando contribuir ao desenvolvimento da técnica de embalagens biodegradáveis, este estudo teve por objetivo, desenvolver e caracterizar filmes de gelatina comercial reforçado com microceluloses de resíduos vegetais. Na primeira etapa foram extraídas e avaliadas microceluloses provenientes da casca da vagem de feijão caupi (*Vigna unguiculata*), CFMC, não reportado pela literatura, palha de milho (*Zea mays L*), PMMC, e casca de abacaxi (*Ananas camosus*), CAMC. Para extração das microceluloses, os resíduos passaram por tratamento químico, seguido de moagem de bolas com hidrólise ácida. Os resíduos *in natura*, celuloses e microceluloses (MCs) foram investigadas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios X (DRX) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Microscopia de Força Atômica (MFA). Nos espectros de FTIR, houve desaparecimento das bandas de absorção características da hemicelulose e lignina em 1720, 1600, 1250 e 830 cm^{-1} . A TGA/DTG das microceluloses apresentou Tmax entre 200-345°C. A DRX mostrou que as MCs apresentaram índices de cristalinidade entre 69,23-75%. As micrografias demonstram materiais em escala micrométrica com conformações compactas e lamelares. Por demonstrarem maior eficiência na obtenção de microcelulose para CFMC e PMMC (30,54 e 22,54 %, respectivamente, a partir do material *in natura*), eles foram selecionados para aplicação nos filmes. Na etapa de produção dos filmes foram estudadas 11 formulações definidas por delineamento experimental fatorial 2² com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, além disto foi utilizado um filme controle (FC) sem adição das microceluloses, com 2.00% de gelatina e 2.00% de glicerol. Os filmes desenvolvidos foram caracterizados quanto as propriedades mecânicas, estruturais, físicas e químicas. Os resultados mostraram que o filme ótimo (FO) proveniente do delineamento experimental foi a formulação com 1.00% de PMMC e 1.00% de CFMC. A adição das CMFs resultou em filmes 4x mais resistente que o FC (2.71 MPa), reduziu a permeabilidade ao vapor de água (PVA) de 6.33×10^{-4} para 2.82×10^{-4} ($\text{gH}_2\text{Omm/m}^2 \text{ h mmHg}$), diminui a solubilidade (75.82%) e passou de uma biodegradação total em 1 dia (FC) para 73.06% em 3 dias (FO). O uso de PMMC e CFMC mostrou ser promissor, pois foram capazes de melhorar as propriedades estruturais do FO em relação ao FC. Assim, o filme produzido com 1% PMMC e 1% CFMC pode ser aplicado na indústria de embalagens e se torna uma possível alternativa aos plásticos convencionais.

Palavras-Chaves: celulose vegetal; casca de abacaxi; casca da vagem de feijão-caupi; palha de milho; filme de gelatina

ABSTRACT

SOUZA, P. S. **Aproveitamento de resíduos vegetais para material de reforço na produção de filmes biodegradáveis à base de gelatina** (tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2024.

The consumption of biodegradable packaging from renewable sources has become a response to a market increasingly seeking the incorporation of sustainable materials in the industry, in order to meet the demands of consumers who are more concerned with environmental issues. Aiming to contribute to the development of biodegradable packaging techniques, this study aimed to develop and characterize films made from commercial gelatin reinforced with microcelluloses from plant waste. In the first stage, microcelluloses were extracted and evaluated from the pods of the cowpea bean (*Vigna unguiculata*), CPMC, not reported in the literature, corn straw (*Zea mays* L.), CSMC, and pineapple peel (*Ananas comosus*), PPMC. To extract the microcelluloses, the residues underwent chemical treatment followed by ball milling with acid hydrolysis. The raw residues, cellulose and microcelluloses (MCs) were investigated using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). In the FTIR spectra, the absorption bands characteristic of hemicellulose and lignin at 1720, 1600, 1250, and 830 cm^{-1} disappeared. The TGA/DTG of the microcelluloses showed T_{max} between 200-345°C. XRD revealed that the MCs exhibited crystallinity indexes between 69.23-75%. The micrographs showed materials at the micrometric scale with compact and lamellar conformations. Due to their higher efficiency in obtaining microcellulose from CPMC and CSMC (30.54% and 22.54%, respectively, from raw material), they were selected for use in the films. In the film production stage, 11 formulations were studied, defined by a 2^2 factorial experimental design with 4 axial points and 3 central points. Additionally, a film control (FC) was used without the addition of microcelluloses, containing 2.00% gelatin and 2.00% glycerol. The developed films were characterized in terms of their mechanical, structural, physical and chemical properties. The results showed that the film optimal (FO) from the experimental design was the formulation with 1.00% CSMC and 1.00% CPMC. The addition of MCs resulted in films that were 4x more resistant than the FC (2.71 MPa), reduced water vapor permeability (PVA) from 6.33×10^{-4} to 2.82×10^{-4} ($\text{gH}_2\text{Omm/m}^2 \text{ h mmHg}$), decreased solubility (75.82%), and increased biodegradation from a total degradation in 1 day (FC) to 73.06% in 3 days (FO). The use of CSMC and CPMC proved to be promising, as they were able to improve the structural properties of the FO compared to the FC. Thus, the film made with 1% CSMC and 1% CPMC can be applied in the packaging industry and presents a potential alternative to conventional plastics.

Keywords: vegetable cellulose; pineapple skin; cowpea pod skin; corn stalks; gelatin film

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

A - área do filme (m^2);
a* - componente vermelho-verde;
ABRE - Associação Brasileira de Embalagens;
ATR - Reflectância Total Atenuada;
b* - componente amarelo-azul;
CAMC - casca de abacaxi microcelulose;
CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior;
CAST - Casca de abacaxi sem tratamento;
CAT1 - Casca de abacaxi após tratamento ácido;
CAT2 - Casca de abacaxi após tratamento básico;
CFMC - Casca da vagem de feijão microcelulose;
CFST - Casca da vagem de feijão sem tratamento;
CFT1 - Casca da vagem de feijão após tratamento ácido;
CFT2 - Casca da vagem de feijão após tratamento ácido;
Ci - inclinação da reta gerada pelo ganho de peso do sistema em função do tempo;
CMFs – Celulose microfibrilada;
CNFs – Celulose nanofibriladas;
CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico;
CNSs - nanoesferas de celulose;
CONAFER - Confederação Nacional das Associações de Farmácias e Farmacêuticos;
DRX - Difração de Raio-x;
DSC - Calorimetria diferencial de varredura;
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;
EP - Emulsão de Pickering;
FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations;
FAOSTAT - Food and Agriculture Organization of the United Nations;
FC - Filme controle;
FG - Filme de gelatina;
FO - Filme ótimo;
FTIR - espectroscopia infravermelho de transformada de Fourier;
Gel – Gelatina;
HPH - homogeneização de alta pressão;

Iam: Intensidade do halo amorfo;

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;

Ic - Intensidade do pico cristalino para a celulose cristalina;

IV – Infravermelho;

L - Linear;

L* - Luminosidade;

LACOM - Laboratório de Combustíveis e Materiais;

LCCQS - Laboratório de Composto de Coordenação e Química de Superfície;

MC – Microcelulose;

MCBC - Microcristais de celulose bacteriana;

MCC - Microcristais de celulose;

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

Mf – Massa final;

MFA - Microscopia de força atômica;

MFC - Microfibras de celulose;

Mi – Massa inicial;

MLP - Microscopia de luz polarizada;

NC – Nanocelulose;

NCBC - Nanocristais de celulose bacteriana;

NCC – Nanocristais de celulose;

NCG – Nanocelulose e gelatina;

NFC – Nanofibrilas de celulose;

Nm – Nanometro;

NMR - Ressonância nuclear magnética;

PA - Percentual de alongamento;

PE – Polietileno;

PEBD - Polietileno de baixa densidade;

PEG – Polietilenoglicol;

P_{fs} - massa final do material seco que não se dissolveu;

pH – potencial hidrogeniônico;

P_{is} - massa inicial do material seco;

PLA – Poli (ácido láctico);

PMMC - Palha de milho microcelulose;

PMST - Palha de milho sem tratamento;

PMT1 - Palha de milho após tratamento ácido;

PMT2 - Palha de milho após tratamento básico;

PP – Polipropileno;

PROPESQ/UFPB - Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade Federal da Paraíba;

PS – Poliéster;

P_s - Pressão de saturação do vapor de água a 25°C (mmHg);

PTFE – Politetrafluoretileno;

PVA - Permeabilidade ao vapor de água;

PVC - Policloreto de vinila;

Q – Quadrático;

Rend_G - Rendimento geral dos processos de extração das CMFs expresso em percentual;

Rend_M - Rendimento da extração das microceluloses a partir das celuloses obtidas;

RT - Resistência à tração;

TGA - análise térmica termogravimétrica;

T_{máx} – Temperatura máxima;

T_{offset} – Temperatura de saída;

T_{onset} – Temperatura de entrada;

UFPB - Universidade Federal da Paraíba;

UR₁ - Umidade relativa da câmara (75%);

UR₂ - Umidade relativa no interior da cápsula (0%);

USDA - United States Department of Agriculture;

UV-vis – Ultravioleta visível;

X - Espessura (mm);

X₁ - Teor de microcelulose da palha de milho;

X₂ - Teor de microcelulose da casca da vagem de feijão caupi;

ΔE - Diferença total de cor.

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 - RENDIMENTO GLOBAL DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE CMFs.....	53
EQUAÇÃO 2 - RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DAS MICROCELULOSES	53
EQUAÇÃO 3 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE.....	56
EQUAÇÃO 4 - MODELO POLINOMIAL QUADRÁTICO DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	58
EQUAÇÃO 5 - PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA	59
EQUAÇÃO 6 - DIFERENÇA TOTAL DE COR.....	59
EQUAÇÃO 7 - OPACIDADE.....	60
EQUAÇÃO 8 - SOLUBILIDADE.....	60
EQUAÇÃO 9 – BIODEGRADABILIDADE	61
EQUAÇÃO 10 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	83
EQUAÇÃO 11 - PERCENTUAL DE ALONGAMENTO	83
EQUAÇÃO 12 - PRESSÃO AO VAPOR DE ÁGUA	83

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA REPRESENTATIVA DA CELULOSE EM PLANTAS	24
FIGURA 2 - MODELOS MOLECULARES DE ALOMORFOS DE CELULOSE I E II	26
FIGURA 3 - CASCA DA ABACAXI	27
FIGURA 4 - PALHA DE MILHO	28
FIGURA 5 - CASCA DE FEIJÃO CAUPI	29
FIGURA 6 - DIFERENTES MORFOLOGIAS DE CELULOSE FRACIONADA OBTIDAS POR TÉCNICAS QUÍMICO-MECÂNICAS	31
FIGURA 7 - MÉTODOS QUÍMICO-MECÂNICOS USADOS PARA A EXTRAÇÃO DA CELULOSE FRACIONADA	32
FIGURA 8 - MECANISMO DE HIDRÓLISE ÁCIDA DA CELULOSE	33
FIGURA 9 - VISTA ESQUEMÁTICA DO MOVIMENTO DA MISTURA DE BOLA E PÓ EM MOINHO DE BOLAS	34
FIGURA 10 - PRINCIPAIS TIPOS DE EMBALAGENS	35
FIGURA 11 - FILMES (A) (B) E REVESTIMENTO COMESTÍVEL (C).....	37
FIGURA 12 - MONÔMERO DE GELATINA.....	38
FIGURA 13 - INTERAÇÃO ENTRE MATRIZ COM PLASTIFICANTE.....	42
FIGURA 14 - TÉCNICA DE PROCESSAMENTO POR CASTING.....	43
FIGURA 15 - FLUXOGRAMA DA OBTENÇÃO DA MICROCELULOSE DAS CASCAS E PALHAS DE ABACAXI, FEIJÃO E MILHO	51
FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DA CARACTERIZAÇÃO DA MICROCELULOSE DAS CASCAS E PALHAS DE ABACAXI, FEIJÃO E MILHO	55
FIGURA 17 - FLUXOGRAMA DE OBTENÇÃO DOS FILMES	57
FIGURA 18 - ESPECTROS FTIR DA (A) CASCA DE ABACAXI; (B) CASCA DA VAGEM DE FEIJÃO CAUPI; (C) PALHA DE MILHO	64
FIGURA 19 - CURVAS DE TGA E DTG DA (A) CASCA DE ABACAXI; (B) CASCA DA VAGEM DE FEIJÃO CAUPI; (C) PALHA DE MILHO	67
FIGURA 20 - ESPECTRO DE DRX (A) CASCA DO ABACAXI, (B) VAGEM DO FEIJÃO E (C) PALHA DO MILHO.....	71
FIGURA 21 - MICROGRAFIAS DAS CELULOSES MICROFIBRILADAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (A) CASCA DE ABACAXI; (B) CASCA DA VAGEM DE FEIJÃO CAUPI; (C) PALHA DE MILHO.....	75
FIGURA 22 - IMAGEM DE MFA: ALTURA, ALTURA 3D E FASE INSERIDA (A) CASCA DE ABACAXI -	

CAMC, (B) CASCA DE VAGEM DE FEIJÃO-CAUPI - CFMC E (C) PALHA DE MILHO – PMMC	77
FIGURA 23 - GRÁFICOS DE PARETO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO – RT (A); ALONGAMENTO NA RUPTURA - PA (B) E PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA – PVA (C) 80	80
FIGURA 24 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA GERADA PARA A VARIÁVEL RESPOSTA: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO – RT (A); ALONGAMENTO NA RUPTURA - PA (B) E PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA – PVA (C).....	82
FIGURA 25 - VALOR PREVISTO E PERFIL DE DESEJABILIDADE	84
FIGURA 26 - ESPECTROS FTIR DOS FILMES COM MICROCELULOSES (FO) E SEM MICROCELULOSE – CONTROLE (FC).....	90
FIGURA 27 - CURVAS TGA (A) E DTG (B) DOS FILMES COM MICROCELULOSES (FO) E SEM MICROCELULOSE – CONTROLE (FC)	92
FIGURA 28 - CURVAS DRX DOS FILMES COM MICROCELULOSES (FO) E SEM MICROCELULOSE – CONTROLE (FC).....	94
FIGURA 29 - MICROGRAFIAS DE SUPERFÍCIE DOS FILMES: (A) FILMES COM MICROCELULOSES (FO) E (B) SEM MICROCELULOSE – CONTROLE (FC).....	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESTUDOS REALIZADOS COM A UTILIZAÇÃO DE GELATINA E NANOCELULOSE PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS	45
TABELA 2 - CÓDIGO DE AMOSTRAS E RESPECTIVO TRATAMENTO DE CASCA DE ABACAXI, CASCA DE VAGEM DE FEIJÃO-CAUPI E PALHA DE MILHO	54
TABELA 3 - RENDIMENTOS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO PARA CASCA DE ABACAXI, CASCA DE VAGEM DE FEIJÃO-CAUPI E PALHA DE MILHO	63
TABELA 4 - POSIÇÃO DOS PICOS E CLASSIFICAÇÃO DA CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA CAMC, CFMC E PMMC	65
TABELA 5 - ANÁLISE TÉRMICA DOS DADOS DA CASCA DE ABACAXI, VAGEM DE FEIJÃO E PALHA DE MILHO	68
TABELA 6 - ÍNDICES DE CRISTALINIDADE DA CASCA DE ABACAXI, VAGEM DE FEIJÃO E PALHA DE MILHO.....	73
TABELA 7 - DESIGN DA MATRIZ DAS FORMULAÇÕES.....	78
TABELA 8 - PROPRIEDADES DO FILME OTIMIZADO	85

PREFÁCIO

Este trabalho de tese foi dividido da seguinte forma:

- No Capítulo 1 é abordado a contextualização da motivação e das lacunas que a presente pesquisa objetivou preencher;
- No Capítulo 2 são descritos os Objetivos Geral e Específicos que a pesquisa visou alcançar;
- No Capítulo 3 é apresentada a Fundamentação Teórica, neste tópico há a abrangência do marco teórico para a temática da pesquisa, as pesquisas dos últimos anos, assim como os principais temas e conceitos que abordam a problemática do estudo e buscam reforçar a contribuição que o mesmo visou alcançar;
- No Capítulo 4 são descritos os métodos utilizados para a consecução dos resultados;
- No Capítulo 5 são explanados os Resultados obtidos com a realização da Tese, assim como a discussão dos mesmos;
- No Capítulo 6 são explanadas as Considerações Finais com a realização da pesquisa.
- No capítulo 7 são expostas sugestões para Trabalhos Futuros, buscando estender e aprimorar a pesquisa realizada.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	23
2.1. OBJETIVO GERAL.....	23
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
3.1. CELULOSE.....	24
3.1.1. Resíduos utilizados como fonte de extração	26
3.1.1.1. Abacaxi (Ananas Camosus).....	26
3.1.1.2. Milho (Zea mays L)	27
3.1.1.3. Feijão (Vigna Unguiculata).....	28
3.1.2. Frações de celulose.....	29
3.1.2.1. Processos de obtenção da celulose fracionada.....	31
3.2. EMBALAGENS	34
3.2.1. Filmes	36
3.2.1.1. Gelatina	38
3.2.1.2. Aditivos.....	39
3.2.1.2.1. Materiais de Reforço	40
3.2.1.2.2. Plastificante	41
3.2.1.3. Métodos de produção de filmes finos	42
3.2.1.4. Filmes à base de gelatina e celulose	44
4. MATERIAL E MÉTODOS	50
4.1. MATERIAIS	50
4.2. MÉTODOS.....	50
4.2.1. Extração das Microceluloses.....	50
4.2.1.1. Obtenção dos produtos na forma de pó.....	51
4.2.1.2. Obtenção da microcelulose das cascas de abacaxi, vagem do feijão e da palha de milho	52
4.2.1.3. Deslignificação dos pós dos resíduos vegetais	52
4.2.1.4. Extração de celulose	52
4.2.1.5. Preparação das microceluloses	53
4.2.2. Rendimento	53
4.2.3. Caracterização das microceluloses.....	53
4.2.3.1. Análise Espectroscopia de Transformada de Fourier (FTIR)	55

4.2.3.2.	Análise térmica termogravimétrica (TGA/DTG).....	55
4.2.3.3.	DRX – Difração de raio-X.....	56
4.2.3.4.	MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura	56
4.2.3.5.	MFA – Análise por Microscopia de Força atômica.....	56
4.2.4.	Produção dos Filmes	57
4.2.4.1.	Produção dos filmes.....	57
4.2.5.	Caracterização do filme.....	58
4.2.5.1.	Propriedades mecânicas: Resistência à tração (RT) e Percentual de Alongamento (PA)	58
4.2.5.2.	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	59
4.2.5.3.	Espessura, Cor e Opacidade.....	59
4.2.5.4.	Solubilidade	60
4.2.5.5.	Biodegradabilidade	60
4.2.5.6.	Análise Espectroscopia de Transformada de Fourier (FTIR)	61
4.2.5.7.	Análise térmica termogravimétrica (TGA/DTG).....	61
4.2.5.8.	DRX – Difração de raio-X.....	61
4.2.5.9.	MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura	62
4.2.5.10.	Análise Estatística.....	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1.	ANÁLISES DAS MICROCELULOSES	62
5.1.1.	Rendimento da obtenção da microcelulose	62
5.1.2.	Caracterização das microcelulose	63
5.1.2.1.	Determinação da composição química empregando a espectroscopia de transformada de Fourier (FTIR).....	63
5.1.2.2.	TGA/DTG – Análise Termogravimétrica	66
5.1.2.3.	DRX – Difração de raio-X.....	70
5.1.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
5.1.2.5.	Análise por Microscopia de Força Atômica (MFA).....	76
5.1.3.	Otimização das condições de obtenção do filme	78
5.1.4.	Caracterização do filme otimizado.....	85
5.1.4.1.	Propriedades estruturais do filme otimizado.....	85
5.1.4.2.	Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR) .	89
5.1.4.3.	Biodegradação.....	91
5.1.4.4.	Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)	92
5.1.4.5.	Difração de Raio-X (DRX).....	94
5.1.4.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	95
6.	CONCLUSÃO	97

7. TRABALHOS FUTUROS	98
8. REFERÊNCIAS.....	99

1. INTRODUÇÃO

Como estratégia para reduzir a poluição e os desafios enfrentados pela reciclagem de resíduos, tem-se intensificado o campo de investigação relacionado com materiais biodegradáveis feitos de biopolímeros derivados de fontes renováveis. A utilização destes biopolímeros é uma forma de incentivar a reutilização de resíduos alimentares e de reduzir a poluição (MURALIDHARAN et al., 2023). Os resíduos vegetais têm sido amplamente utilizados como fonte de material lignocelulósico.

Responsáveis por cerca de 40-50% dos resíduos descartados no meio ambiente, materiais orgânicos de origem vegetal têm sido amplamente utilizados como fonte de material lignocelulósico, uma forma de reaproveitamento para reduzir os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado, bem como a produção de materiais mais sustentáveis (CABRERA-VILLAMIZAR et al., 2024). Como os resíduos agrícolas são uma importante fonte de biomassa celulósica, muitas pesquisas têm sido realizadas para extrair celulose de diversos resíduos agrícolas, incluindo resíduos vegetais (MAKAM et al., 2024).

Nesse contexto, a celulose tem se destacado por ser o polímero natural mais abundante no planeta, presente em fontes como plantas, algas, tunicados e bactérias (FAROOQ et al., 2024). Esse biopolímero é um homopolissacarídeo com fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ e consiste em uma macromolécula formada por longas cadeias de unidades de β -D-glicopiranoose, conectadas por ligações β -1,4-glicosídicas, o que resulta em uma estrutura dímera (SHARMA et al., 2024).

No campo dos resíduos vegetais com potencial de reaproveitamento, destacam-se as espécies de abacaxi (*Ananas comosus*), feijão-caupi (*Vigna unguiculata*) e milho (*Zea mays* L.), que estão entre as hortaliças mais produzidas e fazem parte da dieta alimentar do brasileiro. De acordo com o Banco de Dados Estatísticos Corporativos da Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT, 2024), o Brasil representa o maior produtor mundial de abacaxi. As cascas do abacaxi são compostas por moléculas estruturantes lignocelulósicas em uma proporção estimada de 24% de celulose, 29% de hemicelulose e 6% de lignina (SANTOS et al., 2020).

Em relação ao feijão e ao milho, o Brasil é o terceiro maior produtor mundial (EWULONU et al., 2022; USDA, 2024). As vagens de feijão caupi são ricas em celulose (29,97%), hemicelulose (24,33%) e lignina (7,31%) (GNANASEKARAN et al., 2022). Já a palha de milho pode atingir 35-40% de celulose, 21-25% de hemicelulose e 11-19% de lignina (WANG et al., 2022). O consumo desses vegetais gera quantidades exorbitantes de resíduos,

como cascas, palhas e vagens, que são negligenciados em sua maioria, chegando a gerar toneladas destes resíduos.

A celulose vem sendo utilizada em várias aplicações devido às características de biodegradabilidade, biocompatibilidade e disponibilidade na natureza. Nas últimas décadas, os estudos e as aplicações da celulose na produção de energia, materiais de construção, roupas e na produção de materiais compósitos e filmes biodegradáveis têm crescido consideravelmente (HAO et al., 2023). Os filmes biodegradáveis, feitos de recursos naturais como polissacarídeos, proteínas e lipídios, têm sido usados, sozinhos ou em combinação, com resultados promissores (SOUZA et al., 2021). Esses filmes tornaram-se uma alternativa ecológica viável aos polímeros derivados do petróleo. Estas embalagens visam diminuir os impactos ambientais, ao mesmo tempo em que podem desempenhar o papel de prolongar a vida útil dos produtos e facilitar o transporte (MELLINAS et al., 2020).

A gelatina, um produto de hidrólise parcial do colágeno de subprodutos animais, tem a capacidade de gelificar e formar filmes (FENG; LIU et al., 2022). A gelatina é amplamente aplicada na indústria alimentar e, devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e características não imunogênicas, tem sido utilizada em materiais de revestimento para proteger e manter os alimentos frescos por mais tempo. No entanto, a solubilidade em água, a estabilidade térmica e as propriedades de barreira à umidade são características limitadoras para a utilização de filmes de gelatina no setor alimentar. Para superar essas limitações, alguns estudos têm buscado o aprimoramento desses filmes com o uso de outros biopolímeros, como a celulose (PENG et al., 2021; DAI et al., 2018).

As frações lignocelulósicas possuem propriedades como alta cristalinidade e biodegradabilidade, o que as torna interessantes como material de reforço em filmes com baixa resistência à tração na ruptura. A inserção de celulose em filmes à base de gelatina tem sido amplamente estudada e tem demonstrado resultados promissores, como o aumento no número de ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose e gelatina, melhorando as propriedades mecânicas, além da redução da permeabilidade ao vapor de água e aumento da estabilidade térmica do material (SHARMA et al., 2024; ONYEAKA et al., 2023; MURALIDHARAN et al., 2023; VALDÉS et al., 2021; LEITE et al., 2021; LEITE et al., 2020b).

Neste contexto, a hipótese do estudo foi que existe celulose nos resíduos de feijão, milho e abacaxi, e que esta celulose extraída pode ser usada como material de reforço em compósitos e filmes finos. Logo, este estudo teve como objetivo extrair microcelulose de resíduos vegetais, caracterizar e aplicar no desenvolvimento de filmes de gelatina, avaliando o processo de produção e caracterizando o material desenvolvido.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

Extrair e caracterizar a celulose de resíduos vegetais provenientes da casca do abacaxi pérola (*Ananas Camosus*), da palha de milho (*Zea mays L*) e da vagem de feijão Caupi (*Vigna Unguiculata*) e aplicar como reforço na produção de filmes finos à base de gelatina.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obter e caracterizar os resíduos vegetais;
2. Extrair e caracterizar as microceluloses obtidas;
3. Selecionar as microceluloses para aplicação em filmes finos;
4. Otimizar o processo de produção dos filmes à base de gelatina e reforçados com as microceluloses provenientes dos resíduos vegetais, a partir das suas características químicas, físicas e morfológicas;
5. Avaliar o filme otimizado quanto as suas propriedades físicas-químicas, térmica, estrutural, morfológica e de barreira.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1.CELULOSE

A celulose é considerada uma macromolécula, em geral, insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Se destaca por ser o biopolímero mais abundante da terra e o principal constituinte da parede das células vegetais e de uma ampla variedade de espécies vivas, incluindo bactérias, algas, fungos, além de alguns animais como tunicados (BURUAGARAMIRO et al., 2022; WANG et al., 2022).

Historicamente a celulose foi descoberta e separada da biomassa lignocelulósica por Anselme Payen em 1838, por meio de tratamento com ácido nítrico. À época foi descrita como um composto de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, porém o termo “celulose” começou a ser usado cientificamente a partir de 1939. Hoje a celulose possui vasta utilização, como na fabricação de papel, área biomédica, cosmética, construção civil e compósitos poliméricos, entre outros. As propriedades como alto rendimento, curto ciclo de crescimento, não tóxica, fácil disponibilidade, degradabilidade, biocompatibilidade, boas características mecânicas, químicas e térmicas, trazem destaque a este material versátil (ARSERIM-UÇARA et al., 2021; CHEN et al., 2020; RANA; FROLLINI; THAKUR, 2021).

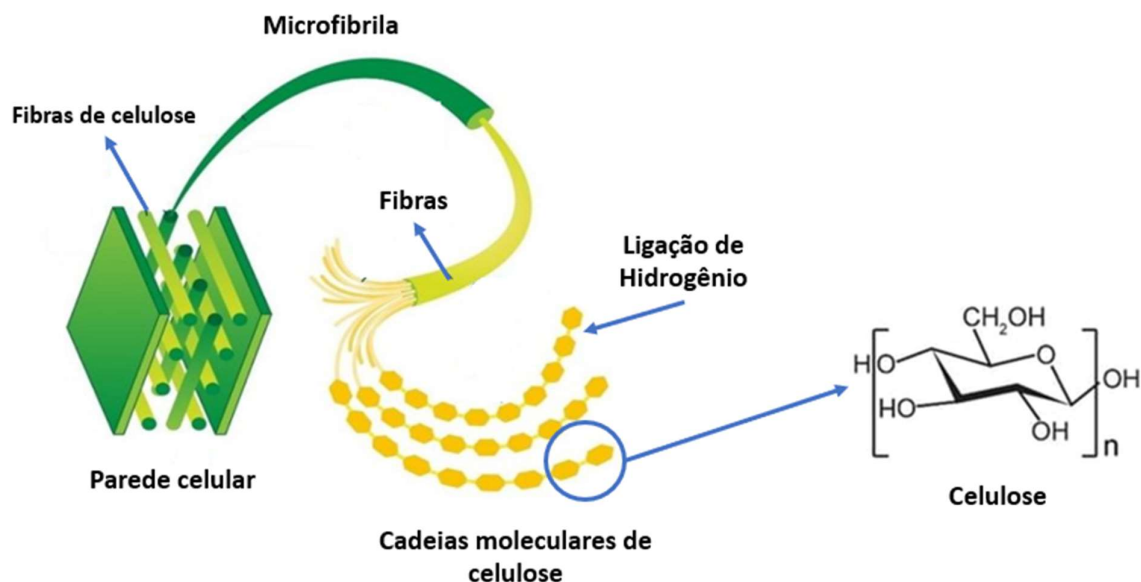


Figura 1 - Estrutura química representativa da celulose em plantas

Fonte: Adaptada de Gomri, Cretin e Semsarilar (2022).

A celulose é estruturalmente composta por unidades de β -D-anidroglicopiranosose, cada uma contendo três grupos hidroxila ($-\text{OH}$), os quais possibilitam a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. As ligações de hidrogênio intermoleculares ocorrem entre o hidrogênio do C6 de uma cadeia de celulose e o oxigênio do C3 de uma segunda cadeia. Essas ligações de hidrogênio permitem a organização das cadeias da celulose em uma estrutura de microfibrilas, nas quais se alternam regiões cristalinas (alto ordenamento) e amorfas (baixo ordenamento). Essa organização fibrilar, o grau de polimerização e a cristalinidade podem ser alterados, conforme o recurso e o método de tratamento aplicados durante o processo de extração e regeneração (Figura 1) (FENG et al., 2024; TRAN et al., 2024; RODIONOVA et al., 2022).

Classificada como material semicristalino, a celulose possui quatro tipos polimórficos, classificados como I, II, III e IV. Essa classificação se baseia na conformação do esqueleto de carbono e nas ligações de hidrogênio, podendo ser diferenciada por difração de raios X. A fase cristalina da celulose I é composta por duas estruturas metaestáveis: triclinica ($I\alpha$) e monoclinica ($I\beta$). A estrutura monoclinica ($I\beta$) é tipicamente encontrada em celulose de origem vegetal e de tunicado (BAGHAEI et al., 2020; SEDDIQI et al., 2021).

A celulose I pode ser convertida em celulose II ou III, que são consideradas mais estáveis. John Mercer, em 1844, foi o primeiro a trabalhar na conversão da celulose I em celulose II, por meio do tratamento do algodão com uma solução alcalina. A celulose II é tipicamente obtida por regeneração ou mercerização da celulose nativa. A celulose III será formada quando a celulose I ou II for exposta a amônia ou a várias aminas. Por fim, a celulose IV é obtida por meio de tratamento térmico. Apesar de ser considerada menos estável, a celulose I também é bastante utilizada, já que geralmente necessita de um menor número de processos para obtenção e apresenta menores custos (Figura 2) (HEINES, 1944; SEDDIQI et al., 2021; SILVA, 2023).

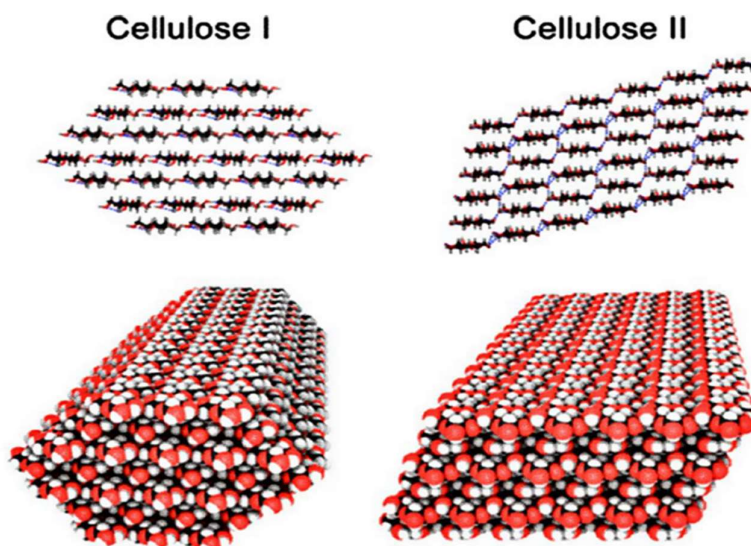


Figura 2 - Modelos moleculares de alomorfos de celulose I e II

Fonte: Adaptado de Mukarakate et al., 2016

3.1.1. Resíduos utilizados como fonte de extração

3.1.1.1. Abacaxi (*Ananas Camosus*)

A comercialização de frutas está entre as atividades econômicas brasileiras mais expressivas. Dentre elas está o abacaxi (*Ananas Camosus*) (Figura 3), cuja produção é menor apenas para as frutas cítricas. O abacaxi tem alta produtividade em todo o Brasil, com destaque para as regiões Nordeste, Norte e Sudeste. De acordo com o Banco de Dados Estatísticos Corporativos da Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT), o Brasil é o maior produtor mundial do fruto, à frente de países como Tailândia, Filipinas, Costa Rica, Índia e Indonésia. Esses países representam cerca de 40% da produção mundial (FAOSTAT, 2024). Os dados fornecidos pelo IBGE (2023) revelam que, no ano de 2023, a produção do fruto foi de 1,591 milhão de frutos, com um rendimento médio de 24.891 frutos por hectare plantado, ficando atrás apenas da Tailândia em termos de produção.

O abacaxi é comercializado *in natura* ou processado na forma de sucos, conservas e geleias. Em qualquer uma das formas de uso, são gerados resíduos oriundos das cascas, folhas e coroa (PRADO; SPINACÉ, 2019). Essas partes juntas representam cerca de 77,5% do fruto e são tratadas como resíduos agroindustriais, muitas vezes descartados de forma subaproveitada (NISHIMURA, 2018). Contudo, os resíduos do abacaxi têm sido utilizados como fonte de celulose, o que pode representar uma potencialidade desses resíduos, uma vez que a produção anual da fruta é alta (OLIVEIRA; MATOS, 2018). Na casca do abacaxi, a proporção de material

lignocelulósico é estimada em 24% de celulose, 29% de hemicelulose e 6% de lignina (PEREIRA et al., 2022). As cascas do abacaxi e o fruto estão representados na Figura 3.



Figura 3 - Casca da abacaxi

Fonte: A autora (2024)

*3.1.1.2. Milho (*Zea mays L*)*

Segundo dados do United States Department of Agriculture (USDA), o Brasil é, atualmente, o terceiro maior produtor e o maior exportador mundial de milho, com cerca de 12% da produção mundial (USDA, 2024). Segundo dados do IBGE (2023), no ano de 2023, a produção de milho foi de 131,75 milhões de toneladas, com um rendimento médio de 5,9 toneladas por hectare plantado. A área plantada no país corresponde a 22.284.239 hectares e a produção do grão representa 28,6% da participação entre cereais, leguminosas e oleaginosas cultivadas no país.

O milho (Figura 4) ocupa grande destaque na agricultura a nível nacional e mundial e, assim, possui grande importância econômica, cultural e social, já que o cereal tem uma grande variedade de utilizações, como alimentação humana e animal, produção de filmes plásticos, embalagens biodegradáveis, etanol e diversos outros produtos.



Figura 4 - Palha de milho

Fonte: A autora (2024)

O grão de milho é rico em carboidratos e proteínas, o que o torna uma importante fonte de energia tanto para a alimentação humana quanto animal. Responsável por cerca de 85% do amido produzido mundialmente, o milho é amplamente utilizado em diversas indústrias, tanto alimentícias quanto não alimentícias. Essa cultura se destaca por sua alta produtividade, ciclo de cultivo curto e baixo consumo energético (LOPES; SANTOS; BATISTOTE, 2022; ZHANG et al., 2021).

Além de ser um dos vegetais mais consumidos no mundo e fonte de renda para inúmeros produtores, o milho gera resíduos como a palha, que, devido à sua composição celulósica, é atrativa como fonte de reaproveitamento para utilização em diversos setores. De acordo com Chin et al. (2018), o teor de celulose na palha de milho varia de 35% a 40%, o que motivou a sua escolha como uma das biomassas a ser investigada neste trabalho.

3.1.1.3. Feijão (Vigna Unguiculata)

A espécie *Vigna Unguiculata*, conhecida vulgarmente como feijão caupi (Figura 5) é da família *Fabaceae* e gênero *Vigna*. É uma leguminosa largamente plantada, possuindo a peculiaridade de ser cultivada o ano todo na maioria das regiões do Brasil. Outra característica dessa espécie é que ela faz parte do cultivo de pequenos e grandes produtores rurais, e portanto, em variados sistemas de produção (TROPICOS, 2020).

Trata-se de um alimento comprovadamente rico em carboidratos, proteínas, minerais, fibras e vitaminas, sendo por estas razões parte da alimentação da maioria da população brasileira. O que incentiva a geração de empregos e renda ao longo da cadeia produtora, principalmente porque o feijão tem por característica uma percentagem expressiva de sua produção concentrada na agricultura familiar, que representa cerca de 70% da produção nacional (CONAFER, 2020).

Esses são alguns dos motivos que fazem com que essa cultura possua tanta importância comercial e social para o país, fazendo com que o Brasil tenha se tornado o terceiro maior produtor mundial do grão (FAO, 2020). Segundo dados do IBGE (2023), no ano de 2023 a produção para o feijão foi de 2,99 milhões de toneladas, com um rendimento médio de 1,14 toneladas por hectare plantado. A área plantada no país corresponde a 2 624 869 hectares e a produção do grão corresponde a 3,4% da participação entre cereais, leguminosas e oleaginosas cultivadas no país.



Figura 5 - Casca de Feijão Caupi

Fonte: A autora (2024)

A vagem é um resíduo vegetal cuja composição em média apresenta 29.97% de celulose, 24.33% de hemicelulose e 7.31% lignina, de acordo com Santos et al., (2020). Tal constituição torna a vagem do feijão uma fonte atrativa de reaproveitamento da celulose para utilização em diversos setores, o que justifica a escolha deste resíduo no presente trabalho.

3.1.2. Frações de celulose

Os materiais celulósicos em escala nanométrica e micrométrica são chamados de nanocelulose e microcelulose, respectivamente. Podem ser produzidos quando a região amorfa da cadeia de celulose é separada da região cristalina, de forma isolada ou por meio da combinação de tratamentos mecânicos, químicos e/ou enzimáticos (KREUTZFELD, 2023).

Wu e colaboradores (2021) destacam que o isolamento de frações da celulose em menores escalas, derivadas da biomassa agrícola, vem avançando substancialmente nos últimos tempos, de forma que diversos produtos comercializados e atualmente disponíveis têm origem nessa matriz. Para ser classificada como nanocelulose, pelo menos uma dimensão física deve ser inferior a 100 nm; quando superiores, são classificadas como microcelulose. A taxa de biodegradabilidade dessas frações pode variar dependendo da matriz e do reforço do polímero

utilizado. Por exemplo, são completamente biodegradáveis quando combinadas com biopolímeros, como o ácido polilático (PLA). Podem ser divididas em três tipos principais: nanocristais/microcristais de celulose (CNC/CMC), nanocristais/microcristais de celulose bacteriana (CNBC/CMBC) e nanofibrilas/microfibras de celulose (CNF/CMF) (NAEEM et al., 2022; WASIM et al., 2022).

Os nanocristais/microcristais de celulose (CNC/CMC) geralmente são obtidos a partir do processo de hidrólise ácida, com o uso de ácido minerais em alta concentração, a exemplo do ácido clorídrico (HCl) ou o ácido sulfúrico (H₂SO₄). No processo de obtenção por meio da hidrólise ácida ocorre a degradação das regiões amorfas das cadeias de celulose, gerando assim, os nanocristais de celulose, que apresentam diversas propriedades desejáveis, dentre elas: alta área de superfície, baixa densidade, elevada resistência mecânica e uma grande quantidade de grupos hidroxilas na superfície, que permitem uma série de transformações químicas. Pelas propriedades citadas, essas frações cristalinas de celulose têm uma ampla gama de aplicações, incluindo na indústria alimentícia, cosméticos, dispositivos eletrônicos, tratamentos de água, materiais compósitos, entre outros (MATEO et al., 2021; YONG et al., 2021; RESHMY et al., 2022).

As frações de celulose bacteriana são produzidas por cepas de *Acetobacter*, a exemplo dos microorganismos nomeado *Gluconacetobacter xylinus*. Em termos químicos as frações de celulose bacteriana são idêntica ao vegetal. Contudo é sintetizada quimicamente pura, sendo livre de materiais como a hemiceluloses e a lignina, assim, não necessitam de processos de eliminação dessas frações lignocelulosicas. Além disso, as frações de celulose bacteriana possuem boas propriedades como: flexibilidade, alto grau de cristalinidade, alta área superficial, alta resistência à tração, grande capacidade de retenção de água e baixa densidade e uma rede de nanofibras tridimensional mais fina (ARSERIM-UÇARA et al., 2021; GEDARAWATTE et al., 2022).

Por fim, as frações celulósicas em forma fibrilar, nanofibras/microfibras de celulose (CNF/CMF), possuem em sua composição regiões cristalinas e amorfas alternadas. Os principais métodos de preparação dessas frações celulósicas são os processos químicos, biológicos e/ou mecânicos, além da combinação desses processos, como os processos químicos-mecânicos. A principal diferença entre as nanoceluloses/microceluloses cristalinas e fibrilares reside em suas dimensões e cristalinidade, sendo que as morfologias e dimensões das frações de celulose fibrilares podem variar muito dependendo dos graus de fibrilação e do pré-tratamento utilizado (MAZELA et al., 2020; ALMEIDA et al., 2021; TIAN et al., 2022;

SÁNCHEZ-GUTIÉRREZ et al., 2020).

As frações de celulose são utilizadas em várias áreas do conhecimento científico, como, por exemplo, engenharia mecânica, engenharia biomédica, saúde, entre outras. Com a NC/MC, é possível obter várias morfologias, incluindo fibras, cristais, bastonetes e bigodes, sendo que cada uma delas possui características e propriedades dimensionais específicas. Seu uso se aplica em embalagens de alimentos, fabricação de papel, fabricação de compósitos verdes e materiais para revestimento. Diferentes morfologias das frações de celulose são mostradas na Figura 6 (VARSHNEY et al., 2021).

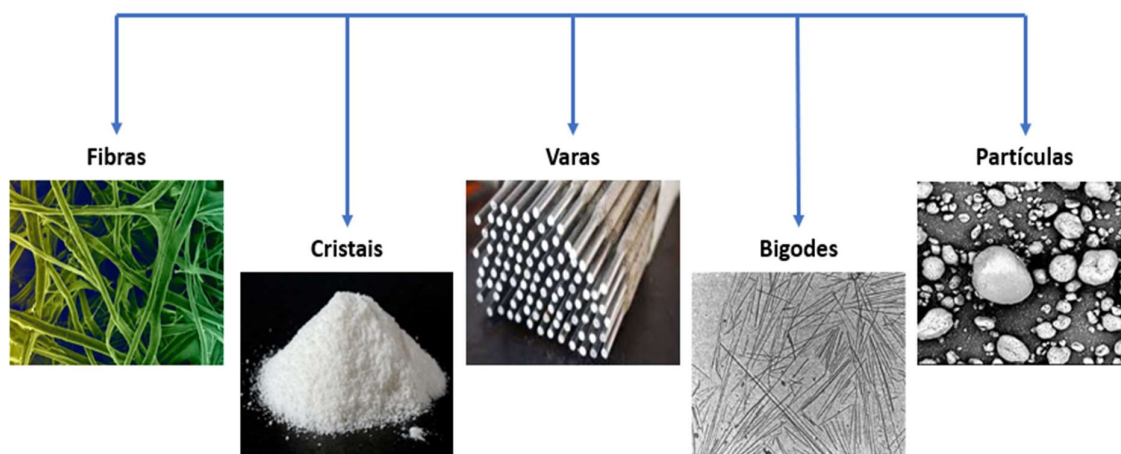


Figura 6 - Diferentes morfologias de celulose fracionada obtidas por técnicas químico-mecânicas

Fonte: adaptado de (Varshney et al., 2021).

3.1.2.1. Processos de obtenção da celulose fracionada

A biomassa lignocelulósica pode ser explorada para a extração e isolamento de NC/MC por meio de diferentes métodos químicos e mecânicos, e suas combinações. Tais métodos utilizados para extrair a NC são mostrados na Figura 7. Contudo, há diversos aspectos que precisam ser considerados ao usar esses métodos, como por exemplo, a temperatura, pressão, concentração do reagente e pH do meio que, afeta o rendimento e a natureza da NC/MC obtida (VARSHNEY et al., 2021).

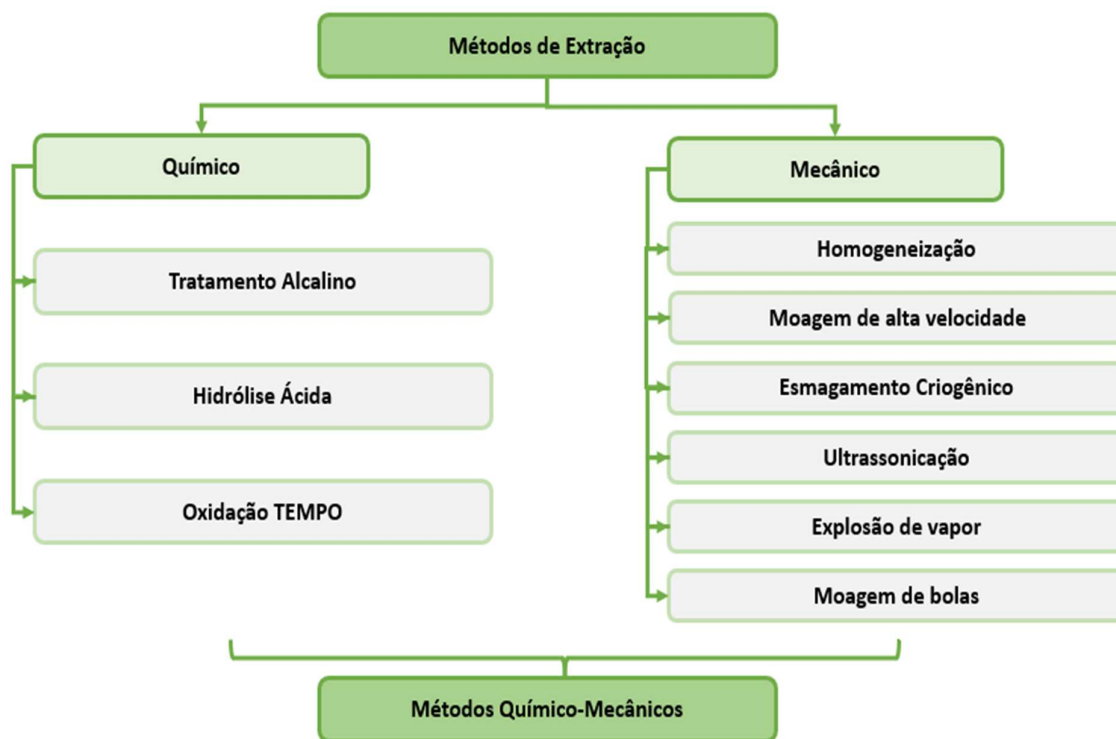


Figura 7 - Métodos químico-mecânicos usados para a extração da celulose fracionada

Fonte: adaptado de (Varshney et al., 2021).

Como já mencionado, as propriedades e o emprego das frações de celulose estão diretamente relacionados com o método de extração empregado e a fonte. As nanopartículas/micropartículas podem ser sintetizadas em tempos diferentes, de acordo com o tipo da planta, a concentração fitoquímica e as várias técnicas, como métodos mecânicos e químicos. Os métodos mecânicos abrangem a homogeneização de alta pressão (HPH), microfluidização, moagem de bolas, criotrituração, ultrassom de alta intensidade, enquanto os métodos químicos incluem hidrólise ácida, tratamento alcalino e oxidação TEMPO (RAJINIPRIYA et al., 2018; KARIMI et al., 2019).

A hidrólise ácida é um dos principais métodos para extração de nanocelulose/microcélulose a partir de materiais lignocelulósicos. Devido à celulose apresentar regiões ordenadas e desordenadas, as regiões desordenadas podem ser hidrolisadas por ácidos. Geralmente, os ácidos empregados são: sulfúrico, nítrico, fosfórico e suas misturas. O tempo de reação, a temperatura e a concentração do ácido são os principais fatores para o isolamento das frações de celulose. A técnica apresenta como desvantagem o processo de lavagem para neutralizar o pH do meio reacional, o que causa corrosão dos equipamentos e a própria deterioração da celulose (RAVINDRAN; SREEKALA; THOMAS, 2019).

Para visualizar melhor o efeito da hidrólise ácida no processo de extração de microcelulose, a Figura 8 mostra o mecanismo de hidrólise ácida da celulose que protona ligações β -1-4-glicosídicas entre duas unidades de glicose em cadeias de celulose para formar o ácido conjugado correspondente, e a ligação C–O do ácido conjugado se rompe para formar o íon de carbono cíclico. Finalmente, as moléculas de água reagem com o íon de carbono cíclico e liberam H^+ (QI et al., 2023).

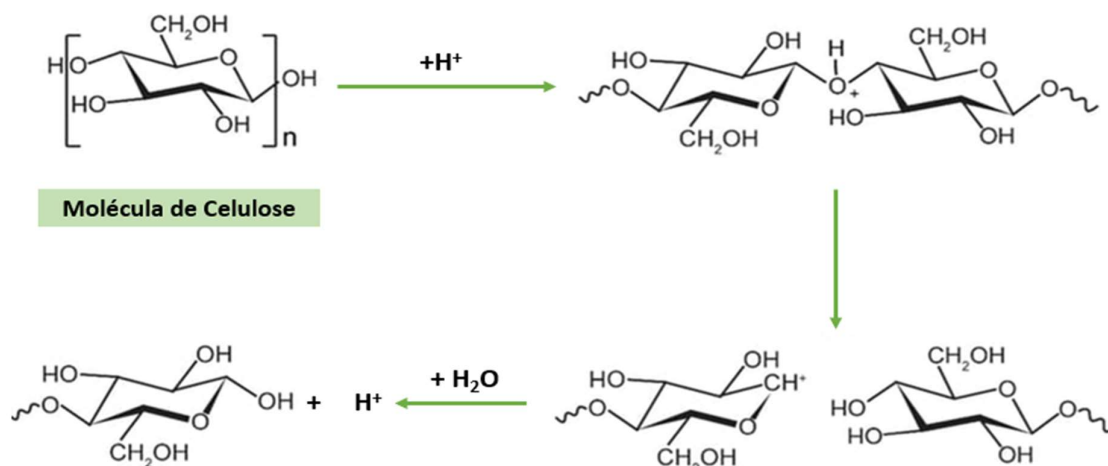


Figura 8 - Mecanismo de hidrólise ácida da celulose

Fonte: adaptado de (Sasmal e Mohanty, 2018)

A moagem em moinho de bolas é um método mecânico que visa reduzir a utilização de reagentes químicos para auxiliar a extração, sendo amplamente usada no ambiente industrial. Consiste na desfibrilação das fibras de celulose por meio da força centrífuga da rotação. Como podemos observar na Figura 9, a concha cilíndrica gira em torno de seu eixo, sendo parcialmente preenchida com bolas. A energia proveniente do impacto e atrito entre as bolas e as amostras converte as partículas de micro para nanoescala. Essas forças de cisalhamento são criadas pelo atrito das bolas com a superfície do jarro, resultando na quebra das fibrilas de celulose em tamanhos menores (SHARMA et al., 2019).

Uma das desvantagens do método é o excesso de energia elétrica necessária para a obtenção das CNF/CMF. Dessa forma, a literatura recomenda o uso de processos combinados, utilizando o processo químico seguido do mecânico para diminuir essas desvantagens. Outra desvantagem é a contaminação que pode ser ocasionada pelo meio da moagem ou pelo recipiente, além das formas irregulares e dos tempos prolongados (BERTO; ARANTES, 2019; SHARMA et al., 2019; FERREIRA et al., 2020).

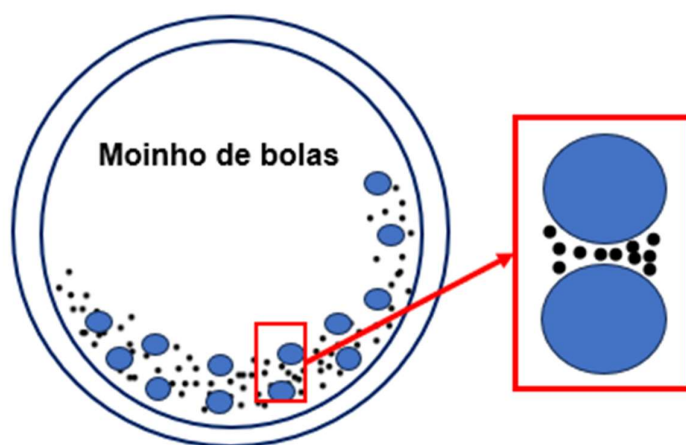


Figura 9 - Vista esquemática do movimento da mistura de bola e pó em moinho de bolas

Fonte: A autora (2024)

3.2. EMBALAGENS

Segundo a Associação Brasileira de Embalagens (ABRE), a embalagem é definida como um recipiente ou envoltório destinado ao armazenamento de produtos, seja de forma individual ou agrupada. Esse tipo de recipiente envoltório possui como principal função a proteção de produtos e prolongamento de sua vida útil. Além disso, a embalagem facilita a distribuição, a identificação e o consumo do produto (ABRE, 2022).

Há vários tipos de embalagens, cada uma com características diferentes e multifuncionalidades. As de vidro tem boa inerticidade e funcionam como barreira contra os gases, aromas e reciclabilidade. As metálicas são usadas para produtos tratados termicamente, pois exibem resistência a altas pressões e temperaturas, além disso, atuam como proteção a gases, vapor de água, luz e estabilidade mecânica. As de madeira remetem-se, por exemplo, a pequenas caixas adornadas ou barris de madeira (excelentes para o acondicionar bebidas) (Figura 10) (CUTTER, 2002; GHANI et al, 1999; CNE, 2010).

Há ainda embalagens celulósicas, em sua maioria usadas em produtos alimentícios. O principal deles é o papel, que pode ser empregado na forma de sacos, cartuchos, caixas de papelão ou celofane. No entanto, o tipo mais utilizado no mercado nacional são as embalagens plásticas, produzidas a partir de polímeros orgânicos originários do petróleo, onde são transformadas em função de sua estrutura química (JORGE, 2013; KAREL E LUND, 2003).



Figura 10 - Principais tipos de embalagens

Fonte: A autora (2024)

A necessidade urgente de materiais alternativos e sustentáveis surge como uma solução para os problemas ambientais causados pela poluição e pelo esgotamento de recursos naturais, resultantes do uso de plásticos não degradáveis e não renováveis de origem petroquímica. Embora os plásticos sintéticos, derivados de recursos fósseis, sejam amplamente utilizados em embalagens devido à sua praticidade, resistência e durabilidade, eles apresentam um grande desafio ambiental. Sua natureza não biodegradável contribui para a acumulação de resíduos, agravando o problema da poluição. Além disso, o uso excessivo de plásticos para embalagens intensifica a crise dos recursos naturais, como petróleo, gás natural e carvão (CHAWLA et al., 2023; CHEN et al., 2023).

Os polímeros sintéticos, como polipropileno (PP), polietileno (PE), politetrafluoretileno (PTFE), nylon, poliéster (PS) e epóxi, são exemplos de materiais plásticos com alta resistência mecânica, estabilidade química e biológica, flexibilidade e outras características desejáveis, mas que também contribuem para esses desafios ambientais (DEBNATH et al., 2022; ABE; BRANCIFORTI; BRIENZO, 2021).

Mudanças nas exigências dos consumidores têm impulsionado a busca por produtos derivados de recursos renováveis, que possuam uma maior preocupação ambiental em seu processo de produção. Isso gera uma necessidade urgente de tecnologias de embalagem mais avançadas. Atualmente, inovações como filmes biodegradáveis e comestíveis estão sendo cada vez mais aplicadas na indústria para atender a essas novas exigências (FIROUZ; MOHI-

ALDEN; OMID, 2021).

Atualmente, cerca de 85% dos resíduos plásticos são destinados a aterros sanitários e oceanos, representando uma séria ameaça ao solo, à vida aquática e à biodiversidade. Por esse motivo, vários biopolímeros vêm sendo considerados como uma fonte alternativa aos plásticos convencionais, devido a serem fontes mais sustentáveis e ainda possuírem a capacidade de gerar filmes com boas propriedades de barreira a gases e mecânicas (EZATI et al., 2023; ROY et al., 2023).

Diversos tipos de biopolímeros vêm sendo estudados para aplicação em embalagens, podendo-se citar como principais: os polissacarídeos, proteínas, carboidratos e lipídios. Dentro do rol de embalagens, vem se intensificando o uso desses componentes na produção de filmes biodegradáveis e/ou comestíveis, já que são materiais com ampla disponibilidade e de possível baixo custo. No entanto, cada um desses biopolímeros apresenta pontos positivos e negativos para a produção de filmes. As proteínas e os polissacarídeos, por exemplo, geram filmes com boas qualidades mecânicas, mas, por terem característica de hidrofobicidade, geram filmes com fracas barreiras à umidade. Os lipídios são capazes de aprimorar as propriedades de barreira à umidade dos filmes, mas apresentam propriedades mecânicas desfavoráveis (MAJEED et al., 2023; EZATI et al., 2023; LIN, X. et al., 2023).

3.2.1. Filmes

Os polímeros biodegradáveis são materiais, sejam sintéticos ou naturais, cuja degradação ocorre principalmente pela ação de microrganismos, como fungos, bactérias e algas presentes no ambiente, resultando na produção de dióxido de carbono, metano, componentes celulares e outros subprodutos. Dentro dessa categoria, encontram-se os filmes biodegradáveis, que são compostos por matérias-primas biodegradáveis e possuem como característica a degradação natural por atividade biológica. Esses filmes são produzidos a partir de uma variedade de polímeros, sendo os mais comuns aqueles derivados de fontes naturais, como gelatina, celulose, amidos, gomas e pectinas. Também existem biopolímeros à base de proteínas, como colágeno, caseínas, glúten e queratina. A diversidade de matérias-primas disponíveis permite a produção de filmes biodegradáveis com diferentes propriedades, atendendo às necessidades específicas de várias aplicações industriais (ARAÚJO et al., 2023; PAULO et al., 2021; MORAIS et al., 2022).

No rol de embalagens degradáveis, existem aquelas denominadas comestíveis. Estas caracterizam-se por serem compostas em sua totalidade por materiais igualmente atóxicos,

devidamente higienizados. As áreas de processamento também devem estar de acordo com os padrões de higiene estabelecidos. As embalagens e revestimentos comestíveis possuem maior vantagem quando comparadas às de materiais sintéticos, pois apresentam menor custo, são atóxicos e os impactos ao ambiente são mínimos (ZHAO et al., 2019).

Neste contexto, incorporam-se as fibras naturais obtidas de plantas e outras fontes, as quais vêm sendo utilizadas no desenvolvimento de materiais com maior interesse econômico e ambiental. Os compósitos resultantes das fibras naturais são denominados biocompósitos. Nestes compósitos, as fibras naturais podem ser encontradas em matrizes de polímeros sintéticos ou biodegradáveis (VARSNEY et al., 2021).

Ao desenvolver filmes e revestimentos comestíveis, é fundamental considerar os seguintes aspectos (OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2009):

- a) Interações com a textura e a superfície dos alimentos;
- b) Envelhecimento e desempenho prolongado da vida útil dos alimentos em contato;
- c) Alterações no sabor, cor e textura dos alimentos devido às interações com os filmes e revestimentos comestíveis;
- d) Resposta e sensibilidade sob condições de armazenamento e ambientais;
- e) Condições de processamento, como temperatura, cor e espessura.

Os filmes e revestimentos comestíveis são finas camadas de material, que formam um revestimento protetor sobre os alimentos, podendo ser consumidos. A diferença entre filmes e revestimentos comestíveis, está no fato de que os primeiros são estruturas autossustentáveis, enquanto os últimos são dependentes da aderência superficial (aplicados na forma líquida, geralmente por imersão) (Figura 11) (HASSAN et. al, 2018).



Figura 11 - Filmes (a) (b) e revestimento comestível (c)

Fonte: adaptado de ADJOUMAN et. al., (2017) e EMBRAPA (2018)

Como relatado, um vasto estudo vem sendo realizado para inserir biopolímeros das mais diversas fontes em embalagens biodegradáveis. Dentre elas, um grande destaque tem sido dado

a gelatina, caracterizada por ser uma proteína solúvel em água obtida pela hidrólise do colágeno animal, tem se mostrado uma excelente opção como matriz para filmes de embalagem, devido à sua baixa toxicidade, custo acessível, capacidade de formar filmes e propriedades biodegradáveis (LI et al., 2023).

3.2.1.1. Gelatina

A gelatina é classificada como uma proteína e é um polímero biodegradável proveniente de resíduos de fontes animais, como bovinos, suínos e de pescados, podendo ser oriunda de peles, tendões, cartilagens e ossos. Para obter a gelatina, inicialmente faz-se a extração do colágeno, que possui estruturas maiores, de tripla hélice. Em seguida, o colágeno passa por desnaturação e hidrólise (ácida ou alcalina), resultando na gelatina. Na hidrólise realizada, ocorre a quebra das ligações peptídicas, tornando o biopolímero mais solúvel. No entanto, as ligações cruzadas entre os monômeros do colágeno permanecem (ARAÚJO et al., 2021).

O tipo de hidrólise empregada é utilizado como parâmetro para classificar a tipologia da gelatina. Quando o processo usa hidrólise ácida, classifica-se como tipo A. Já o pré-tratamento em meio básico classifica-se como tipo B (ASSIS, 2022). A Figura 11 representa a estrutura molecular da unidade de repetição (monômero - n) do polímero de gelatina.

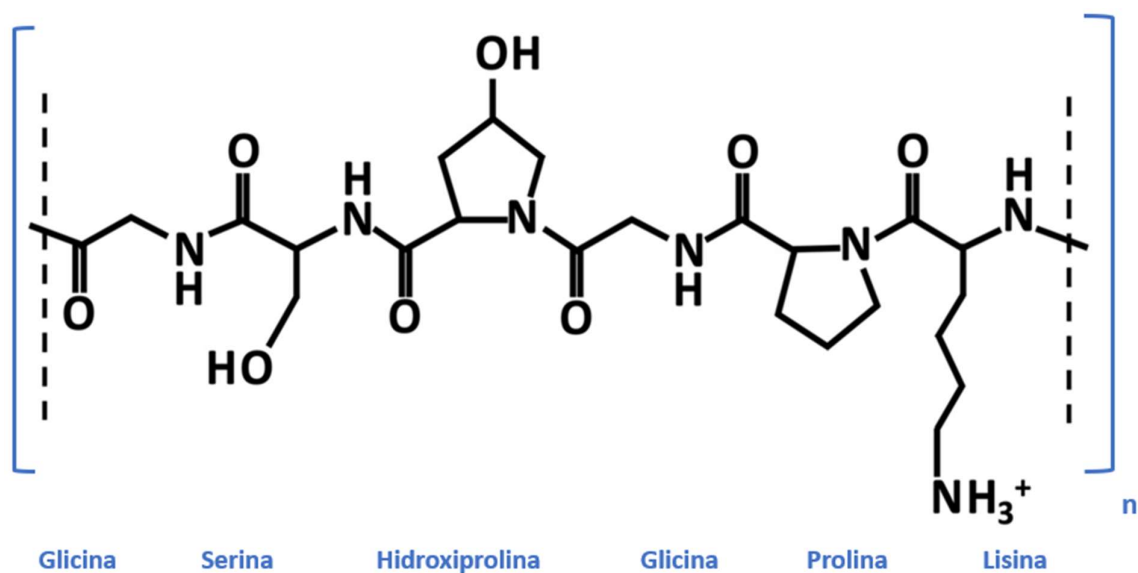


Figura 12 - Monômero de gelatina

Fonte: Adaptado de Assis, 2022

Conforme a Figura 12, a gelatina é composta por aminoácidos como prolina, hidroxiprolina e glicina. As moléculas de gelatina são constituídas por sequências triplas de glicina-X-Y, sendo X a prolina e Y a hidroxiprolina, que são responsáveis pela formação de géis, retendo água nas regiões formadas por tripla hélice. Na composição da gelatina, há aproximadamente 86% de proteína, 12% de água e 2% de sais minerais. A distribuição da massa molar e a composição de aminoácidos são os principais fatores que influenciam as propriedades físicas e estruturais da gelatina e, conseqüentemente, os produtos gerados a partir de sua utilização. Além disso, a gelatina possui 18 tipos de aminoácidos unidos por ligações peptídicas. As ligações entre os grupos amina e carboxila dos aminoácidos resultam na formação dessa proteína. Muitas das propriedades deste polímero também podem ser explicadas pela presença das aminas e carboxilas, que possibilitam a formação de ligações de hidrogênio (ASSIS, 2022; OSORIO, 2021).

Considerada um agente tixotrópico e sem propriedades nutritivas, a gelatina é largamente empregada em produtos da indústria alimentícia. As características dessa proteína também incluem a fácil absorção pelo organismo e a formação de géis estáveis, com resistência térmica em torno de 40°C. Comercializada em forma cristalina de coloração amarela clara, facilmente solúvel em água sob aquecimento brando, tem a capacidade de formar filmes resistentes e atóxicos, possibilitando o contato direto com alimentos e sua ingestão (BARROSO et al., 2022).

A capacidade que a gelatina possui na formação de filmes sofre influência de aspectos como a composição, distribuição e polaridade dos aminoácidos, ligações iônicas cruzadas entre os grupos amino e carboxila, ligações de hidrogênio e ligações dissulfeto intra e intermoleculares. Os filmes poliméricos formados à base de gelatina possuem as seguintes características: transparência, impermeabilidade ao oxigênio e vapores, biodegradabilidade, biocompatibilidade, boas propriedades gelificantes e plasticidade (VARGAS, 2022; ASSIS, 2022; PONTES, 2022).

3.2.1.2. Aditivos

Diante das deficiências presentes em cada tipo de bioplímeros relatados, como forma de aprimorar as propriedades, pode-se fazer uso de aditivos funcionais nas matrizes dos biopolímeros, buscando-se melhorar as qualidades dos filmes em aspectos químicos e físicos. Dentre os principais aditivos comumente utilizados, pode-se citar os materiais de reforço, plastificantes, emulsificantes, antimicrobianos e antioxidantes (MAJEED et al., 2023).

3.2.1.2.1. Materiais de Reforço

O emprego de membranas à base de biopolímeros ainda enfrenta desafios. Isso se deve ao fato de que materiais como os filmes de biopolímeros apresentam propriedades deficientes, como baixa resistência mecânica e alta solubilidade, o que limita seu uso em aplicações que exigem materiais duráveis. Por esses motivos, as tecnologias em escalas nano e micro têm sido aplicadas como reforço para matrizes poliméricas, em conjunto com a tecnologia de embalagens, com o objetivo de desenvolver filmes biocompósitos que aprimorem as propriedades mecânicas e de barreira. Um grande número de fontes naturais tem sido avaliado como possíveis opções para materiais de reforço, incluindo nanopartículas, nanoplaquetas, nanotubos, nanocristais e nanofibras (DHARINI et al., 2022; LEE; JEONG; KANMANI, 2019; MELO et al., 2020).

Devido às características intrínsecas da celulose, a nanocelulose e a microcelulose são biocompatíveis, hidrofílicas, renováveis e de baixo custo. Esses materiais apresentam propriedades como alta área superficial, transparência óptica e elevada cristalinidade. Um cristalito de celulose isolado possui resistência à tração superior à das fibras de carbono. Além disso, as frações de celulose apresentam alta razão de aspecto, baixa densidade e baixo coeficiente de expansão térmica. Essas características tornam as frações de celulose um material promissor para o reforço mecânico de compósitos poliméricos. Adicionalmente, esses materiais apresentam propriedades físico-químicas superiores às de outros reforços sintéticos, como vidro, aço, alumínio, nanotubos de carbono e fibra de Kevlar (RANA; FROLLINI; THAKUR, 2021; SANTIAGO et al., 2021).

Do ponto de vista químico, as frações de celulose são materiais anfífilos devido à presença de grupos hidroxila em suas estruturas periféricas. Isso permite sua funcionalização por meio de várias técnicas, sejam elas por ligações covalentes ou não covalentes, o que é importante para atender às crescentes demandas por bionanocompósitos poliméricos. Devido às suas características, as frações de celulose podem ser aplicadas em diversos setores, como filmes de barreira, filmes com propriedades antibacterianas e antimicrobianas, componentes eletrônicos, têxteis, membranas de separação, baterias, supercondutores, entre outros. Exemplos de métodos covalentes incluem: acetilação, benzoilação, amidação, silanização, isocianação, eterificação, esterificação, além de enxertos de polímeros bio/sintéticos. Já nos métodos não covalentes, destacam-se a inserção de materiais compatibilizantes, surfactantes, polímeros e sais de íons na superfície das fibras (RANA; FROLLINI; THAKUR, 2021; RAZAVI et al., 2020).

3.2.1.2.2. Plastificante

Os plastificantes são um dos aditivos mais importantes, geralmente na forma de solventes. São agentes não voláteis, em geral hidrofílicos e de baixo peso molecular, amplamente utilizados na indústria de polímeros. São adicionados à matriz de filmes para melhorar as propriedades mecânicas, aumentando a flexibilidade do material e tornando-o mais manuseável (RAAJESWARI e PRAGATHEESWARI, 2019).

Em solução, os plastificantes ficam situados na rede polimérica, competindo pelas ligações de hidrogênio ao longo das cadeias do polímero. Eles atuam reduzindo a força de coesão entre as moléculas e diminuindo a energia necessária para a difusão de gases e vapores através do filme. Os plastificantes incluem mono-, di- ou oligossacarídeos como glicose, xaropes de frutose-glicose e sacarose, polióis como glicerol, derivados de gliceril, sorbitol, polietilenoglicóis, lipídios e derivados, como fosfolipídios, ácidos graxos e surfactantes (MAJEED et al., 2023; ROY et al., 2023).

Plastificantes ricos em grupos hidroxila, como glicerol, sorbitol ou poli (etilenoglicol, PEG), têm como características a capacidade de diminuir a rigidez e a temperatura de transição vítrea, além de aumentar a homogeneidade da formulação (AGUIRRE et al., 2018). Vale ressaltar que o mesmo tipo de plastificante pode ter efeitos distintos dependendo do polímero em questão. A interação entre a matriz e o plastificante é mostrada na Figura 13.

Os plastificantes comumente utilizados em filmes incluem monossacarídeos (como glicose), dissacarídeos (como sacarose), oligossacarídeos e polióis (como glicerol, derivados de glicerol, polietileno glicóis, sorbitol e manitol), além de derivados lipídicos (como fosfolipídios e ácidos graxos). Entre esses, o glicerol, o polietileno glicol e o sorbitol, juntamente com as moléculas de água, possuem um efeito plastificante significativo e são frequentemente escolhidos devido à sua baixa volatilidade, higroscopicidade, efeito plastificante, incremento de flexibilidade, solubilidade, estabilidade, elevada viscosidade e por serem atóxicos. Essas características contribuem para que os biofilmes adquiram a flexibilidade desejada (MAJEED et al., 2023; ROY et al., 2023).

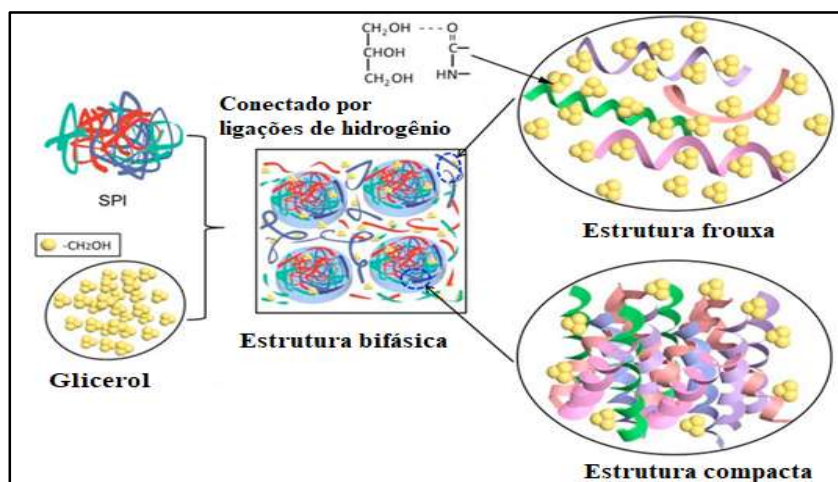


Figura 13 - Interação entre matriz com plastificante

Fonte: Adaptado de TIAN et al., (2018) e ZARAGOZA et. al., (2018)

Devido a suas características, o glicerol tem sido aplicado na obtenção de embalagens filmogênicas. Sendo um plastificante considerado do tipo renovável, ao ser inserido em filmes biodegradáveis promove alterações importantes de suas propriedades, como a redução da rigidez estrutural do produto e de sua composição quebradiça, aumentando a viabilidade de aplicações para os produtos gerados (GONÇALVES, et al., 2019).

3.2.1.3. Métodos de produção de filmes finos

Existem diversos métodos utilizados para a fabricação de filmes à base de biopolímeros, sendo o casting, a pulverização e a extrusão as técnicas mais comuns. A pulverização é um processo úmido que envolve três etapas principais: dissolução dos materiais formadores de filme em um solvente, pulverização da solução sobre uma superfície uniforme e, por fim, evaporação e secagem do solvente. Os parâmetros de pulverização, como temperatura e velocidade, têm grande influência no processo e nas propriedades do filme resultante (KUMAR et al., 2023).

A extrusão, por sua vez, é um processo a seco, capaz de modificar as características e estruturas originais dos materiais formadores de filme. Na extrusora, o processo ocorre em três zonas principais: a zona de alimentação, onde a mistura dos polímeros é feita por roscas rotativas sob pressão; a zona de amassamento, onde os ingredientes são comprimidos e plastificados mecanicamente; e a zona de aquecimento, onde o material é aquecido e plastificado acima da temperatura de transição vítrea (KUMAR et al., 2023).

Na técnica de processamento por casting, os materiais passam por três etapas principais para a formação do filme: dissolução, evaporação e secagem. Primeiramente, o biopolímero é dissolvido em um solvente apropriado para preparar a solução filmogênica, à qual são incorporados plastificantes e outros componentes funcionais ativos. Em seguida, a solução é moldada em um molde pré-determinado, evitando-se a formação de bolhas de ar, o que assegura uma superfície lisa no filme. Por último, a solução é seca, permitindo o aumento das interações moleculares entre as cadeias poliméricas enquanto o solvente é evaporado. A secagem é a etapa mais crítica nesse processo de fabricação dos filmes. Contudo, o tempo de secagem prolongado pode ser um fator limitante para sua aplicação em processos industriais de grande escala (Figura 14) (KUMAR et al., 2023; EZATI et al., 2023).

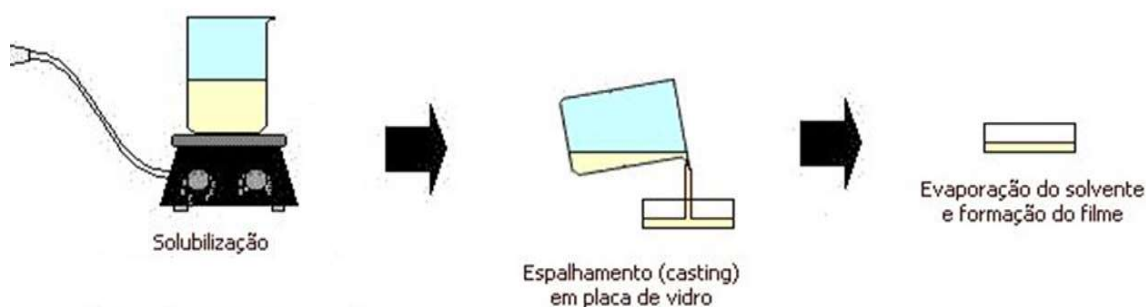


Figura 14 - Técnica de processamento por Casting

Fonte: A autora (2024)

A principal vantagem do método de casting é seu baixo custo, além de proporcionar interações moleculares mais fortes e uma microestrutura mais compacta. As vantagens encontradas pela implementação desse método incluem a simplicidade de execução, a desobrigação do uso de solventes, água ou ativos insolúveis dispersos. No entanto, quando algum solvente é utilizado no processo, os filmes secos podem apresentar resíduos dos mesmos, o que pode causar problemas de padronização e conformidade do produto. Devido a essa desvantagem, no caso de solventes inflamáveis, é necessário o uso de equipamentos e processos que evitem qualquer tipo de risco de incêndio ou de impacto ambiental, provocados pela vaporização do solvente (KARTHIK, KEERTHY, YADAV, 2021; LUBRIZOL LIFE SCIENCE, 2019; MUSHTAQUE et al., 2021).

A qualidade dos filmes é inspecionada por meio de diferentes parâmetros: físico, que se refere à espessura, cor e solubilidade em água; de barreira, relacionado à permeabilidade ao vapor d'água e gases; e mecânico, que avalia resistência à tração, percentual de elongação, módulo elástico e força de perfuração (ARQUELAU, 2018). Além disso, parâmetros térmicos

e morfológicos também são avaliados, com técnicas comumente usadas como: análise térmica termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), microscopia de luz polarizada (MLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X (DRX), espectrofotometria de infravermelho (IV) e UV-vis, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Raman e espectroscopia de ressonância nuclear magnética (NMR).

3.2.1.4. Filmes à base de gelatina e celulose

Nos últimos anos, houve avanços importantes no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis à base de gelatina reforçadas com microcelulose. Essas inovações visam melhorar as propriedades mecânicas, de barreira e antimicrobianas dos filmes de gelatina, tornando-os mais adequados para o uso em embalagens alimentícias sustentáveis.

Um dos principais avanços envolve a adição de nanocristais de celulose modificados com resina (r-CNCs) aos filmes de gelatina. Essa modificação não apenas melhora a resistência mecânica e a elasticidade dos filmes, mas também confere propriedades antimicrobianas que combatem patógenos como *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Além disso, esses filmes apresentam uma superior barreira contra raios UV em comparação com os plásticos convencionais, destacando seu grande potencial para substituição de materiais plásticos em embalagens alimentícias (Leite et al., 2020)

Outro avanço importante é o uso de celulose microcristalina (MCC) oxidada por TEMPO como agente de reticulação nos filmes de gelatina. Essa modificação aumenta a estabilidade térmica e a hidrofobicidade dos filmes, tornando-os mais flexíveis e menos frágeis. Essas características são fundamentais para a criação de embalagens ecológicas que conseguem preservar a qualidade dos alimentos durante o armazenamento (Zhuang, Tao e Cui, 2017)

Adicionalmente, pesquisas têm explorado a incorporação de celulose bacteriana (BC) e nanopartículas de óxido de magnésio (MgO) em matrizes de gelatina. A combinação desses elementos resulta em filmes mais densos, com menor permeabilidade ao vapor d'água e melhor desempenho mecânico. Quando aplicados como revestimentos, por exemplo, em ovos preservados, esses filmes demonstram eficácia na redução da perda de peso e na manutenção da qualidade dos alimentos, evidenciando sua aplicabilidade prática em conservação de alimentos. (Wang et al., 2021)

Esses avanços mostram o grande potencial dos filmes à base de gelatina reforçados com microcelulose e nanopartículas como alternativas sustentáveis aos plásticos convencionais.

Com o uso de materiais renováveis e técnicas de processamento avançadas, esses novos tipos de embalagem podem oferecer soluções eficientes e ecologicamente corretas, contribuindo para a preservação da qualidade dos alimentos e para a redução do impacto ambiental.

Para exemplificar a vasta quantidade de estudos que vêm sendo desenvolvidos com a temática, a Tabela 1 apresentará algumas dessas pesquisas mais recentes, especificando o tipo de resíduo utilizado, a sua função na embalagem, além de breve descrição do estudo realizado. Nesta seção será dada ênfase aos últimos trabalhos encontrados na literatura, no período de 2020 a 2024, que envolvam o desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de gelatina e celulose de diversas fontes como agente de reforço.

Tabela 1 - Estudos realizados com a utilização de gelatina e nanocelulose para produção de embalagens

Composição		Descrição do Estudo
Matriz	Aditivos	
Gelatina de peixe e anidrido octenil succínico	Nanocelulose bacteriana e óleo essencial de Satureja Khuzestanica Jamzad	Embalagens ativas foram produzidas a partir da gelatina de peixe e amido de anidrido octenilsuccínico carregados com nanocelulose bacteriana comercial e óleo essencial de <i>Satureja Khuzestanica Jamzad</i> . A incorporação de NCBC melhorou a resistência à tração. Além disso, as energias de ativação diminuíram ao aumentar a concentração de NCBC (DAKHILI et al., 2024).
Gelatina e ágar	CNF extraídos da palha de arroz e glicerol	A palha de arroz foi usada como fonte de celulose e nanofibra de celulose (CNF), a partir de método alcalino. A celulose e a CNF foram misturados com gelatina, ágar e concentrações variadas de glicerol para formar filmes biodegradáveis. Assim, o revestimento denominado NCG-2.5, incorporado com 1,2 g de CNF, 2,5 mL de glicerol, 1,15 g de gelatina e 0,55 g de ágar, exibiu melhorias significativas nas propriedades, como biodegradabilidade, e ao ser aplicado, mostrou maior retardo no escurecimento enzimático da banana por até 12 dias (SHARMA et al., 2024).
Gelatina	Nanofibrilas de celulose (CNFs), nanoesferas de celulose (CNCs) e nanocristais de celulose (CNSs)	O impacto da incorporação de nanofibrilas de celulose (CNFs), nanoesferas de celulose (CNSs) e nanocristais de celulose (CNCs) foram incorporados nas estruturas do filme de gelatina e foram investigadas as suas propriedades

	e nanocristais de celulose (CNCs)	estruturais. A formação de estruturas de hélice tripla entre os grupos CNF e CNC foram confirmadas devido a ligações de hidrogênio geradas entre moléculas de celulose e gelatina. Foi revelada uma distribuição uniforme de CNCs na gelatina, mas agregados com um aumento no conteúdo de CNC. Os grupos CNC e CNF2% (p/p) melhoraram as características mecânicas devido à forte interação de ligação de hidrogênio, as estruturas de hélice tripla e a dispersão relativamente completa de celulose no filme de gelatina. A incorporação de nanocelulose reduziu a solubilidade e a transparência dos filmes. De todos os filmes, o filme com 2% de CNC exibiu uma redução significativa da permeabilidade ao vapor de água devido a dispersão uniforme de CNCs na estrutura de rede de gelatina (ONYEAKA et al., 2023)
Gelatina de peixe	Óleo essencial de canela e nanocristais de celulose bacteriana	Foram avaliados filmes de gelatina de peixe, encapsulados com óleo essencial de canela e carregados com nanocristais de celulose bacteriana em pH = 3,5. Todos os filmes exibiram excelentes propriedades ópticas. O efeito plastificante do óleo aumentou o alongamento na ruptura e diminuiu a resistência à tração. Foi identificada boa interação entre os componentes da nanoemulsão por meio de ligação de hidrogênio. A natureza hidrofóbica do óleo impactou negativamente a solubilidade à água dos filmes (GOLMOHAMMADI et al., 2023).
Gelatina e inulina	Nanocelulose cristalina e extrato de <i>Malva sylvestris</i>	Filmes ativos foram produzidos com gelatina, inulina, nanocelulose cristalina comercial e extrato de <i>Malva sylvestris</i> . As conformações estruturais aprovaram a formação de interações entre matriz de gelatina, inulina e outros aditivos, formando uma estrutura densa e compacta. A adição de CNC melhorou as propriedades térmicas e a estrutura cristalina dos filmes. A amostra de filme de gelatina contendo CNC, extrato e 50% de inulina exibiu a menor permeabilidade ao vapor de água, teor de umidade e maior ângulo de contato. Além disso, os filmes à base de gelatina contendo extrato inibiram <i>Listeria monocytogenes</i> ,

Staphylococcus aureus e enterite por *Salmonella* (NIKOUKHESLAT et al., 2022).

Gelatina à base de resíduos de curtume	Nanocrystal de celulose extraído de lenços umedecidos	de II	Filme composto de gelatina à base de resíduos de curtume reforçado com nanocrystal de celulose II extraído de lenços umedecidos. O CNC II isolado usando peróxido de hidrogênio, ácido cítrico e ácido clorídrico diferiu em caráter morfológico e cristalino dos filmes. Os filmes contendo NC isolada com peróxido de hidrogênio apresentaram maior rigidez mecânica, mais alta temperatura de decomposição térmica máxima de 329 °C. Os filmes com CNC II foram estruturalmente estáveis e suficientemente antibacterianos contra a cepa microbiana Gram-positiva <i>S. aureus</i> (MURALIDHARAN et al., 2023).
Poli(ácido láctico) (PLA)/gelatina	Nanocristais de celulose e extrato antioxidante de subprodutos da casca amêndoa.	de	Filmes multicamadas de poli(ácido láctico) (PLA)/gelatina/PLA suplementados com nanocristais de celulose e extrato antioxidante de subprodutos de casca de amêndoa foram desenvolvidos para embalagens ativas de alimentos. Filmes multicamadas de PLA/FG/PLA foram preparados empilhando duas camadas externas de PLA em um filme de gelatina (FG) do meio. Uma boa adesão e homogeneidade do sistema multicamadas foi obtida, e eles também demonstraram baixos valores de permeabilidade ao oxigênio e solubilidade, enquanto as propriedades mecânicas foram comparáveis com filmes plásticos comerciais. Os filmes PLA/FG/PLA desenvolvidos suplementados com 6% em peso de extrato+ 4,5% em peso de CNCs foram relatados como potenciais sistemas de embalagem bioativos para preservação de alimentos gordurosos (VALDÉS et al., 2021).
Gelatina e quitosana	Nanocelulose e antocianinas de frutos de espinheiro (Crataegus scabrifolia)	e de	Preparou-se filmes sensíveis ao pH com base em gelatina, quitosana e nanocelulose como matriz de filme, além de, antocianinas de frutos de espinheiro (<i>Crataegus scabrifolia</i>) como pigmentos naturais. A cor do extrato de frutos de espinheiro foi distintamente diferente de pH 1 a pH 14. Confirmou-se a biocompatibilidade entre a matriz do filme e o extrato de frutos de espinheiro, assim como, as mudanças

		estruturais na matriz do polímero e nas antocianinas. Além disso, o filme sensível ao pH mostrou mudanças evidentes de cor de vermelho-púrpura, cinza claro para amarelo-esverdeado quando aplicado para indicar o frescor do camarão armazenado abaixo de 4 ± 1 °C (YAN et al., 2021).
Gelatina e quitosana	Nanoceluloses cristalinas da palha de soja e extrato hidroetanólico de folha de pitanga (<i>Eugenia uniflora</i> L.)	A palha da soja foi utilizada como fonte de nanoceluloses cristalinas para atuar como carga de reforço e melhorar as propriedades do material. O extrato hidroetanólico de folhas de pitanga (<i>Eugenia uniflora</i> L.) foram usadas como agentes bioativos encapsulantes. A incorporação de NC/extrato em filmes de gelatina e/ou quitosana, no geral, melhoraram as propriedades estruturais, quando comparados às propriedades dos filmes sem NC ou o extrato (TESSARO et al., 2021).
Gelatina e ágar	Óleo essencial natural de cravo-da-índia e fibra de nanocelulose	Emulsão de Pickering nanodimensionada altamente estável foi preparada usando óleo essencial natural de cravo estabilizado com fibra de nanocelulose. O EP foi usado para preparar filmes funcionais à base de gelatina/ágar. A emulsão era compatível com a matriz polimérica e estava uniformemente disperso na matriz polimérica. A inclusão de EP melhorou ligeiramente a resistência mecânica e reduziu um pouco as propriedades de barreira de vapor do filme à base de gelatina/ágar, sem nenhuma diferença significativa na estabilidade térmica. A adição da emulsão também forneceu excelentes propriedades de barreira UV sem sacrificar a transparência do filme. Além disso, o filme composto mostrou atividades antioxidantes. Os filmes à base de gelatina/ágar adicionados da emulsão com propriedades físicas e funcionais aprimoradas provavelmente serão usados em aplicações de embalagens ativos de alimentos (ROY; RHIM, 2021).
Gelatina	Celulose nanocristalina	Foi estudada a influência do pH nas propriedades físicas de filmes de gelatina bovina e CNCs comercial em diferentes concentrações. O pH 3 foi indicado como o mais adequado para promover a atração eletrostática, enquanto o pH 8 favorece a repulsão eletrostática no par Gel-CNCs,

		<p> aumentando a viscosidade da suspensão em ambos os casos. A adição de 0,5% em peso de CNCs diminuiu a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de Gel/CNCs em 68% sob forças de atração eletrostática. A adição de 5% em peso de CNCs em pH 3 diminuiu as propriedades mecânicas e aumentou o PVA dos filmes de Gel/CNCs. Aumentar o pH acima do pH do Gel aumentou notavelmente a renaturação da gelatina como hélices triplas, o que aumentou o módulo de Young e a resistência à tração. As temperaturas de secagem de formação de filme tiveram um efeito inverso no conteúdo de hélice tripla e, consequentemente, nas propriedades físicas dos filmes de Gel/CNCs (LEITE et al., 2021). </p>
Gelatina	Celulose nanocristalina	<p> O método de fundição contínua foi proposto como forma para aumentar a produção de bionanocompósitos de gelatina, reforçados com celulose nanocristalina derivada da polpa kraft de eucalipto (CNCs). A solução de formação de filme de gelatina a 20% em peso foi necessária para o processamento adequado de fundição contínua. Os bionanocompósitos de gelatina-CNCs exibiram transparência, flexibilidade e propriedades térmicas e de barreira UV aprimoradas. Adicionar apenas 0,5% em peso de CNCs resultou em um aumento de 77% e 48% na resistência à tração e no módulo de Young da gelatina, respectivamente (LEITE et al., 2020 (a)). </p>
Gelatina	Nanocristais de celulose enxertados com colofônia	<p> Filmes antimicrobianos foram produzidos com gelatina incorporando nanocristais de celulose derivada da polpa do eucalipto, enxertados com resina (r-CNCs). Os filmes exibiram altas propriedades de barreira UV, permeabilidade moderada ao vapor de água, alta resistência à tração e elevado módulo de Young. O enxerto de resina em CNCs resultou em uma nanocelulose antimicrobiana que inibiu o crescimento de <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Escherichia coli</i>. As propriedades antibacterianas dos r-CNCs foram mantidas nos filmes de gelatina (LEITE et al., 2020 (b)). </p>

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios apresentados na sequência foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) Universidade Federal da Paraíba (UFPB), sob apoio financeiro direto da CAPES (Bolsa de doutorado), do CNPq (equipamentos) e da PROPESQ/UFPB (reagentes e consumíveis).

4.1.MATERIAIS

Os reagentes químicos e solventes utilizados nesta pesquisa foram adquiridos comercialmente e utilizados sem purificações adicionais: Álcool Etílico Anidro (99,8%); Peróxido de Hidrogênio (35%); Ácido Sulfúrico (98%); Carbonato de Sódio Anidrido P.A.; gelatina comercial sem cor e sem sabor; e glicerol.

Os materiais vegetais de feijão caupi (*Vigna unguiculata*), milho (*Zea mays* L) e abacaxi (*Ananas comosus*), foram adquiridos no período de janeiro 2022 à março de 2024, em mercados ao ar livre nos municípios de Campina Grande e João Pessoa, no estado da Paraíba, Brasil.

4.2.MÉTODOS

O desenvolvimento da pesquisa foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa foram obtidas e caracterizadas as microceluloses dos resíduos vegetais de feijão caupi (*Vigna unguiculata*), milho (*Zea mays* L) e abacaxi (*Ananas comosus*). Na segunda etapa as microceluloses com melhores propriedades foram aplicadas como materiais de reforço em filmes à base de gelatina comercial. Nessa etapa houve a construção de um planejamento experimental com a finalidade de avaliar as melhores condições de obtenção dos filmes. A formulação ótima foi caracterizada por análises químicas, físicas, mecânicas e morfológicas.

4.2.1. Extração das Microceluloses

A primeira etapa do estudo constou da extração da celulose, seguida da obtenção da microcelulose provenientes das cascas do abacaxi Pérola, da vagem do feijão Caupi e da palha de milho, em que as etapas constaram de um tratamento ácido usando ácido sulfúrico, seguida de um tratamento básico com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio, e por fim, a moagem em moinho de bolas, conforme descritos a seguir. A partir da extração das microceluloses foram

realizados posteriores ensaios de caracterização (FTIR, TGA/DTG, DRX, MEV e MFA). As etapas são descritas de forma resumida no fluxograma presente na Figura 15, e nos subtópicos seguintes.

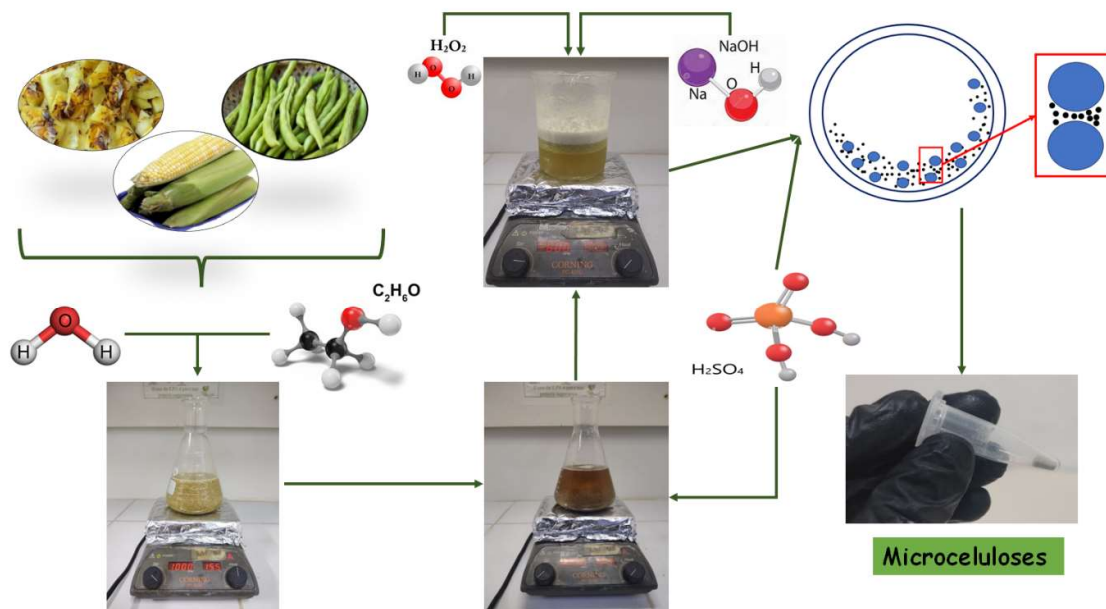


Figura 15 - Fluxograma da obtenção da microcelulose das cascas e palhas de abacaxi, feijão e milho

Fonte: A autora (2024)

4.2.1.1. Obtenção dos produtos na forma de pó

As vagens de feijão-caupi (*Vigna unguiculata*), milho (*Zea mays* L) e abacaxi (*Ananas comosus*) foram limpas com detergente e água corrente, e depois selecionadas de acordo com a integridade física das cascas e palhas. As cascas do abacaxi foram removidas com o auxílio de uma faca, enquanto as cascas das vagens de feijão-caupi foram removidas manualmente, separando a casca dos grãos. A palha do milho foi obtida separando manualmente a palha da espiga de milho. O material de cada resíduo foi exposto em uma bandeja de alumínio, formando uma camada fina, e secos em uma estufa com circulação de ar a 50 °C até que se obtivesse massa constante (ARANHA, 2023). Após a secagem, as cascas e palhas foram trituradas em um liquidificador doméstico para reduzir o tamanho das partículas. Ao final do processo, foram embalados a vácuo, mantidos afastados da luz e armazenados em um refrigerador a 4 °C, onde permaneceram até as etapas subsequentes.

4.2.1.2. Obtenção da microcelulose das cascas de abacaxi, vagem do feijão e da palha de milho

O processo de obtenção da microcelulose do material lignocelulósico das cascas e palhas foi feito de acordo com metodologia descrita por Plermjai et. al, (2018), com pequenas modificações. O processo foi dividido em três etapas, a primeira consistiu na deslignificação (eliminação parcial da lignina e hemicelulose) das biomassas, a segunda foi a extração da celulose, e a terceira foi a obtenção da microcelulose, conforme descrito em seguida.

Em cada uma das etapas descritas a seguir (deslignificação dos pós, extração das celulosas e preparação das microcelulosas), foram calculados os rendimentos, os quais estão presentes no tópico Resultados e Discussão.

4.2.1.3.Deslignificação dos pós dos resíduos vegetais

O pó das cascas, vagens e palhas, 20 g de cada, separadamente, foram deslignificados usando 200 mL de etanol/água (1:1 v/v). A mistura permaneceu sob agitação magnética por 2 h, à temperatura de ebulição. Após este período foi feita uma filtração para eliminação da parte líquida. O processo foi repetido por 2 vezes para garantir a eliminação das ceras. Ao material resultante, o pó, foi adicionado 200 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico a 5% (v/v). A mistura resultante foi submetida à agitação constante a 60 °C por 2 h.

Após este período foi lavada com etanol/água (1:1 v/v), filtrada a vácuo, e o processo repetido por 4 vezes para remoção parcialmente da lignina e da hemicelulose, sendo então lavada com água destilada, até atingir pH neutro. Os resíduos foram enfim, secos em estufa com circulação de ar a 60 °C, até massa constante. Este procedimento foi feito para os três resíduos vegetais.

4.2.1.4.Extração de celulose

Os materiais obtidos após a delignificação foram branqueados utilizando peróxido de hidrogênio a 24% (v/v) e hidróxido de sódio a 4% (m/v) em uma solução aquosa na proporção de (1:10, g/mL). A reação foi realizada sob agitação mecânica à temperatura ambiente (25 °C) por 2 h para garantir a remoção completa da lignina e hemicelulose. Ao final da extração, o resíduo foi filtrado utilizando uma bomba de vácuo e lavado com água destilada até pH neutro. A celulose obtida foi seca em estufa com circulação de ar a 60 °C até que se obtivesse massa constante.

4.2.1.5. Preparação das microceluloses

A microcelulose foi preparada utilizando moagem em bola e hidrólise ácida. A celulose (3 g) foi colocada em um recipiente de polietileno (200 mL), 90 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico a 30%, e 150 g de esferas de zircônia de 3 mm de diâmetro (proporção 50:1, m/m). A moagem foi realizada por 15 horas. Após esse período, as esferas foram removidas e o produto moído foi filtrado para remover o ácido, sendo então lavado com água destilada até que o pH fosse neutralizado. As amostras foram então secas em estufa com circulação de ar a 60 °C até que se obtivesse massa constante. A microcelulose obtida foi armazenada sob refrigeração (4 °C) até a caracterização.

4.2.2. Rendimento

O rendimento global dos processos de extração de CMFs expresso em termos percentuais é a razão entre a massa de CMFs secos em estufa (M_f) e a massa de biomassa fresca (M_i), conforme Equação 1. O rendimento da extração das microceluloses a partir das celulosas obtidas após tratamentos químicos é dado pela razão entre a massa de CMFs secos em estufa (M_f) e a massa de celulosas (M_c), Equação 2.

Equação 1 - Rendimento global dos processos de extração de CMFs

$$\%Rend_G = (M_f/M_i) \times 100$$

Equação 2 - Rendimento da extração das microceluloses

$$\%Rend_M = (M_f/M_c) \times 100$$

4.2.3. Caracterização das microceluloses

Todas as análises de caracterizações empregadas neste estudo foram realizadas para os resíduos vegetais palha de milho, vagem de feijão Caupi e casca do abacaxi pérola na *forma in natura*, e após as demais etapas de tratamento, codificadas conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Código de amostras e respectivo tratamento de casca de abacaxi, casca de vagem de feijão-caupi e palha de milho

Amostras	Tratamento
CAST	Casca de abacaxi sem tratamento
CAT1	Casca de abacaxi após tratamento ácido
CAT2	Casca de abacaxi após tratamento básico
CAMC	Casca de abacaxi microcelulose
CFST	Vagem de feijão sem tratamento
CFT1	Vagem de feijão após tratamento ácido
CFT2	Vagem de feijão após tratamento ácido
CFMC	Vagem de feijão nanocelulose
PMST	Palha de milho sem tratamento
PMT1	Palha de milho após tratamento ácido
PMT2	Palha de milho após tratamento básico
PMMC	Palha de milho nanocelulose

Nos ensaios para a obtenção das microceluloses provenientes das cascas de abacaxi, das cascas das vagens de feijão e das palhas de milho, houve a caracterização de cada etapa do processo de extração, assim como dos resíduos *in natura*, através dos métodos de: análise espectroscópica de transformada de Fourier (FTIR), da Análise Termogravimétrica e sua derivada (TGA/DTG), por Difração de Raio-X (DRX), análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (MFA), conforme ilustração na Figura 16.

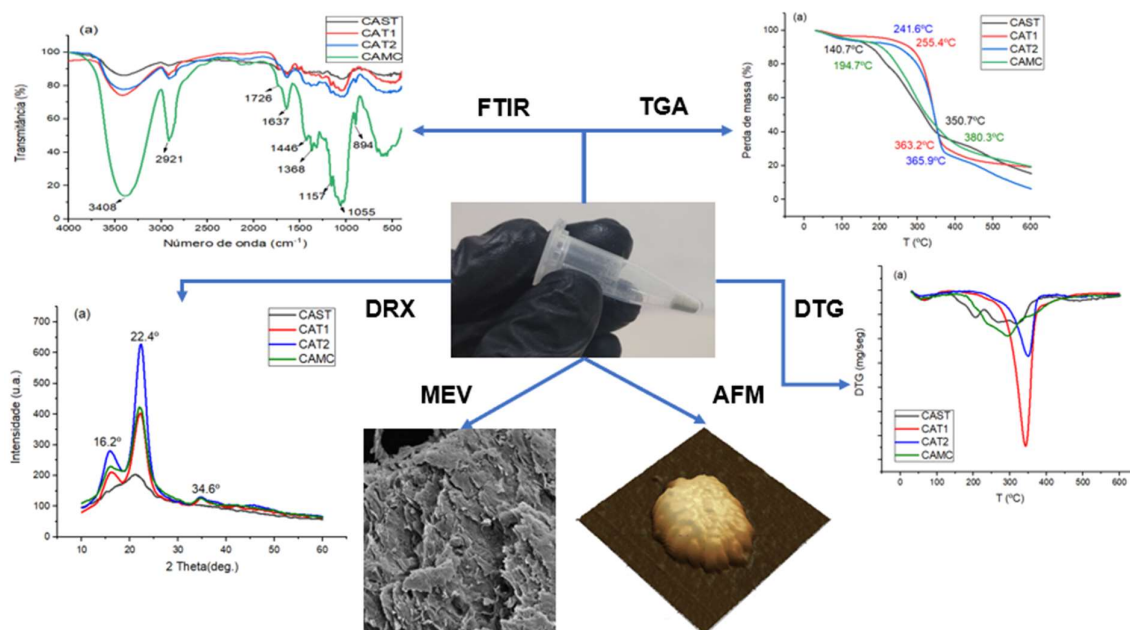


Figura 16 - Fluxograma da caracterização da microcelulose das cascas e palhas de abacaxi, feijão e milho

Fonte: A autora (2024)

4.2.3.1. Análise Espectroscopia de Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21, pertencente ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, usando pastilha de KBr. Nas análises em KBr, foi misturada e homogeneizada 1 mg da amostra a 99 mg do brometo de potássio em um almofariz de ágata. Esta mistura foi compactada numa prensa hidráulica a 80 kgf para a formação de uma pastilha, a qual foi utilizada para a inserção e leitura no equipamento.

4.2.3.2. Análise térmica termogravimétrica (TGA/DTG)

As curvas termogravimétricas (TGA) das amostras sintetizadas foram realizadas no Laboratório de Composto de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS), obtidas por um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA 60/60H, utilizando uma porta amostra de alumina, fluxo de 50 mL/min de N_2 com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com uma varredura de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.3.3. DRX – Difração de raio-X

A difração de raio X foi realizada no difratômetro modelo DRX-6000, Shimadzu (Tokyo, Japão), com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação Ka do cobre ($\lambda = 0,154$ nm). As varreduras foram realizadas no intervalo de 10 a 60°, com passo de 0,01° e velocidade de 1,7°.s⁻¹. Os difratogramas foram separados em um halo representando a contribuição da região amorfa e picos representando as regiões cristalinas do polímero.

O índice de cristalinidade é calculado pela Equação 3 de Segal et al. (1959) subtraindo a intensidade máxima da difração ($22^\circ < 2\theta < 23^\circ$) que representa o material cristalino (I_c), da intensidade mínima da difração ($18^\circ < 2\theta < 19^\circ$) que representa o material amorfo (I_{am}). No difratograma obtido dos compostos celulósicos, a parte cristalina do material é representada pela altura do pico mais alto e a parte amorfa se refere a altura mínima entre os picos. O IC é a diferença entre essas duas intensidades, dividida pela intensidade do pico mais intenso, conforme mostrado na Equação 3.

Equação 3 - Índice de Cristalinidade

$$\text{Índice de Cristalinidade (\%)} = [I_c - I_{am}/I_c] \times 100\%$$

I_c : Intensidade do pico cristalino para a celulose cristalina ($2\theta = 22,5^\circ$ para a celulose I);

I_{am} : Intensidade do halo amorfo ($2\theta = 18^\circ$ para celulose I).

4.2.3.4. MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Os aspectos morfológicos das amostras produzidas serão analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca TESCAN, modelo VEGA-3. Os pós serão dispersos sobre fita de carbono dupla face coladas em porta-amostra de alumínio e recobertos com uma película de ouro para atuar como meio condutor, e em seguida analisadas com uma tensão de aceleração de 5kV.

4.2.3.5. MFA – Análise por Microscopia de Força atômica

A microscopia de força atômica (MFA) foi realizada utilizando um Shimadzu SPM-9700 em modo de fase (não-contato) com uma sonda superafiada com raio de curvatura inferior a 5 nm. As amostras foram depositadas em lâminas de mica muscovita recém-partidas, a partir

de uma suspensão preparada em água ultrapurificada.

4.2.4. Produção dos Filmes

Após a obtenção e caracterização das microceluloses provenientes dos resíduos do abacaxi, milho e feijão caupi, seguiu-se para a segunda etapa da pesquisa, que consistiu na formulação de filmes a base de gelatina, reforçados com as microceluloses obtidas na etapa anterior. A partir de um desenho experimental e análise estatística, foi obtida a melhor formulação dentre as testadas no planejamento experimental. As fases da segunda etapa são descritas de forma resumida no fluxograma presente na Figura 17.

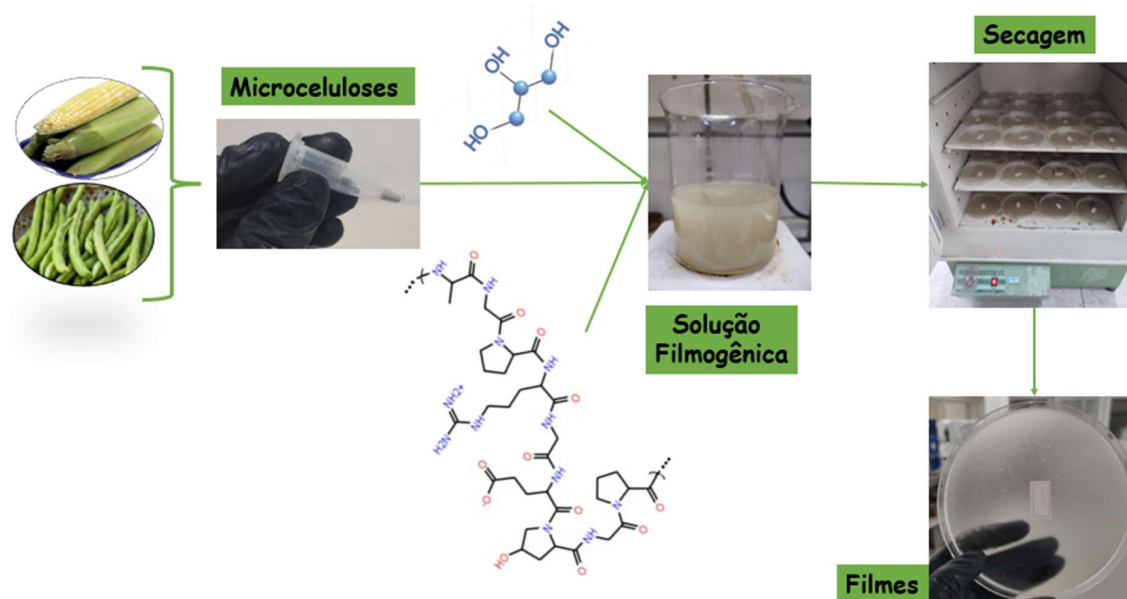


Figura 17 - Fluxograma de obtenção dos filmes

Fonte: A autora (2024)

4.2.4.1. Produção dos filmes

Os filmes foram preparados utilizando o método de moldagem de acordo com FREIRE et al., (2021). Inicialmente, as microceluloses extraídas da palha de milho e das cascas de vagem de feijão caupi foram diluídas numa solução alcoólica (1 g/10 mL). Em seguida, a gelatina (2 %, m/m), o glicerol (2 %, m/m) e a solução alcoólica com as microceluloses nas concentrações de (0.00, 0.29, 1.00, 1.71 e 2.00 %, m/m) foram adicionados à água. A mistura foi homogeneizada durante 40 min a 60-70 °C sob agitação constante a 600 rpm num agitador

magnético. As soluções foram vertidas em placas de Petri de acrílico (150 x 15 mm) com um peso constante de 45 g. As placas foram colocadas numa estufa de circulação a 40 °C durante 20-22 h. Os filmes obtidos foram colocados em dessecadores numa atmosfera de sílica gel para sua avaliação.

As formulações dos filmes foram desenvolvidas através do planejamento experimental 2^2 com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos. As variáveis independentes foram a microcelulose de casca da vagem de feijão caupi e a palha de milho. O intervalo das duas variáveis independentes foi determinado com base em estudos preliminares, suas concentrações foram de 0.00, 0.29, 1.00, 1.71 e 2.00 % (m/m). As variáveis de resposta foram a RT (resistência à tração); PA (percentual de alongamento); PVA (permeabilidade ao vapor de água). A superfície de resposta foi criada a partir de um modelo polinomial quadrático completo empírico representado pela Equação 4, em que β representa os coeficientes do modelo:

Equação 4 - modelo polinomial quadrático da superfície de resposta

$$Y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_{12}X_1X_2 + \beta_{11}X_1^2 + \beta_{22}X_2^2 + e$$

As variáveis de resposta: RT (resistência à tração); PA (percentual de alongamento); PVA (permeabilidade ao vapor de água), foram medidas sob condições otimizadas para validar o modelo. Após a validação, o filme otimizado foi submetido a caracterização física, química, mecânica e térmica.

4.2.5. Caracterização do filme

4.2.5.1. Propriedades mecânicas: Resistência à tração (RT) e Percentual de Alongamento (PA)

A resistência à tração do filme e o percentual de alongamento foram avaliados com o auxílio de um instrumento de ensaio estático (SHIMADZU, Japão). Os ensaios foram executados conforme norma da American Society for Testing and Materials (ASTM), ASTM D882-12 (ASTM, 2012). As amostras foram cortadas em formato retangular com dimensões de 100 mm x 15 mm, com uma posição inicial das garras de 50 mm e uma velocidade de 12.5 mm/min. Para cada formulação foram efetuadas 10 medições. Os resultados foram expressos em megapascals (MPa) para resistência à tração e em porcentagem para percentual de alongamento (%).

4.2.5.2. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água das amostras de filme foi determinada utilizando o método ASTM E96-95 (ASTM, 2016). Os filmes de 5 cm de diâmetro foram inseridos e selados em recipientes de polietileno contendo sílica gel em seu interior. Os recipientes foram colocados num dessecador contendo uma solução saturada de NaCl, a 25°C e umidade relativa do ar de 75%. As amostras foram pesadas numa balança analítica a cada 24 h durante sete dias, em quadruplicado. Os resultados foram expressos em (gH₂Omm/m² h mmHg) e calculados através da Equação 5.

Equação 5 - Permeabilidade ao vapor de água

$$PVA = [(C_i/A).X]/[P_s(UR_1 - UR_2)]$$

C_i é a inclinação da reta gerada pelo ganho de peso do sistema em função do tempo; A é a área do filme (m²); X é a espessura (mm); P_s é a pressão de saturação do vapor de água a 25°C (mmHg); UR₁ é a umidade relativa da câmara (75%) e UR₂ é a umidade relativa no interior da cápsula (0%).

4.2.5.3. Espessura, Cor e Opacidade

Para a determinação da espessura dos filmes, em temperatura ambiente (25 °C) e com o auxílio de um micrômetro portátil que possui precisão de 0,001 mm, foram realizadas dez medições aleatórias em posições a 60 mm das bordas. A partir das medições, calculou-se o valor médio das amostras em mm.

A cor dos filmes foi analisada com um colorímetro (Konica Minolta CR400, Japão). Os parâmetros L* (luminosidade), a* (componente vermelho-verde) e b* (componente amarelo-azul), de acordo com o sistema CIE Lab, foram obtidos por leitura direta. Uma placa de calibração branca padrão foi usada para calibrar o colorímetro. A diferença total de cor (ΔE) foi calculado utilizando a Equação 6, donde FC foi usado como referência (Lee, Lee e Song, 2015).

Equação 6 - Diferença total de cor

$$\Delta E = [(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2]^{1/2}$$

A opacidade dos filmes foi medida de acordo com o método descrito por Lee; Lee; Song (2015). Os filmes foram cortados em tiras de 25 x 1 mm e a absorvância a 600 nm foi medida utilizando um espectrofotômetro (UV-2450, Shimadzu Corporation, Quioto, Japão). A opacidade foi calculada utilizando a Equação 7, em que Abs600 é a absorvância a 600 nm e x é a espessura do filme.

Equação 7 - Opacidade

$$Opacidade = Abs600/x$$

4.2.5.4. Solubilidade

A solubilidade dos filmes foi determinada de acordo com o método descrito por Nor Amalini et al. (2018), com modificações. Inicialmente, os filmes foram cortados em formato quadrangular (2 x 2cm) e secos em estufa de circulação de ar a 105 °C por 24 h. Em seguida, as amostras foram imersas em água (50 mL) em um Erlenmeyer de 250 mL e mantidas sob agitação a 100 rpm (MultiShaker) por 24 h, a 25 °C. Após esse período, a água foi removida por secagem em estufa de circulação de ar a 105 °C por 24 h, e a massa de matéria seca foi medida. A solubilidade foi expressa em percentagem (%) e calculada de acordo com a Equação 8. Em que, P_{is} é a massa inicial do material seco e P_{fs} é a massa final do material seco que não se dissolveu.

Equação 8 - Solubilidade

$$Solubilidade (\%) = [(P_{is} - P_{fs})/P_{is}] \times 100$$

4.2.5.5. Biodegradabilidade

A biodegradabilidade dos filmes foi avaliada utilizando uma metodologia adaptada de Carli et al., (2022) através da perda de massa quando expostos ao solo e à sua microbiota natural durante os intervalos de 1, 2 e 3 dias. As amostras foram cortadas em formato retangular (2 x 2 cm), pesadas e enterradas em recipientes de polietileno a 15 cm de profundidade. Um total de 10 mL de água foi adicionado às amostras em intervalos de 24 h. Os filmes foram desenterrados e lavados com água destilada para eliminar o máximo de sujidade possível em cada intervalo. Em seguida, foram secos numa estufa de circulação de ar a 40°C durante 24 h e pesados novamente. Calculou-se a porcentagem de degradação, usando a equação 9. Em que, m_i é a

massa inicial do filme (g) e m_f é a massa final do filme seco (g).

Equação 9 – Biodegradabilidade

$$\text{Biodegradabilidade (\%)} = [(m_i - m_f) / m_i] \times 100$$

4.2.5.6. Análise Espectroscopia de Transformada de Fourier (FTIR)

As análises para determinar grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) foram realizadas em um espectrofotômetro FT-IR (Shimadzu, modelo IR Prestige-2, Japão), utilizando o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR). Os filmes foram posicionados diretamente na célula de leitura do equipamento à temperatura ambiente (25 °C) e os testes foram realizados obtendo os espectros no modo de transmitância. Os espectros foram obtidos na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 40 varreduras, de acordo com Kumar et al. (2019). A correção automática de base foi aplicada a todos os espectros antes do ajuste da curva. Espectros de autodeconvolução de Fourier foram gerados com o software IR Solutions (Shimadzu), e o ajuste de picos foi realizado com o software OriginPro, versão 8.5 (OriginLab Corporation, Northampton, MA).

4.2.5.7. Análise térmica termogravimétrica (TGA/DTG)

A curva termogravimétrica (TGA) dos filmes foi obtida utilizando um analisador térmico SHIMADZU DTG-60H. O teste foi realizado com 5–10 mg da amostra, que foi colocada em um cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de fluxo de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi ajustada para 10 °C/min, abrangendo uma faixa de temperatura de 30 a 900 °C. Os termogramas, representados como a porcentagem de perda de massa em função da temperatura, foram obtidos com o software OriginPro, versão 8.5 (OriginLab Corporation, Northampton, MA).

4.2.5.8. DRX – Difração de raio-X

A difração de raio X foi realizada no difratômetro modelo DRX-6000, Shimadzu (Tokyo, Japão), com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação Ka do cobre ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). As varreduras foram realizadas no intervalo de 10 a 60°, com passo de

0,01° e velocidade de 1,7°.s⁻¹. Os difratogramas foram separados em um halo representando a contribuição da região amorfa e picos representando as regiões cristalinas do polímero.

4.2.5.9. MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram analisadas por meio de um microscópio MIRA-3 LMH (Tescan São Paulo, SP, Brasil), com fonte de alto brilho e funcionando em condições de alto vácuo. Os filmes foram fixados em fita dupla face de carbono sobre um porta amostras de alumínio e recobertos camada de ouro (meio condutor). As imagens foram obtidas com uso do software MiraTC, utilizando tensão de aceleração de 5 kV, detectores de elétrons secundários (SE) com fluxo de 1750 mA e ampliação de 500-10000x.

4.2.5.10. Análise Estatística

Os resultados foram expressos em média \pm desvio padrão, tabelas, gráficos e imagens. Todas as análises foram realizadas em triplicata, exceto as propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor d'água. Os dados obtidos no planejamento experimental foram submetidos aos coeficientes de regressão para gerar as superfícies de resposta com o auxílio do software Statistic versão (versão 8). Os efeitos gerados pelas variáveis independentes foram classificados e o teste de desejabilidade pôde mostrar as condições ótimas para a obtenção do filme. A validação do modelo matemático foi realizada através da repetição das formulações nas condições ótimas, que foram indicadas pela função de desejabilidade (FLORENTINO et al., 2022).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISES DAS MICROCELULOSES

5.1.1. Rendimento da obtenção da microcelulose

Na Tabela 3 estão expressos os resultados do rendimento global e do rendimento da etapa de obtenção de microceluloses pelas celulosas extraídas da casca de abacaxi, casca de vagem de feijão-caupi e palha de milho.

Tabela 3 - Rendimentos do processo de extração para casca de abacaxi, casca de vagem de feijão-caupi e palha de milho

Biomassa	Rend_G (%)	Rend_M (%)
Casca de abacaxi	8.17	57.3
Casca da vagem de feijão	30.54	81.0
Palha de milho	22.54	75.9

Rend_G - Rendimento geral dos processos de extração das CMFs expresso em percentual; Rend_M - rendimento da extração das microceluloses a partir das celuloses obtidas.

O rendimento geral corresponde à porcentagem da massa obtida na preparação da microcelulose após todas as etapas do processo. Os valores encontrados estão de acordo com o que é reportado na literatura para a composição de cada biomassa, uma vez que as cascas de abacaxi contêm cerca de 24% de celulose em sua composição, as cascas de vagens de feijão-caupi contêm 29,97% de celulose, e a palha de milho pode atingir 35-40% (PEREIRA et al., 2022; SANTOS et al., 2020; CHIN et al., 2018).

Os rendimentos obtidos utilizando apenas microcelulose foram considerados satisfatórios quando comparados com os dados da literatura, principalmente no que se refere às biomassa de casca de abacaxi e palha de milho. Para a biomassa de casca de vagem de feijão-caupi, não há relatos na literatura para estabelecer uma comparação (DAI et al., 2018; FERREIRA et al., 2019; NAGARAJAN et al., 2019).

5.1.2. Caracterização das microcelulose

5.1.2.1. Determinação da composição química empregando a espectroscopia de transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR da casca de abacaxi, vagens de feijão-caupi e palha de milho *in natura* e após cada etapa do processo para obtenção de microceluloses são mostrados na Fig. 18.

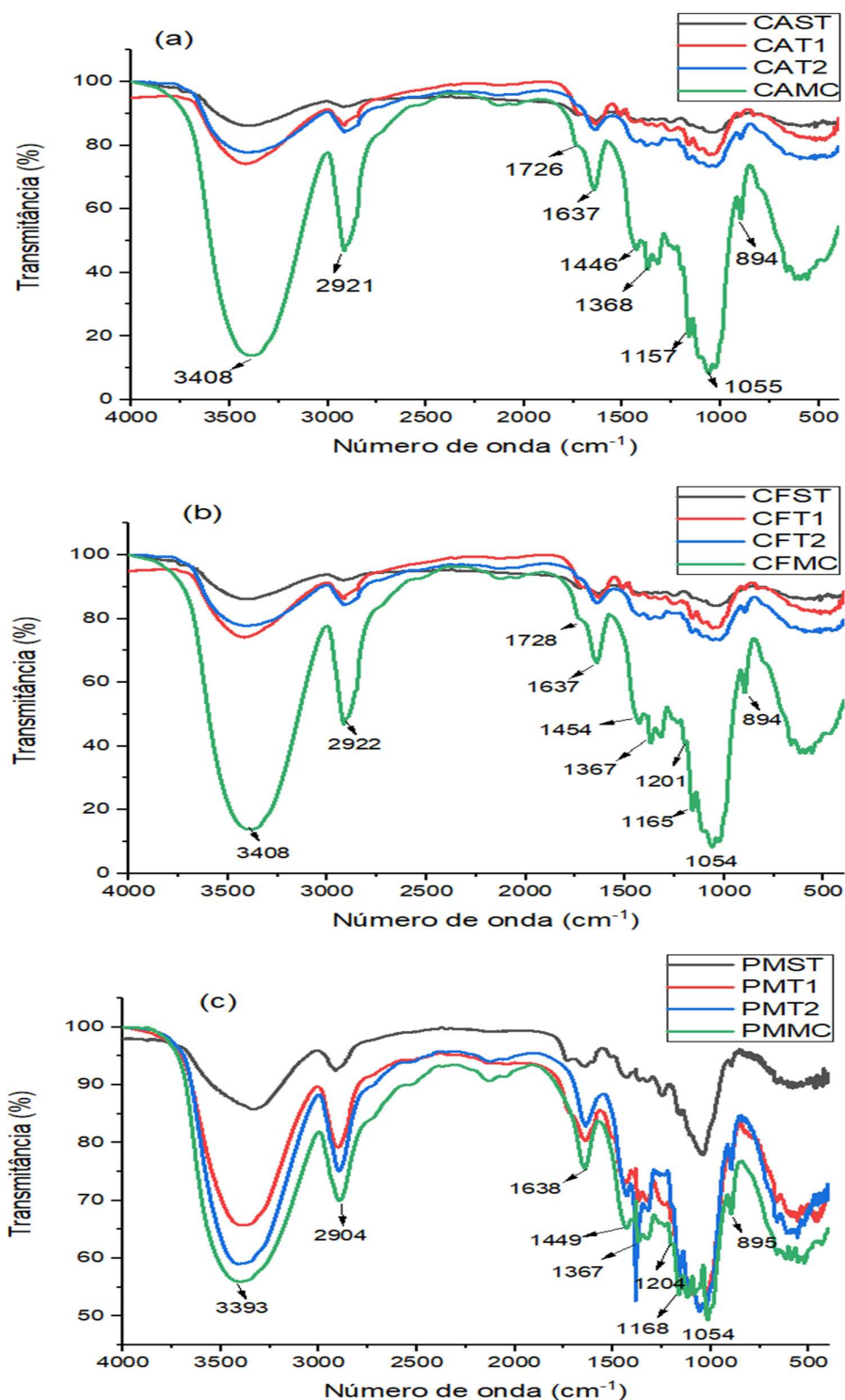


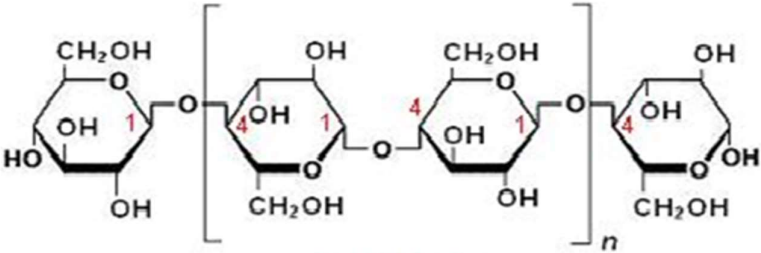
Figura 18 - Espectros FTIR da (a) casca de abacaxi; (b) casca da vagem de feijão caupi; (c) palha de milho

Casca de abacaxi sem tratamento (CAST); casca de abacaxi após tratamento ácido (CAT1); casca de abacaxi após tratamento básico (CAT2); casca de abacaxi microcelulose (CAMC); vagem de feijão sem tratamento (CFST); vagem de feijão após tratamento ácido (CFT1); vagem de feijão após tratamento básico (CFT2); vagem de feijão microcelulose (CFMC); palha de milho sem tratamento (PMST); palha de milho após tratamento ácido (PMT1); palha de milho após tratamento básico (PMT2) e palha de milho microcelulose (PMMC)

Os dados obtidos através dos espectros de FTIR para as microceluloses obtidas através das cascas do abacaxi, vagem de feijão e da palha de milho são demonstrados na Tabela 4, que apresenta as posições dos picos em números de onda (cm^{-1}), o grupo funcional correspondente de cada pico e a sua respectiva constituição química.

Tabela 4 - Posição dos picos e classificação da constituição química da CAMC, CFMC e PMMC

Posição da banda em número de onda cm^{-1}			Grupo funcional	Constituição Química correspondente
CAMC	CFMC	PMMC		
3408	3408	3393	vibração de estiramento O-H do grupo OH	Celulose
2921	2922	2904	vibração de estiramento C-H.	Celulose
1726	1728	----	C=O vibração do grupo carboxílico	Hemicelulose e lignina
1637	1637	1638	água absorvida	Celulose
----	1600	----	vibrações de estiramento C=O	Lignina
1446	1446	1449	assimetria C-H deformações	Celulose
1368	1367	1367	C-H flexão / vibração de C-O aromático	Polissacarídeos
1322	1319	1319	H-C-H	Celulose
----	----	----	C=O fora do plano de vibração de estiramento	Lignina
1205	1201	1204	vibração de deformação O-H	Celulose
1157	1165	1168	C-O-C estiramento assimétrico	Polissacarídeos
1103	1107	1105	vibração do anel glicosídico C-O-C	Polissacarídeos
1028	1027	1028	alongamento C-OH	Celulose-Lignina
1055	1054	1054	C-O vibração de estiramento antisimétrico	Celulose/Hemicelulose
894	894	895	Vibração C-H	Celulose
----	----	----	Flexão da ligação C-H dos arenos	Lignina



CAMC - casca de abacaxi microcelulose; CFMC - vagem de feijão microcelulose; PMMC - palha de milho microcelulose

Fonte: A autora (2024), com base em Plermjai et al. (2018) e Beroual et al. (2021).

As Fig. 18 (a), (b) e (c) mostram os espectros de FTIR da casca do abacaxi, da casca da vagem do feijão-caupi e da palha de milho e seus tratamentos respectivamente. Os picos característicos da celulose, como 3408 cm^{-1} (alongamento do grupo hidroxila OH), 2920 cm^{-1} (vibração de alongamento CH-), 1640 cm^{-1} (moléculas de água adsorvidas), 1445 cm^{-1} (vibração de deformação CH-), 1367 cm^{-1} (vibração de deformação CH-), 1319 cm^{-1} (H-C-H), 1205 cm^{-1} (vibração de deformação O-H), 1165 cm^{-1} (vibração de alongamento C-O-C), 1113 cm^{-1} (vibração de alongamento do anel de glicose), 1055 cm^{-1} (alongamento CO), 1028 cm^{-1} (alongamento C-OH) e 895 cm^{-1} (ligações β -glicosídicas) foram observados em todas as amostras, indicando que o pré-tratamento químico e o processo de moagem de bolas não alteraram a estrutura da celulose (PLERMJAI et al., 2018; ROBLES et al., 2020; BEROUAL et al., 2021).

Os picos em 1728 cm^{-1} (C=O, vibração do grupo carboxílico) observada na Fig. 18 (a), (b) e (c), são atribuídas à hemicelulose. Os picos 1600 cm^{-1} (vibração de estiramento C=O), 1243 cm^{-1} (vibração de estiramento C=O fora do plano) e 830 cm^{-1} (curvatura da ligação C-H dos arenos) são atribuídos à presença de lignina (PLERMJAI et al., 2018; BEROUAL et al., 2021; QU et al., 2020; JIANG et al., 2020; LIU et al., 2019).

Observa-se que as bandas características de lignina e hemicelulose estão presentes nas amostras da casca de abacaxi sem tratamento, nas vagens de feijão-caupi e nas cascas de palha de milho. No entanto, em CAMC a banda em 1726 cm^{-1} , que corresponde à vibração do grupo carboxílico C=O (hemicelulose), desapareceu; a banda em 1600 cm^{-1} não foi observada para CAMC e PMMC, correspondendo às vibrações de estiramento de C=O (lignina).

Em todas as microceluloses, houve desaparecimento da banda referente a C=O fora do plano de vibração de estiramento (lignina) em 1243 cm^{-1} , assim como da banda de flexão da ligação C-H dos arenos (lignina) em 830 cm^{-1} . O desaparecimento das bandas atribuídas a esses polissacarídeos, evidência da eficácia do tratamento, e a similaridade apresentada pelos três espectros de infravermelho, de materiais de três diferentes fontes, podem ser considerados um forte indício da reprodutibilidade do método de obtenção da microcelulose.

5.1.2.2. TGA/DTG – Análise Termogravimétrica

Os resultados obtidos para as análises de TGA e DTG da casca de abacaxi, vagens de feijão-caupi e palha de milho são mostrados na Fig. 19.

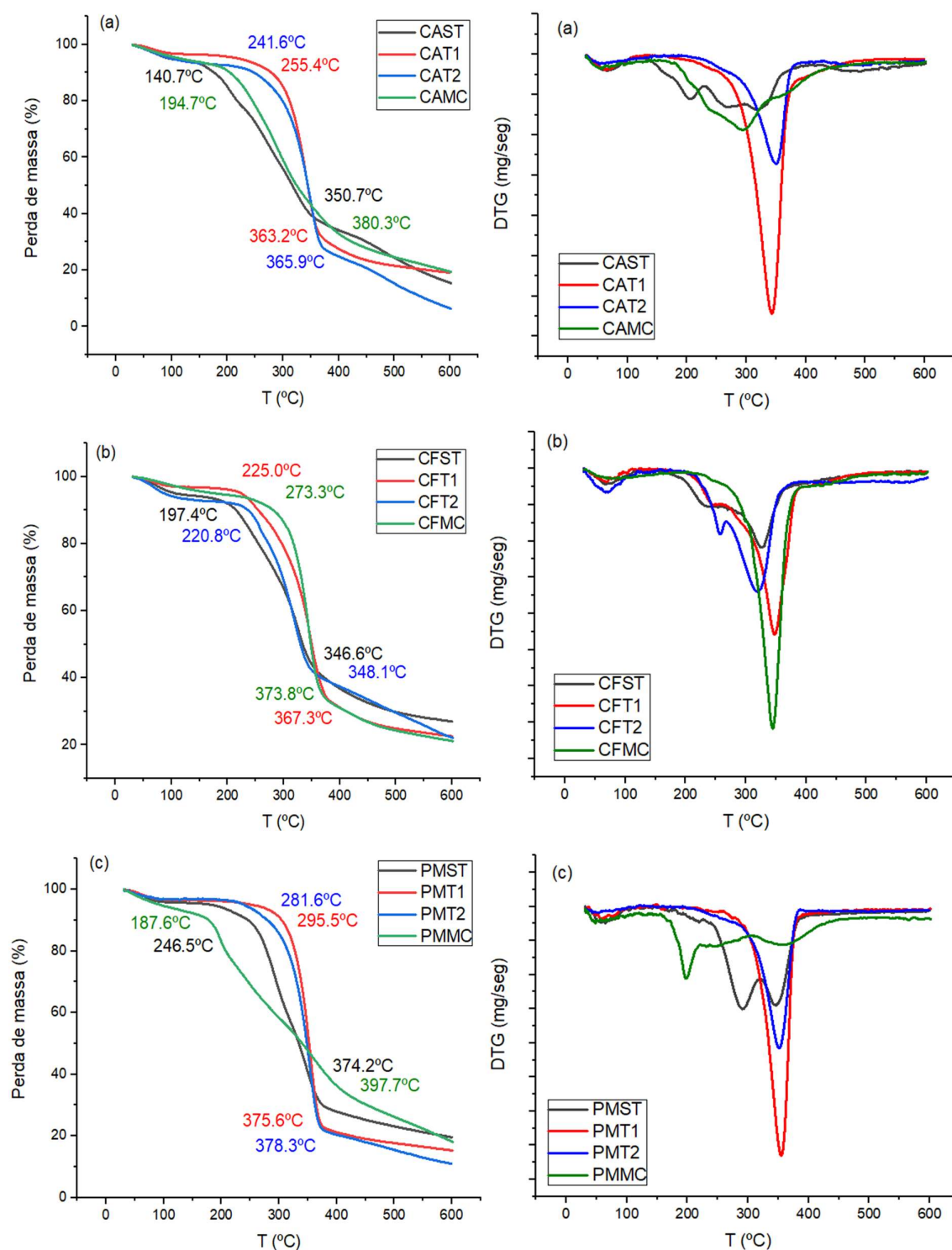


Figura 19 - Curvas de TGA e DTG da (a) casca de abacaxi; (b) casca da vagem de feijão caupi; (c) palha de milho

Casca de abacaxi sem tratamento (CAST); casca de abacaxi após tratamento ácido (CAT1); casca de abacaxi após tratamento básico (CAT2); casca de abacaxi microcelulose (CAMC); vagem de feijão sem tratamento (CFST); vagem de feijão após tratamento ácido (CFT1); vagem de feijão após tratamento básico (CFT2); vagem de feijão microcelulose (CFMC); palha de milho sem tratamento (PMST); palha de milho após tratamento ácido (PMT1); palha de milho após tratamento básico (PMT2) e palha de milho microcelulose (PMMC)

A Tabela 5 apresenta dados sumarizados da decomposição térmica das amostras *in natura* e após cada um dos tratamentos realizados nas biomassas analisadas.

Tabela 5 - Análise térmica dos dados da casca de abacaxi, vagem de feijão e palha de milho

Amostras	Picos Obtidos		
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Toffset (°C)
CAST	140.7	318.5	350.7
CAT1	255.4	342.8	363.2
CAT2	241.6	349.2	365.9
CAMC	194.7	297.9	380.3
CFST	197.4	325.7	346.6
CFT1	225.0	347.7	367.3
CFT2	220.8	319.3	348.1
CFMC	273.3	345.2	373.8
PMST	246.5	289.3	374.2
PMT1	295.5	355.5	375.6
PMT2	281.6	352.1	378.3
PMMC	187.6	200.2	397.7

Casca de abacaxi sem tratamento (CAST); casca de abacaxi após tratamento ácido (CAT1); casca de abacaxi após tratamento básico (CAT2); casca de abacaxi microcelulose (CAMC); vagem de feijão sem tratamento (CFST); vagem de feijão após tratamento ácido (CFT1); vagem de feijão após tratamento básico (CFT2); vagem de feijão microcelulose (CFMC); palha de milho sem tratamento (PMST); palha de milho após tratamento ácido (PMT1); palha de milho após tratamento básico (PMT2) e palha de milho microcelulose (PMMC)

De acordo com as observações nas curvas de DTG, todas as amostras analisadas apresentam um primeiro estágio de perda de massa em torno de 70 °C, que corresponde à perda de umidade e compostos voláteis leves. Estágios de perda de massa entre 200 °C e 280 °C foram observados para as amostras (CAST, CAMC, CFST, CFT1, CFT2, PMST e PMMC), esses picos podem ser atribuídos à despolimerização térmica da hemicelulose. Outro estágio entre 320 °C e 370 °C foi observado para todas as biomassas *in natura* e após os tratamentos, esse pico corresponde à decomposição da celulose e lignina. E o último pico, em torno de 470 °C, foi observado para CAST, e é atribuído à degradação da lignina residual presente na amostra (LIU et al., 2019b; SENTHAMARAIKANNAN, P; KATHIRESAN, 2018).

Esses resultados mostram que a extração da celulose da casca do abacaxi foi eficiente, pois promove alterações no processo de degradação das amostras e também é possível notar um aumento na estabilidade térmica da celulose (PPT2) (REICHERT, 2021). Além disso, pode-se observar o desaparecimento dos picos de degradação característicos da hemicelulose e da

lignina, corroborando a possível eliminação desses componentes.

Ao observar as curvas de TGA, observa-se que para CFMC, Tonset é superior em relação a todas as outras amostras de resíduos (CFST, CFT1 e CFT2). Esse resultado corrobora os resultados obtidos na análise de FTIR, onde foi observado que CFMC apresenta após o processo de extração, um maior número de bandas características da presença remanescente de regiões amorfas de lignina e hemicelulose. Este efeito pode ser explicado porque a lignina tem maior resistência térmica, assim a lignina agregada à microcelulose pode fornecer algumas propriedades favoráveis, incluindo um aumento na estabilidade térmica (HONG et al., 2020).

Os valores de Tonset para CAMC e PMMC são menores do que os apresentados nas amostras das etapas anteriores do processo de extração da microcelulose. As curvas de DTG, indicam que CAMC e PMMC, apresenta uma degradação mais rápida quando comparado às amostras de processos anteriores. Isso pode ser atribuído à presença de grupos sulfonados remanescentes na superfície do material (MELIKOĞLU et al., 2019; XIAO et al., 2019).

Na reação de hidrólise utilizando ácido sulfúrico, quanto maior a interação do ácido com a celulose, melhor é a eficiência na degradação da parte amorfa da celulose. No entanto, a presença de grupos sulfato derivados do ácido sulfúrico pode diminuir a resistência térmica do material. A maior presença de material amorfo, como lignina residual, pode recobrir a celulose, tornando-a menos acessível ao ataque ácido (TRACHE et al., 2020).

Um comportamento térmico semelhante ao observado para a amostra CAMC foi relatado na extração de NC de bagaço de maçã (MELIKOĞLU et al., 2019). Em seu estudo, o Tmax foi obtido em torno de 187 °C. Ao obter nanocelulose de palha de soja, houve uma variação no valor de Tmax entre 293-311 °C, e para extração de farelo de trigo 294-303 °C (XIAO et al., 2019; SOUZA et al., 2020). Esses resultados relatados estão na mesma faixa de temperatura obtida para CAMC nesta pesquisa.

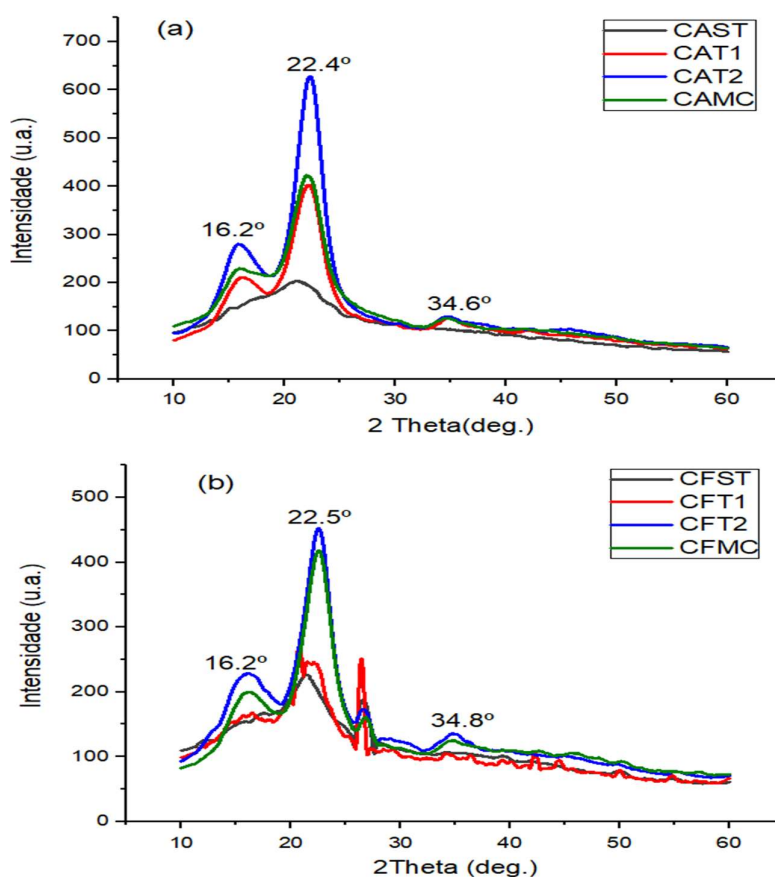
Em um estudo realizado com fibras de folhas de abacaxi sob tratamento mecânico-químico, foi obtida uma temperatura de 344 °C para picos máximos de degradação (Ravindran et al., 2019). Usando celulose em forma de papel e pó, os valores de Tmax foram relatados entre 315-350 °C (Phanthong et al., 2016). Os valores relatados filmes de isolado de proteína e para melhorar as propriedades de formação de gel do isolado de proteína de soja. A NC utilizada foi capaz de trazer resultados positivos nos materiais aplicados (XIAO et al., 2023; XIAO et al., 2020). As aplicações relatadas pelos autores demonstram a viabilidade de utilização, no que se refere às características térmicas obtidas para os CMFs obtidos no presente estudo.

Embora as técnicas de TGA/DTG sejam amplamente utilizadas na caracterização de polímeros, é importante ressaltar que sua interpretação pode ser limitada por alguns fatores. Um

desses fatores é a influência da taxa de aquecimento, pois taxas elevadas podem gerar picos de degradação amplos, dificultando a diferenciação de processos térmicos distintos. Outro aspecto relevante é o ambiente atmosférico, já que a decomposição pode ser influenciada pela presença de gases, o que afeta a reatividade e os resultados obtidos. Além disso, a complexidade na interpretação aumenta quando se trata de polímeros com múltiplos componentes, que podem apresentar várias etapas de degradação, tornando a análise mais desafiadora. Essas limitações podem impactar a precisão na determinação da estabilidade térmica e da composição dos polímeros. Portanto, o controle adequado das condições experimentais é essencial para garantir análises precisas (YANG; ZHAO e ZHANG, 2019).

5.1.2.3. DRX – Difração de raio-X

A Fig. 20 representa os padrões de DRX para a casca do abacaxi, vagem do feijão e da palha do milho, nos estágios *in natura*, após cada tratamento e das microceluloses obtidas.



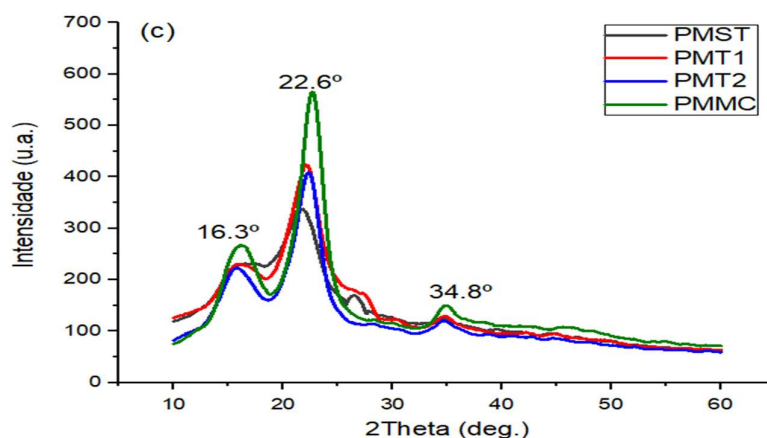


Figura 20 - Espectro de DRX (a) casca do abacaxi, (b) vagem do feijão e (c) palha do milho

Casca de abacaxi sem tratamento (CAST); casca de abacaxi após tratamento ácido (CAT1); casca de abacaxi após tratamento básico (CAT2); casca de abacaxi microcelulose (CAMC); vagem de feijão sem tratamento (CFST); vagem de feijão após tratamento ácido (CFT1); vagem de feijão após tratamento básico (CFT2); vagem de feijão microcelulose (CFMC); palha de milho sem tratamento (PMST); palha de milho após tratamento ácido (PMT1); palha de milho após tratamento básico (PMT2) e palha de milho microcelulose (PMMC)

A análise de DRX é uma técnica caracterizada por revelar mudanças na estrutura cristalina das amostras analisadas, e os resultados são capazes de fornecer informações sobre os efeitos gerados pelas etapas do processo de extração, etapas estas, que são usadas para remover regiões amorfas (lignina e hemicelulose) na morfologia da agregação de microcelulose (TANG et al., 2023).

Pela análise da Fig. 20, pode-se observar que todas as biomassas *in natura* apresentam apenas um pico em torno de 22,5°, de maior destaque para CFST e PMST, e de menor magnitude para CAST. Em relação às amostras após os tratamentos, (CAT1, CAT2, CFT1, CFT2, PMT1, PMT2), nota-se que para as três biomassas elas apresentam picos de difração em 2θ em torno de 16,5°; 22,5° e 34,5° correspondentes aos planos de rede (110) (200) e (004) que são representativos da estrutura típica da celulose I (WADA, M.; SUGIYAMA, J.; OKANO, T. J,1993). Da mesma forma, os picos e características observados foram relatados na extração de NC em fibras de caule de milho (LIU et al., 2019b), bem como no estudo com fibras de casca de acácia (SENTHAMARAIKANNAN, P; KATHIRESAN, 2018), demonstrando que os resultados se enquadram aos dados relatados na literatura para extração de celulose.

Neste estudo, o branqueamento e a hidrólise ácida não afetaram a estrutura cristalina da celulose, pois não foram observados picos com intensidade significativa, os quais são característicos da celulose II e outros polimorfos da celulose. A partir dos espectros de DRX, observa-se que os picos em 2θ ao redor de 16,5° estão ausentes ou apresentam menor destaque

na biomassa *in natura*, o que reforça o aumento na cristalinidade do material após a realização dos tratamentos e, consequentemente, a eficiência do método de extração utilizado. Além disso, a maior definição e intensidade do pico ao redor de 22° para a celulose extraída, quando comparada com as amostras *in natura*, indica um aumento na cristalinidade, sugerindo que compostos amorfos, como hemicelulose e lignina, foram removidos da biomassa (FRENCH, 2014; REICHERT, 2021).

A celulose I consiste em uma mistura de celulosas cristalinas $I\alpha$ e $I\beta$, com a forma $I\beta$ sendo predominante nas plantas. A celulose tipo II é resultado da modificação da celulose I. Os tipos de celulose são caracterizados por picos característicos apresentados em análises como DRX. O padrão de difração de raios X da celulose- $I\alpha$ (triclínica) mostra três picos principais localizados em ângulos em torno de 2θ : $16,50^\circ$; $22,50^\circ$ e $32,50^\circ$. O padrão de difração de raios X da celulose- $I\beta$ (monoclínica) mostra um deslocamento dos picos principais localizados em torno dos ângulos 2θ : $15,20^\circ$; $22,90^\circ$ e $30,60^\circ$. A celulose II mostra picos de difração em torno de 2θ : $12,27^\circ$; $19,95^\circ$, $22,13^\circ$ e $34,53^\circ$. Ao contrário da celulose tipo II, observa-se que a celulose padrão é classificada como celulose tipo I, pois não possui um duplete no pico principal de $2\theta=23^\circ$ (PRADANA et al., 2024; BHATNAGAR; SAIN, 2005).

As biomassas (CAST e PMST) apresentaram os picos característicos observados para a celulose no primeiro tratamento químico (CAT1 e PMT1). No entanto, há uma diferença nas etapas posteriores em relação ao pico em torno de 22° , indicando que houve um aumento na cristalinidade em CAT2 em relação à etapa final do processo, a obtenção da CAMC. Para obter microcelulose de PMST, o processo se comporta conforme esperado, com maior cristalinidade na PMMC. Para a biomassa de CFST, foi observada uma leve redução na cristalinidade da CFMC em comparação com o CFT2, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Índices de Cristalinidade da casca de abacaxi, vagem de feijão e palha de milho

Amostras	Índice de cristalinidade (IC%)
CAST	40,18
CAT1	58,77
CAT2	67,43
CAMC	73,39
CFST	36,04
CFT1	52,48
CFT2	70,56
CFMC	69,23
PMST	45,00
PMT1	59,47
PMT2	69,87
PMMC	75,00

Casca de abacaxi sem tratamento (CAST); casca de abacaxi após tratamento ácido (CAT1); casca de abacaxi após tratamento básico (CAT2); casca de abacaxi microcelulose (CAMC); vagem de feijão sem tratamento (CFST); vagem de feijão após tratamento ácido (CFT1); vagem de feijão após tratamento básico (CFT2); vagem de feijão microcelulose (CFMC); palha de milho sem tratamento (PMST); palha de milho após tratamento ácido (PMT1); palha de milho após tratamento básico (PMT2) e palha de milho microcelulose (PMMC)

Na amostra CAST, verifica-se que ela apresenta um índice em torno de 40,18%, e que esse valor aumenta consideravelmente após o tratamento ácido (CAT1) e o tratamento básico (CAT2). Ao final do processo de extração da MC (CAMC), foi obtido um índice de cristalinidade de 73,39%. Os dados obtidos apresentam números maiores quando comparados aos reportados em um processo de hidrólise sem o uso de moagem mecânica para extração de NC da casca de abacaxi. Índices de cristalinidade de 30,72 e 61,19% foram reportados para amostras *in natura* e nanocelulose, respectivamente (DAI et al., 2018). Entretanto, os testes realizados nesta pesquisa demonstram cristalinidade menor do que a indicada por Pereira et al. (2022), que reportaram 24,05% para resíduos não tratados e 80,91% para NC.

Para cascas de vagens de feijão-caupi não tratadas (CFST), há um IC (%) em torno de 36,04%. Após os tratamentos ácido (CFT1) e básico (CFT2), esse valor sofre um aumento considerável. No entanto, foi observada uma pequena diminuição desse índice após a extração do MC, atingindo cerca de 69,23%. Esse comportamento é contrário aos resultados esperados e pode ser um indício de que o processo de isolamento foi mais intenso do que o necessário, atingindo regiões cristalinas da amostra. Também foi observada uma diminuição do IC% no

isolamento do NC em fibras de sisal, onde os valores antes da extração do CNF variaram entre 67 e 76%, enquanto o CNF apresentou cristalinidade de 53,6% (YU et al., 2021).

Em relação aos índices de cristalinidade das amostras para palha de milho não tratada (PMST), verifica-se que ela apresenta um índice em torno de 45,00%, e que esse valor aumenta consideravelmente após os tratamentos ácido (PMT1) e básico (PMT2). Ao final do processo e após a extração do MC (PMMC), o valor de IC (%) atingiu 75,00%. Utilizando o processo químico-mecânico para sabugo de milho, foi relatado um valor de 61% para o NC extraído (SREEJA; NALANTH, 2022). Foi relatado um índice de cristalinidade de 25,33% para palha de milho não tratada e 55,04% para sua nanocelulose (YU et al., 2021). Isso demonstra que o tratamento utilizado na pesquisa é mais eficiente do que o relatado pelos estudos supracitados.

Após o processo de moagem de bolas por hidrólise ácida, observa-se que a cristalinidade da celulose pode ser aumentada devido à hidrólise alcalina no processo de branqueamento (etapa anterior), que pode efetivamente remover as fases amorfas, lignina e hemicelulose. Observa-se que para o índice de cristalinidade das amostras, após tratamentos e obtenção do NC, foi possível atingir valores acima de 69% para todas as biomassas, utilizando uma metodologia de extração mista, parte química e parte mecânica, através do moinho de bolas.

No processo de obtenção de NCs por moagem de bolas, os CNF foram utilizados como hemostático tópico: *in vitro* os CNF obtidos apresentaram IC entre 64 e 71% (MOHAMED et al., 2021). Também foi relatado o uso de NC derivados de retalhos de tecido de algodão como reticulante para reforçar hidrogéis de alginato de sódio/quitosana com IC de 57,9% (DENG et al., 2021). O IC obtido nesta pesquisa para casca de vagem de feijão-caupi (CFMC) está dentro da faixa de valores relatados por MOHAMED et al. (2021). Quanto aos CMFs de casca de abacaxi (CAMC) e palha de milho (PMMC), foi demonstrado um índice de cristalinidade maior quando comparado aos relatados nos estudos, o que demonstra os resultados promissores para possíveis aplicações das nanoceluloses obtidas no estudo.

A técnica de DRX, embora seja utilizada na caracterização de polímeros, sua interpretação pode ser limitada por diversos fatores. A cristalinidade, pode dificultar a análise estrutural, uma vez que polímeros amorfos não apresentam padrões de difração bem definidos. O tamanho do cristalito também tem um papel importante, já que cristais pequenos geram picos largos, tornando a análise quantitativa da cristalinidade mais complexa. Além disso, a orientação molecular das cadeias poliméricas pode influenciar a intensidade e a forma dos picos difratométricos, comprometendo a interpretação dos dados se a amostra não for suficientemente cristalina ou se a orientação molecular variar. Nesse contexto, técnicas complementares podem ser necessárias para análise mais completa (KANG; LEE e YOON, 2020).

5.1.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os MC obtidos após o processo (CAMC, CFMC e PMMC) foram analisados por MEV para avaliar aspectos da morfologia resultante, bem como para determinar se eles se enquadram na categoria de MC descrita na literatura. Com a análise, é possível observar a formação de aglomerados em escala principalmente micrométrica, sugerindo uma eficiência de moagem menor do que a desejada. CMF de casca de abacaxi (CAMC) e palha de milho (PMMC), Fig. 21 (a) e (c), respectivamente, apresentaram morfologia característica mais lamelar. As micrografias de todos os MC apresentaram morfologia porosa.

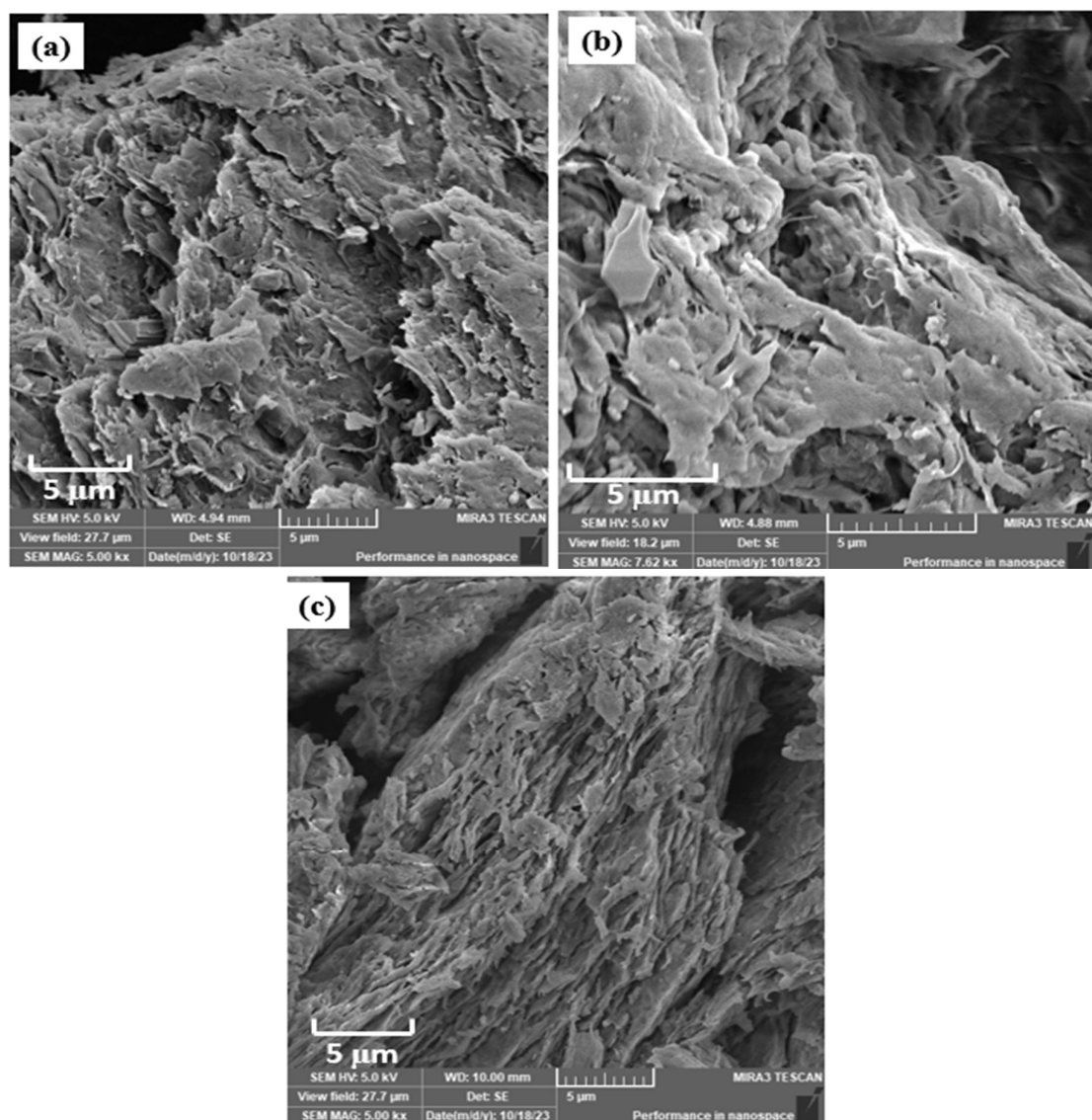


Figura 21 - Micrografias das celulosas microfibriladas por microscopia eletrônica de varredura (a) casca de abacaxi; (b) casca da vagem de feijão caupi; (c) palha de milho

Os CMFs dos materiais estudados (CAMC, CFMC, PMMC) estão dentro da escala micrométrica. Os MCs obtidos usando o eucalipto, palha de soja, bandejas de ovos de papel e resíduos da indústria de papel por extração químico-mecânica apresentaram valores compatíveis com os relatados neste estudo, oscilando entre ~100-500 nm (SOUZA et al., 2020; KANO et al., 2019; YU et al., 2022; SOUZA et al., 2019).

A moagem de bolas foi usada para extrair CMFs derivados de restos de tecido de algodão como um reticulador para reforçar hidrogéis de alginato de sódio/quitosana (DENG et al., 2021), e a técnica também foi usada para extrair celulose da polpa de bambu, que foi aplicada como reforço em compósitos geopoliméricos (ZHENG et al., 2023). Os materiais obtidos pelos autores apresentaram comprimentos acima de 100 nm, o mesmo foi observado para os CMFs obtidos nesta pesquisa, o que mostra algumas das possibilidades de aplicação dos materiais produzidos com o processo que usamos para produzir CMFs a partir de diferentes tipos de biomassas.

Embora a técnica de MEV seja amplamente empregada na caracterização de polímeros, sua interpretação pode ser limitada por diversos fatores. A preparação das amostras, como processos de desidratação ou metalização, pode alterar a morfologia dos polímeros, impactando os resultados. Além disso, a resolução da MEV não permite a observação de detalhes atômicos, o que torna a análise de materiais muito finos mais difícil. Outro ponto importante é a interação do feixe de elétrons com a amostra, que pode induzir danos, como fusão local ou mudanças morfológicas. Essas limitações podem comprometer a qualidade das imagens e a interpretação morfológica dos polímeros. Por isso, a preparação adequada das amostras e o uso de técnicas complementares são recomendados para obter resultados mais precisos (WANG; ZHANG e LIU, 2021).

5.1.2.5. Análise por Microscopia de Força Atômica (MFA)

Embora as MCs obtidas apresentassem estruturas lamelares, a fragmentação dessas estruturas por diluição em água permitiu a avaliação de suas nanoestruturas básicas por meio de medições de MFA, revelando uma variação significativa entre as diferentes MCs analisadas. As estruturas lamelares previamente observadas por MEV são, na verdade, compostas por aglomerados de nanoestruturas com dimensões variando de 20 a 280 nm.

A CAMC na Fig.22 (a) apresenta uma estrutura de aglomerados de fibrilas de celulose com comprimentos variando entre 300 e 600 nm e larguras de 30 a 50 nm. Na imagem de fase (inserida), também são observados alguns domínios globulares, formando estruturas mais

densas e compactas com formas esféricas e alongadas. Por outro lado, a CFMC na Fig. 22 (b) apresenta uma estrutura arredondada com diâmetro médio de 280 nm, bastante diferente da estrutura da CAMC. No entanto, o sinal de fase (inserido) revela que essas estruturas são compostas por aglomerados de nanopartículas oblongas, com dimensão média de 30 nm ao longo do eixo maior. Finalmente, a PMMC na Fig. 22 (c) apresenta uma estrutura com duas fases interconectadas, mas claramente distintas: nanopartículas esféricas, algumas alongadas, e nanocilindros, formando um emaranhado de nanoceluloses. As dimensões médias das nanopartículas são de 100 nm, enquanto os nanocilindros possuem comprimentos da ordem de 250 nm e uma largura na seção transversal de 60 nm. Todas essas estruturas apresentadas pelas MCs possuem propriedades únicas e encontram uma ampla gama de aplicações, confirmando seu grande potencial (LI et al., 2021; BAKER et al, 2000).

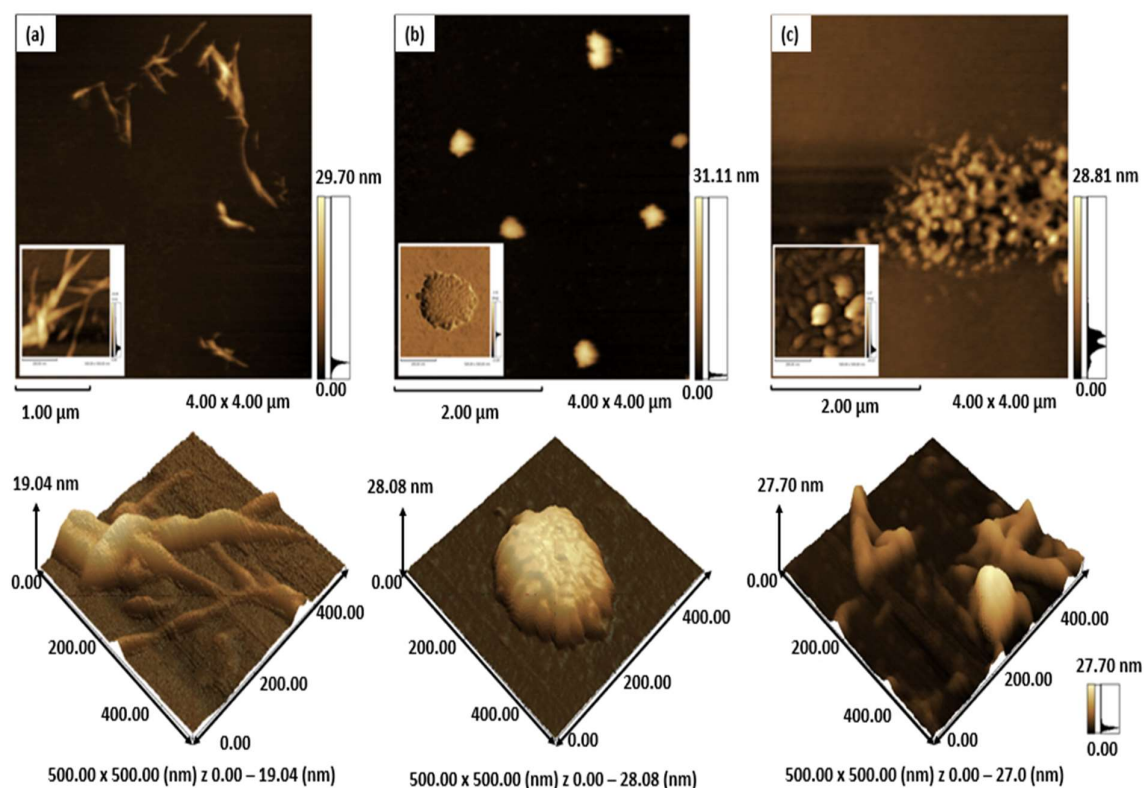


Figura 22 - Imagem de MFA: altura, altura 3D e fase inserida (a) casca de abacaxi - CAMC, (b) casca de vagem de feijão-caupi - CFMC e (c) palha de milho – PMMC

Nas análises utilizando MFA, algumas limitações podem surgir durante a caracterização de polímeros. As forças de interação entre a ponta da sonda e a superfície podem ser afetadas por forças indesejadas, resultando em medições imprecisas. Além disso, a velocidade limitada de escaneamento pode reduzir a quantidade de dados obtidos em um curto período. O MFA também exige condições ambientais controladas, o que pode ser desafiador ao trabalhar com

amostras sensíveis. Assim, a precisão das medições pode ser comprometida caso as forças de interação não sejam devidamente controladas ou se as condições experimentais não forem ideais. Por isso, a calibração cuidadosa e a escolha adequada da resolução são essenciais para garantir resultados confiáveis (HUANG; XU e ZHANG, 2022).

5.1.3. Otimização das condições de obtenção do filme

A Tabela 7 mostra as formulações analisadas em termos de RT (resistência à tração); PA (percentual de alongamento); PVA (permeabilidade ao vapor de água).

Tabela 7 - Design da matriz das formulações

Formulações	Variáveis independentes (X_1 e X_2)		Variáveis respostas		
	PMMC (%)	CFMC (%)	RT (MPa)	PA (%)	$PVA \times 10^{-4}$ (gH ₂ Omm/m ² h mmHg)
1	0,29	0,29	0,84	66,27	4,11
2	0,29	1,71	2,50	23,81	5,85
3	1,71	0,29	3,10	32,17	3,17
4	1,71	1,71	2,51	24,13	4,00
5	0,00	1,00	1,17	49,43	3,03
6	2,00	1,00	4,42	29,12	3,52
7	1,00	0,00	1,48	31,78	2,47
8	1,00	2,00	2,76	27,43	3,83
9	1,00	1,00	2,71	30,66	2,82
10	1,00	1,00	2,73	30,70	2,83
11	1,00	1,00	2,68	30,68	2,80

Nota: Variáveis independentes X_1 = teor de microcelulose da palha de milho (PMMC) e X_2 = teor de microcelulose da casca da vagem de feijão caupi (CFMC); RT (resistência à tração); PA (percentual de alongamento); PVA (permeabilidade ao vapor de água).

Os resultados da Tabela 7 indicam que as variações nas percentagens de PMMC e CFMC têm um impacto significativo nas propriedades dos materiais analisados. A RT foi menor nas formulações com menor conteúdo de celulose: 1 (0.29% PMMC e 0.29% CFMC), 5 (0.00% PMMC e 1.00% CFMC) e 7 (1.00% PMMC e 0.00% CFMC). Em relação à RT, o valor mais elevado foi na formulação 6 (2.00% PMMC e 1.00% CFMC). Isso pode ser

justificado, pois maiores conteúdos de celulose incorporadas numa matriz polimérica, aumentam a resistência e a rigidez do material devido a uma melhor interação, por meio de ligações covalentes entre as fibras da celulose e a matriz polimérica de gelatina e glicerol. No entanto, outros fatores também influenciam no aumento de RT, a exemplo do grau de dispersão, além das ligações interfaciais entre a gelatina e o material lignocelulósico (ELFALEH et al., 2023).

No entanto, o maior alongamento na ruptura (PA) foi observado na formulação 1, onde as percentagens de PMMC e CFMC são baixas, indicando que uma menor concentração destes componentes favorece o alongamento. Proporções menores de material lignocelulósico reduz a quantidade de fortes ligações entre a matriz e o material de reforço (celulose), diminuindo assim, a coesão entre as cadeias de moléculas, o resultado é o aumento da tenacidade dos filmes e consequentemente, o aumento no alongamento na ruptura (MEHMOOD et al., 2020).

A exceção da formulação 7 (1.00% de PMMC e 0.00% CFMC), a permeabilidade ao vapor de água (PVA) apresentou os valores mais baixos nas formulações 9, 10 e 11, que variaram entre $2.80\text{--}2.83 \times 10^{-4}$ (gH₂Omm/m².h.mm.Hg) quando as concentrações de CAMC e CFMC estavam em níveis intermédios (1.00% de PMMC e 1.00% de CFMC), correspondentes aos pontos centrais do planejamento experimental.

As formulações 3 (1.71% de PMMC e 0.29% de CFMC) e 6 (2.00% de PMMC e 1.00% de CFMC) apresentaram RT mais elevada, de 3.10 e 4.42 MPa, respetivamente. No entanto, ambos tinham um PVA mais elevado e, estruturalmente, apresentavam filmes com um menor percentual de alongamento. Os valores mais baixos de PVA foram observados nas formulações 5 (1.00% CFMC) e 7 (1.00% PMMC). Além disso, as formulações referentes aos pontos centrais 9, 10 e 11 (1.00% PMMC e 1.00% CFMC) também apresentaram baixos valores de PVA, devido à boa interação entre os CMFs nessas proporções.

Diversos fatores podem ser capazes de afetar a PVA em filmes, como características hidrofílica provenientes da gelatina e glicerol ou hidrofóbico da microcelulose. Também são capazes de interferir em PVA a espessura do filme e seu grau de rugosidade, além da cristalinidade do material. Além disso, pode ser influenciado pelo tamanho da fibra de celulose, por sua distribuição e por sua orientação dentro da matriz (DROBOTA et al., 2022). Uma maior mobilidade das cadeias de proteínas da matriz, além de interações mais fracas entre o material de reforço e as cadeias poliméricas da matriz, podem ser capazes de explicar um valor mais elevado de PVA (SHANKAR et al., 2019).

A Figura 23 mostra os gráficos de Pareto das variáveis de resposta: resistência à tração (a); alongamento na ruptura (b) e permeabilidade ao vapor de água (c).

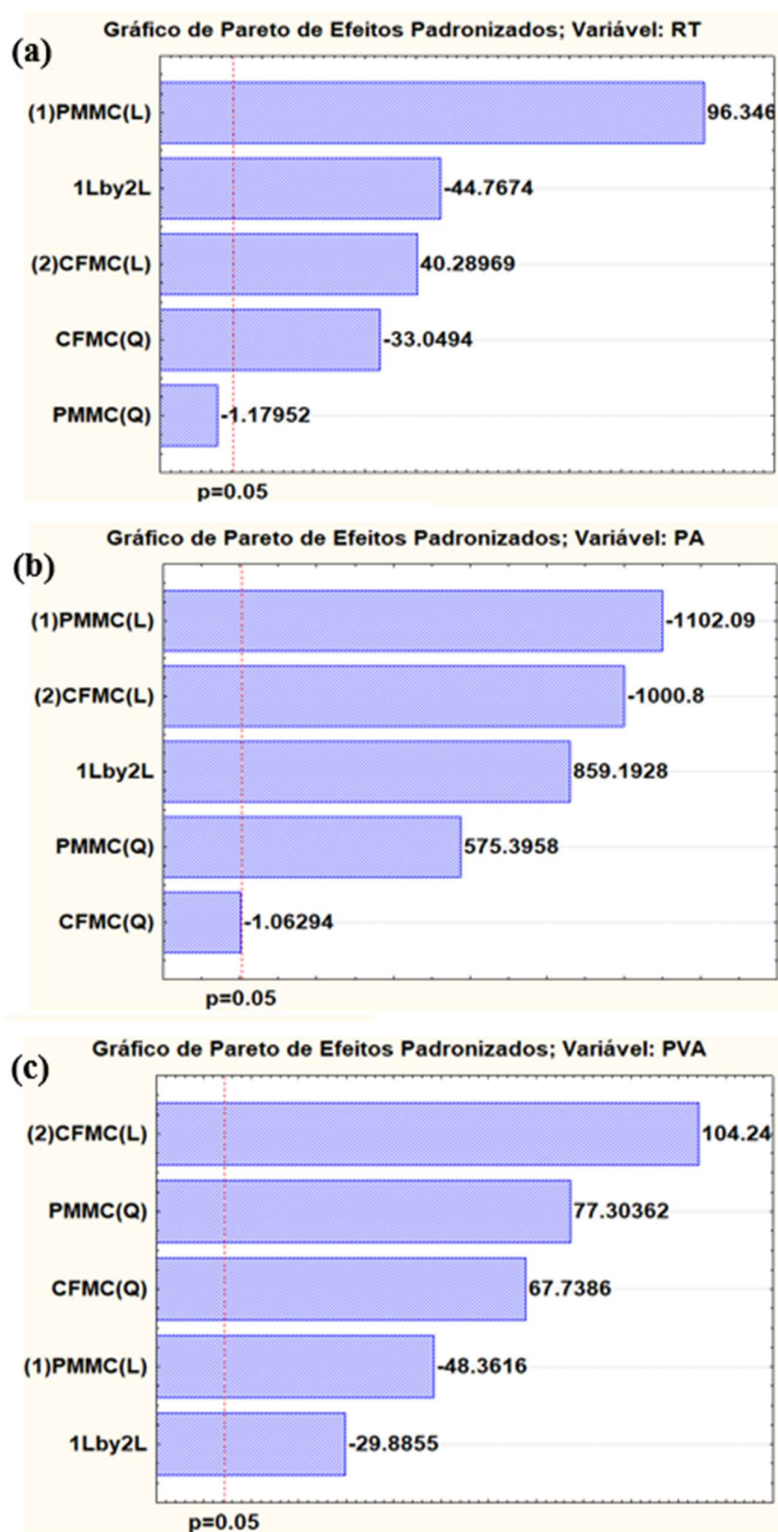


Figura 23 - Gráficos de Pareto das variáveis de resposta: resistência à tração – RT (a); alongamento na ruptura - PA (b) e permeabilidade ao vapor de água – PVA (c)

Onde: PMMC é o teor de microcelulose da palha de milho; CFMC é o teor de microcelulose da casca da vagem de feijão caupi; L (Linear); Q (Quadrático)

O gráfico de Pareto Figura 23 (a) gerado a partir dos dados do planejamento experimental executado mostrou que, entre os parâmetros testados, a função de resposta RT sofreu efeito linear tanto pela PMMC como pela CFMC, sendo o efeito da PMMC maior e positivo. No efeito quadrático, o aumento da concentração de CFMC resulta na diminuição da RT dos filmes de acordo com o sinal negativo (-) da estimativa do efeito. A interação entre as CMFs também teve um efeito sinérgico negativo nesta função de resposta.

A Figura 23 (b) mostra que a variável PA sofre um efeito linear negativo, tanto em relação ao PMMC quanto ao CFMC, aumentando a concentração de CMFs diminui a PA dos filmes. No efeito quadrático, no entanto, o aumento da concentração de PMMC tem um efeito positivo na PA. Também se observa um efeito positivo nesta função de resposta devido à interação sinérgica entre PMMC e CFMC.

A Figura 23 (c) mostra que, relativamente à função de resposta PVA, o PMMC tem um efeito linear positivo, enquanto o CFMC tem efeito linear negativo sobre a variável. No efeito quadrático, o PMMC e o CFMC geram um efeito positivo no PVA. Finalmente, o efeito sinérgico da PMMC e CFMC se mostra negativo na função de resposta do PVA.

A Figura 24 mostra as superfícies de resposta geradas para as variáveis de resposta: RT (resistência à tração); PA (percentual de alongamento); PVA (permeabilidade ao vapor de água), geradas para analisar se o uso de CMFs nos filmes foi significativo para esses parâmetros.

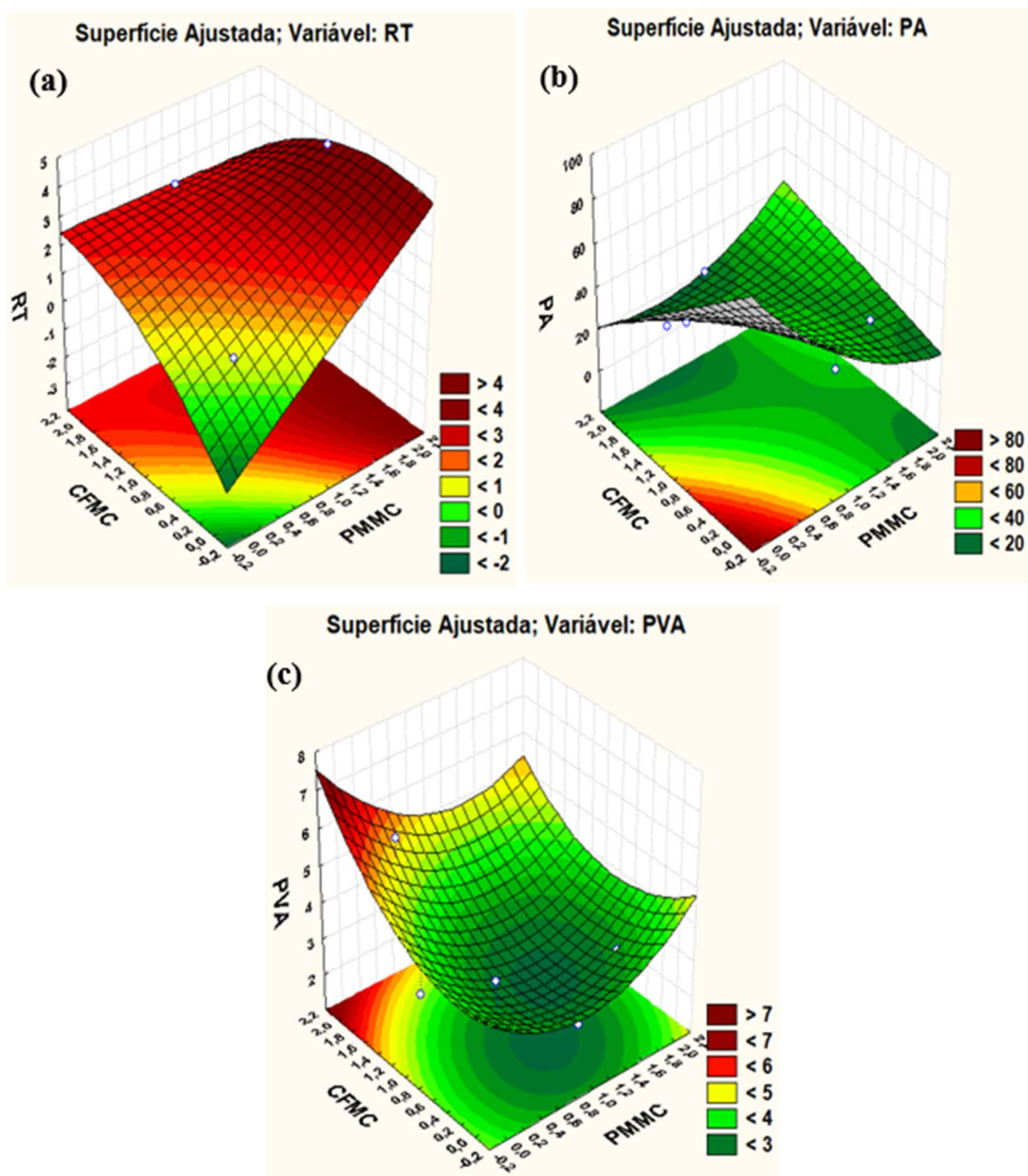


Figura 24 - Superfície de resposta gerada para a variável resposta: resistência à tração – RT (a); alongamento na ruptura - PA (b) e permeabilidade ao vapor de água – PVA (c)

Nota: Variáveis independentes X_1 = teor de microcelulose da palha de milho (PMMC) e X_2 = teor de microcelulose da casca da vagem de feijão caupi (CFMC); RT (resistência à tração); PA (percentual de alongamento); PVA (permeabilidade ao vapor de água).

A partir das superfícies de resposta apresentadas na Figura 24, foi possível confirmar que a RT representada pela Figura 24 (a) é positivamente influenciada pelo aumento das concentrações de CFMC e PMMC, confirmando como reforço do material. Em relação a Figura

24 (b), mostra-se que PA é negativamente influenciado quando ocorre o aumento nas concentrações de CFMC e PMMC. Além disso, a Figura 24 (c) confirma que o PVA é positivamente influenciado por um aumento na concentração de CFMC.

As equações 10, 11 e 12 referem-se aos valores desejáveis de RT, PA e PVA, respetivamente. As equações foram obtidas através da geração de superfícies de resposta para cada variável analisada.

Equação 10 - Resistência à tração

$$RT = -0.86 + 2.38X_1 - 0.02X_1^2 + 3.03X_2 - 0.70X_2^2 - 1.12X_1X_2 + 0.0$$

Equação 11 - Percentual de Alongamento

$$PA = 78.55 - 47.53X_1 + 9.67X_1^2 - 27.10X_2 - 0.02X_2^2 + 17.12X_1X_2 + 0.0$$

Equação 12 - Pressão ao Vapor de Água

$$PVA = 3.80 - 1.90X_1 + 0.99X_1^2 - 0.49X_2 + 0.87X_2^2 - 0.45X_1X_2 + 0.0$$

Nota: Variáveis independentes X_1 = teor de microcelulose da palha de milho (PMMC) e X_2 = teor de microcelulose da casca da vagem de feijão caupi (CFMC); RT (resistência à tração); PA (percentual de alongamento); PVA (permeabilidade ao vapor de água).

A Figura 25 mostra o valor previsto e o perfil de desejabilidade para os seguintes parâmetros: RT (resistência à tração); PA (percentual de alongamento); PVA (permeabilidade ao vapor de água).

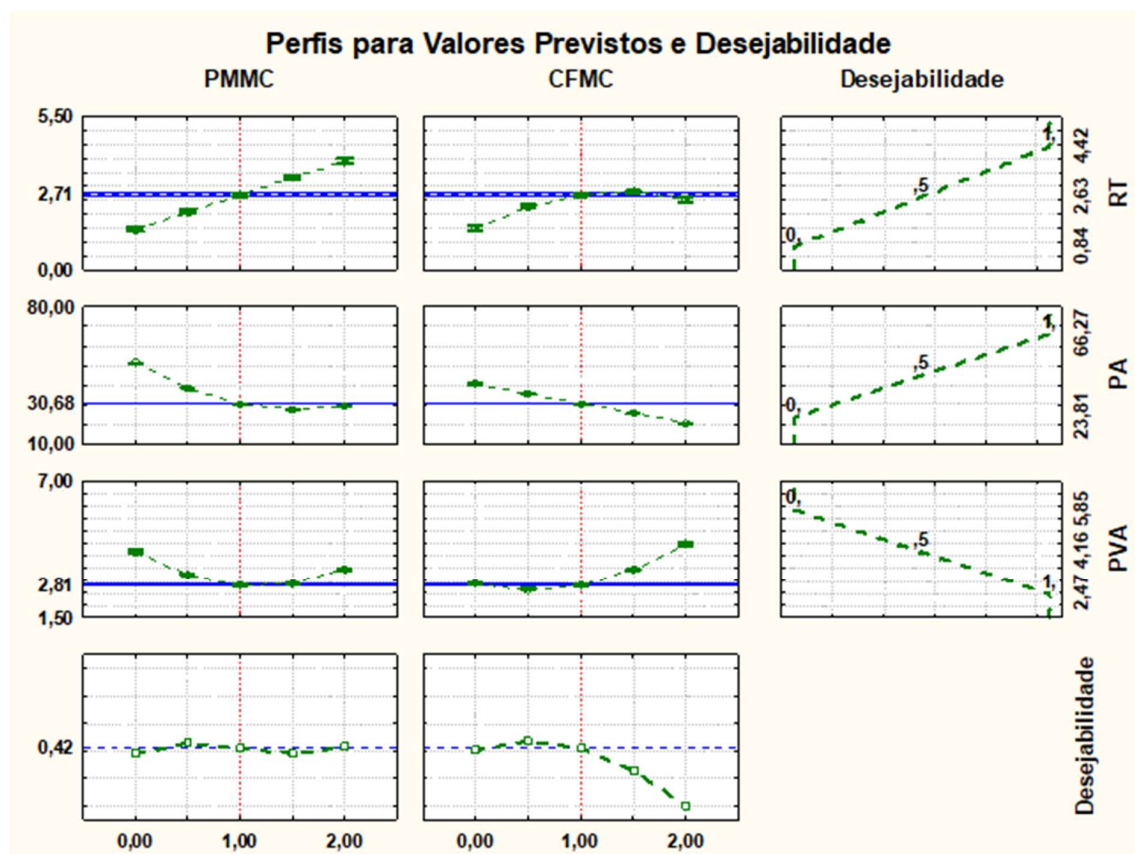


Figura 25 - Valor previsto e perfil de desejabilidade

Nota: Variáveis independentes X_1 = teor de microcelulose da palha de milho (PMMC) e X_2 = teor de microcelulose da casca da vagem de feijão caupi (CFMC); RT (resistência à tração); PA (percentual de alongamento); PVA (permeabilidade ao vapor de água).

A aplicação da função de desejabilidade permitiu confirmar que a região referente a 1.00% PMMC e 1.00% CFMC, que são as formulações 9, 10 e 11 no planejamento experimental, correspondem às variáveis otimizadas. Com base nas condições obtidas para a desejabilidade, o filme foi validado. Considerando o parâmetro RT como uma superfície de resposta para as variáveis $X_1=1.00\%$ PMMC e $X_2 = 1.00\%$ CFMC, os valores medidos de RT foram comparados com os valores previstos para amostras independentes. Não foi encontrada diferença significativa entre a média das repetições (2.71 MPa) e o valor previsto de RT (2.71 MPa). Para o PA, a média das repetições (30.68%) e o valor previsto (30.69%). Nas mesmas condições, não foi encontrada diferença para o PVA entre a média das repetições (2.82×10^{-4} gH₂Omm/m² h mmHg) e o valor previsto (2.81×10^{-4} gH₂Omm/m² h mmHg). O filme com 1.00% de PMMC e 1.00% de CFMC foi selecionado para as análises das demais caracterizações.

5.1.4. Caracterização do filme otimizado

5.1.4.1. Propriedades estruturais do filme otimizado

A Tabela 8 contém os principais parâmetros observados para as formulações otimizadas e de controle, permitindo analisar as possíveis alterações nas propriedades do filme após a adição de CMFs, em comparação com filmes sem as microceluloses.

Tabela 8 - Propriedades do filme otimizado

Parâmetros	Resultados	
	FO	FC
RT (MPa)	2,71 ± 0,02	0,68 ± 0,02
PA (%)	30,68 ± 0,16	143,52 ± 2,10
PVA 10⁻⁴ (g.mm/m² h.mmHg)	2,82 ± 0,01	6,33 ± 0,09
Espessura (mm)	0,16 ± 1,12	0,11 ± 1,27
ΔE	11,61	--
L*	81,33 ± 0,24	85,34 ± 0,42
a*	0,03 ± 0,02	-0,51 ± 0,02
b*	13,51 ± 0,33	2,63 ± 0,02
Opacidade	5,69 ± 3,69	1,05 ± 3,54
Solubilidade (%)	75,82 ± 0,97	89,64 ± 1,80
Biodegradabilidade (%)		
Dia 1	64,43 ± 0,27	100
Dia 2	68,43 ± 0,27	--
Dia 3	73,06 ± 0,04	--

Nota: FO = Filme ótimo; FC = Filme controle; RT (resistência à tração); PA (percentual de alongamento); PVA (permeabilidade ao vapor de água); ΔE (diferença total de cor); L* (luminosidade), a* (componente vermelho-verde) e b* (componente amarelo-azul)

O FO apresentou uma resistência à tração cerca de 4 vezes superior à FC. Um aumento semelhante foi observado em filmes com a adição de alginato de sódio e celulose nanocristalina, derivada de resíduos de uva estudada por Azevedo e Noreña (2023). Em filmes com adição de quitosana e nanocelulose extraída da palha de soja, foi observado o aumento de 2.3 vezes comparado a amostra sem celulose (TESSARO et al., 2021). Em filmes com o uso de CNF (2-

5%) derivada de celulose comercial, o aumento do valor de RT foi menos expressivo nos estudos realizados por Onyeaka et al, (2023), variando de 40-60%, em relação aos filmes com a ausência da CNF (0%). Os valores obtidos de RT para os filmes são inferiores aos relatados para plásticos comerciais, como o polietileno de baixa densidade (PEBD) e policloreto de vinila (PVC), que se encontram entre 8.34-36.1 MPa (ZHAO et al., 2024).

Apesar de possuir valores de RT inferiores à alguns plásticos comerciais, observa-se o aumento da resistência a tração em filmes de gelatina após o reforço com materiais lignocelulósicos, como é o caso da aplicação da microcelulose. Esse aumento pode ser explicado pela formação de ligações covalentes entre esses materiais. Outro ponto é que o material lignocelulósico em escala micrométrica tem a capacidade de atuar como microcargas, ou ainda, possuem o potencial de atuarem em conjunto com a gelatina como reticuladores, por meio da formação de ligações de hidrogênio ou de interação hidrofóbica (YUAN et al., 2021).

O valor de PA para FO foi menor do que para FC. Esse comportamento pode ser explicado, pois a inserção de microcelulose tem a capacidade de enrijecer a matriz do filme, o que faz com que a tenacidade desses filmes seja diminuída. Adicionalmente, a incorporação de microceluloses na base dos filmes gera um decréscimo nas forças de coesão entre as cadeias poliméricas da gelatina, resultando em uma redução no alongamento na ruptura (KLINMALAI et al., 2021). Corroborando essa redução nos valores de PA com a inserção da microcelulose, os dados de PA obtido pelo FO são inferiores aos encontrados em filmes de embalagens em PEBD (627%) e PVC (440.9%) (ZHAO et al., 2024).

Essa característica de diminuição da PA após a inserção de material lignocelulósico como reforço foi observado em filmes à base de poli (ácido láctico)/gelatina, adicionados de celulose nanocristalina (CNC) e extrato antioxidante derivados da casca da amêndoa estudado por Valdés et al., (2021); com o uso de CNF derivada de celulose comercial (2%) estudado por Onyeaka et al., (2023); e com a adição de aliginato de sódio e nanocelulose derivada de resíduos de uva estudado por Azevedo e Noreña (2023).

O valor de PVA para FO foi menor que o valor de FC, no entanto, estes valores são superiores aos obtidos para diversos plásticos comerciais, como é o caso do PEBD, que é de $0.80 \times 10^{-4} \text{ gH}_2\text{Omm/m}^2 \text{ h mmHg}$ (PSOMIADOU et al., 1997). A inserção da microcelulose na formulação proporcional a menor PVA, isso pode ser explicado pelo caráter hidrofóbico das microcelulose. Uma proporção similar de redução foi observada em filmes reforçados com celulose nanocristalina, com diminuição de 17.42×10^{-3} para $8.64 \times 10^{-3} \text{ (gH}_2\text{Omm/m}^2 \text{ h mmHg)}$ (LEITE et al., 2021).

Em filmes de gelatina, essa maior barreira, deve-se ao fato de uma maior dispersão das

micropartículas ao longo da matriz polimérica, o que geram vias de retenção de água, além de uma menor mobilidade das cadeias de proteínas da matriz. As fortes interações entre as microceluloses e as cadeias poliméricas da matriz filmogênica de gelatina e glicerol, causam uma incorporação dos compostos hidrofílicos, e assim, aumentam a hidrofobicidade, reduzindo a transferência de água, e consequentemente, melhorando a resistência do filme a água (SALAZAR et al., 2019).

A espessura do FO foi superior à do FC, o que significa que a adição de CMF influencia este parâmetro e pode estar associada à solubilidade das CMF na solução do filme. Foi observado no estudo realizado por Onyeaka et al., (2023) que os filmes à base de gelatina e glicerol tinham uma espessura de 0.15 mm, enquanto, que para as formulações com adição de conteúdo de nanocelulose comercial (2 e 5%), os valores se situavam entre 0.16-0.17 mm. Com gelatina derivada de peixe, óleo essencial de *Satureja Khuzestanica* Jamzade nanocelulose bacteriana (NCB) (1-4 %), os valores de espessura variaram entre 0.14-0.16 mm, enquanto o filme sem a NCB, a espessura foi reduzida para 0.11mm (DAKHILI et al., 2024).

Os valores de espessura em filmes para embalagens possuem uma grande variedade de valores, dependendo do tipo de polímero estudado e sua aplicação. Alguns polímeros largamente empregados na indústria de alimentos, como PVC, PE e PP, possuem um rango de espessuras que variam de 0.050–0.10 mm (COLES; KIRWAN, 2011).

Os valores das espessuras para os filmes derivados de PVC, PE e PP estão próximos aos encontrados para o FC, no entanto, o FO apresenta maior espessura. O aumento na espessura dos filmes após a adição de material de reforço pode ser explicado por fatores como: o aumento do teor de material sólido na matriz polimérica, o incremento na viscosidade da solução após a inserção das fibras de celulose, já que aumenta o grau de acumulação e agregação, assim como, as estruturas das fibras, que influem diretamente na qualidade da dispersão (ABDULLAH et al., 2022; ONYEAKA et al., 2023).

A opacidade do FO aumentou aproximadamente 5 vezes em relação ao FC. Comportamento semelhante foi observado por Dakhili et al, (2024), onde um acréscimo na concentração de BNC aumentou significativamente a opacidade de 0.12 % na amostra controle para 0.55% no filme com BNC (4% wt). Isto deve-se ao facto de concentrações mais elevadas de BNC influenciarem a dispersão da luz e, consequentemente, reduzirem a incidência de luz que pode atravessar o material. Tessaro et al, (2021) obtiveram valores de 2.20% para a formulação controle à base de gelatina, quitosana, glicerol, e 4.80 % ao ser reforçada com 4.50% CNC derivado da palha de soja. A opacidade dos filmes de gelatina tende a crescer com o aumento do teor de CMF devido às características de barreira à luz (maior dispersão de luz)

causada pelo conteúdo de celulose, à potencial formação de agregados, ao aumento da cristalinidade e à heterogeneidade estrutural dentro do filme. (LIU et al., 2022).

Materiais poliméricos utilizados para embalagens, como os de bases biológicas, que incluem dentre outros, acetato de celulose, alginato de cálcio, além de materiais à base de petróleo, como poliestireno (PS), PP e PEBD possuem valores de opacidade entre 1 e 5. (Guzman-Puyol, Benítez, Heredia-Guerrero, et al., 2022). Os resultados de opacidade para a FO encontra-se próxima a faixa relatada para polímeros e biopolímeros comerciais, o que indica sua adequabilidade para utilização como possível substituto no setor de embalagens.

Com base nos dados obtidos para as formulações, tanto a FO como a FC, apresentam uma alta luminosidade (L^*), acima de 80%. O valor de L^* indica que a amostra FO é mais escura em comparação com a amostra FC. A luminosidade (L^*) mais elevada da amostra FC sugere que esta reflete mais luzes e é menos opaca. A diminuição da luminosidade em FO, provavelmente é proveniente da interação com pigmentos coloridos ainda presentes nas microceluloses, o que gera redução na transmissão de luz, já que possibilitam absorção de luz em diferentes comprimentos de onda, competindo com o fotoiniciador pela radiação incidente, e assim gerando modificação na cor do filme (VÁZQUEZ; FLÓREZ; CAZÓN, 2024).

Em filmes à base de poli (ácido láctico)/gelatina, adicionados de celulose nanocristalina (CNC) e extrato antioxidante derivados da casca da amêndoa, foram obtidos valores semelhantes de L^* de 83.94 (Valdés et al, 2021), já os filmes a base de gelatina, quitosana, glicerol e reforçada com 4.50% CNC derivado da palha de soja, estudados por Tessaro et al., (2021), L^* foi de 87.10 .

Em segundo plano, há também uma grande influência dos componentes de cor amarelo-azul (b^*). A amostra FO indica uma forte tonalidade amarela em comparação, a amostra FC que indica uma tonalidade amarela claro. O componente vermelho-verde (a^*) não tem influência na coloração do filme. A amostra FO indica uma ligeira tendência para o vermelho. Em contrapartida, a amostra FC apresenta uma tendência para o verde. Isto sugere que a amostra FC tem uma tonalidade mais esverdeada, enquanto a FO é quase neutra em termos de vermelho/verde.

A diferença total de cor (ΔE) para a amostra FO é 11,61, indicando uma mudança perceptível a olho nu e significativa na cor em comparação com FC. Segundo Romano et al (2020), sendo o ΔE (diferença total de cores) entre os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* , para valores de ΔE entre 2 – 10 já são perceptíveis ao olho humano. Portanto, dentro dos dados coletados, os FO apresentam maior influência visual humana dos parâmetros L^* e b^* .

Os valores encontrados estão dentro da faixa encontrada na produção de filmes à base

de alginato de sódio, gelatina e CNC derivada do resíduo do suco de uva (0.5-1%), que variou entre 2,50-29,60 (AZEVEDO; NOREÑA, 2023). Além disso, tem valor próximo ao observado por Tessaro et al., (2021), que foi de 8,6, em filmes a base de gelatina, quitosana, glicerol e reforçada com 4.50% CNC derivado da palha de soja.

Tanto o FC como FO apresentaram um elevado nível de solubilidade em água. A solubilidade é de quase 90% para filmes produzidos para FC. No entanto, essa solubilidade é reduzida em cerca de 14% com a adição das microceluloses (FO). Isto pode ser explicado pela maior percentagem de material não solúvel em água, como os derivados de celulose. Valdés et al., (2021) ao utilizarem nos seus estudos, observaram uma redução de 7% na solubilidade dos filmes com a utilização de CNC (4.5 wt%), em relação aos filmes sem adição da CNC e do extrato da casca da amêndoa. Em filmes a base de gelatina/ágar, onde foram adicionados CNF comercial e óleo essencial de cravo à sua composição, os valores foram de 3-10%, observado por Roy e Rhim, (2021).

Em filmes de gelatina onde se utiliza reforço com materiais lignocelulósicos, a redução da solubilidade, pode ser explicada principalmente devido a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas da matriz e as microfibras da celulose. Nesse sentido, seria produzido um aumento da resistência à água por meio da incorporação das microceluloses dentro das cadeias poliméricas, já que por suas características, resultaria em um número maior de compostos hidrofóbicos dentro da formulação do filme (VOON et al., 2012; WONGPHAN et al., 2022).

5.1.4.2. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 26 mostra as análises de FTIR dos filmes com microceluloses (FO) e sem microcelulose – controle (FC). Alguns pequenos deslocamentos foram observados como resultado da adição de CMF, por exemplo, os sinais em 2932, 2874, 1647, 1545 e 1244 cm^{-1} no filme FC foram alterados para 2920, 2870, 1632, 1543 e 1234 cm^{-1} no filme FO. No entanto, a maioria dos picos apresentaram similaridades. Essas diferenças observadas nas bandas entre o FC e o FO, indicam mudanças químicas nos filmes após a adição das CMFs, confirmando as interações formadas entre o material da matriz e as CMFs por meio de ligações de hidrogênio (DOGARU et al., 2021).

Sinais fortes e amplos foram observados em torno de 3302 cm^{-1} em ambos filmes (FO e FC), possivelmente devido a vibrações de estiramento -OH de grupos de álcool da molécula de celulose e glicerol (ŁUPINA et al., 2019). Além disso, dois sinais adjacentes em 2932 e 2874

cm^{-1} característicos pelo alongamento C-H assimétrico e simétrico de carbono saturado, respetivamente.

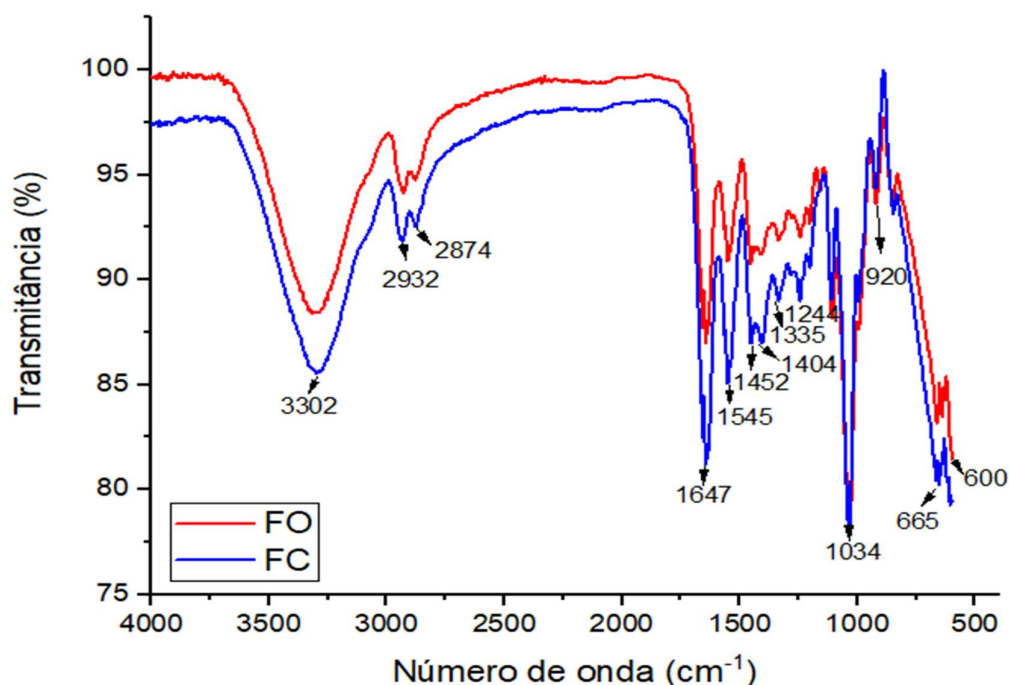


Figura 26 - Espectros FTIR dos filmes com microceluloses (FO) e sem microcelulose – controle (FC)

Onde: FO (filme ótimo) e FC (filme controle)

A banda de 1034 cm^{-1} refere-se ao estiramento C-O, indicativo de grupos de álcool e éter. Existe também uma banda de estiramento C-O-C, inerente às ligações glicosídicas encontradas nos polissacáridos derivado da celulose. Em torno de 1647 cm^{-1} , há um sinal de estiramento C=O, correspondente ao COO- relacionado ao grupo amida da estrutura da gelatina, esta é uma ligação forte, que pode proporcionar uma maior resistência a tração dos filmes. O sinal a 1545 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento e flexão de N-H e C-N, que pode se referir às amidas primárias e secundárias da gelatina (DAKHILI et al., 2024).

Tessaro et al. (2021), em seu estudo sobre a produção de filmes à base de gelatina, quitosana, glicerol e CNC extraída da palha da soja, observaram que, em baixas concentrações de nanocelulose (<5% em peso), o efeito de sua incorporação mostrou uma diferença muito pequena nos espectros de FTIR.

É importante destacar que a leitura e interpretação do FTIR podem ser limitadas por alguns fatores. Um exemplo disso é a interferência da água, que pode gerar bandas de absorção

intensas, especialmente nas faixas de 1600-1700 cm^{-1} e 3200-3500 cm^{-1} . Outro desafio é a sobreposição de bandas, em que grupos funcionais com absorções próximas dificultando a identificação dos componentes poliméricos. Além disso, a espessura da amostra pode influenciar a intensidade das bandas, resultando em sinais fracos ou saturados. Dessa forma, a sensibilidade e a resolução espectral do FTIR podem ser prejudicadas (ALVES; SILVA e LIMA, 2021).

5.1.4.3. Biodegradação

A biodegradação ocorre em três fases principais, conforme descrito por Baranwal et al. (2022): (i) inicialmente, vários tipos de microrganismos selvagens (que ocorrem naturalmente na matéria-prima e no local de produção) formam um biofilme nas superfícies de plástico; (ii) liberação subsequente de uma variedade de enzimas que promove a despolimerização dos plásticos em espécies de baixo peso molecular e (iii) absorção desses componentes pelos microrganismos como fonte de nutrientes.

Quanto à biodegradabilidade dos filmes, o FC foi 100% biodegradado no solo em apenas 1 dia, enquanto o filme FO apresentou uma redução de 73.06% em 3 dias. Este comportamento observado em FO está coerente com dados relatados em outros estudos para filmes contendo microcelulose. No trabalho realizado por Sharma et al., (2024) com filmes compostos por gelatina, ágar, glicerol e CNF extraída da palha de arroz (2.5 e 5.0 wt.%), registaram valores iniciais de redução de peso que variaram entre 35-36% em 3 dias; 71-75% em 5 dias; e 93-97% em 7 dias. Comportamento semelhante ocorreu nos estudos feitos por Muralidharan et al. (2023), ao produzirem filmes compostos por gelatina à base de resíduos de curtumes reforçados com CNF extraído de toalhetes úmidos, detectaram que, ao final de 7 dias em condições de biodegradação, a integridade da rede de celulose se perdeu e a percentagem de perda de peso das suas amostras foram de: 61,18%, 71.8% e 79,9%, para formulações com conteúdo de CNC de 5%, 10% e 15% de peso baseado na gelatina.

Este comportamento para FO já era esperado uma vez que estudos relatam maior resistência à biodegradabilidade de filmes com reforços lignocelulósicos. A estrutura da celulose é anfifílica (NORGREN et al., 2023), porém devido à sua elevada hidrofobicidade e à presença de fortes ligações C-C, a celulose não pode interagir com os microrganismos e, por conseguinte, torna-se resistente às duas primeiras fases da biodegradação. Isto explica o fato do filme FO ter uma maior resistência à biodegradação em comparação com a FC. Entretanto, considerando que grande parte dos filmes disponíveis comercialmente, como por exemplo, PE,

PP e PVC, levam cerca de 90 dias para degradarem 10-28.4% de sua massa (YABANNAVAR; BARTHA, 1993), os resultados obtidos no presente trabalho com filmes a base de microcelulose são bastante promissores.

5.1.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A Figura 27 mostra as análises térmicas efetuadas na FO e FC, em que a Figura 27 (a) mostra as curvas TGA e a Figura 27 (b) mostra as curvas DTG.

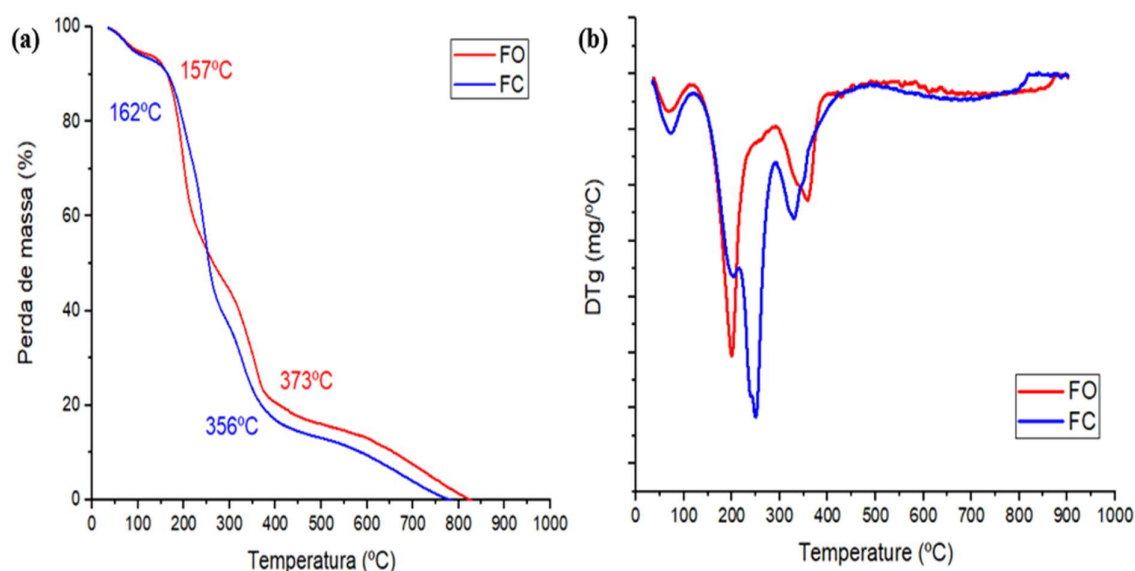


Figura 27- Curvas TGA (a) e DTG (b) dos filmes com microceluloses (FO) e sem microcelulose – controle (FC)

Onde: FO (filme ótimo) e FC (filme controle)

A Figura 27 (b) mostra a degradação térmica em três estágios para a FO. Para a FC, foram observados quatro estágios. A primeira fase (69-73 °C) corresponde à perda de umidade e de compostos voláteis. Nesta fase, o filme de FO apresentou a menor perda de massa. O segundo estágio (aproximadamente 200 °C) foi observado nas formulações FO e FC; este estágio está relacionado à degradação térmica do plastificante glicerol, que é de 182 °C (LIU et al., 2019b). Um terceiro estágio a 249 °C foi observado na formulação FC, que corresponde à evaporação do glicerol e à perda de frações de gelatina de baixo peso molecular (ROJAS-LEMA et al., 2021; MURALIDHARAN et al., 2023).

As formulações FO e FC, apresentaram outro estágio de degradação (entre 327-357°C), que corresponde à degradação da gelatina e da microcelulose. Neste último estágio de degradação do filme, o aumento da temperatura só foi observado no filme FO. Isto deve-se à

presença de microcelulose, uma vez que a formação de ligações de hidrogênio entre as microcelulosess e as cadeias de gelatina pode influenciar o processo de desnaturação proteica e a formação de estruturas de tripla hélice, o que retarda termicamente a degradação dos filmes com microceluloses adicionados (ROJAS-LEMA et al., 2021). Além disso, temperaturas mais elevadas nesta fase de degradação podem ser devido à área de interface dos compósitos, que pode retardar a decomposição de filmes à base de gelatina (ZHAO et al., 2022).

Sharma et al. (2024) ao estudarem filmes à base de gelatina, ágar, glicerol, e com a adição de CNF (12 wt.%) extraído da palha do arroz, obtiveram temperaturas máximas de degradação de 246 °C. Leite et al. (2020a), com filmes formados por gelatina bovina, glicerol e 2.5% de CNC derivada da polpa do eucalipto, apresentaram temperatura máxima de degradação de 216 °C, já para o filme com a ausência da CNC o estágio de máxima degradação foi cerca de 206 °C.

Por outro lado, AZEVEDO e NOREÑA (2023), na produção de filmes à base de aliganto de sódio, gelatina e CNC derivada do resíduo do suco de uva (0.5-1%), registaram temperaturas máximas de degradação entre 180-250°C. Os resultados deste estudo mostraram uma faixa semelhante de estabilidade térmica em comparação com os estudos mencionados. As variações na estabilidade térmica podem ser influenciadas pelo tamanho da fibra de celulose utilizada nos estudos ou mesmo pelas proporções dos materiais utilizados na formulação. A adição de CMF diminuiu a T_{onset} , indicando que a interação entre a matriz de gelatina e o glicerol é enfraquecida devido ao impedimento estérico gerado pelas celulosas fibrosas (ONYEAKA et al., 2023).

5.1.4.5. Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 28 mostra os difratogramas de raios X dos filmes com microceluloses (FO) e sem microcelulose – controle (FC).

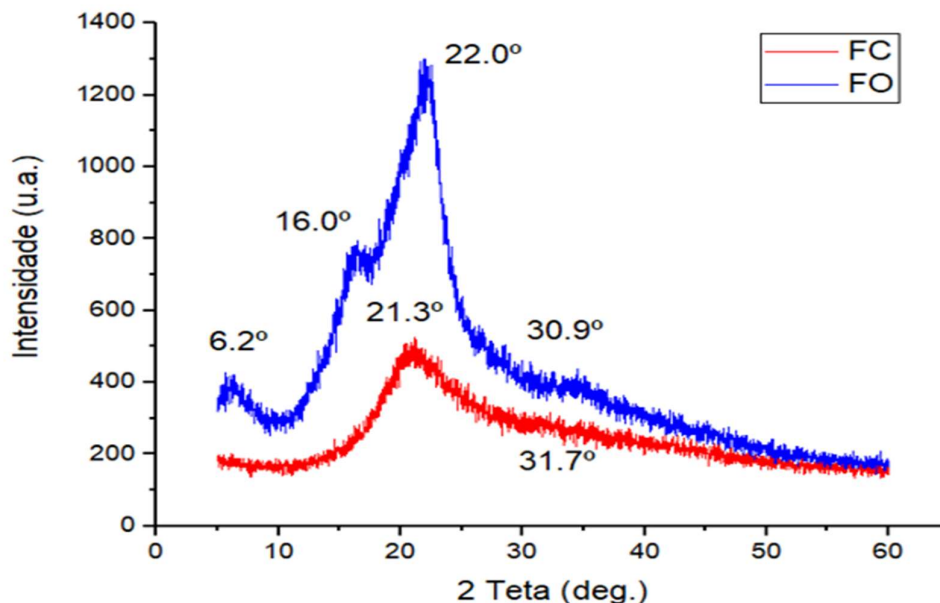


Figura 28 - Curvas DRX dos filmes com microceluloses (FO) e sem microcelulose – controle (FC)

Onde: FO (filme ótimo); FC (filme controle)

O FO mostra picos em 6.4, 16.0, 22.0 e 30.9°, que são típicos do polimorfo I da celulose (Yekta et al., 2020). Assim, a incorporação de CMFs em filmes à base de gelatina resultou em uma mudança nas posições dos picos, gerando uma alteração significativa no difratograma. De acordo com NIKOUKHESLAT et al. (2022), esses achados são consistentes com a alta estrutura cristalina das CMFs, que causam um aumento no índice de cristalinidade e rigidez das formulações com a adição da CMF em comparação com formulações FC sem microcelulose, indicando uma excelente interação na forma de ligações formadas entre os CMFs e a matriz do filme.

A banda em ~6.4° é atribuída à presença da tripla hélice presente na gelatina (QUERO et al., 2018). Verificou-se que a área do pico está diretamente relacionada com o conteúdo da tripla hélice dos compostos à base de gelatina (BADII; MACNAUGHTAN; MITCHELL; FARHAT, 2014). LEITE et al. (2021) relataram que à medida que formam ligações com a matriz polimérica, essa banda varia de posição de acordo com o teor de material celulósico na formulação.

Os picos encontrados para FO em 22.0° e 30.9° são consistentes com achados de

NIKOUKHESLAT et al., (2022), que relataram valores de 22.9° e 30.9° em filmes de gelatina e glicerol, com a adição de inulina e CNC comercial gera mudança desses picos em relação à FC, o que confirma a alta estrutura cristalina da CNC, resultando em um aumento do índice de cristalinidade dos filmes produzidos. Além da mudança de posição, um aumento na intensidade do pico em torno de 22.0° também foi relatado por KWAK et al. (2020) que o dialdeído do filme de gelatina reforçado com nanocelulose derivada do bambu foi devido à difração triclinica e monoclinica. Filmes com gelatina derivada de peixe e óleo essencial de *Satureja khuzestanica* (JAMZADE DAKHILI et al., 2024) também apresentaram uma banda larga em 20-21°.

O aumento da intensidade do pico em torno de 22°, além de indicar um acréscimo na cristalinidade dos filmes, também sugere a formação de interações intermoleculares entre as microceluloses e a gelatina, tornando os filmes mistos ligeiramente mais cristalinos do que o controle (LIMA et al., 2024).

5.1.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 29 mostra as micrografias de superfície dos filmes: filmes com microceluloses (FO) e sem microcelulose – controle (FC).

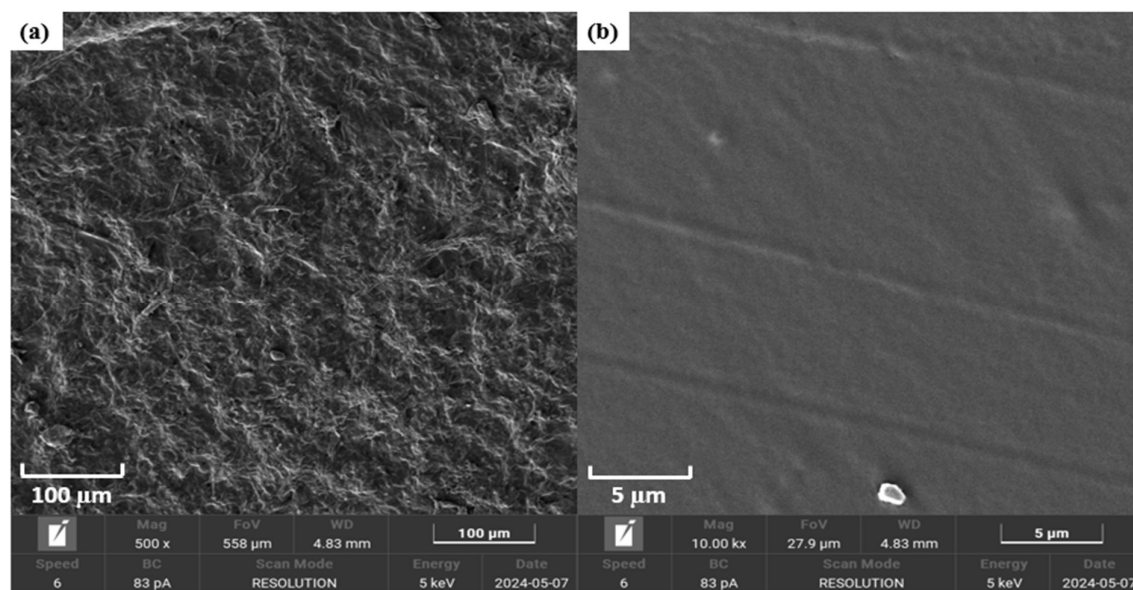


Figura 29 - Micrografias de superfície dos filmes: (a) filmes com microceluloses (FO) e (b) sem microcelulose – controle (FC)

Nesse estudo, a formulação FO apresenta uma superfície rugosa e uma estrutura fissurada, o que pode estar relacionado com a sobrecarga de fibras longas emaranhadas da estrutura microfibrilar, que afetou a morfologia da formulação, resultando numa distribuição

desigual na superfície do filme, reduzindo a sua continuidade de ligações intermoleculares e afetando a sua morfologia (ONYEAKA et al., 2023).

No entanto, a rugosidade é uma importante característica nos materiais, considerando que esse parâmetro pode facilitar ou inibir a adsorção de macromoléculas nas superfícies dos polímeros. Como fatores que interferem nesse parâmetro, pode-se citar: o tamanho das partículas, a granulometria, a grau de dispersão e a agregação na superfície do filme, que resultam após o processo de secagem do solvente existente na solução filmogênica. Além disso, o tipo de solvente é capaz de alterar as aglomerações ou agregações das partículas. Por fim, pode-se citar as interações em termos de ligações químicas entre a matriz polimérica de gelatina e glicerol e as partículas de microcelulose, capazes de alterar a estrutura do filme (SOLTANZADEH et al., 2022).

Wang et al., 2020, ao estudarem o impacto da incorporação de celulose de casca de arroz em filmes à base de gelatina, observaram emaranhados em forma de rede nas fibras de celulose, indicando a dissolução incompleta desse material na solução. Essa característica de alteração na homogeneidade das formulações também foi relatada por SHARMA et al, (2024). Além de filmes produzidos com Gelatina bovina e CNC derivada da polpa kraft de eucalipto (LEITE et al., 2020b).

6. CONCLUSÃO

Portanto, os resultados das análises realizadas (FTIR, TGA/DTG, DRX, MEV e MFA) demonstram a eficácia do método de extração aplicado aos resíduos vegetais estudados. No entanto, o baixo rendimento no processo de extração da casca de abacaxi torna a microcelulose derivada desse resíduo menos atraente do ponto de vista operacional. O processo de extração de microcelulose a partir do resíduo da casca da vagem de feijão-caupi (CFMC) demonstrou maior rendimento em relação às outras biomassas avaliadas, o que está em consonância com a menor eliminação das frações de lignina e hemicelulose.

Devido à maior concentração de frações amorfas, a CFMC apresentou maior estabilidade térmica e um menor grau de cristalinidade. A microcelulose extraída da palha de milho (PMMC) destacou-se por apresentar uma eliminação mais completa das frações de lignina e hemicelulose e, conseqüentemente, apresentou um maior grau de cristalinidade. Todos os CMFs estão na forma de materiais compactados e lamelares em escala micrométrica, e as estruturas lamelares dos MCs são constituídas por diferentes nanoestruturas que lhes conferem propriedades únicas e diversas aplicações. Além disso, os CMFs obtidos apresentam características promissoras para serem utilizados como matéria-prima em diversas aplicações industriais.

As condições otimizadas para obtenção do filme biodegradável à base de gelatina e glicerol como plastificante, foram obtidas com o acréscimo de 1.00% de CFMC e 1.00% CAMC. Nessas condições, a adição das CMFs influenciou positivamente propriedades importantes nos filmes. Os filmes otimizados (FO), apresentaram-se 4x mais resistente que o filme controle (FC), houve redução de permeabilidade ao vapor de água, diminuição da solubilidade e incremento o tempo de biodegradação total do filme. Portanto, conclui-se que as microceluloses da casca da vagem de feijão caupi e da palha do milho podem ser usadas como um material que melhora as propriedades estruturais de filmes a base de gelatina e glicerol. Diante dos resultados obtidos, os filmes podem ser aplicados como material alternativo na indústria de embalagens. Em pesquisas futuras podem ser exploradas a inserção de aditivos que possam gerar nos filmes características antimicrobianas e antioxidantes, avaliando sua capacidade de funcionarem como filmes ativos.

7. TRABALHOS FUTUROS

Para estudos futuros, sugere-se o desenvolvimento de métodos verdes na extração de microcelulose e aplicação como reforço em filmes de outros polissacarídeos. Em pesquisas futuras podem ser exploradas a inserção de aditivos que possuam gerar nos filmes características antimicrobianas e antioxidantes, avaliando sua capacidade de funcionarem como filmes ativos. Também salienta-se a necessidade de que os filmes desenvolvidos sejam testados na aplicação como embalagens, sendo portanto, necessário o estudo da interação da embalagem produzida com o material embalado.

Ainda para sugestões futuras, pode-se citar a otimização das propriedades mecânicas e funcionais, analisar a viabilidade da produção em maior escala, assim como, a utilização de formas mais modernas de moldagem e extrusão, buscando melhor escalabilidade do processo. E por fim, avaliar métodos para realizar modificação estrutural em propriedades específicas, buscando atender necessidades de aplicações distintas.

8. REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, J. A. A.; JIMÉNEZ-ROSADO, M.; GUERRERO, A.; ROMERO, A. Biopolymer-based films reinforced with green synthesized zinc oxide nanoparticles. *Polymers*, 2022, v. 14, n. 23, p. 5202. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym14235202>. Acesso em: 19 nov. 2024.
- ABE, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; MONTAGNOLLI, R. N.; MORALES, M. A. M.; JACOBUS, A. P.; BRIENZO, M. Production and assessment of the biodegradation and ecotoxicity of xylan- and starch-based bioplastics. *Chemosphere*, 2022, v. 287, 132290.
- ADJOUMAN, Y. D.; NINDJIN, C.; TETCHI, F. A.; DALCQ, A. C.; AMANI, N. G. Water vapor permeability of edible films based on improved cassava (*Manihot esculenta* Crantz) native starches. *J. Food Process Technol.*, 2017, v. 8, p. 665. DOI: 10.4172/2157-7110.1000665.
- AGUIRRE-JOYA, J. A.; DE LEON-ZAPATA, M. A.; ALVAREZ-PEREZ, O. B.; TORRES-LEÓN, C.; NIETO-OROPEZA, D. E.; VENTURA, J. M.; AGUILAR, C. N.; RUELAS, X.; MOLINA, R. J.; RAMOS, M.; AGUILAR, C. N. Basic and applied concepts of edible packaging for foods. In: *Food packaging and preservation*. 1. ed. Academic Press, 2018. p. 1–61.
- ALMEIDA, R. O.; RAMOS, A.; ALVES, L.; POTSI, E.; FERREIRA, P. J. T.; CARVALHO, M. G. V. S.; RASTEIRO, M. G.; GAMELAS, J. A. F. Production of nanocellulose gels and films from invasive tree species. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, v. 188, n. April, p. 1003–1011.
- ALVES, T.; SILVA, A.; LIMA, R. Characterization of Polymers Using FTIR Spectroscopy. *Journal of Polymer Science*, v. 56, n. 7, p. 1048-1061, 2021.
- ARANHA, A. C. R.; FERRARI, A. L.; NASCIMENTO, F. M.; JORGE, L. M. M.; DEFENDI, R. O. Assessment of drying temperature and initial moisture on beans and corn seeds drying kinetics and transport properties. *Scientia Plena*, 2023, v. 19, n. 4. DOI: 10.14808/sci.plena.2023.044201.
- ARAÚJO, B. A.; FREITAS, L. S.; SARMENTO, K. K. F.; BEZERRA, V. R.; LIMA, C. A. P.; MEDEIROS, K. M. A aplicação de polímeros biodegradáveis como uma alternativa sustentável. *Research, Society And Development*, v. 10, n. 9, p. 1–17, 31 jul. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.33448/rsdv10i9.18248>. Acesso em: 19 nov. 2024.
- ARAÚJO, M. N. P.; et al. Active packaging of corn starch with pectin extract and essential oil of *Curcuma longa* Linn: preparation, characterization and application in sliced bread.

- International Journal of Biological Macromolecules, v. 226, n. 1, 2023. Disponível em: <https://shre.ink/9SrT>. Acesso em: 19 nov. 2024.
- ARQUELAU, P. B. F. Desenvolvimento e caracterização de revestimentos comestíveis a partir de farinha de casca de banana (*Musa spp.*) prata (AAB). 2018. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2018.
- ARSERIM-UÇARA, D. K.; KOREL, F.; LIU, L. S.; YAM, K. T. Characterization of bacterial cellulose nanocrystals: Effect of acid treatments and neutralization. *Food Chemistry*, 2021, v. 336, 127597. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127597.
- ASSIS, M. C. P. Potencial fisiológico de sementes de pepino (*Cucumis sativus* L.) revestidas com fécula de mandioca, gelatina e quitosana. 2022. 57 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ambiente, Tecnologia e Sociedade, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró - RN, 2022.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D882-12 Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. 2012.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 96-95 Standard test methods for water vapor transmission of materials. Philadelphia, 2016.
- AZEVEDO, E. S.; NOREÑA, C. P. Z. Upcycling of non-pomace residue of grape juice in the functionalization of polyelectrolyte complexes for biodegradable freshness indicators development. *Food Hydrocolloids*, 2023, v. 143, 108869. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2023.108869.
- BADII, F.; MACNAUGHTAN, W.; MITCHELL, J. R.; FARHAT, I. A. The effect of drying temperature on physical properties of thin gelatin films. *Drying Technology*, 2014, v. 32, n. 1, p. 30–38. DOI: 10.1080/07373937.2013.808206.
- BAGHAEI, B.; SKRIFVARS, M. All-cellulose composites: A review of recent studies on structure, properties and applications. *Molecules*, 2020, v. 25, n. 12, 2836. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules25122836>. Acesso em: 19 nov. 2024.
- BAKER, A. A.; HELBERT, W.; SUGIYAMA, J.; MILES, M. J. New insight into cellulose structure by atomic force microscopy shows the I α crystal phase at near-atomic resolution. *Biophysical Journal*, 2000, v. 79, p. 1139–1145. DOI: 10.1016/S0006-3495(00)76367-3.
- BARANWAL, J.; BARSE, B.; FAIS, A.; DELOGU, G. L.; KUMAR, A. Biopolymer: A sustainable material for food and medical applications. *Polymer*, 2022, v. 14, n. 5, p. 983. DOI: 10.3390/polym14050983.

- BARROSO, M. H. S.; FLORES, C. C.; PEREIRA, M. L. Preparação e caracterização de microesferas de quitosana e quitosana/gelatina carregadas com os minerais cromo e magnésio. *Research, Society and Development*, v. 11, n. 8, p. 1-16, 22 jun. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i8.30915>. Acesso em: 19 nov. 2024.
- BEROUAL, M.; TRACHE, D.; MEHELLI, O.; BOUMAZA, L.; TARCHOUN, A. F.; DERRADJI, M.; KHIMECHE, K. Effect of the delignification process on the physicochemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose extracted from date palm fronds. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, v. 12, p. 2779–2793. DOI: 10.1007/s12649-020-01198-9.
- BERTO, G. L.; ARANTES, V. Kinetic changes in cellulose properties during defibrillation into microfibrillated cellulose and cellulose nanofibrils by ultra-refining. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019. ISSN 1879-0003. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.169.
- BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2005, v. 24, n. 12, p. 1259-1268. DOI: 10.1177/0731684405049864.
- BURUAGA-RAMIRO, C.; FERNÁNDEZ-GÁNDARA, N.; CABAÑAS-ROMERO, L. V.; VALENZUELA, S. V.; PASTOR, F. I. J.; DIAZ, P.; MARTÍNEZ, J. Lytic polysaccharide monooxygenases and cellulases on the production of bacterial cellulose nanocrystals. *European Polymer Journal*, 2022, v. 163, 110939. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.110939.
- CABRERA-VILLAMIZAR, L. A.; EBRAHIMI, M.; MARTÍNEZ-ABAD, A.; TALENS-PERALES, D.; LÓPEZ-RUBIO, A.; FABRA, M. J. Order matters: Methods for extracting cellulose from rice straw by coupling alkaline, ozone and enzymatic treatments. *Carbohydrate Polymers*, 2024, v. 328, 121746. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.121746.
- CARLI, C. de; AYLANC, V.; MOUFFOK, K. M.; SANTAMARIA-ECHART, A.; PEREIRA, C.; RODRIGUES, P.; TOM, A. Production of chitosan-based biodegradable active films using bio-waste enriched with polyphenol propolis extract envisaging food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, v. 213, p. 486–497. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.155.
- CHAWLA, P.; SRIDHAR, K.; KUMAR, A.; SARANGI, P. K.; BAINS, A.; SHARMA, M. Production of nanocellulose from corn husk for the development of antimicrobial biodegradable packaging film. *International Journal of Biological Macromolecules*,

- 2023, v. 242, 124805.
- CHEN, J.; ZHAO, L.; LING, J.; YANG, L.; OUYANG, X. A quaternized chitosan and carboxylated cellulose nanofiber-based sponge with a microchannel structure for rapid hemostasis and wound healing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, v. 233, 123631. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123631.
- CHEN, L.; QIANG, T.; REN, W.; TIAN, Q.; ZHANG, X.; ZHANG, H. J. Strong, water-repellent, and recyclable gelatin-based bioplastic film as sustainable express packaging film. *Journal of Cleaner Production*, 2023, v. 385, 135705.
- CHEN, Q.; XIONG, J.; CHEN, G.; TAN, T. Preparation and characterization of highly transparent hydrophobic nanocellulose film using corn husks as main material. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, v. 158, p. 781–789. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.153.
- CHIN, K.; TING, S. S.; ONG, H. L.; OMAR, M. Surface functionalized nanocellulose as a veritable inclusionary material in contemporary bioinspired applications: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, v. 135, n. 13, 46065. DOI: 10.1002/app.46065.
- CNE. A embalagem conta sua história. 2010. Disponível em: <http://www.protegeoqueebom.pt/2010/02/18/aembalagem-conta-a-sua-historia/>. Acesso em: 7 maio 2022.
- COLES, R.; KIRWAN, M. *Food and Beverage Packaging Technology: Second Edition*. 2. ed. 2011. DOI: 10.1002/9781444392180.
- CUTTER, C. N. Microbial control by packaging: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2002, v. 42, n. 2, p. 15-161. DOI: 10.1080/10408690290825493.
- DAI, H.; OU, S.; HUANG, Y.; HUANG, H. Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. *Cellulose*, 2018, v. 25, p. 1743–1756. DOI: 10.1007/s10570-018-1671-0.
- DAKHILI, S.; YEKTA, R.; ZADE, S. V.; MOHAMMADI, A.; HOSSEINI, S. M.; SHOJAAEE-ALIABADI, S. Release kinetic modeling of Satureja Khuzestanica Jamzad essential oil from fish gelatin/succinic anhydride starch nanocomposite films: The effects of temperature and nanocellulose concentration. *Food Chemistry*, 2024, v. 439, 138152. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.138152.
- DEBNATH, B.; DUARAH, P.; HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. Improving the properties of corn starch films for application as packaging material via reinforcement with

- microcrystalline cellulose synthesized from elephant grass. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, v. 34, 100937.
- DENG, W.; TANG, Y.; MAO, J.; ZHOU, Y.; CHEN, T.; ZHU, X. Cellulose nanofibril as a crosslinker to reinforce the sodium alginate/chitosan hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, v. 189, p. 890–899. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.08.172.
- DHARINI, V.; SELVAM, S. P.; JAYARAMUDU, J.; EMMANUEL, R. S. Functional properties of clay nanofillers used in the biopolymer-based composite films for active food packaging applications – Review. *Applied Clay Science*, 2022, v. 226, 106555.
- DOGARU, B. I.; STOLERU, V.; MIHALACHE, G.; YONSEL, S.; POPESCU, M. C. Gelatin reinforced with CNCs as nanocomposite matrix for *Trichoderma harzianum* KUEN 1585 spores in seed coatings. *Molecules*, 2021, v. 26, n. 19, 5755. DOI: 10.3390/molecules26195755.
- DROBOTA, M.; VLAD, S.; GRADINARU, L. M.; BARGAN, A.; RADU, I.; BUTNARU, M.; RÎMBU, C. M.; CIOBANU, R. C.; AFLORI, M. Composite materials based on gelatin and iron oxide nanoparticles for MRI accuracy. *Materials*, 2022, v. 15, n. 10, 3479. DOI: 10.3390/ma15103479.
- ELFALEH, I.; ABBASSI, F.; HABIBI, M.; AHMAD, F.; GUEDRI, M.; NASRI, M.; GARNIER, C. A. Comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials. *Results in Engineering*, 2023, v. 19, n. 1, 101271. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101271.
- EMBRAPA. Coberturas comestíveis para revestimento de maçãs. 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/instrumentacao/busca-de-imagens/-/midia/4473001/coberturas-comestiveis-para-revestimento-de-macas>. Acesso em: maio 2021.
- EWULONU, C. M.; WANG, H.; LIU, X.; WU, M.; HUANG, Y. Spectra and crystallographic analysis of combined ultrasonic and mild acid hydrolysis structural effects on lignin-containing cellulose nanofibrils (LCNFs) and cellulose nanofibrils (CNFs). *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2022, v. 42, n. 2, p. 125-135. DOI: 10.1080/02773813.2022.2036195.
- EZATI, P.; KHAN, A.; PRIYADARSHI, R.; BHATTACHARYA, T.; TAMMINA, S. K.; RHIM, J. W. Biopolymer-based UV protection functional films for food packaging. *Food Hydrocolloids*, 2023, v. 142, 108771.
- FAOSTAT. Crops and livestock products. [S. l.], 2021. Disponível em:

- <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em: 5 nov. 2023.
- FAROOQ, A.; YING, L.; YANG, H.; SARKODIE, B.; DING, Y.; ZHU, M.; WANG, Z. J. C. Continuous oil–water separation by utilizing novel natural hollow fibers: evaluation and potential applications. *Nature Sustainability*, 2024, v. 31, n. 5, p. 3029–3051.
- FENG, X.; LIU, T.; MA, L.; DAI, H.; FU, Y.; YU, Y.; YU, Y.; ZHU, H.; WANG, H.; TAN, H.; ZHANG, Y. A green extraction method for gelatin and its molecular mechanism. *Food Hydrocolloids*, 2022, v. 124, 107344. DOI: 10.1016/J.FOODHYD.2021.107344.
- FENG, Y.; HAO, H.; LU, H.; CHOW, C. L.; LAU, D. Exploring the development and applications of sustainable natural fiber composites: A review from a nanoscale perspective. *Composites Part B: Engineering*, 2024, v. 111369.
- FERREIRA, B. F. F.; FERREIRA, J. C. B.; SANTOS, A. L. M.; FREITAS, P. R. D.; ABREU, C. A. C. O Uso dos Canudos Biodegradáveis como um meio de repensar a mentalidade social. *INGI*, v. 4, n. 2, p. 718–728, 2020.
- FERREIRA, R. R.; SOUZA, A. G.; NUNES, L. L.; SHAHI, N.; RANGARI, V. K.; ROSA, D. S. Use of ball mill to prepare nanocellulose from eucalyptus biomass: challenges and process optimization by combined method. *Materials Today Communications*, 2019, v. 22, 100755. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100755.
- FIROUZ, M. S.; KHALED, M. A.; OMID, M. A critical review on intelligent and active packaging in the food industry: Research and development. *Food Research International*, 2021, v. 141, 110113.
- FLORENTINO, G. I. B.; LIMA, D. A. S.; SANTOS, M. M. F.; FERREIRA, V. C. da S.; GRISI, C. V. B.; MADRUGA, M. S.; da SILVA, F. A. P. Characterization of a new food packaging material based on fish by-product proteins and passion fruit pectin. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, v. 33, p. 2214-2894. DOI: 10.1016/j.fpsl.2022.100920.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). FAOSTAT. Crops and livestock products. 2020. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/>. Acesso em: 5 maio 2022.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAOSTAT). Crops and livestock products. FAOSTAT, 2021. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em: 1 nov. 2024.
- FREIRE, G.; BRAND, C. V.; MARIA, A.; MAGALH, T. De. Collagen films, cassava starch and their blends: Physical–chemical, thermal and microstructure properties. *Food Hydrocolloids*, 2021, v. (Nov.), p. 1–12. DOI: 10.1002/pts.2621.
- FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*,

- 2014, v. 21, n. 2, p. 885–896. DOI: 10.1007/s10570-013-0030-4.
- GEDARAWATTE, S. T. G.; RAVENSDALE, J. T.; JOHNS, M. L.; LI, M.; AL-SALAMI, H.; DYKES, G. A.; RANIL, C. Evaluation of the water-holding and anti-spoilage effect of a bacterial cellulose nanocrystal coating for the storage of vacuum-packaged beef. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, v. 31, 100818.
- GHANI, A. A. G.; FARID, M. M.; CHEN, X. D.; RICHARDS, P. Numerical Simulation of Natural Convection Heating of Canned Food by Computational Fluid Dynamics. *Journal of Food Engineering*, 1999, v. 41, p. 55–64. DOI: 10.1016/S0260-8774(99)00073-4.
- GNANASEKARAN, S.; NORDIN, N. I. A. A.; JAMARI, S. S.; SHARIFFUDDIN, J. H. Isolation and characterization of nanofibrillated cellulose from N36 Ananas comosus leaves via ball milling with green solvent. *Industrial Crops and Products*, 2022, v. 178, 114660. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114660.
- GOLMOHAMMADI, A.; RAZAVI, M. S.; TAHMASEBI, M.; CARULLO, D.; FARRIS, S. Cinnamon essential-oil-loaded fish gelatin–cellulose nanocrystal films prepared under acidic conditions. *Coatings*, 2023, v. 13, n. 8, 1360. DOI: 10.3390/coatings13081360.
- GOMRI, C.; CRETIN, M.; SEMSARILAR, M. Recent progress on chemical modification of cellulose nanocrystal (CNC) and its application in nanocomposite films and membranes – A comprehensive review. *Carbohydrate Polymers*, 2022, v. 294, 119790.
- GONÇALVES, S. S. et al. Efeito do glicerol nas propriedades mecânicas de filmes à base de quitosana. *Desafios - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins*, 2019, v. 6, p. 110-117. Disponível em: <https://doi.org/10.20873/uft.2359365220196Especialp110>. Acesso em: 11 abr. 2022.
- GUPTA, G. K.; SHUKLA, P. Lignocellulosic biomass for the synthesis of nanocellulose and its eco-friendly advanced applications. *Frontiers in Chemistry*, 2020, v. 8, p. 601256.
- GUZMAN-PUYOL, S.; BENÍTEZ, J. J.; HEREDIA-GUERRERO, J. A. Transparency of polymeric food packaging materials. *Food Research International*, 2022, v. 161, 111792.
- HAO, Z.; HAMAD, W. Y.; YASENOVA, P. Understanding the environmental impacts of large-scale cellulose nanocrystals production: Case studies in regions dependent on renewable and fossil fuel energy sources. *Chemical Engineering Journal*, 2023, v. 478, 147160. DOI: 10.1016/j.cej.2023.147160.
- HASSAN, B.; CHATHA, S. A. S.; HUSSAIN, A. I.; ZIA, K. M.; AKHTAR, N. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A

- review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, v. 109, p. 1095–1107. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.11.097.
- HEINES, S. V. John Mercer and mercerization. *Journal of Chemical Education*, 1944, v. 21, n. 9, p. 430.
- HONG, S.; SONG, Y.; YUAN, Y.; LIAN, H.; LIIMATAINEN, H. Production and characterization of lignin containing nanocellulose from luffa through an acidic deep eutectic solvent treatment and systematic fractionation. *Industrial Crops & Products*, 2020, v. 143, 111913. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111913.
- HUANG, Y.; XU, X.; ZHANG, M. Applications of Atomic Force Microscopy in Polymer Characterization. *Advanced Materials Science*, v. 38, n. 6, p. 205-214, 2022.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção agrícola – Lavoura Temporária, 2023. Disponível em: https://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_%5Bmensal%5D/Fasciculo_Indicadores_IBGE/2023/estProdAgri_202310.pdf. Acesso em: 3 nov. 2024.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção agrícola do abacaxi, 2023. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/abacaxi/br>. Acesso em: 3 nov. 2024.
- JIANG, J. G.; CARRILLO-ENRÍQUEZ, N. C.; OGUZLU, H.; HAN, X. S.; BI, R.; SONG, M. Y.; SADDLER, J. N.; SUN, R. C.; JIANG, F. High production yield and more thermally stable lignin-containing cellulose nanocrystals isolated using a ternary acidic deep eutectic solvent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, v. 8, n. 18, p. 7182–7191. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c01724.
- JIANG, S. J.; ZHANG, T.; SONG, Y.; QIAN, F.; TUO, Y.; MU, G. Mechanical properties of whey protein concentrate-based film improved by the coexistence of nanocrystalline cellulose and transglutaminase. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, v. 126, p. 1266–1272. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.254.
- JORGE, N. Embalagens para Alimentos. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2013.
- KANG, H.; LEE, J.; YOON, T. Structural Analysis of Polymers Using X-ray Diffraction. *Polymer Science Journal*, v. 65, n. 4, p. 854-867, 2020.

- KANO, F. S.; SOUZA, A. G.; ROSA, D. S. Variation of the milling conditions in the obtaining of nanocellulose from the paper sludge. *Revista Matéria*, 2019, v. 24, n. 3, e-12406. DOI: 10.1590/S1517-707620190003.0719.
- KAREL, M.; LUND, D. Protective packaging. In: *Physical Principles of Food Preservation*. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- KARIMI, P. et al. Arsenic removal from mining effluents using plant-mediated, green-synthesized iron nanoparticles. *Processes*, 2019, v. 7, n. 10, p. 759.
- KARTHIK, D. R.; KEERTHY, H. S.; YADAV, R. P. A review on fast dissolving oral films. *Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development*, 2021, v. 9, n. 3, p. 122-128. Acesso em: 11 maio 2024.
- KLINMALAI, P.; SRISA, A.; LAORENZA, Y.; KATEKHONG, W. Antifungal and plasticization effects of carvacrol in biodegradable poly(lactic acid) and poly(butylene adipate terephthalate) blend films for bakery packaging. *LWT*, 2021, v. 152, 112356. DOI: 10.1016/j.lwt.2021.112356.
- KREUTZFELD, V. Produção de monofilamentos à base de alginato e nanocristais de celulose obtidos de resíduos de algodão. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Blumenau, 2023.
- KUMAR, S.; REDDY, A. R. L.; BASUMATARY, I. B.; NAYAK, A.; DUTTA, D.; KONWAR, J.; PURKAYASTHA, M. D.; MUKHERJEE, A. Recent progress in pectin extraction and their applications in developing films and coatings for sustainable food packaging: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, v. 239, 124281.
- KUMAR, U. S. U.; PARIDAH, M. T.; OWOLABI, F. A. T.; GOPAKUMAR, D. A.; RIZAL, S.; AMIRUL, A. A.; KHALIL, H. P. S. A. Neem leaves extract-based seaweed biodegradable composite films with excellent antimicrobial activity for sustainable packaging material. *BioResources*, 2019, v. 14, n. 1, p. 700–713. DOI: 10.15376/biores.14.1.700-713.
- KWAK, H. W.; LEE, H.; PARK, S.; LEE, M. E.; JIN, H. J. Chemical and physical reinforcement of hydrophilic gelatin film with di-aldehyde nanocellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, v. 146, p. 332–342. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.254.
- LEE, J. H.; JEONG, D.; KANMANI, P. Study on physical and mechanical properties of the biopolymer/silver-based active nanocomposite films with antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 2019, v. 224, 115159.

- LEE, J. H.; LEE, J.; SONG, K. Bin. Development of a chicken feet protein film containing essential oils. *Food Hydrocolloids*, 2015, v. 46, p. 208–215. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.12.020.
- Leite LSF, Bilatto S, Paschoalin RT, Soares AC, Moreira FKV, Oliveira ON Jr, Mattoso LHC, Bras J. Eco-friendly gelatin films with rosin-grafted cellulose nanocrystals for antimicrobial packaging. *Int J Biol Macromol*. 2020 Dec 15;165(Pt B):2974-2983. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.10.189. Epub 2020 Oct 26. PMID: 33122067.
- LEITE, L. S. F.; BILATTO, S.; PASCHOALIN, R. T.; SOARES, A. C.; MOREIRA, F. K. V.; OLIVEIRA, O. N.; MATOSSO, L. H. C.; BRAS, J. Eco-friendly gelatin films with rosin-grafted cellulose nanocrystals for antimicrobial packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020a, v. 165, p. 2974–2983. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.10.189.
- LEITE, L. S. F.; FERREIRA, C. M.; CORRÊA, A. C.; MOREIRA, F. K.; MATTOSO, L. H. Scaled-up production of gelatin-cellulose nanocrystal bionanocomposite films by continuous casting. *Carbohydrate Polymers*, 2020b, v. 238, 116198. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116198.
- LEITE, L. S. F.; MOREIRA, F. K. V.; MATTOSO, L. H. C.; BRAS, J. Electrostatic interactions regulate the physical properties of gelatin-cellulose nanocrystals nanocomposite films intended for biodegradable packaging. *Food Hydrocolloids*, 2021, v. 113, 106424. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.106424.
- LI, M.; HE, B.; CHEN, Y.; ZHAO, L. Physicochemical properties of nanocellulose isolated from cotton stalk waste. *ACS Omega*, 2021, v. 39, n. 6, p. 25162–25169. DOI: 10.1021/acsomega.1c02568.
- LI, Y.; SHAN, P.; YU, F.; LI, H.; PENG, L. Fabrication and characterization of waste fish scale-derived gelatin/sodium alginate/carvacrol loaded ZIF-8 nanoparticles composite films with sustained antibacterial activity for active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, v. 230, 123192. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123192.
- LIMA, D. A. S.; GRISI, C. V. B.; FLORENTINO, G. I. B.; SANTOS, M.M.F.; MADRUGA, M. S.; SILVA, F. A. P. Preparation and characterization of sustainable active packaging based on myofibrillar proteins and protein hydrolysates from the cutting by-product of *Scomberomorus brasiliensis* filleting on the band saw machine. *Food Chemistry*, 2024, v. 460, Part 1, 140490. DOI: 10.1016/j.foodchem.2024.140490.
- LIN, X.; CHEN, S.; WANG, R.; LI, C.; WANG, L. Fabrication, characterization and biological

- properties of pectin and/or chitosan-based films incorporated with noni (*Morinda citrifolia*) fruit extract. *Food Hydrocolloids*, 2023, v. 134, 108025.
- LIU, Q.; YUAN, T.; FU, Q. J.; BAI, Y. Y.; PENG, F.; YAO, C. L. Choline chloride-lactic acid deep eutectic solvent for delignification and nanocellulose production of moso bamboo. *Cellulose*, 2019, v. 26, p. 9447–9462. DOI: 10.1007/s10570-019-02726-0.
- LIU, Y.; XIE, J.; WU, N.; MA, Y.; MENON, C.; TONG, J. Characterization of natural cellulose fiber from corn stalk waste subjected to different surface treatments. *Cellulose*, 2019, v. 26, p. 4707–4719. DOI: 10.1007/s10570-019-02429-6.
- LOPES, L. F.; SANTOS, M. S. M.; BATISTOTE, M. A produtividade de milho no Brasil e avaliação do tratamento granulométrico para a produção de etanol. *DESAFIOS - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins*, 2022, v. 9, n. 2, p. 107–116.
- LUBRIZOL LIFE SCIENCE. Dissolving Films, 2019. Disponível em: https://3ehzg6104228bwttel1se19g6-wpengine.netdna-ssl.com/wp-content/uploads/2019/10/TB-13-Dissolving-Films_lowes.pdf. Acesso em: maio de 2022.
- ŁUPINA, K.; KOWALCZYK, D.; ZIĘBA, E.; KAZIMIERCZAK, W.; MEŻYŃSKA, M.; BASIURA-CEMBALA, M.; EWA, A. Edible films made from blends of gelatin and polysaccharide-based emulsifiers – a comparative study. *Food Hydrocolloids*, 2019, v. 96, p. 555–567. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.05.053.
- MAJEED, T.; DAR, A. H.; PANDEY, V. K.; DASH, K. K.; SRIVASTAVA, S.; SHAMS, R.; JEEVARATHINAM, G.; SINGH, P.; ECHEGARAY, N.; PANDISELVAM, R. Role of additives in starch-based edible films and coating: A review with current knowledge. *Progress in Organic Coatings*, 2023, v. 181, 107597.
- MAKAM, R. M. M.; OMAR, W. N. N. W.; JIHAT, D. A. B.; NOR, N. U. M.; SHAMJUDDIN, A.; AMIN, N. A. S. The potential of carboxymethyl cellulose from empty fruit bunch as versatile material in food coating: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2024, v. 338, 122194. DOI: 10.1016/j.carbpol.2024.122194.
- MATEO, S.; PEINADO, S.; MORILLAS-GUTIÉRREZ, F.; RUBIA, M. D. LA; MOYA, A. J. Nanocellulose from agricultural wastes: Products and applications — A review. *Processes*, 2021, v. 9, 1594, p. 1-22.
- MAZELA, B.; PERDOCH, W.; PEPLINSKA, B.; ZIELINSKI, M. Influence of chemical pre-treatments and ultrasonication on the dimensions and appearance of cellulose fibers. *Materials*, 2020, v. 13, p. 5274, 1-17.

- MEHMOOD, Z.; SADIQ, M. B.; KHAN, M. R. Gelatin nanocomposite films incorporated with magnetic iron oxide nanoparticles for shelf life extension of grapes. *Journal of Food Safety*, 2020, v. 40, n. 4, e12814. DOI: 10.1111/jfs.12814.
- MELIKOĞLU, A. Y.; BILEK, S. E.; CESUR, S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. *Carbohydrate Polymers*, 2019, v. 215, p. 330-337. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.03.103.
- MELLINAS, C.; RAMOS, M.; JIMÉNEZ, A.; GARRIGÓS, M. C. Recent trends in the use of pectin from agro-waste residues as a natural-based biopolymer for food packaging applications. *Materials*, 2020, v. 13, n. 3, 673. DOI: 10.3390/ma13030673.
- MELO, P. T. S.; OTONI, C. G.; BARUD, H. S.; AOUADA, F. A.; DE MOURA, M. R. Upcycling microbial cellulose scraps into nanowhiskers with engineered performance as fillers in all-cellulose composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, v. 12, p. 46661–46666.
- MOHAMED, E.; COUPLAND, L. A.; CRISPIN, P. J.; FITZGERALD, A.; NISBET, D. R.; TSUZUKI, T. Non-oxidized cellulose nanofibers as a topical hemostat: In vitro thromboelastometry studies of structure vs. function. *Carbohydrate Polymers*, 2021, v. 265, 118043. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118043.
- MORAIS, A. C. L.; et al. Development of biodegradable films of poly(lactic acid) and isolated soy protein produced by flat extrusion. *Revista Materia*, 2022, v. 27, n. 1. Disponível em: <https://shre.ink/92IR>.
- MURALIDHARAN, V.; GOCHHAYAT, S.; PALANIVEL, S.; MADHAN, B. Influence of preparation techniques of cellulose II nanocrystals as reinforcement for tannery solid waste-based gelatin composite films. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, v. 30, n. 6, p. 14284-14303. DOI: 10.1007/s11356-022-23058-w.
- MUSHTAQUE, M.; et al. Novelty and compliance of oral fast dissolving thin film—a patient friendly dosage form. *Clinical Pharmacology and Biopharmaceutics*, 2021, v. 10, n. 211, p. 2. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/MadihaMushtaque/publication/349339244_Novelty_and_Compliance_of_Oral_Fast_Dissolving_Thin_Film_-_A_Patient_Friendly_Dosage_Form/links/60333b0ba6fdcc37a842544d/Noveltyand-Compliance-of-Oral-Fast-Dissolving-Thin-Film-A-Patient-Friendly-DosageForm.pdf. Acesso em: 17 de maio de 2022.
- NAEEM, M. A.; SIDDIQUI, Q.; KHAN, M. R.; MUSHTAQ, M.; WASIM, M.; FAROOQ, A.; ... WEI, Q. J. J. Bacterial cellulose-natural fiber composites produced by fibers

- extracted from banana peel waste. *Journal of Industrial Textiles*, 2022, v. 51, n. 1_suppl, p. 990S–1006S.
- NAGARAJAN, K. J.; BALAJI, A. N.; RAMANUJAM, N. R. Extraction of cellulose nanofibers from *Cocos nucifera* var. *aurantiaca* peduncle by ball milling combined with chemical treatment. *Carbohydrate Polymers*, 2019, v. 212, p. 312-322. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.02.063.
- NIKOUKHESLAT, H. D.; ALIZADEH, A.; ROUFEGARINEJAD, L.; HANIFIAN, S. Characterization of physicochemical and antibacterial properties of gelatin and inulin nanobiocomposite films containing crystalline nanocellulose and *Malva sylvestris* extract. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, v. 30, n. 7, p. 3078-3090. DOI: 10.1007/s10924-022-02398-1.
- NISHIMURA, R.; PERES, T.; LOPES, E.; CUPERTINO, E.; GONÇALVES, C.; OLIVEIRA, E. Caracterização do abacaxi do tipo Pérola. *Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão*, 2018, v. 10, n. 2.
- NOR AMALINI, A.; NORZIAH, M. H.; KHAN, I.; HAAFIZ, M. K. M. Exploring the properties of modified fish gelatin films incorporated with different fatty acid sucrose esters. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018, v. 15, p. 105–112. DOI: 10.1016/j.fpsl.2017.12.003.
- NORGREN, M.; COSTA, C.; ALVES, L.; EIVAZI, A.; DAHLSTRÖM, C.; SVANEDAL, I.; MEDRONHO, B. Perspectives on the Lindman hypothesis and cellulose interactions. *Molecules*, 2023, v. 28, n. 10, p. 4216. DOI: 10.3390/molecules28104216.
- OLIVAS, G. I. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. Edible films and coatings for fruits and vegetables. In: HUBER, K. C.; EMBUSCADO, M. E. (Eds.). *Edible Films and Coatings for Food Applications*. New York, NY, USA: Springer, 2009. p. 211–244.
- OLIVEIRA, R.; MATOS, P. A abacaxicultura em Canápolis (MG) e as formas de acesso à terra para produção. *Espaço em Revista*, 2018, v. 20, n. 1. Disponível em: <https://doi.org/10.5216/er.v20i1.50621>.
- ONYEAKA, P. O.; DAI, H.; FENG, X.; WANG, H.; FU, Y.; YU, Y.; ZHU, H.; CHEN, H.; MA, L.; ZHANG, Y. Effect of different types of nanocellulose on the structure and properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 2023, v. 144, 108972. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2023.108972.
- OSORIO, S. D. Blendas poliméricas biodegradáveis a partir de gelatina e amido extraído de cascas de batatas (*Solanum tuberosum*). 2022. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais,

- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/235537/001137247.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 07 ago. 2022.
- PAULO, A. F. S.; BALAN, G. C.; SHIRAI, M. A. Óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare* L.) na produção de filmes ativos biodegradáveis. In: VERRUCK, S. (Ed.). *Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos*. p. 430-443, 2021.
- PENG, L.; WANG, H.; DAI, H.; FU, Y.; MA, L.; ZHU, H.; YU, Y.; LI, L.; WANG, Q.; ZHANG, Y. Preparation and characterization of gelatin films by transglutaminase cross-linking combined with ethanol precipitation or Hofmeister effect. *Food Hydrocolloids*, 2021, v. 113, 106421. DOI: 10.1016/J.FOODHYD.2020.106421.
- PEREIRA, P. H. F.; ORNAGHI, H. L.; OLIVEIRA, D. M.; PEREIRA, B.; ARANTES, V.; CIOF, M. O. H. Effect of chemical treatment sequence on pineapple peel fiber: chemical composition, thermal stability and thermal degradation kinetics. *Research Square*, 2022, p. 1-22. DOI: 10.21203/rs.3.rs-1121648/v1.
- PHANTHONG, P.; GUAN, G.; MA, Y.; HAO, X.; ABUDULA, A. Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, v. 60, p. 617-622. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.11.001.
- PHUONG, H. T.; et al. Cellulose nanomaterials as a future, sustainable and renewable material. *Crystals*, 2022, v. 12, n. 1, p. 106.
- PLERMJAI, K.; BOONYARATTANAKALIN, K.; MEKPRASART, W.; PAVASUPREE, S.; PHOOHINKONG, W.; PECHARAPAL, W. Extraction and characterization of nanocellulose from sugarcane bagasse by ball-milling-assisted acid hydrolysis. *AIP Conference Proceedings*, 2018, v. 2010. DOI: 10.1063/1.5053181.
- PONTES, K. L. Nanocelulose como reforço em filmes de amido para aplicação em embalagens alimentícias: uma revisão. 2022. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2022.
- PRADANA, R. A. P.; SETOPRATAMA, A. R.; AHMAD, C. Z.; PRASETYO, A.; ABTI, S. N.; DARMINTO. Effect of delignification method on the type of cellulose water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) as a material for sustainable sodium-ion battery technology. *Journal of Physics: Conference Series*, 2024, v. 2780, 012013. DOI: 10.1088/1742-6596/2780/1/012013.
- PRADO, K.; SPINACÉ, M. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses. *International Journal of Biological*

- Macromolecules, 2019, v. 122, p. 410-416. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.187.
- PSOMIADOU, E.; ARVANITOYANIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Carbohydrate Polymers, 1997, v. 33, n. 4, p. 227-242. DOI: 10.1016/S0144-8617(97)00032-5.
- QI, Y.; GUO, Y.; LIZA, A. A.; YANG, G.; SIPPONEN, M. H.; GUO, J.; LI, H. Nanocellulose: a review on preparation routes and applications in functional materials. Cellulose, 2023, v. 30, p. 4115–4147. DOI: 10.1007/s10570-023-05169-w.
- QU, Y. S.; YIN, W. L.; ZHANG, R. Y.; ZHAO, S. Y.; LIU, L.; YU, J. Y. Isolation and characterization of cellulosic fibers from ramie using organosolv degumming process. Cellulose, 2020, v. 27, p. 1225–1237. DOI: 10.1007/s10570-019-02835-w.
- QUERO, F.; PADILLA, C.; CAMPOS, V.; LUENGO, J.; CABALLERO, L.; MELO, F.; LI, Q.; EICHHORN, S. J.; ENRIONE, J. Stress transfer and matrix-cohesive fracture mechanism in microfibrillated cellulose-gelatin nanocomposite films. Carbohydrate Polymers, 2018, v. 195, p. 89–98. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.04.059.
- RAAJESWARI, P.; PRAGATHEESWARI, R. Edible packaging for foods and market overview. 2019. Disponível em: <https://www.magzter.com/stories/Business/Food-Marketing-Technology-India/Edible-Packaging-And-Market-Overview>.
- RAJINIPRIYA, M.; et al. Importance of agricultural and industrial waste in the field of nanocellulose and recent industrial developments of wood-based nanocellulose: a review. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, v. 6, n. 3, p. 2807-2828.
- RANA, A. K.; FROLLINI, E.; THAKUR, V. K. Cellulose nanocrystals: pretreatments, preparation strategies, and surface functionalization. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, v. 182, p. 1554–1581.
- RAVINDRAN, L.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. Novel processing parameters for the extraction of cellulose nanofibres (CNF) from environmentally benign pineapple leaf fibres (PALF): structure-property relationships. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, v. 131, p. 858-870. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.134.
- RAZAVI, M. S.; GOLMOHAMMADI, A.; NEMATOLLAHZADEH, A.; FIORI, F.; ROVERA, C.; FARRIS, S. Preparation of cinnamon essential oil emulsion by bacterial cellulose nanocrystals and fish gelatin. Food Hydrocolloids, 2020, v. 109, 106111. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.106111.
- REICHERT, A. A.; SÁ, M. R.; FREITAS, T. C.; BARBOSA, R.; ALVES, T. S.; BACKES, E. H.; ALANO, J. H.; OLIVEIRA, A. D. Barrier, mechanical and morphological properties

- of biodegradable films based on corn starch incorporated with cellulose obtained from pineapple crowns. *Journal of Natural Fibers*, 2022, v. 19, n. 14, p. 8541-8554. DOI: 10.1080/15440478.2021.1964140.
- RESHMY, R.; PHILIP, E.; MADHAVAN, A.; TARFDAR, A.; SINDHU, R.; BINOD, P.; SIROHI, R.; KUMAR, M.; PANDEY, A. Biorefinery aspects for cost-effective production of nanocellulose and high value-added biocomposites. *Fuel*, v. 311, p. 1-13, 2022.
- ROBLES, E.; IZAGUIRRE, N.; DOGARU, B. I.; POPESCU, C. M.; BARANDIARAN, I.; LABIDI, J. Sonochemical production of nanoscaled crystalline cellulose using organic acids. *Green Chemistry*, 2020, v. 22, n. 14, p. 4627–4639. DOI: 10.1039/D0GC01283A.
- RODIONOVA, M. V.; BOZIEVA, A. M.; ZHARMUKHAMEDOV, S. K.; LEONG, Y. K.; LAN, J. C. W.; VEZIROGLU, A.; VEZIROGLU, T. N.; TOMO, T.; CHANG, J.; ALLAKHVERDIEV, S. I. A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, v. 47, n. 3, p. 1481-1498.
- ROJAS-LEMA, S.; NILSSON, K.; TRIFOL, J.; LANGTON, M.; GOMEZ-CATURLA, J.; BALART, R.; GARCIA, D. G.; MARIANA, R. Faba bean protein films reinforced with cellulose nanocrystals as edible food packaging material. *Food Hydrocolloids*, 2021, v. 121, 107019. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.107019.
- ROMANO, R. C. O.; BERNARDO, H. M.; DANTAS, S. R. A.; CINOTTO, M. A.; PILEGGI, R. G. Influência da utilização de diferentes teores de lama vermelha nas propriedades de ladrilhos hidráulicos. *Ambiente Construído*, 2020, v. 20, n. 3, p. 647-659. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1678-86212020000300450>.
- ROY, S.; PRIYADARSHI, R.; ŁOPUSIEWICZ, Ł.; BISWAS, D.; CHANDEL, V.; RHIM, J.-W. Recent progress in pectin extraction, characterization, and pectin-based films for active food packaging applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, v. 239, 124248.
- ROY, S.; RHIM, J. W. Gelatin/agar-based functional film integrated with Pickering emulsion of clove essential oil stabilized with nanocellulose for active packaging applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, v. 627, 127220. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127220.
- SALAZAR, A. S. S.; CAVAZOS, P. A. S.; PAZ, H. M.; FRAGOSO, A. V. External factors and nanoparticles effect on water vapor permeability of pectin-based films. *Journal of Food Engineering*, 2019, v. 245, p. 73–79. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2018.09.002.

- SÁNCHEZ-GUTIÉRREZ, M.; ESPINOSA, E.; BASCÓN-VILLEGAS, I.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, F.; CARRASCO, E.; RODRÍGUEZ, A. Production of cellulose nanofibers from olive tree harvest - A residue with wide applications. *Agronomy*, 2020, v. 10, p. 1–14.
- SANTIAGO, N. M. et al. Nanocelulose: do entendimento às aplicações. *ETIC-Encontro de Iniciação Científica*, 2021, v. 17, n. 17.
- SANTOS, R.; BISPO, D.; GRANJA, H.; SUSSUCHI, E.; RAMOS, A.; FREITAS, L. Pyrolysis of the Caupi Bean Pod (*Vigna unguiculata*): Characterization of Biomass and Bio-Oil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2020, v. 31, n. 6, p. 1125-1136. DOI: 10.21577/0103-5053.20190277.
- SASMAL, S.; MOHANTY, K. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Toward Biofuel Production. Switzerland: Springer, 2018.
- SEDDIQI, H.; OLIAEI, E.; HONARKAR, H.; JIN, J.; GEONZON, L. C.; BACABAC, R. G.; KLEIN-NULEND, J. Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose*, 2021, v. 28, p. 1893–1931.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JUNIOR, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 1959, v. 29, n. 10, p. 786-794. DOI: 10.1177/004051755902901003.
- SENTHAMARAIKANNAN, P.; KATHIRESAN, M. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from *Coccinia grandis* L. *Carbohydrate Polymers*, 2018, v. 186, p. 332-343. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.01.072.
- SENTHAMARAIKANNAN, P.; SARAVANAKUMAR, S. S.; SANJAY, M. R.; JAWAID, M.; SIENGCHIN, S. Physico-Chemical and Thermal Properties of Untreated and Treated *Acacia planifrons* Bark Fibers for Composite Reinforcement. *Materials Letters*, 2019, v. 240, p. 221-224. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.01.024.
- SHANKAR, S.; WANG, L.-F.; RHIM, J. Effect of melanin nanoparticles on the mechanical, water vapor barrier, and antioxidant properties of gelatin-based films for food packaging application. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, v. 21, 100363. DOI: 10.1016/j.fpsl.2019.100363.
- SHARMA, A.; THAKUR, M.; BHATTACHARYA, M.; MANDAL, T.; GOSWAMI, S. Commercial application of cellulose nano-composites - a review. *Biotechnology Reports*, 2019, v. 21, e00316. DOI: 10.1016/j.btre.2019.e00316.

- SHARMA, N.; ALLARDYCE, B. J.; RAJKHOWA, R. AGRAWAL. Biodegradable Cellulose and Cellulose Nanofibres-Based Coating Materials as a Postharvest Preservative for Horticultural Products. *Journal of Polymers and the Environment*, 2024, v. 32, n. 3, p. 1500–1512. DOI: 10.1007/s10924-023-03051-1.
- SHARMA, R.; NATH, P. C.; MOHANTA, Y. K.; BHUNIA, B.; MISHRA, B.; SHARMA, M.; SURI, S.; BHASWANT, M.; NAYAK, P. K.; SRIDHAR, K. Recent advances in cellulose-based sustainable materials for wastewater treatment: An overview. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, v. 256, Part 2, 128517. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.128517.
- SILVA, J. M. Nanocelulose carboxilada oriunda da polpa kraft obtida por solventes alternativos. 2023. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.
- SOLTANZADEH, M.; PEIGHAMBARDoust, S. H.; GHANBARZADEH, B.; AMJADI, S.; MOHAMMADI, M.; LORENZO, J. M.; HAMISHEHKAR, H. Active gelatin/cress seed gum-based films reinforced with chitosan nanoparticles encapsulating pomegranate peel extract: Preparation and characterization. *Food Hydrocolloids*, 2022, v. 129, 107620. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2022.107620.
- SOUZA, A. G.; FERREIRA, R. R.; PAULA, L. C.; MITRA, S. K.; ROSA, D. S. Starch-based films enriched with nanocellulose-stabilized Pickering emulsions containing different essential oils for possible applications in food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, v. 27, 100615. DOI: 10.1016/j.fpsl.2020.100615.
- SOUZA, A. G.; LIMA, G. F.; RODRIGUES, R. C. L. B.; CESARINO, I.; LEÃO, A. L.; ROSA, D. S. A new approach for conversion of Eucalyptus lignocellulosic biomass into cellulose nanostructures: A method that can be applied in industry. *Journal of Natural Fibers*, 2019, v. 18, n. 10, p. 1501-1511. DOI: 10.1080/15440478.2019.1691125.
- SOUZA, A. G.; SANTOS, D. F.; FERREIRA, R. R.; PINTO, V. Z.; ROSA, D. S. Innovative process for obtaining modified nanocellulose from soybean straw. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, v. 165, Part B, p. 1803-1812. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.10.036.
- SPAGNOL, C.; FRAGAL, E.; WITT, M. A.; FOLLMAN, H. D. M.; SILVA, R.; RUBIRA, A. F. Mechanically improved polyvinyl alcohol-composite films using modified cellulose nanowhiskers as nano-reinforcement. *Carbohydrate Polymers*, 2018, v. 191, p. 25–34. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.03.001.

- SREEJA, M. D.; NALANTH, . Physicochemical characterization of natural nanomaterial as a sustainable replacement of cement. *Materials Today: Proceedings*, 2022, v. 65, n. 2, p. 1120-1132. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.163.
- TANG, W.; LING, Z.; HUANG, C.; YU-CAI, H. Utilizing cetyltrimethylammonium bromide assisted alkali pretreatment to improve monosaccharide production of wheat straw by intensifying lignin extraction. *Fuel*, 2023, v. 352, 129002. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129002.
- TESSARO, L.; LOURENÇO, R. V.; MARTELLI-TOSI, M.; DO AMARAL SOBRAL, P. J. Gelatin/chitosan based films loaded with nanocellulose from soybean straw and activated with “Pitanga” (*Eugenia uniflora* L.) leaf hydroethanolic extract in W/O/W emulsion. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, v. 186, p. 328–340. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.039.
- TIAN, H.; GUO, G.; XIANG, A.; ZHONG, W.-H. Intermolecular interactions and microstructure of glycerol-plasticized soy protein materials at molecular and nanometer levels. *Polymer Testing*, 2018, v. 67, p. 197-204. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.002>.
- TIAN, W.; GAO, X.; ZHANG, JINMING; YU, J.; ZHANG, JUN. Cellulose nanosphere: Preparation and applications of the novel nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, 2022, v. 277, n. October 2021, p. 118863.
- TRACHE, D.; TARCHOUN, A. F.; DERRADJI, M.; HAMIDON, T. S.; MASRUCHIN, N.; BROSSE, N.; HUSSIN, M. H. Nanocellulose: From fundamentals to advanced applications. *Frontiers in Chemistry*, 2020, v. 8, p. 1-33. DOI: 10.3389/fchem.2020.00392.
- TRAN, M. N.; LEE, P.; SONG, J. i. Effect of hybrid eco-friendly reinforcement and their size on mechanical and flame retardant properties of polypropylene composites for technical applications. *Polymer Composites*, 2024, v. 45, n. 3, p. 2427–2443.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). World Agricultural Supply and Demand Estimates. USDA, 2024. Disponível em: <https://www.usda.gov/oce/commodity/wasde>. Acesso em: 2 nov. 2024.
- VALDÉS, A.; MARTÍNEZ, C.; GARRIGOS, M. C.; JIMENEZ, A. Multilayer films based on poly(lactic acid)/gelatin supplemented with cellulose nanocrystals and antioxidant extract from almond shell by-product and its application on Hass avocado preservation. *Polymers*, 2021, v. 13, n. 21, 3615. DOI: 10.3390/polym13213615.
- VARGAS, V. H. Aplicação de diferentes estratégias para o aprimoramento das propriedades

- de filmes biodegradáveis à base de gelatina. 2022. 154 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/239666>. Acesso em: 14 ago. 2022.
- VARSHNEY, S.; MISHRA, N.; GUPTA, M. Progress in nanocellulose and its polymer-based composites: A review on processing, characterization, and applications. *Polymer Composites*, 2021, v. 42, n. 8, p. 1–27. DOI: 10.1002/pc.26090.
- VÁZQUEZ, M.; FLÓREZ, M.; CAZÓN, P. A strategy to prolong cheese shelf-life: Laminated films of bacterial cellulose and chitosan loaded with grape bagasse antioxidant extract for effective lipid oxidation delay. *Food Hydrocolloids*, 2024, v. 156, 110232. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2024.110232.
- VOON, H. C.; BHAT, R.; EASA, A. M.; LIONG, M. T.; KARIM, A. A. Effect of addition of halloysite nanoclay and SiO₂ nanoparticles on barrier and mechanical properties of bovine gelatin films. *Food Bioprocess Technology*, 2012, v. 5, p. 1766–1774. DOI: 10.1007/s11947-010-0461-y.
- WADA, M.; SUGIYAMA, J.; OKANO, T. J. Native celluloses on the basis of two crystalline phase (I α /I β) system. *Applied Polymers Science*, 1993, v. 49, n. 8, p. 1491-1496. DOI: 10.1002/app.1993.070490817.
- WANG, J.; EURING, M.; OSTENDORF, K.; ZHANG, K. Biobased materials for food packaging. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2022, v. 7, p. 1–13.
- WANG, S., et al. Facile fabrication of an effective nanocellulose-based aerogel and removal of methylene blue from aqueous system. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, v. 37, 101511.
- WANG, X.; PANG, Z.; CHEN, C.; XIA, Q.; ZHOU, Y.; JING, S.; WANG, R.; RAY, U.; GAN, W.; LI, C.; CHEN, G.; FOSTER, B.; LI, T.; HU, L. All-natural, degradable, rolled-up straws based on cellulose micro-and nano-hybrid fibers. *Advanced Functional Materials*, 2020, v. 30, n. 22, 1910417. DOI: 10.1002/adfm.201910417.
- WANG, X.; PENG, Z.; LIU, M.; LIU, Y.; HE, Y.; LIU, Y.; LI, H.; HUANG, J.; LI, M.; WAN, J.; WANG, B.; ZHOU, Y.; YANG, H.; ZHENG, H. Extraction of cellulose nanofibrils (CNFs) from pomelo peel via a green and simple method. *Journal of Natural Fibers*, 2022, v. 19, n. 14, p. 8415-8428. DOI: 10.1080/15440478.2021.1964132.
- WANG, X.; ZHANG, L.; LIU, Q. Recent Advances in Scanning Electron Microscopy for Polymer Analysis. *Journal of Microscopy*, v. 264, n. 3, p. 307-318, 2021.
- Wang, Y.; Luo, W.; Tu, Y.; Zhao, Y. Gelatin-Based Nanocomposite Film with Bacterial

- Cellulose–MgO Nanoparticles and Its Application in Packaging of Preserved Eggs. *Coatings* **2021**, *11*, 39. <https://doi.org/10.3390/coatings11010039>
- WASIM, M.; MUSHTAQ, M.; KHAN, S. U.; FAROOQ, A.; NAEEM, M. A.; KHAN, M. R.; et al. Development of bacterial cellulose nanocomposites: An overview of the synthesis of bacterial cellulose nanocomposites with metallic and metallic-oxide nanoparticles by different methods and techniques for biomedical applications. *Journal of Industrial Technology*, 2022, v. 51, n. 2_suppl, p. 1886S–1915S.
- WONGPHAN, P.; KHOWTHONG, M.; SUPATRAWIPORN, T.; HARNKARNSUjarit, N. Novel edible starch films incorporating papain for meat tenderization. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, v. 31, 100787. DOI: 10.1016/j.fpsl.2021.100787.
- WU, C.; MCCLEMENTS, D.; HE, M.; HUANG, Y.; ZHU, H.; JIANG, L.; TENG, F.; LI, Y. Okara nanocellulose fabricated using combined chemical and mechanical treatments: structure and properties. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, v. 335, 116231. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116231.
- XIAO, Y.; LI, J.; LIU, Y.; PENG, F.; WANG, X.; WANG, C.; LI, M.; XU, H. Gel properties and formation mechanism of soy protein isolate gels improved by wheat bran cellulose. *Food Chemistry*, 2020, v. 324, 126876. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126876.
- XIAO, Y.; LIU, Y.; WANG, X.; LI, M.; LEI, H.; XU, H. Cellulose nanocrystals prepared from wheat bran: Characterization and cytotoxicity assessment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, v. 140, p. 225-233. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.08.160.
- XIAO, Y.; XU, H.; ZHOU, Q.; LI, W.; GAO, J.; LIAO, X.; YU, Z.; ZHENG, M.; ZHOU, Y.; SUI, X.; LIU, Y. Influence mechanism of wheat bran cellulose and cellulose nanocrystals on the storage stability of soy protein isolate films: Conformation modification and molecular interaction perspective. *Food Hydrocolloids*, 2023, v. 139, 108475. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2023.108475.
- YABANNAVAR, A.; BARTHA, R. Biodegradability of some food packaging materials in soil. Elsevier BV, 1993, v. 25, n. 11. DOI: 10.1016/0038-0717(93)90001-r.
- YAN, J.; CUI, R.; TANG, Z.; WANG, Y.; WANG, H.; QIN, Y.; YUAN, M.; YUAN, M. Development of pH-sensitive films based on gelatin/chitosan/nanocellulose and anthocyanins from hawthorn (*Crataegus scabrifolia*) fruit. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2021, v. 15, n. 5, p. 3901–3911. DOI: 10.1007/s11694-021-00978-8.
- YANG, Y.; ZHAO, L.; ZHANG, S. Influence of Heating Rate on Thermal Degradation of

- Polymers. Polymer Degradation and Stability, v. 166, p. 123-135, 2019.
- YEKTA, R.; MIRMOGHADAI, L.; HOSSEINI, H.; NOROUZBEIGI, S.; HOSSEINI, S. M.; NOROUZBEIGI, S.; HASSEINI, S. M.; SHOJAAEE-ALIABADI, S. Development and characterization of a novel edible film based on *Althaea rosea* flower gum: Investigating the reinforcing effects of bacterial nanocrystalline cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, v. 158, p. 327-337. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.021.
- YONG, L.; JUN, T.; YIN, C.; KAR, C.; AMELIA, M. A review on cellulose nanocrystals production and characterization methods from *Elaeis guineensis* empty fruit bunches. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, v. 14, p. 103339, 1-25.
- YU, R.; PRABHAKAR, M. N.; LEE, D. W.; SONG, J. Extraction and characterization of nanocellulose from local waste paper egg trays. *Journal of Natural Fibers*, 2022, v. 19, n. 14, p. 8582-8592. DOI: 10.1080/15440478.2021.1964143.
- YU, W.; YI, Y.; WANG, H.; YANG, Y.; ZENG, L.; TAN, Z. Light-colored cellulose nanofibrils produced from raw sisal fibers without costly bleaching. *Industrial Crops and Products*, 2021, v. 172, 114009. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114009.
- YUAN, Y. Y.; XUE, Q. Q.; GUO, Q. Q.; WANG, G. G.; YAN, S. S.; WU, Y. Y.; LI, L. L.; ZHANG, X. X.; LI, B. B. The covalent crosslinking of dialdehyde glucomannan and the inclusion of tannic acid synergistically improved physicochemical and functional properties of gelatin films. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, v. 30, 100747. DOI: 10.1016/j.fpsl.2021.100747.
- ZARAGOZA, M.; GONZÁLEZ-REZA, R.; MENDOZA-MUÑOZ, N.; MIRANDA-LINARES, V.; BERNAL-COUOH, T.; MENDOZA-ELVIRA, S.; QUINTANAR-GUERRERO, D. Nanosystems in edible coatings: A novel strategy for food preservation. *International Journal of Molecular Sciences*, 2018, v. 19, n. 3. DOI: 10.3390/ijms19030705.
- ZHANG, R. et al. Comprehensive utilization of corn starch processing by-products: A review. *Grain & Oil Science and Technology*, 2021, v. 4, n. 3, p. 89–107.
- ZHAO, K.; TIAN, X.; XING, J.; HUANG, N.; ZHANG, H.; ZHAO, H.; WANG, W. Tunable mechanical behavior of collagen-based films: A comparison of celluloses in different geometries. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, v. 214, p. 120–127. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.191.
- ZHAO, Y. Edible coatings for extending shelf-life of fresh produce during postharvest storage. *Encyclopedia of Food Security and Sustainability*, 2019, v. 2, p. 506-510.

ZHENG, Y.; WANG, Z.; WAN, Z.; YANG, X.; LIN, F.; CHEN, Y.; TANG, L.; LIN, G.; LU, Q.; HUANG, B.; LU, B. Mechanochemical fabrication of geopolymer composites based on the reinforcement effect of microfibrillated cellulose. *Ceramics International*, 2023, v. 49, n. 1, p. 503-511. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.017.

Zhuang C, Tao F, Cui Y. Eco-friendly biorefractory films of gelatin and TEMPO-oxidized cellulose ester for food packaging application. *J Sci Food Agric*. 2017 Aug;97(10):3384-3395. doi: 10.1002/jsfa.8189. Epub 2017 Feb 6. PMID: 27996090.