



LUDMILA LIMA SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE BIOPOLÍMEROS DE PECTINA
ADICIONADO DE RESÍDUOS DE LARANJA (*Citrus sinensis*).**

LUDMILA LIMA SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE BIOPOLÍMEROS DE PECTINA
ADICIONADO DE RESÍDUOS DE LARANJA (*Citrus sinensis*).**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Colegiado de Curso da Engenharia Química
do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da
Universidade Federal do Maranhão, como parte
dos requisitos para obtenção do diploma de
Graduação em Engenharia Química.

Orientador (a): Prof^ª. Dr^ª. Audirene Amorim Santana

São Luís – MA
2022

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. AUDIRENE AMORIM SANTANA
Orientadora – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. LOURYVAL COELHO PAIXÃO
BICT/CCET/UFMA

ANA KAROLINY DA SILVA RAPOSO
Programa de Pós-Graduação RENORBIO/UFMA

20 de dezembro de 2022

Dedico este trabalho as pessoas mais importantes da minha vida: minha filha Maria Luíza, meu marido Daniel, minha mãe Francisca, meu pai Nonato e minha avó Aurizene. Sem vocês nada seria possível!

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre me deu forças para não desistir, nos momentos em que me vi frágil e incapaz, Ele me sustentou.

À minha filha Maria Luíza, obrigada por ter chegado na minha vida e me transformado tanto minha filha! Amo-te mais que tudo, você é minha força!

À meu marido Daniel, obrigada por ser calma, por me apoiar em todas as decisões e por acreditar em mim, às vezes mais do que eu mesma.

À minha mãe Francisca e ao meu pai Nonato, vocês são inspiração na minha vida, obrigada por sempre terem me dado o melhor e espero um dia conseguir retribuir tudo que já fizeram por mim!

À minha anjinha na terra, minha vózinha Aurizene, meu braço direito e esquerdo. Eu nunca conseguirei agradecer por tudo que a senhora faz por mim.

Ao meu avô Luís Gonzaga (in memoriam), sei que o senhor olha sempre por mim e está muito feliz daí. Amo-te eternamente!

À minha irmã Rharissa e meu irmão Enzo, vocês me estressam, mas são essenciais na minha vida, obrigada por tudo!

Agradeço à minha orientadora, professora Dr^a. Audirene Amorim Santana por ser tão humana, pela paciência, disponibilidade, apoio, conhecimento e confiança. Obrigado por fazer tudo dar certo!

Agradeço aos meus amigos de curso e de vida, especialmente a Maurício Dorneles, Mirian Reis, Stefry Matos e João Gabriel, vocês foram essenciais na minha caminhada acadêmica. Obrigada por não me deixarem desistir!

À todos do LEPPBio – Laboratório de Engenharia de Produtos e Processos em Biorrecursos, por toda disponibilidade e conhecimento trocado, em especial agradeço Ana Raposo pela disponibilidade de sempre ajudar.

À toda a minha família e amigos!

“Não fui Eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar.”

(JOSUÉ 1:9)

SANTOS, L. L. **Desenvolvimento de biopolímeros de pectina adicionado de resíduos de laranja (*Citrus sinensis*)**. 2022. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

RESUMO

Nos últimos anos, o consumo excessivo de resíduos sólidos, como as embalagens plásticas, por exemplo, vem se tornando um problema mundial pelo fato de materiais dessa classe serem descartados irregularmente no meio ambiente e pelo seu grande tempo de decomposição. Dessa forma, materiais biodegradáveis são desenvolvidos como alternativa para tais resíduos. Uma vez que esses materiais podem garantir uma conservação dos alimentos, mantendo o controle de qualidade e promovendo a inibição de crescimento microbiano, os biopolímeros vem ganhando grande potencial como agentes protetores de alimentos e revestimentos comestíveis. Logo, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar os biopolímeros confeccionados a partir de pectina crítica adicionado de resíduos de laranja (*Citrus sinensis*). Esse processo se deu pelo método *casting*. Os filmes foram obtidos a partir do Delineamento Composto Central Rotacional, com 11 ensaios, variando a concentração de resíduos de laranja e de pectina, tendo como respostas o teor umidade, solubilidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas. A avaliação quanto ao aspecto visual mostrou que os filmes obtiveram ótimos resultados (exceto ensaio 3 e 8). O teor de umidade médio encontrado foi de 23,31 g/100 g de massa seca. Para a solubilidade em água, os menores valores foram obtidos nas faixas maiores e menores de concentração de pectina e por volta de 0 a +1 de concentração de resíduo de laranja. As espessuras forneceram um valor médio de 0,21 mm, variando de 0,129 a 0,290 mm. As menores PVAs dos biopolímeros foram obtidas nas menores concentrações de resíduos de laranja e em toda a faixa de concentração de pectina, dando maior destaque para as maiores concentrações. As maiores tensões na ruptura dos biopolímeros foram obtidas nas faixas acima do ponto central para as concentrações de resíduos de laranja e nas faixas abaixo do ponto central para as concentrações de pectina. Na elongação na ruptura foi possível observar que nas menores concentrações de resíduos de laranja foram obtidos os maiores valores. Para o Módulo de Young observou-se que os maiores valores foram obtidos nas menores concentrações de pectina e entre -1 e +1 da concentração de resíduos de laranja. Assim, foi possível selecionar as formulações com F1 (12g de pectina + 1g de resíduo de laranja), F2 (12g de pectina + 5g de resíduos de laranja), F3 (12g de pectina + 13g de resíduos de laranja) e F4 (12g de pectina + 20g de resíduos de laranja) para dar continuidade futura na pesquisa.

Palavras-chave: Biopolímero. Pectina Crítica. Resíduos de Laranja. Biodegradável. Embalagens.

SANTOS, L. L. **Development of pectin biopolymers added orange residues (*Citrus sinensis*)**. 2022. 75 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

ABSTRACT

In recent years, the excessive consumption of solid waste, such as plastic packaging, for example, has become a worldwide problem due to the fact that materials of this class are disposed of irregularly in the environment and by its long decomposition time. Thus, biodegradable materials are developed as an alternative to such residues. Since these materials can ensure food conservation, maintaining quality control and promoting inhibition of microbial growth, biopolymers have been gaining great potential as protective agents of food and edible coatings. Therefore, the objective of this work was to develop and characterize biopolymers made from critical pectin added from orange residues (*Citrus sinensis*). This process was by the casting method. The films were obtained from the Central Rotational Composite Design, with 11 tests, varying the concentration of orange and pectin residues, having as answers the moisture, solubility, thickness, permeability to water vapor and mechanical properties. The evaluation regarding the visual aspect showed that the films obtained excellent results (except for assay 3 and 8). The average moisture content found was 23.31 g/100 g dry mass. For water solubility, the lowest values were obtained in the larger and lower pectin concentration ranges and around 0 to +1 of orange residue concentration. The thicknesses provided an average value of 0.21 mm, ranging from 0.129 to 0.290 mm. The lowest PVAs of biopolymers were obtained in the lowest concentrations of orange residues and in the entire pectin concentration range, giving greater emphasis to the higher concentrations. The highest stresses in the rupture of the biopolymers were obtained in the bands above the central point for the concentrations of orange residues and in the bands below the central point for the pectin concentrations. At elongation at rupture, it was possible to observe that in the lowest concentrations of orange residues, the highest values were obtained. For the Young Module, it was observed that the highest values were obtained in the lowest concentrations of pectin and between -1 and +1 of the concentration of orange residues. Thus, it was possible to select the formulations with F1 (12g of pectin + 1g of orange residue), F2 (12g of pectin + 5g of orange residues), F3 (12g of pectin + 13g of orange residues) and F4 (12g of pectin + 20g of orange residues) to give future continuity in the research.

Keywords: Biopolymer. Critical Pectin. Orange waste. Biodegradable. Packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da pectina.....	7
Figura 2 – Representação estrutural das ligações cruzadas	8
Figura 3 – Fruto cítrico laranja	11
Figura 4 – Representação estrutural do glicerol	14
Figura 5 – Esquema estrutural do CaCl_2	15
Figura 6 – Estufa de secagem (modelo PE14, PARDALTEC, BRASIL	20
Figura 7 – Manta aquecedora acoplado com um agitador mecânico (modelo 752, FISATOM, Brasil)	21
Figura 8 – Mesa agitadora (modelo Q250, QUIMIS, Brasil)	21
Figura 9 – Micrômetro externo (Modelo MDC-25S, CARBOGRAFITE, Japão)	22
Figura 10 – Balança semi-analítica (Modelo UA420, URANO, Brasil)	22
Figura 11 – Fluxograma da confecção do biopolímero	23
Figura 12 – Manipulação do resíduo da laranja para posterior secagem	25
Figura 13 – Aparato experimental para a determinação da PVA. (a) vista de cima; (b) vista frontal	27
Figura 14 – Máquina de ensaio universal	28
Figura 15 – Filmes biocompósitos obtidos do planejamento experimental	32
Figura 16 – Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a umidade dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	36
Figura 17 – Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a umidade dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	37
Figura 18 – Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a espessura dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	41

Figura 19 – Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a PVA dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	42
Figura 20 – Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a tensão na ruptura dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	47
Figura 21 – Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a elongação na ruptura dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	47
Figura 22 – Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para o Módulo de Young dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Biofilmes produzidos a partir de vegetais à base de pectina	9
Tabela 2 – Permeabilidade em biopolímeros e polímeros sintético	18
Tabela 3 – Planejamento experimental para os biopolímeros de pectina e pó de laranja variando os parâmetros de concentração de pectina (CP) e concentração de pó de laranja (CPL)	24
Tabela 4 – Resultados da avaliação subjetiva para os 11 ensaios do planejamento experimental	31
Tabela 5 – Conteúdo de umidade e solubilidade em água dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.....	32
Tabela 6 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta conteúdo de umidade (%) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	34
Tabela 7 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta solubilidade em água (%) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	34
Tabela 8 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta conteúdo de umidade (%) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.	35
Tabela 9 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta solubilidade em água (%) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	35
Tabela 10 – Espessura e Permeabilidade ao vapor de água dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.....	37
Tabela 11 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta espessura (mm) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	39
Tabela 12 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta PVA (g.mm/m ² .dia.kPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.	39

Tabela 13 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta espessura (mm) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.	40
Tabela 14 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta PVA (g.mm/m ² .dia.kPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	41
Tabela 15 – Tensão na ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	43
Tabela 16 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta tensão na ruptura (MPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	44
Tabela 17 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta alongação na ruptura (%) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.	44
Tabela 18 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta Módulo de Young (MPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	44
Tabela 19 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta tensão na ruptura (MPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	46
Tabela 20 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta alongação na ruptura (MPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	46
Tabela 21 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta Módulo de Young (MPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental	46

SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
	DEDICATÓRIA.....	iii
	AGRADECIMENTOS.....	iv
	EPÍGRAFE.....	v
	RESUMO.....	vi
	ABSTRACT.....	vii
	LISTA DE FIGURAS.....	viii
	LISTA DE TABELAS.....	x
	SUMÁRIO.....	xii
1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	Objetivos gerais.....	3
2.2	Objetivos específicos.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Filmes biodegradáveis	4
3.2	Pectina Crítica	6
3.2.1	PROPRIEDADES DA PECTINA CRÍTICA	10
3.2.1.1	Coloidal	10
3.2.1.2	Solubilidade	10
3.2.1.3	Gelificação	11
3.3	Laranja	11
3.4	Plastificante	13
3.4.1	GLICEROL	13
3.5	Reticulante	14
3.5.1	CLORETO DE CÁLCIO	15
3.6	Caracterização de filmes	15
3.6.1	CONTEÚDO DE UMIDADE	16
3.6.2	SOLUBILIDADE EM ÁGUA	16
3.6.3	ESPESSURA	16
3.6.4	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA	17
3.6.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS	19

4	MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1	MATERIAL	20
4.2	LOCAL DA PESQUISA	20
4.3	INSTRUMENTOS UTILIZADOS	20
4.4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	23
4.4.1	ELABORAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS.....	23
4.4.2	PROCESSO DE CONFECÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS	24
4.5	Caracterização dos biopolímeros	25
4.5.1	ASPECTO VISUAL E COLORAÇÃO	25
4.5.2	CONTEÚDO DE UMIDADE (ω)	26
4.5.3	SOLUBILIDADE EM ÁGUA (S)	26
4.5.4	ESPESSURA (δ)	26
4.5.5	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)	26
4.5.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS	28
4.5.7	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
6	CONCLUSÃO.....	49
6.1	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	49
	REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

A globalização trouxe uma grande necessidade de consumo de bens duráveis e não duráveis. O plástico, por exemplo, representa uma das matérias primas mais presente nesses materiais de consumo (produtos de higiene pessoal, eletrônicos, etc.), o que, por outro lado, corresponde a uma grande geração de resíduos plásticos. Diante disso, os dados apontam que em 2018 um total de 250 milhões de toneladas de resíduos foram gerados em todo o mundo. Desse volume, 70% ocuparam os aterros sanitários, enquanto 30% foram descartados de forma irregular (LIWARSKA-BIZUKOJC, 2021). Golwala *et al.* (2021), completaram o raciocínio mostrando que, diante desse cenário, até 2050 um montante de aproximadamente 12 bilhões de toneladas de resíduos serão lançados anualmente no ambiente.

Esses resíduos sólidos, por conterem subprodutos químicos perigosos e aditivos, além de adsorver contaminantes tóxicos que compromete diretamente o ecossistema alterando a sua funcionalidade (toxicidade, degradabilidade), podem ainda ser incorporados em diversos seres como pássaros, peixes, minhocas causando danos irreparáveis (BRADNEY *et al.*, 2019).

Assim, Miri *et al.* (2022) concluíram que para amenizar os problemas advindos da má gestão e descarte irregular de resíduos plásticos, a melhor alternativa para driblar o uso desses polímeros convencionais tem sido o desenvolvimento de plásticos de natureza biodegradável utilizando recursos naturais renováveis.

Os termos plásticos biodegradáveis, bioplásticos, biopolímero ou plásticos de base biológica, correspondem a materiais provenientes de derivados naturais e que podem ser de diferentes fontes, tais como: polissacarídeos (pectina, amido, celulose), proteínas (gelatina), lipídeos (óleos vegetais), além de alguns compostos oriundos de microalgas. Além disso, ainda podem ser fabricados quimicamente a partir do poli(hidroxialcanoato), poli(butileno succinato) e poli(ácido láctico) (KABIR *et al.*, 2020; ZOUNGRANAN *et al.*, 2020).

O uso de biopolímeros na indústria, por exemplo, vem ganhando bastante destaque pela sua infinita gama de aplicações. Esse material possui características chamativas como a capacidade de atuar como barreira mecânica e térmica, ser ausente de compostos tóxicos, manter a estabilidade físico-química, bioquímica e microbiológica do alimento, além de possuir baixo custo e ser não poluente (JIANG *et al.*, 2019; SHAHRAMPOUR *et al.*, 2020).

Dentre os compostos utilizados para a confecção dos plásticos biodegradáveis pode-se destacar a pectina, que é um polissacarídeo biocompatível, biodegradável e ausente de toxidade. Pode ser encontrada, por exemplo, em plantas e frutas e uma de suas mais importantes

características é a de se flexionar, permitindo que o biofilme possua um grande coeficiente de deformação, próximo ao obtido em um polímero sintético convencional (MAYHUIRE *et al.*, 2019; BELLO-LARA *et al.*, 2016).

A adição de aditivos na estrutura polimérica durante a confecção dos biopolímeros é determinante, sendo o resultado um filme ativo com capacidade de reduzir, inibir ou retardar o crescimento microbiano. A isso, associa-se a confiabilidade no produto que comercialmente estará embalado, além da não exposição a agentes físicos, químicos ou biológicos, que podem causar reações de deterioração (TORNUK *et al.*, 2018).

A laranja, por sua vez, é um dos aditivos que podem ser incorporados na estrutura do biofilme. Esse fruto cítrico é fundamental na dieta humana tendo em vista a sua alta quantidade de fitonutrientes (flavonoides, carotenoides) presentes em sua composição. Além disso, esse fruto possui uma alta capacidade antioxidante, o que auxilia no combate de doenças neurodegenerativas, diabetes tipo 2, doenças cardiovasculares e câncer (BERTRAM; BORTKIEWICZ, 1995; CHEW *et al.*, 1999; ABAHUSAIN *et al.*, 1999; MONTONEN *et al.*, 2005; SHAISH *et al.*, 1995).

Dessa forma, a preocupação ambiental em relação ao grande consumo e descarte irregular do plástico convencional foi um dos grandes motivos para a realização do presente trabalho, que busca estudar alternativas viáveis para contornar tais problemas avaliando o potencial de matérias primas de baixo custo e fácil acessibilidade, como a produção de filmes à base de pectina cítrica adicionado de resíduos (bucha e fibra) de laranja (*Citrus sinensis*), investigando as suas propriedades para a obtenção de um material ativo e com maior valor agregado.

2 OBJETIVOS

Devido aos problemas ambientais ocasionados sobretudo pelo descarte irregular de resíduos plásticos no meio ambiente, além do não aproveitamento desse resíduo e do grande tempo que levam para degradar, o presente trabalho visa estudar metodologias assertivas para transformação desses rejeitos em embalagens plásticas ativas.

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver e caracterizar filmes biopoliméricos à base de pectina, adicionados de composto bioativo presente na laranja (*Citrus sinensis*), para uso em embalagens de alimentos.

2.2 Objetivos específicos

Para o desenvolvimento do objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Fatiar a *Citrus sinensis* em pequenos pedaços, promover uma secagem efetiva, triturar e classificar o pó quanto à sua granulometria;
- ✓ Utilizar diferentes concentrações de pectina e resíduos do pó obtido a partir da secagem da laranja (*Citrus sinensis*), para avaliar a sua incorporação na composição dos biofilmes;
- ✓ Formular diferentes biopolímeros utilizando pectina e o pó dos resíduos de laranja (*Citrus sinensis*) através da técnica *casting*, a partir de uma concentração de 1% de cloreto de cálcio;
- ✓ Caracterizar e avaliar os biopolímeros produzidos através das análises de aspecto visual, umidade, solubilidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e propriedades mecânicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Filmes Biodegradáveis

Zink *et al.* (2016) classificaram os filmes como sendo uma fina película de um biopolímero que pode ser utilizado tanto como barreira (protegendo o alimento de possíveis contaminantes), quanto usado como revestimento de alimentos, e que sofrem um processo de degradação.

Nesse processo de biodegradação sofrido por esse material há a transformação de compostos mais simples a partir da decomposição dos compostos orgânicos previamente presentes em sua estrutura. Esse processo é conduzido pela presença de enzimas e micro-organismos que realizam a degradação a partir de condições adequadas de temperatura, oxigênio, umidade, luz e pressão através de processos bioquímicos (AZEVEDO *et al.*, 2017; LANDIN *et al.*, 2016).

Para a confecção de filmes biodegradáveis pode-se utilizar diversos compostos como, por exemplo, os lipídios, as proteínas e os polissacarídeos haja visto que são materiais altamente biodegradáveis e amigos do meio ambiente. Logo, a produção desse tipo de filme possui grande potencial para a substituição do plástico convencional, pois apresenta boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e ainda há a possibilidade de ser comestível (MIR *et al.*, 2018).

Bertan (2008) mencionou que a característica de um filme ser considerado comestível depende diretamente dos componentes envolvidos em sua produção, assim como da quantidade de substâncias. Já Rooney (2005) destacou que a função desse material é garantir a qualidade do alimento revestido, ou seja, manter as características sensoriais como sabor e cor, e as nutricionais, bem como garantir a segurança alimentar promovendo ainda um aumento de vida na prateleira.

Os lipídios utilizados durante a elaboração dos filmes não são muito desejáveis, tendo em vista que formam materiais frágeis, instáveis e opacos, além de colaborar com um sabor não agradável no caso de filmes comestíveis. Por outro lado, garantem uma menor penetração de água. Já as proteínas e os polissacarídeos incorporam melhores propriedades mecânicas e uma melhor barreira a gases, respectivamente (PARREIDT; MÜLLER; SCHIMID, 2018). Entretanto, Kristo, Biliaderis e Zampraka (2007) mencionaram que biofilmes provenientes de compostos proteicos e polissacarídeos possuem grande suscetibilidade a permeabilidade em água graças a sua natureza hidrofílica.

A incorporação dessas macromoléculas (proteínas, polissacarídeos e lipídios) em uma só formulação garantirá filmes muito mais potentes, tendo em mente que essa junção

proporcionará uma quebra das falhas inerentes de cada macromolécula. Ou seja, esse mix possuirá o preenchimento das deficiências que as proteínas, os polissacarídeos e os lipídios possuem, garantindo ao filme muito mais chances de competir com o polímero convencional e com maior valor agregado (PACHECO *et al.*, 2019; YANG; WANG; XIA, 2019).

Dentre as macromoléculas utilizadas como polissacarídeos pode-se destacar o alginato, a celulose, a quitosana, a pectina e o amido. Já como proteína, comumente se utiliza a gelatina, a zeína, o glúten, o colágeno, a caseína e até mesmo a combinação de desses compostos. Além desses componentes também se utiliza um agente plastificante, o qual torna a estrutura do biofilme mais contínua e coesa (LUCKACHAN; PILLAI, 2011; DONHOWE; FENNEMA, 1992; DENAVI *et al.*, 2009)

A estrutura química do polímero utilizado durante a confecção do biofilme é determinante quando se refere à sua força coesiva, assim como a presença de aditivos, a natureza do solvente, os ligantes e as condições ideais do meio de produção. A permeabilidade, a resistência e a flexibilidade do filme estão diretamente atreladas a essa força coesiva (KESTER; FENNEMA, 1986; GONTARD; GUILBERT; CUB, 1996).

Como o plástico convencional é bastante prestativo quanto às suas características, os biopolímeros ainda não conseguem substituí-lo tão facilmente, isso por conta de suas limitações em relação às propriedades mecânicas, baixa estabilidade térmica, baixa barreira e alta afinidade com o conteúdo de umidade (GLICERINA *et al.*, 2021). Dessa forma, durante o processo de confecção dos filmes biopolímeros, o processo de *blending* (mistura de polímeros) e a adição dos aditivos como os compostos fitoquímicos, que promovem uma atividade antioxidante e antimicrobiana, tendem a estabelecer melhores condições de uso e de aplicações desse material, assim como melhoram também as propriedades físicas (MENZA *et al.*, 2021; MIR *et al.*, 2018).

A fabricação de filmes é comumente feita pelo método *casting*. A formação do filme se dá a partir da necessidade do polímero utilizado possuir a capacidade de formar uma estrutura coesa e contínua (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Nesse método, a solução filmogênica é espalhada sobre um substrato (comumente uma placa de Petri) e submetida ao processo de secagem. Após a secagem efetiva, o filme é formado sobre a superfície da placa (AMBROSI *et al.*, 2008).

Essa técnica *casting* é determinante quanto às propriedades físicas dos filmes biodegradáveis, tendo em vista que o manuseio incorreto do método pode comprometer significativamente a morfologia, as propriedades de barreira, as propriedades mecânicas e a aparência do filme (PEREZ-GAGO; KROCHTA, 2000).

A vantagem de se utilizar esse método é exclusivamente ao uso de um processo de secagem sem grandes esforços. Além de garantir uma boa homogeneidade na estrutura do filme, o que garante uma espessura uniforme, baixo retardo óptico, excelente transparência, excelente planicidade, livre de manchas (SIEMANN, 2005). Filmes produzidos por essa técnica apresentam maior resistência à tração e menor espessura, mas o uso de altas temperaturas durante o processo de secagem pode causar grandes mudanças funcionais nos biofilmes, tendo em mente que muitos componentes se degradam nessas condições (CHEN *et al.*, 2019; SUHAG *et al.*, 2020).

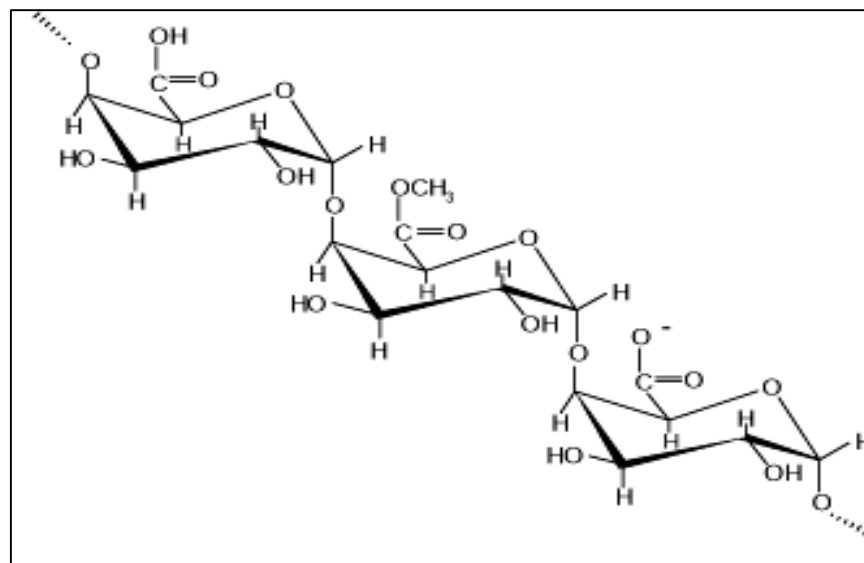
A utilização de biofilmes para atuarem como embalagens plásticas vem ganhando bastante destaque, sabendo que atuam impedindo a perda de umidade, a permeabilidade de gases, além de prolongar a vida útil do alimento e contribuir com o meio ambiente, tendo em mente que são ambientalmente amigáveis (SARICOAGLU; TURHAN, 2019).

3.2 Pectina Cítrica

A pectina é um polissacarídeo estrutural comumente encontrada em células vegetais superiores, as quais auxiliam na extensão da parede celular primária juntamente com o crescimento das plantas. Esse polissacarídeo pode ser extraído e aplicado como um biopolímero de característica aniônica e com boa solubilidade em água. Atualmente, esse composto está sendo bastante aplicado no ramo de embalagens alimentícias, pois funciona como um agente espessante e gelificante, emulsificante e texturizador, estabilizador coloidal, servindo como cobertura de frutas e verduras (frescas e cortadas) e como agente micro e nanoencapsulante para uso em liberação controlada de princípios ativos com diferentes funcionalidades (MELLINAS *et al.*, 2020).

Pelo ponto de vista da química, a pectina é formada estruturalmente por uma cadeia linear de unidades repetidas de D-ácido galacturônico (Figura 1) através de ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$, essa estrutura ainda apresenta um grau variável de metilação dos grupos carboxilas associados ao ácido galacturônico (VEISI *et al.*, 2019).

Figura 1 – Estrutura química da pectina.

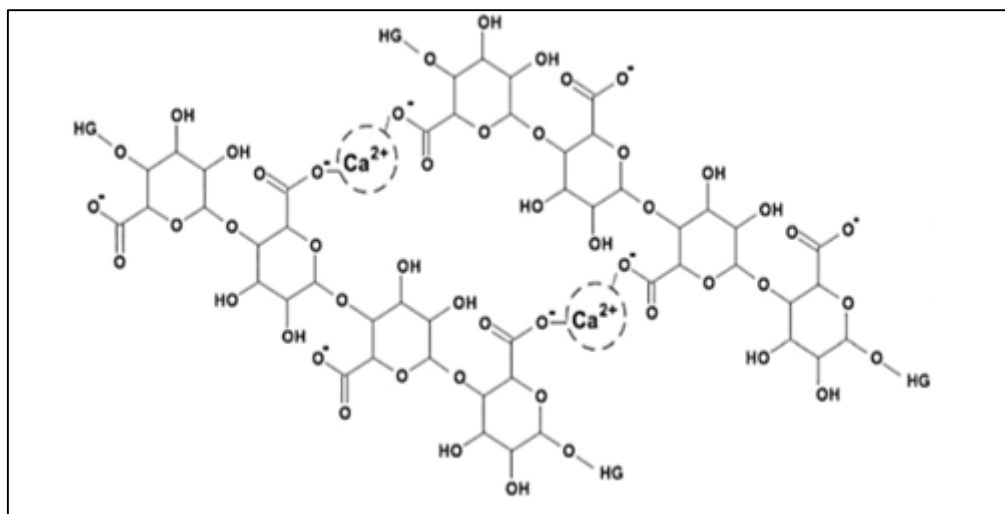


Fonte: HOURDET; MULLER, 1991.

O grau de metoxilação é a quantidade, em porcentagem, dos grupos de ácido galacturônico que são metil esterificados, e esse parâmetro qualifica os fins de comercialização da pectina. Isto é, quando a quantificação for inferior a 50% de grupos carboxílicos esterificados quer dizer que se trata de uma pectina de baixo teor de metoxilação (BTM), ao passo que quando for superior a 50% tem-se pectina de alto teor de metoxilação (ATM). O grau de metoxilação está diretamente atrelado às propriedades funcionais da pectina como, por exemplo, a solubilidade, a temperatura e condições de gelificação (ESPITIA *et al.*, 2014; LICODIEDOFF, 2008).

As ATM formam géis com pH na faixa de 2,5 e 3,5 e precisam da presença de grandes quantidades de açúcares no meio (55-75%). A formação dos géis ocorre através de ligações do tipo hidrogênio juntamente com interações hidrofóbicas que ocorrem entre os metil-ésteres. Por outro lado, as BTM formam géis na faixa de pH de 3 e 4,5 e não precisam de elevadas quantidades de açúcares, entretanto a presença de íons bivalentes é imprescindível, como o Ca^{+2} , por exemplo. Para a pectina de baixo grau de metoxilação, a formação de géis ocorre através das ligações cruzadas (caixa de ovo) iônicas com cátions divalentes (Figura 2), comumente o Ca^{+2} (ESPITIA *et al.*, 2014; MUNARIN; TANZI; PETRINI, 2012; NOREEN *et al.*, 2017; VERONOVSKI *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2013).

Figura 2 – Representação estrutural das ligações cruzadas.



Fonte: DRANCA; OROIAN, 2018.

A pectina é extraída especialmente de cascas de frutas cítricas como o limão, a laranja e bagaços de maçã e disponibilizada na indústria. As cascas de frutas cítricas carregam uma parcela de pectina correspondente de 20 a 30%, enquanto o bagaço da maçã possui um montante de 10 a 15% (EINHORN-STOLL, 2018; NOREEN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2013).

Na indústria de alimentos, especialmente, a pectina vem ganhando bastante destaque, as suas características corroboram para tal feito. Esse polissacarídeo possui alta capacidade de conferir firmeza, reter aroma e sabor, além disso, consegue dispersar e estabilizar diversos tipos de emulsões. E para a formação de gel, a pectina confere características de pH, teor de sólidos solúveis e grau de metoxilação (PAIVA; LIMA; PAIXÃO, 2009).

Quando se trata de revestimento alimentícios, a pectina vem ganhando notória importância graças as suas características de atuar como gelificante, espessante, emulsificante e estabilizante. Além dessas vantagens ainda possui propriedades coloidais e é um grande composto biodegradável, não tóxico e biocompatível (CAZÓN *et al.*, 2017; VALDÉS *et al.*, 2015).

No ramo de revestimentos, o uso de pectina na confecção garantirá um produto com excelente propriedade de barreira a gases, permitindo a redução de reações oxidativas, trocas gasosas dos alimentos, entretanto não apresenta boas relações com a permeabilidade ao vapor de água (CAZÓN *et al.*, 2017; NA-FADEL *et al.*, 2020; SUCHETA *et al.*, 2019). Por outro lado, a incorporação de aditivos pode melhorar ainda mais as características do biomaterial fabricado, ou seja, extratos vegetais, por exemplo, podem agregar propriedades antioxidantes e

antimicrobianas, formando um biofilme ativo (BERMÚDEZ-ORIA *et al.*, 2019; KUREK *et al.*, 2021; NISAR *et al.*, 2019).

Na Tabela 1 Nastasi *et al.* (2022) relataram que o uso de extratos vegetais na fabricação de filmes biopoliméricos à base de matriz de pectina foram bastante eficazes atuando no aumento da vida útil de alimentos como frutas, carnes e vegetais.

Tabela 1 – Biofilmes produzidos a partir de vegetais à base de pectina.

Matriz	Extrato vegetal	Efeito no alimento	Referência
Carne bovina	Azeitona	Redução da oxidação lipídica	Bermúdez-Oria <i>et al.</i> (2019)
Lombo suíno	Óleo essencial de orégano e resveratrol	Mudança de pH, oxidação de lipídios e proteínas. Inibição microbiana.	Xiong <i>et al.</i> (2020)
Presunto	Carvacrol e cinamaldeído	Redução de <i>Listeria monocytogenes</i> durante o armazenamento.	Ravishankar <i>et al.</i> (2012)
Salsicha	Extrato de <i>Cinnamomum burmanii</i>	Melhor resistência fúngica por 7 dias.	Nimah, Makhyarini e Normalina (2020)
Pera	Folhas de morango e bagaço de maçã	Redução de compostos voláteis associados ao estado de amadurecimento durante o armazenamento.	Fonseca <i>et al.</i> (2020)
Abacate	<i>Larrea tridentate</i>	Controle dos danos do endocarpo e redução do crescimento de fungos (<i>Colletotrichum gloesporioides</i> e <i>Alternaria alternata</i>).	Aguirre-Joya <i>et al.</i> (2019)
Pimentão	Alcatrão	Perda de peso reduzida, aparência mantida e alterações de cor, pH, sólidos solúveis totais e textura.	Ochoa-Reyes <i>et al.</i> (2013).
Cenoura	Mistura de extratos cítricos e quatro óleos essenciais	Atividade antimicrobiana contra <i>L. monocytogenes</i> e <i>Penicillium chrysogenum</i> .	Ben-Fadhel <i>et al.</i> (2020).

Fonte: adaptado de Nastasi *et al.* (2022).

Embalagem biodegradável à base de pectina é muito higroscópica, além disso são insuficientes quando o assunto é umidade, ou seja, a embalagem não consegue manter as propriedades do alimento por muito tempo em um ambiente bastante úmido apesar de ser bastante eficaz na conservação de outros alimentos (NÌMAH; MAKHYARINI; NORMALINA, 2020).

A pectina pode ser extraída sendo tratada com ácidos minerais (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), com uma variação de pH de 1 a 3 e com variação de temperatura no intervalo de 70-90°C. Entretanto, em condições extremas, o uso desses ácidos com elevadas temperaturas utilizadas durante o processo de extração pode ocasionar a degradação desse polissacarídeo (PANDIT; VIJAYANAND; KULKARNI, 2015; TABOADA *et al.*, 2010). A literatura reporta que a utilização de ácidos orgânicos quelantes na extração da pectina em termos de rendimento e propriedades físico-químicas adequadas são bastante eficazes, além de não agredir significativamente o polissacarídeo (KARBOUNE; KHODAEI, 2016). Koubala *et al.* (2008) estudaram a ação do ácido oxálico com oxalato de amônio atuando na extração de pectina oriunda da casca de manga. Os resultados mostraram a obtenção de um polissacarídeo com elevada densidade e alto grau de metoxilação comparado com a pectina extraída a partir de HCl .

3.2.1 PROPRIEDADES DA PECTINA CÍTRICA

3.2.1.1 COLOIDAL

O polissacarídeo pectina é capaz de formar um gel sólido quando se trabalha com álcool (agente desidratante). Esse gel formado é muito sensível a qualquer tipo de desidratação, assim como na presença de qualquer coloide hidrofílico também afeta sua estrutura. A partir dessas particularidades o gel é considerado insolúvel em compostos biocoloides. A carga negativa do polissacarídeo é decorrente do grupo carboxila livre, o qual se responsabiliza por sua precipitação (VENKATANAGARAJU *et al.*, 2019).

3.2.1.2 SOLUBILIDADE

O parâmetro solubilidade classifica a pectina em dois tópicos: solúvel e insolúvel em água. Dentre os fatores que podem afetar essa característica pode-se destacar basicamente a natureza e a concentração do soluto, a temperatura e o pH, cuja estabilidade é alcançada quando se atinge um pH igual a 4. A solubilidade desse polissacarídeo também depende da sua composição e origem, uma vez que o cátion monovalente da pectina é solúvel em água, por

outro lado, cátion di e trivalentes são insolúveis em água (VENKATANAGARAJU *et al.*, 2019).

3.2.1.3 GELIFICAÇÃO

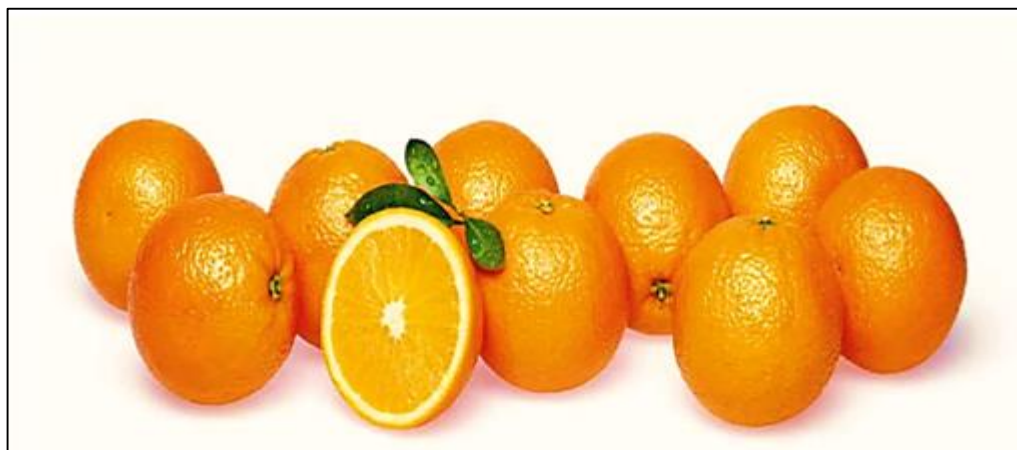
Dentre as características da pectina, uma das mais importante é a capacidade de formar gel na presença de ácidos, cálcio ou açúcar. Essa propriedade é a mais importante também para o seu uso na indústria alimentícia. As ligações de hidrogênio e as interações hidrofóbicas entre as cadeias poliméricas estabilizam o polímero da pectina (VENKATANAGARAJU *et al.*, 2019).

3.3 Laranja (*Citrus sinensis*)

As frutas cítricas (laranja e tangerina, por exemplo) são comumente presentes na dieta humana. Tais cítricos são importantes fontes de fibras, vitaminas, ao passo que o consumo *in natura* ou processada na forma de suco garante a implementação de compostos metabólicos secundários conhecidos principalmente como antioxidantes (ácido ascórbico), flavonoides, limonoides e compostos fenólicos na dieta equilibrada (JAYAPRAKASHA; PATIL, 2005).

O fruto da laranjeiro (Figura 3) contém em média aproximadamente 70 mg de vitamina C, o que ultrapassa as quantidades indicadas para o consumo diário humano. Essa classe de vitamina possui um elevado poder antioxidante que protege e auxilia as células normais a agirem contra danos causados pelos radicais livres, reduzir o risco de surgimento de câncer, ataques cardíacos, derrames cerebrais e outras doenças. A parte fibrosa da laranja é um grande estimulador do funcionamento intestinal (RGNUTRI, 2015).

Figura 3 – Fruto cítrico laranja



Fonte: NEVES *et al.* (2013).

Segundo o IBGE, o Brasil é o maior produtor de laranja no mundo tendo tido em 2020 uma produção de 16.707.897 milhões de toneladas com montante atrelado de 10.729.346 mil reais. A quantidade produzida até o terceiro trimestre do ano de 2022 vem atingindo 16.214.982 milhões de toneladas e valor estimado de 12.534.709 mil reais destacando o estado de São Paulo como maior produtor. Na indústria, o produto de maior interesse está na produção de sucos compreendendo em torno de 42% do total da fruta enquanto a diferença é representada por um resíduo agroindustrial determinado bagaço da fruta. (SOARES, 2022; IBGE, 2022)

A caracterização do subproduto industrial é tida pelo bagaço, incluindo a casca, apresentando baixo teor de proteínas, portanto, possui baixo valor biológico. Em contrapartida, seu elevado valor energético é associado a secagem do bagaço para uso como carvão vegetal tanto como alternativa na dieta alimentar de ruminantes, pois a similaridade com grãos indica aspectos como boa digestibilidade, além de ser rico em micronutrientes que favorecem o bom rendimento na alimentação de animais produtores para indústria de leite e carne. Todavia, a composição química do bagaço, variedade da fruta, sua palatividade e valor nutricional demandam cuidados e controle devido ao fato de serem fatores determinantes durante o processo de desidratação. (FIORENTIN *et al*, 2010; SOARES, 2022; ÍTAVO *et al*, 2000)

A problemática inicial para os estudos que circundam o bagaço de laranja advém da deterioração com inclusão durante etapas de estocagem (pré-operações unitárias e pós), sendo considerado um problema ambiental de larga escala de resíduos sólidos frente ao grande volume de matéria prima. Os elevados níveis de umidade e o alto teor de carboidratos fermentáveis são amplificados pela atribuição de altas temperaturas e tempo prolongado a um devido espaço favorecendo desenvolvimento microbiológico em razão da degradação aeróbia produzindo toxinas, sendo assim, implica em queda de desempenho produtivo e aumento de risco sanitário. (SOARES, 2022; FEITOSA *et al*, 2020, ÍTAVO *et al*, 2000)

A polpa cítrica consiste no residual obtido após a retirada do suco incluindo casca e sementes enquanto seu farelo é denominado PCP ou polpa cítrica peletizada. Ainda que preserve características como digestibilidade e tenha no valor nutricional o destaque para o alto teor de fibras, sua matéria seca e elevada concentração de energia apresentam pectina e carboidratos altamente degradáveis quando comparados com o amido. A presença de *blends* de amidos e compostos ricos em fibra possuem estudos publicados demonstrando uma melhora quanto às propriedades mecânicas de biofilmes uma vez que a característica determinante é sua utilização como material de embalagem sendo sujeitos a manuseio em distribuição e comercialização. No entanto, incorporar antioxidantes naturais como compostos ativos reafirma a presença de pectina, amido e derivados de celulose como aditivos termo-mecânicos assim

como a presença de fibras, caracterizadas como compostos de grandes raios celulares, que devido ao aumento na superfície de contato promovem o reforço esperado. (SOARES, 2022; SOUZA; DRUZIAN, 2012).

3.4 Plastificantes

Plastificante é o agente responsável pela flexibilização e maleabilidade do filme produzido, o que garante também a redução da fragilidade desse material. Além disso é uma molécula que possui baixo peso molecular, assim como baixa volatilidade. A adição desse agente na estrutura do biofilme proporciona uma redução da viscosidade de fusão, a temperatura de transição vítrea do plástico e o seu módulo elástico. Outro detalhe importante sobre os plastificantes é a sua característica de "eficiência", representando a quantidade necessária desse agente para alcançar certas propriedades. Logo, quanto maior a eficiência menor será a quantidade de plastificador necessária (PASÁNTES MOYANO; ALBERCA MAXI, 2021).

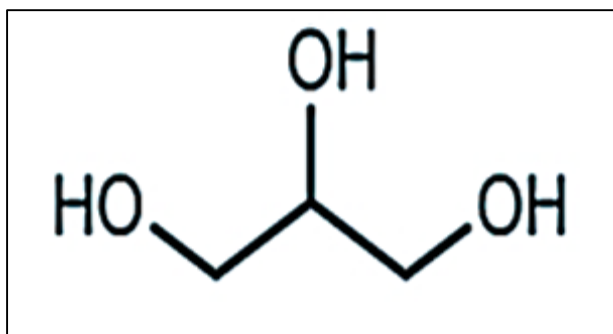
Para se escolher o agente plastificante ideal deve-se levar em consideração a sua biocompatibilidade com o solvente utilizado. Além disso, o plastificante deve ser miscível para que não ocorra a formação de mais de uma fase no processo de secagem, deve ser não tóxico e possuir baixa volatilidade. Essas condições ideais normalmente são satisfeitas quando o polímero e plastificante apresentam estruturas semelhantes (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996; SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005).

Existem diversos tipos de agente plastificante, os mais comumente utilizados durante a confecção de biofilmes são os poliálcoois como o glicerol e o sorbitol, compostos nitrogenados como a ureia, e ácidos não voláteis como o cítrico e o tartárico (BASIAK; LENUART; DEBEAUFORT, 2018).

3.4.1 GLICEROL

O glicerol ($C_3H_8O_3$) (Figura 4) é uma molécula hidrofílica que se apresenta com baixo peso molecular, além disso esse composto consegue entrar entre as cadeias poliméricas a fim de reduzir as interações intermoleculares (PAVINATTO *et al.*, 2020; WAHBA, 2020). A propriedade de permeabilidade ao vapor de um biofilme, geralmente é bem limitada. A adição do agente plastificador atua melhorando essa limitação agregando um maior valor ao material (JUNIOR *et al.*, 2011).

Figura 4 – Representação estrutural do glicerol.



Fonte: OLIVEIRA *et al.* (2021).

Compostos por um triálcool de três carbonos, o glicerol é comercialmente conhecido como glicerina e se apresenta como um líquido incolor, altamente viscoso e de sabor adocicado. Pode ser proveniente tanto de compostos naturais quanto de origens petroquímica. Pode apresentar um efeito totalmente contrário quando submetido a quantidades inferiores a 15 g de glicerina por 100 g de matéria seca de polímero (RIVERA TULCAN, 2022; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

O glicerol ocorre de maneira natural tanto a partir de óleos graxos animais como vegetais na forma de glicerídeos. Hoje em dia, esse composto é predominante proveniente de processos de produto de biodiesel. Os seus três grupos hidroxilas promovem como característica um bom teor de solubilidade em água, além de formação de ligação de hidrogênio e garantir um material flexível (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

3.5 Reticulante

O processo de reticulação realiza um vínculo ligando o polímero de uma cadeia (ramificada ou linear) a outra formando com isso ligações iônicas e covalentes, ou seja, um intercruzamento das cadeias (*crosslinking*) formando assim uma rede tridimensional. Essas cadeias poliméricas podem ser tanto de origem animal como de origem vegetal. A reticulação incorpora uma insolubilidade em água no polímero, pois durante o processo torna a estrutura polimérica mais rígida (CHARRO, 2015; PESSANHA; ROCHA; DA SILVA, 2011).

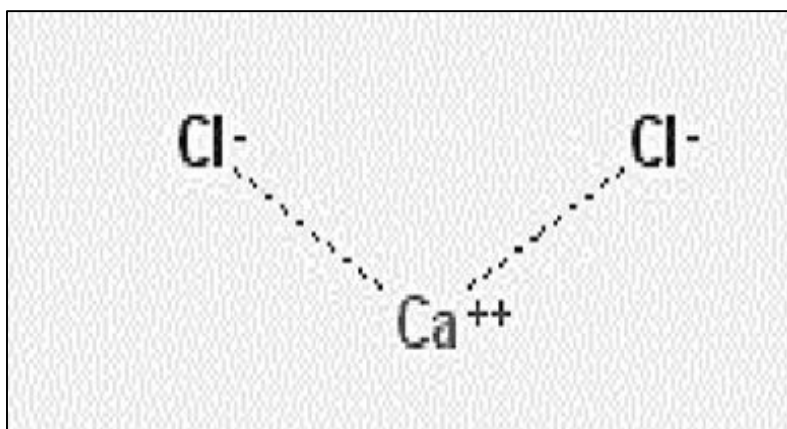
Esse processo de reticulação ocorre envolvendo um reticulante que dispõe de baixo peso molecular e que possui um mínimo de dois grupos funcionais reativos, os quais possibilitam a formação de ponte entre as cadeias poliméricas (COSTA Jr; MANSUR, 2008).

3.5.1 CLORETO DE CÁLCIO

Quando o assunto é a reticulação, a literatura mostra que desde 1963 Allen *et al.* já mostravam que o cloreto de cálcio é bastante prestativo nesse ramo, pois a incorporação desse composto na estrutura do filme possibilita a formação de estruturas rígidas por meio de ligações iônicas deste cátion com o polímero.

Formado por cloro e cálcio (Figura 5), solúvel em água e deliquescente, o cloreto de cálcio é, à temperatura ambiente, um sal sólido que se comporta como um haleto iônico. Possui uma gama de aplicações dentre as quais destacam-se a ação reticulante em produtos poliméricos. Sua origem pode ser dada a partir da pedra calcária, assim como produto do processo *Solvay*. Como se trata de um composto higroscópico o seu condicionamento ocorre em recipientes hermeticamente fechados (JÚNIOR, 2015).

Figura 5 – Esquema estrutural do CaCl_2 .



Fonte: N'Tsoukpoe *et al.* (2015)

O CaCl_2 dentro da engenharia possui uma infinidade de aplicações. Usualmente, esse composto é utilizado para mudança de fase de materiais, resfriamento, desumidificação, agente dessecante e como agente reticulante dentro dos campos dos polímeros. Por ser de fácil obtenção, não tóxico e com menor taxa de corrosão quando comparado a outros sais, são características que o torna bastante interessante no ponto de vista das aplicações (N'TSOUKPOE *et al.*, 2015).

3.6 Caracterização de Filmes

A caracterização dos biofilmes é necessária para avaliar a sua real aplicação na indústria alimentícia, como é o caso do presente trabalho. Aqui os biomateriais serão caracterizados

quanto aos aspectos sensoriais, conteúdo de umidade, solubilidade em água, propriedades de barreira, espessura e propriedades mecânicas.

3.6.1 CONTEÚDO DE UMIDADE

Os filmes produzidos pelo método *casting* são secos e submetidos a altos teores de umidade relativa, os quais ainda apresentam estruturas com maior cristalinidade e maior teor de umidade residual, propriedades que proporcionam ao biofilme maiores chances de se alterarem durante o processo de estocagem e recobrimento de alimentos. Outro fator importante de destaque no que diz respeito a umidade é a concentração do polímero, ou seja, quanto maior a concentração de amido, por exemplo, maior será a rigidez da estrutura polimérica e menos resistente às alterações de umidade esse filme será (RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998; KIM; POMETTO, 1994; ARVANITOYANNIS *et al.*, 1998).

3.6.2 SOLUBILIDADE EM ÁGUA

A solubilidade em filmes biopoliméricos é definida como a quantidade de matéria seca que se solubiliza em um tempo de 24 horas imerso em meio líquido. A caracterização quanto ao conteúdo de umidade é de suma importância quando se avalia a real aplicação do material. No ramo das embalagens plásticas, por exemplo, quando se trata de alimentos com alto teor de umidade é importante a utilização de biofilmes mais insolúveis para o seu armazenamento (ZACTITI; KIECKBUSCH, 2005). Os filmes com alto teor de solubilidade, por outro lado, são bastante eficientes para o acondicionamento de alimentos desidratados, além disso, o filme precisa ser comestível (MONTERREY-QUINTERO, 1998).

Quando se fala em filme comestível é importante que a insolubilidade em água seja sua companheira, visto que essa característica garantira a boa integridade do alimento. Essa insolubilidade tem a ver com o polímero durante a confecção da bioembalagem (BERTAN, 2008).

A baixa ou alta solubilidade em água de um biopolímero dependerá do alimento a ser embalado. Embalagens insolúveis em água acondicionam alimentos com atividade de água alta ($> 0,70$). Já embalagens como um teor de solubilidade mais alto são primordiais para embalar alimentos desidratados (SILVA; BIERHALZ; KIECKBUSCH, 2012).

3.6.3 ESPESSURA

A validação para fins de comparação dos biopolímeros como os polímeros convencionais, a uniformidade e as repetidas medidas de suas propriedades funcionais são diretamente interligadas com o controle de espessura do filme. Eventuais variações de espessura

ao longo do desse material influenciam outras propriedades importantes como, por exemplo, as propriedades mecânicas, permeabilidade e de conservação. Permeabilidade ao vapor de água a diversos gases diminui com o aumento da espessura. Entretanto, quando a confecção do biomaterial se dá pelo método *casting*, o controle de espessura é ainda mais difícil. A medida final é a mais importante, pois é ela quem vai determinar o tipo de alimento a ser embalado. Critérios como volume, peso do alimento e condições de armazenamento são os principais parâmetros a serem avaliados durante a análise de espessura do biofilme (SOBRAL, 2000).

A variação da espessura também vai depender do tipo de polissacarídeo e de sua concentração envolvida no processo de confecção dos filmes. Biofilmes produzidos a partir da pectina, por exemplo, apresentam estruturas mais finas quando comparado ao uso de alginato, pois o uso da pectina possibilita uma melhor compactação do arranjo molecular devido ao baixo peso molecular desse polissacarídeo em relação ao alginato (SRIAMORNSAK; KENNEDY, 2008).

3.6.4 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)

De acordo com o *Annual Book of Standards* E95-96, a taxa de permeabilidade é o processo no qual ocorre a transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme, cuja espessura é conhecida, e através de um gradiente de pressão entre duas superfícies, com umidade relativa e temperatura conhecida (ASTM, 1995).

Esse processo de permeabilidade se dá através de três etapas: 1 – absorção do vapor na matriz do polímero; 2 – migração do vapor através dos poros presentes na estrutura polimérica; 3 – dessorção do vapor a partir de outra superfície do filme (KESTER; FENNEMA, 1986).

Durante o processo de confecção do biofilme, a implementação do agente plastificante, como o glicerol, por exemplo, favorece o aumento do teor de permeabilidade ao vapor de água. A quantidade de plastificante utilizada, o não controle da umidade relativa e da temperatura em que o filme se encontra pode ocasionar outros tipos de alterações (LUCHESE, 2018).

A perda ou ganho de umidade dos alimentos é um dos fatores principais para a proliferação de microrganismos e alteração nos parâmetros sensoriais (cor, sabor, textura e ressecamento). Logo, a bioembalagem deve fazer o papel de barreira, impedindo a passagem de vapor garantindo assim a estabilidade do alimento (BERTUZZI; ARMANDA; GOTTIFREDI, 2007).

Essa taxa de vapor que eventualmente passa pela embalagem é mensurada comumente pelo método gravimétrico, o qual se baseia no aumento de peso o material higroscópico ganha. Esse material é disposto no interior de um recipiente impermeável e isolado do meio pelo

material de embalagem, assim pode-se conhecer a taxa de permeabilidade (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILLEY, 1998).

Outros fatores propícios a afetarem a PVA são a polaridade e as interações das cadeias poliméricas, o grau de reticulação e o agente plastificante, o material permeante. Por outro lado, o aumento da densidade e do grau de cristalinidade do material auxiliam na diminuição da taxa de permeabilidade ao vapor de água (KESTER; FENNEMA, 1986; GUILBERT *et al.*, 1996).

Além disso, é importante mencionar que a estrutura molecular das matrizes dos polímeros utilizados na confecção do biomaterial também influencia diretamente na propriedade da PVA. Comumente, a utilização de matrizes com cadeias lineares simples gera filmes de baixa permeabilidade, pois formam um melhor empacotamento estrutural. A facilidade de permeabilidade é decorrente de formação de cadeias laterais proveniente da estrutura polimérica utilizada durante a confecção do material (McHUGH; KROCHTA, 1994).

A Tabela 2 traz informações sobre a permeabilidade ao vapor de água em polímeros sintéticos e biodegradáveis.

Tabela 2 – Permeabilidade em biopolímeros e polímeros sintético.

Tipo de Polímero	PVA 1012 (g m⁻¹ s⁻¹ Pa⁻¹)
Amido e acetato de celulose	142
Amido e inhame: glicerol (3:1)	115
Glúten	69,7
Hidroxipropil celulose e polietilenoglicol	13,7
Metilcelulose e polietilenoglicol	13,6
Polietileno de baixa densidade	0,0482
Polietileno de alta densidade	0,0122
Folha de alumínio	0,000289

Fonte: Adaptado de MALI *et al.* (2010).

A partir da Tabela 2 supracitada percebe-se que a taxa de permeabilidade ao vapor de água em filmes biodegradáveis é bem maior que em polímeros sintéticos convencionais, o que garante uma difícil concorrência entre os materiais destacados.

3.6.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

De acordo com Wu *et al.* (2019), a análise das propriedades mecânicas de biofilmes é uma das mais importantes, principalmente quando se visa a produção para uso de embalagens

plásticas, pois essa caracterização possibilita o conhecimento das variáveis de resistência à tração (TS), alongamento na ruptura (E%) e o módulo de Young (Y) que corresponde ao módulo de elasticidade do material. Essas variáveis são bastante presentes em embalagens convencionais, entretanto, por outro lado, as embalagens biodegradáveis normalmente não apresentam propriedades mecânicas adequadas para tal fim. A partir disso a busca por metodologias que visam a melhoria desse material se torna cada vez mais importante.

Ma *et al.* (2012) destacaram que a variável TS corresponde ao máximo de tração que o filme consegue suportar, o E% significa o quanto de tensão o biomaterial consegue resistir até se romper e o Y indica quanto de rigidez ou elasticidade o biofilme possui.

Os filmes produzidos a partir de lipídios possuem baixa resistência mecânica e flexibilidade o que, a depender de sua aplicação, exige a incorporação de aditivos em sua estrutura visando reforçá-lo melhorando as suas propriedades funcionais. Por outro lado, biomateriais oriundos de polissacáridos e hidrocoloides são bem mais eficientes. A garantia de integridade do alimento está diretamente atrelada a resistência à tração da bioembalagem, pois essa garantirá a proteção durante o transporte e manuseio dele. Também devem possuir boa flexibilidade para garantir que não ocorra danos mecânicos na embalagem a partir de eventuais deformações (MALI; GROSSMANM; YAMASHITA, 2010).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Os materiais utilizados para a confecção dos biopolímeros foram a pectina cítrica (Isofar, Dinâmica Química Contemporânea, Brasil), a laranja (*Citrus sinensis*) obtida em feira local de São Luís – MA, o glicerol (Isofar, Dinâmica Química Contemporânea, Brasil), empregando e o cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Isofar, Dinâmica Química Contemporânea, Brasil) como agente reticulador.

4.2 LOCAL DA PESQUISA

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Engenharia de Produtos e Processos (LEPPBio) localizado na Universidade Federal do Maranhão (UFMA), no campus do Bacanga, na cidade de São Luís - MA.

4.3 INSTRUMENTOS UTILIZADOS

Para os ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Estufa de secagem (modelo PE14, PARDALTEC, Brasil) (Figura 6).



Fonte: Autor (2022).

- Manta aquecedora acoplado com um agitador mecânico (modelo 752, FISATOM, Brasil) (Figura 7).



Fonte: Autor (2022).

- Mesa agitadora (modelo Q250, QUIMIS, Brasil) (Figura 8).



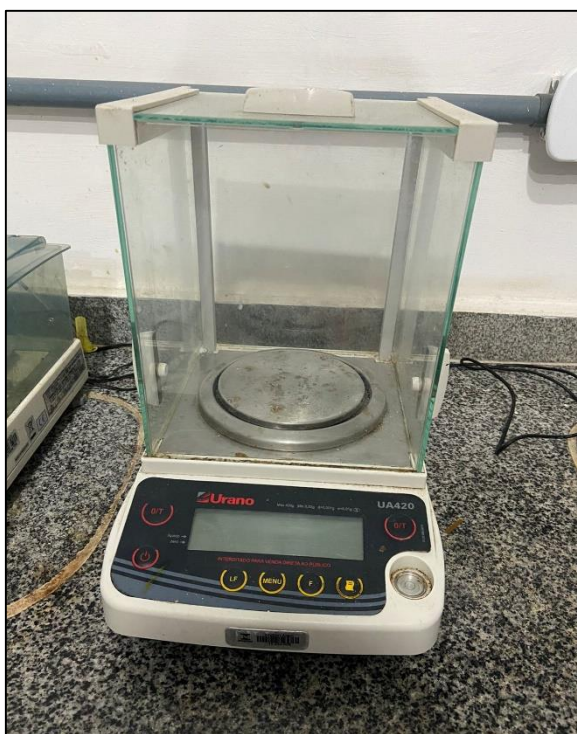
Fonte: Autor (2022).

- Micrômetro externo (Modelo MDC-25S, CARBOGRAFITE, Japão) (Figura 9).



Fonte: Autor (2022).

- Balança semi-analítica (Modelo UA420, URANO, Brasil) (Figura 10).



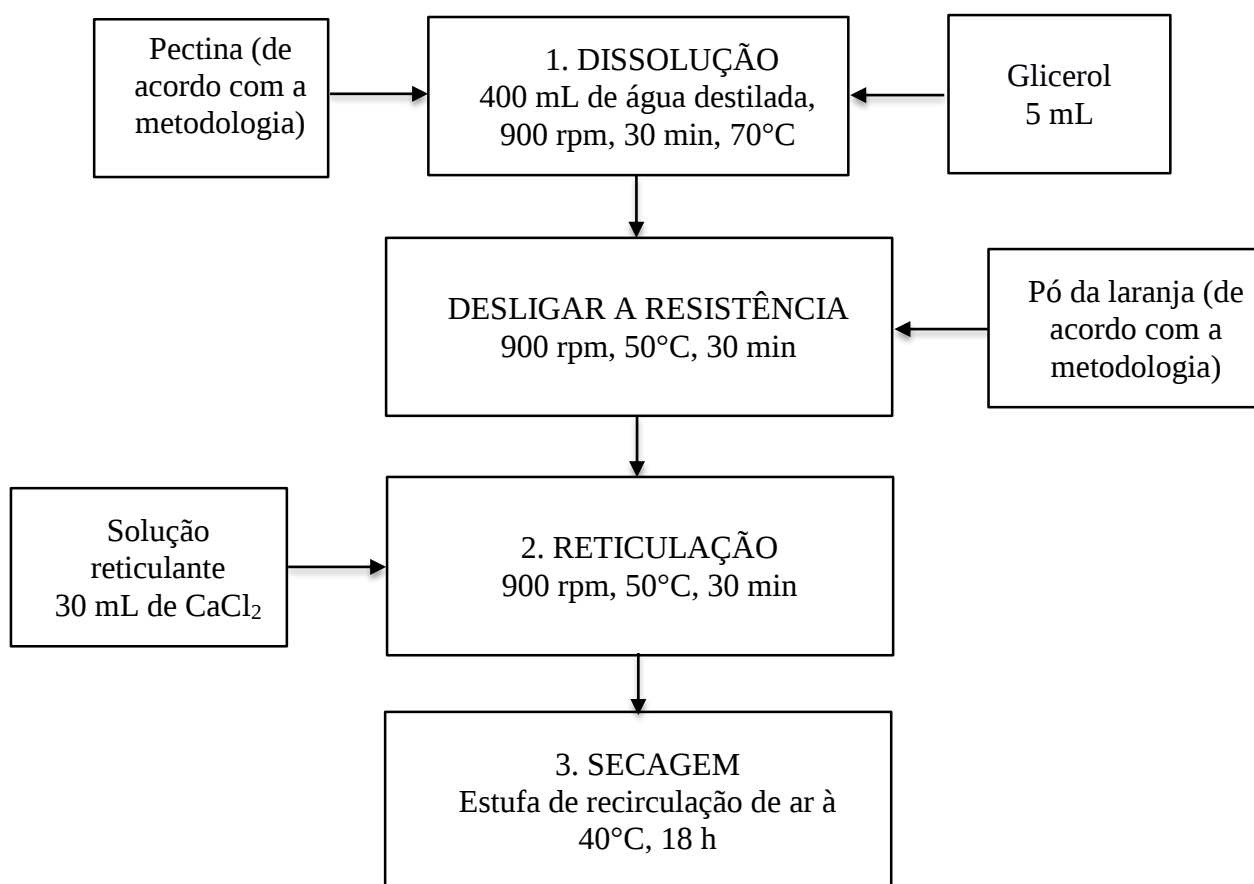
Fonte: Autor (2022).

4.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.4.1 ELABORAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS – ENSAIOS DE DEFINIÇÃO DE METODOLOGIA

A etapa de confecção dos biopolímeros se deu a partir do fluxograma a seguir (Figura 11).

Figura 11 – Fluxograma da confecção do biopolímero.



Fonte: Autor (2022).

Os experimentos foram realizados de acordo com o Delineamento Composto Central Rotacional (2^2), com pontos centrais (nível 0) e pontos axiais (níveis $\pm \alpha$), totalizando 11 ensaios experimentais. Foram utilizadas como variáveis independentes: concentração de resíduo de laranja (g) e concentração de pectina (g). Como variáveis de resposta foram estudadas o teor de umidade, solubilidade em água, espessura, permeabilidade ao vapor de água, resistência à

tração, alongamento na ruptura e Módulo de Young, considerando, principalmente, a menor permeabilidade ao vapor de água e solubilidade e maiores valores de propriedades mecânicas.

A Tabela 3 apresenta os níveis utilizados no planejamento experimental.

Tabela 3 – Planejamento experimental para os biopolímeros de pectina e pó de laranja variando os parâmetros de concentração de pectina (CP) e concentração de pó de laranja (CPL).

Ensaio	Variáveis Independentes			
	Real		Codificado	
	CP (g)	CPL (g)	CP (g)	CPL (g)
1	8,6	2,9	-1	-1
2	11,4	2,9	1	-1
3	8,6	17,1	-1	1
4	11,4	17,1	1	1
5	8	10	-1,41	0
6	12	10	1,41	0
7	10	0	0	-1,41
8	10	20	0	1,41
9	10	10	0	0
10	10	10	0	0
11	10	10	0	0

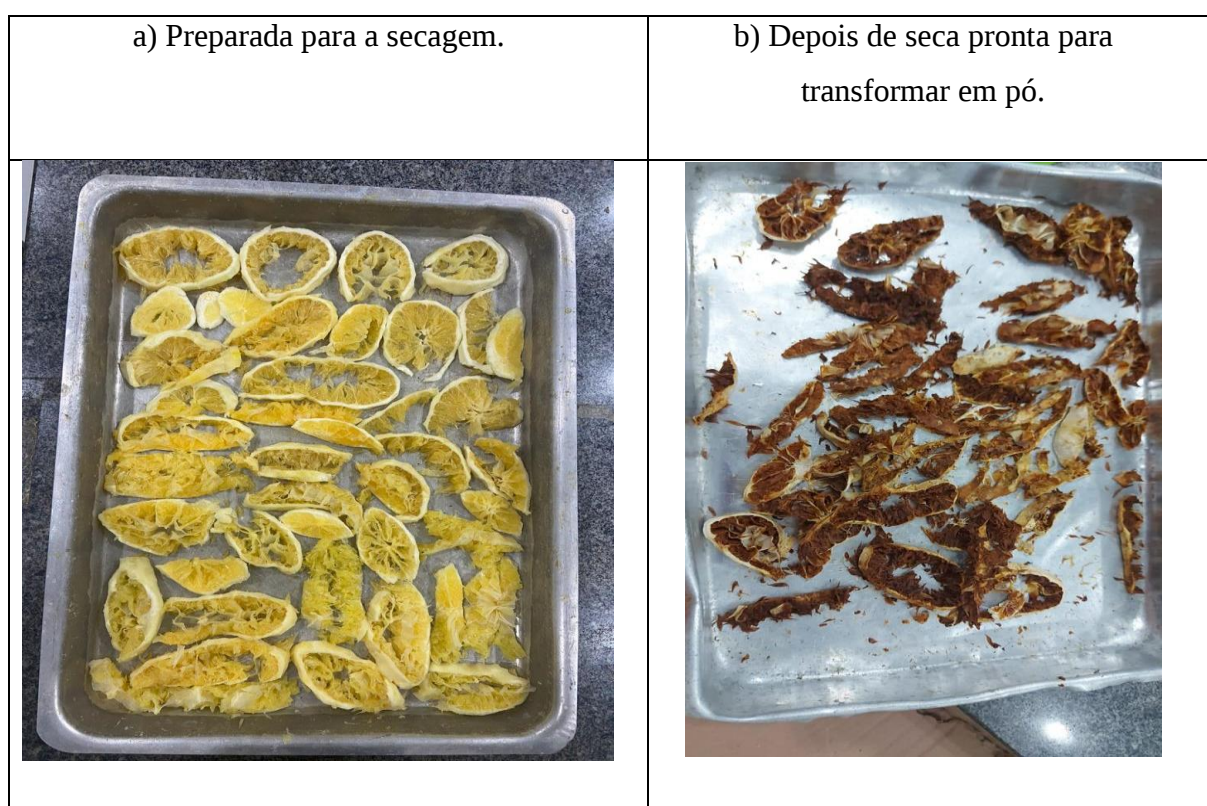
Fonte: Autor (2022).

4.4.2 PROCESSO DE CONFECÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS

O método *casting*, comumente utilizado, corresponde ao preparo da solução filmogênica adicionando-a a placas para posterior secagem. Para cada ensaio foi utilizado diferentes concentrações de pó de laranja e de pectina, mantendo fixo as quantidades de água, glicerol e CaCl_2 (Tabela 3). O preparo da solução filmogênica inicialmente se deu pelo tratamento do resíduo da laranja. Esse tratamento iniciou-se pela manipulação da fruta e pelo seu acondicionamento em uma bandeja para posterior secagem por 12 dias a 50°C (Figura 12). Em seguida, foi transformada em pó utilizando um liquidificador doméstico e peneiradas em peneiras granulométricas com 120 Mesh. Após esse intervalo, adicionou-se a quantidade de pectina (de acordo com a metodologia para cada ensaio) em gramas, juntamente com 400 mL

de água e 5 mL de glicerol até atingir 70°C, a 900 rpm com a resistência ligada e esperou-se 30 minutos. Em seguida, desligou-se a resistência, esperou-se a temperatura atingir 50°C, adicionou-se o pó da laranja (com concentração especificada na Tabela 3) e esperou-se mais 30 minutos. Passado o tempo, gotejou-se lentamente a solução de CaCl_2 a 1% e esperou-se mais 30 min. Por fim, 50 gramas da solução filmogênica foi adicionada a placas de Petri (15 cm de diâmetro) e levada para posterior secagem em estufa a 40°C por 18 horas. Após a secagem o biopolímero foi removido e envolvido por papel manteiga e armazenado em um dessecador.

Figura 12 – Manipulação do resíduo da laranja para posterior secagem.



Fonte: Autor (2022).

4.5 Caracterização dos biopolímeros

Os filmes foram caracterizados quanto ao aspecto visual apresentado, conteúdo de umidade (ω), solubilidade (S), permeabilidade ao vapor de água (PVA), espessura (δ) e propriedades mecânicas.

4.5.1 ASPECTO VISUAL E TÁTIL

Essa avaliação foi feita a partir das observações visuais e táteis do filme. O objetivo dessa avaliação foi averiguar aspectos como uniformidade, coloração, presença ou não de partes quebradiças e ausência ou não de partículas insolúveis.

4.5.2 CONTEÚDO DE UMIDADE (ω)

O conteúdo de umidade dos biopolímeros em condições de equilíbrio a 52% de UR e 25°C foi determinado através de processo gravimétrico de amostras em triplicata de cada ensaio. As amostras dos biopolímeros foram inicialmente cortadas em formato de retângulos, pesadas e submetidas à secagem em estufa a 105°C por 24 horas. Após esse período foram novamente pesadas e tiveram seu conteúdo de umidade determinado através da Equação 1.

$$\omega = \frac{m_i - m_s}{m_i} * 100 \quad (1)$$

onde:

ω = fração de massa de umidade do biopolímero;

m_i = massa total inicial da amostra em gramas;

m_s = massa seca da amostra em gramas.

4.5.3 SOLUBILIDADE EM ÁGUA (S)

O teor de solubilidade (S) dos biopolímeros foi determinado a partir da metodologia de Irissin-Mangata (2001), a qual destaca que a massa média em triplicata (m_u) de um biopolímero é quantificada da seguinte maneira: imersão em 50 mL de água destilada sob agitação constante por 24 horas numa mesa agitadora (Figura 8), seguido de secagem numa estufa para a determinação da massa seca que não foi solubilizada (m_f). O teor de material solubilizado foi determinado como sendo função da massa seca inicial, como apresentado na Equação 2.

$$S = \left[\frac{m_u(1 - \omega) - m_f}{m_u(1 - \omega)} \right] * 100 \quad (2)$$

4.5.4 ESPESSURA (δ)

A espessura foi mensurada a partir do auxílio de um micrômetro (Figura 9). A espessura final se deu pela média aritmética de dez medições aleatórias sobre o biofilme para ensaio de permeabilidade ao vapor de água (PVA).

4.5.5 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)

A análise de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada à temperatura ambiente 25°C seguindo as normas do método E95-96 (ASTM, 1995), na qual foi utilizado uma célula de acrílico com tampa que dispunha de uma abertura central afim de se fixar o biopolímero. O fundo da célula foi preenchido por cloreto de cálcio granulado (Isofar, Dinâmica Química Contemporânea, Brasil) para garantir 0% de UR. Essa célula foi depositada em outro ambiente de acrílico hermeticamente fechado (Figura 13). Esse recipiente continha uma solução saturada de NaCl (Isofar, Dinâmica Química Contemporânea, Brasil) a fim de manter o ambiente interno com 75% de UR, o que garantiu uma diferença de pressão de vapor de água, ΔP_w . O aumento de massa total da célula, que foi monitorada ao longo do tempo (cerca de 72 horas), corresponde à taxa de água que permeou pelo biopolímero (G) e que foi usado na Equação (3) para calcular a PVA.

$$PVA = \left[\frac{24}{A_e * \Delta P_w * UR} \right] * G * \delta \quad (3)$$

onde:

PVA: permeabilidade de vapor de água do biopolímero [(g.mm)/(m².dia.kPa)];

δ : é a espessura do biopolímero (mm);

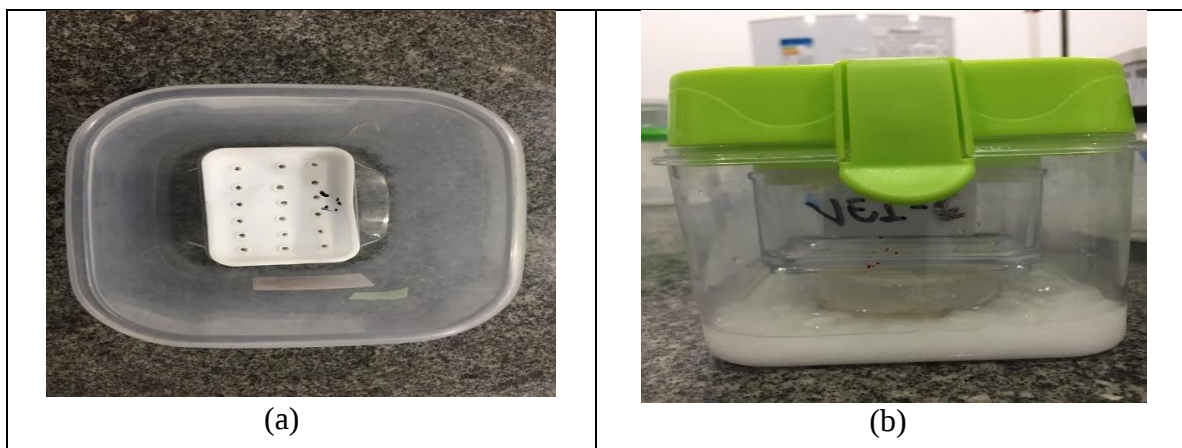
A_e : é a área da superfície exposta do biopolímero (m²);

ΔP_w : é a diferença de pressão parcial através do biopolímero (kPa);

G: é o coeficiente angular da reta de ajuste aos pontos experimentais em um gráfico da massa *versus* tempo (g/dia);

UR: é a umidade relativa do segundo recipiente.

Figura 13 – Aparato experimental da PVA. (a) vista de cima; (b) vista frontal.



Fonte: Autor (2022).

4.5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A resistência à tração (RT, MPa), alongamento na ruptura (AL%) e o módulo de elasticidade (ME, MPa) foram determinados diretamente para ambas as formulações em uma máquina de ensaio universal (modelo STANDARD Biopdi, EUA) (Figura 14) em uma temperatura de 25°C (± 2 °C) e umidade relativa de 55% ($\pm 3\%$), conforme método padrão D-882 da ASTM International Methods. As espessuras de um mínimo de doze amostras de filme de 10 cm x 2,5 cm foram pré-determinadas a partir da média aritmética de dez medições feitas em pontos aleatórios nos filmes compostos. Um computador foi usado para registrar as curvas de tensão-deformação e as propriedades de tração foram calculadas usando o software da máquina de teste universal. Uma velocidade de 1 cm/s foi usada no teste de resistência à tração.

Figura 14 – Máquina de ensaio universal.



Fonte: Autor (2022).

As Equações (4) e (5) foram utilizadas para o cálculo da resistência à tração e alongamento na ruptura, respectivamente:

$$RT = \frac{F_m}{A_0} \quad (4)$$

$$AL = \frac{l_m - l_0}{l_0} \quad (5)$$

Onde: F_m (N) é a força máxima antes da quebra, A_0 é a área transversal inicial do filme, l_m é o comprimento máximo ativo e l_0 é o comprimento inicial do filme.

4.5.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Os dados experimentais foram ajustados a uma equação polinomial de segunda ordem. Análise de variância (ANOVA), teste de falta de ajuste (teste F), determinação de coeficientes de regressão (R^2) e geração de superfícies de resposta foram realizadas com o *software Statistica 9.0* (Statsoft, Tulsa, EUA). Apenas variáveis com nível de confiança acima de 95% ($p \leq 0,05$) foram consideradas significativas, utilizando a Equação 7.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (7)$$

Onde: Y é a resposta (variável dependente); β_0 é a constante de regressão; β_1 e β_2 são os coeficientes de regressão para os termos lineares; β_{11} e β_{22} são os coeficientes de regressão quadráticos; β_{12} é o coeficiente do termo de interação; X_1 e X_2 representa os valores codificados das variáveis independentes (concentração de pectina e concentração de resíduo de laranja, respectivamente).

Os dados quantitativos foram expressos como valores médios $\pm$ desvio padrão. Esses dados ainda foram avaliados pelo teste de Tukey para determinar diferenças significativas a um nível de probabilidade de 5% entre as médias, utilizando o mesmo *software (Statistica 9.0)*. Somente as variáveis com 95% ($p < 0,05$) foram consideradas estatisticamente significativas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após os 11 ensaios, os biopolímeros confeccionados com pectina cítrica adicionados de resíduos de laranja (*Citrus sinensis*) foram caracterizados quanto a umidade, solubilidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas. Os biopolímeros também foram submetidos a avaliações visuais, por exemplo, quanto a homogeneidade, continuidade, transparência e flexibilidade. Com os dados obtidos através dos experimentos descritos na metodologia fez-se uso do *software Statistica 9.0* (StatSoft, Inc., USA) para obtenção das superfícies de respostas e curvas de contorno. Através de cálculos por Análise de Variância (ANOVA), foi possível determinar a equação que representa o modelo para cada parâmetro.

Os biofilmes ideais foram aqueles que apresentaram melhores aspectos visuais, que possuíam menores valores de conteúdo de umidade, solubilidade em água e PVA e, maiores valores de tensão na ruptura, elongação na ruptura e Módulo de Young

5.1 ASPECTO VISUAL E TÁTIL

Com o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), foram estabelecidos 11 ensaios dos biopolímeros que foram submetidos a uma análise subjetiva (Tabela 4). Estes foram os parâmetros iniciais para o direcionamento da seleção das formulações otimizadas. A partir da Tabela 4 pode-se destacar, quanto à continuidade, um grau excelente de avaliação nos ensaios 5, 6, 7, 9, 10, 11. Nessa perspectiva, quanto a homogeneidade, qualificara-se como excelente os ensaios 4, 5, 6, 7, 9, 10 e 11. Já no quesito transparência apenas o ensaio 7 se enquadrou na excelência, por outro lado, quanto a flexibilidade os ensaios 1, 2, 5, 7 foram excelentes. Cabe destacar que a formulação de número 7 não possui em sua matriz polimérica a presença de pectina crítica e pela Tabela 4 observa-se que foi a formulação que mais se enquadrou como melhor aceita na análise subjetiva, ou seja, a pectina conseguiu agregar um melhor potencial nessa formulação pois, como aponta Zhang, Zhao e Shi (2016), a presença de pectina promove uma melhor formação do filme devido a sua propriedade de reticulação. Observa-se também que a formulação 3, a qual apresentou os resultados menos satisfatório, possui uma das maiores quantidades de resíduos em pó da laranja.

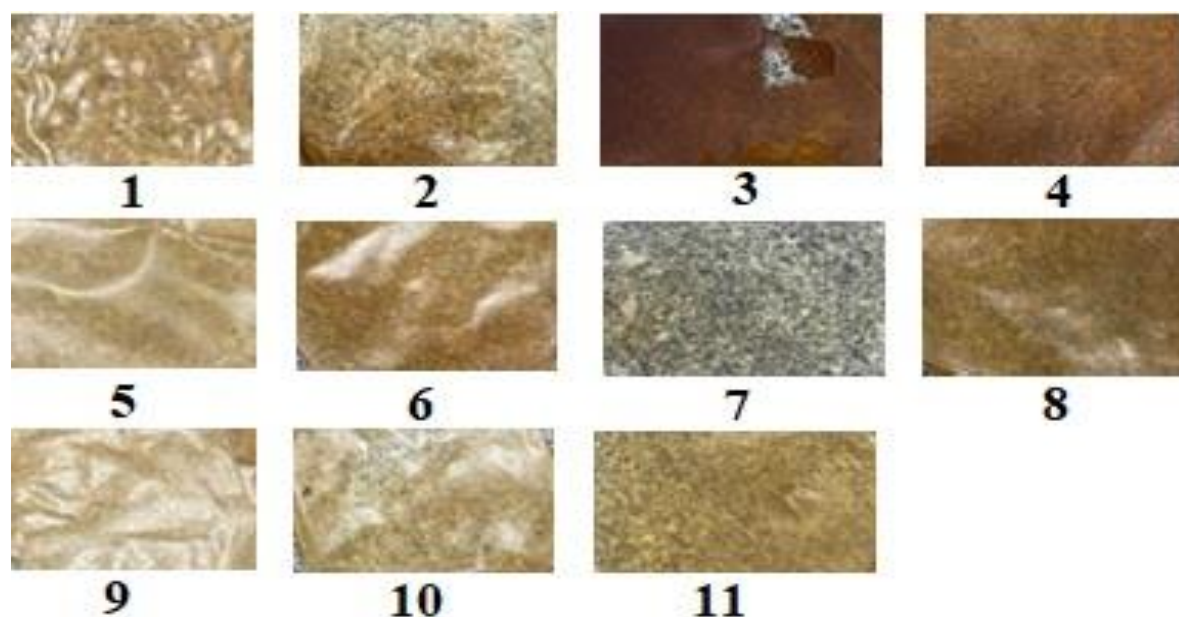
Tabela 4 – Resultados da avaliação subjetiva para os 11 ensaios do planejamento experimental.

Ensaio	Continuidade	Homogeneidade	Transparência	Flexibilidade
1	+++	+++	+++	++++
2	+++	++	++	++++
3	+	++	+	+
4	+++	++++	++	+
5	++++	++++	+++	++++
6	++++	++++	++	+++
7	++++	++++	++++	++++
8	+	+++	+	+
9	++++	++++	+++	+++
10	++++	++++	+++	+++
11	++++	++++	+++	+++

Legenda: ++++ excelente, +++ bom, ++ regular, + ruim. Fonte: Autor (2022).

A opacidade é um parâmetro importante para embalagens e/ou revestimentos de alimentos, pois dependendo da aplicação desses materiais, o aspecto visual influenciará na aceitação do produto pelo consumidor. Embora filmes transparentes que permitam a visualização do conteúdo dentro da embalagem sejam geralmente desejados pelos consumidores, a fim de mostrar produtos alimentares dentro da embalagem, materiais com propriedades ativas, como barreira à luz e redução das reações de oxidação, têm sido mais procurados por seus benefícios para a estabilidade dos alimentos evitando reações que levem a deterioração deles (RODSAMRAN; SOTHORNVIT, 2019).

A partir da Figura 15 pode-se verificar as condições visuais e táteis dos filmes confeccionados, indicando a obtenção de bons filmes quando se considerou os parâmetros empregados na Tabela 4, entretanto o filme 3 foi o único que fugiu do padrão, apresentando com uma coloração diferente dos demais, o que pode ser explicado pela alta concentração de resíduos de laranja em sua composição.

Figura 15: Filmes biocompósitos obtidos do planejamento experimental.

Fonte: Autor (2022).

5.2. Conteúdo de umidade e Massa solubilizável em água

Os resultados de conteúdo de umidade e solubilidade em água dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Conteúdo de umidade e solubilidade em água dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Ensaio	Umidade (%)*	Solubilidade (%)*
1	31,769±1,239 ^e	26,966±2,167 ^b
2	28,409±1,378 ^d	22,142±1,553 ^a
3	15,750±1,248 ^a	23,990±1,262 ^a
4	16,475±1,249 ^a	79,834±2,465 ^f
5	26,662±0,946 ^c	24,176±1,793 ^{ab}
6	21,174±0,693 ^b	50,846±1,133 ^e
7	38,426±1,180 ^f	35,969±2,802 ^c
8	16,221±0,681 ^a	87,491±0,433 ^g
9	20,361±0,879 ^b	42,704±1,504 ^d
10	20,729±0,999 ^b	42,636±1,940 ^d
11	20,387±1,311 ^b	42,666±1,147 ^d

*Média ± desvio padrão das repetições. As mesmas letras na mesma coluna indicam não haver diferença significativa entre os valores das médias ($p < 0,05$). Fonte: Autor (2022).

De acordo com a Tabela 5, pode-se observar que o conteúdo de umidade dos biofilmes apresentou valores próximos, entretanto as formulações 3, 4 e 8 apresentaram valores mais baixos. Cabe salientar que essas formulações foram confeccionadas com as três maiores quantidades de resíduos de laranja, o que permitiu essa característica. O teor de umidade médio encontrado foi de 23,31 g/100 g de massa seca, valores que variam de 15,75% e 38,426 %, valores próximos ao encontrado por Bierhalz, Silva e Kieckbusch (2012), que investigaram a liberação de natamicina a partir de filmes de alginato e pectina (15 a 30%) e por Brasil *et al.* (2022), que estudaram a ação do pólen de abelha Tubi (*Scaptotrigona sp*) em filmes biodegradáveis de alginato, pectina e amido, obtendo umidades entre 15,11 a 27,67 % com valor médio de 19,89 %.

Por ser um composto hidrofílico, filmes de pectina apresentam altos valores de umidade e solubilidade em água, ou seja, pela natureza hidrofílica possui em sua estrutura grupos hidroxilas, os quais formam ligações de hidrogênio com a água, levando a uma maior umidade e solubilidade em meio aquoso (NISAR *et al.*, 2018; SALAZAR *et al.*, 2019).

A solubilidade em água dos biopolímeros foi um parâmetro que apresentou picos de variância nos valores (sendo mais acentuada nas formulações 4, 6 e 8, Tabela 5), o que pode ser observado na análise estatística (Tabela 7). A solubilidade dos biopolímeros em média foi de 43,58 % com variação de 22,14 a 87,49 %. Em seu estudo, Silva (2022) encontrou uma solubilidade média igual a 40 % com valores variando de 21,07 a 96,17 %, ao estudar a incorporação da *Curcuma longa L.* na confecção de filmes de alginato e mesocarpo de coco babaçu. Tais valores foram muito próximos aos encontrados neste estudo. Por outro lado, na literatura, em estudos baseados em pectina cítrica de outros autores não foram encontrados valores próximos ao deste trabalho. Costa *et al.* (2018), na produção de filmes de alginato conseguiram obter valores de solubilidade variando entre 45,25 e 100 %. Por sua vez, Yang *et al.* (2021) obtiveram solubilidade entre de 48,57 e 59,58 % em filmes de pectina, alginato e xantana, adicionados de bagaço de framboesa.

A condição de solubilidade do biofilme é um fator de muita importância quando se almeja sua aplicação como embalagens ou revestimentos de alimentos, uma vez que, a depender da finalidade, exigem baixa solubilidade ou até mesmo a insolubilidade para proporcionar boas condições de barreira à umidade e estabilidade do prazo de validade do alimento envolvido (NISAR *et al.*, 2018).

Para a análise estatística, foram calculados os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas estudadas, bem como o erro, o coeficiente t de *student* e a significância estatística

(p). Após a eliminação dos fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de significância de 5%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F para o planejamento experimental estudado.

Nas Tabelas 6 e 7 estão apresentadas as estimativas dos efeitos lineares, quadráticos e das interações, para a resposta conteúdo de umidade e solubilidade em água dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja.

Tabela 6 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta conteúdo de umidade (%) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (5)	p – valor
Média	20,492	1,082	18,941	0,000*
C _P (L)	-2,599	1,325	-1,961	0,107
C _P (Q)	2,166	1,577	1,373	0,228
C _{RL} (L)	-14,839	1,325	-11,199	0,000*
C _{RL} (Q)	5,571	1,577	3,533	0,017*
C _P X C _{RL}	2,043	1,874	1,090	0,325

* Significativo a $p \leq 0,05$. Fonte: Autor (2022).

Tabela 7 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta solubilidade em água (%) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (5)	p – valor
Média	42,669	0,020	2168,659	0,000*
C _P (L)	22,184	0,024	920,623	0,000*
C _P (Q)	-10,851	0,029	-378,346	0,000*
C _{RL} (L)	31,895	0,024	1323,598	0,000*
C _{RL} (Q)	13,368	0,029	466,075	0,000*
C _P X C _{RL}	30,334	0,034	890,125	0,000*

* Significativo a $p \leq 0,05$. Fonte: Autor (2022).

De acordo com as Tabelas 6 e 7, o conteúdo de umidade foi influenciado somente pela concentração de resíduo de laranja (efeito linear negativo e efeito quadrático positivo). Por outro lado, todas as variáveis independentes influenciaram na resposta solubilidade em água, apresentando efeitos positivos para a concentração de resíduo de laranja (linear e quadrático),

concentração de pectina linear e interação $C_P \times C_{RL}$ e, efeito negativo para concentração quadrática de pectina.

Com a eliminação dos fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na Análise de Variância para as respostas umidade e solubilidade em água, (Tabela 8 e 9).

Os coeficientes de determinação (R^2) para os modelos ajustados para as respostas umidade e solubilidade em água, foram de aproximadamente 0,9662 e 0,9335, respectivamente, indicando que os modelos explicaram 96,62% e 93,35% da variação dos dados observados.

Tabela 8 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta conteúdo de umidade (%) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	478,012	2	239,006	45,677	4,460
Resíduos	41,861	8	5,233		
- Falta de ajuste	41,776	6	6,963	165,082	19,330
- Erro puro	0,084	2	0,042		
Total	519,873	10	51,987	R² = 96,62%	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio. Fonte: Autor (2022).

Tabela 9 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta solubilidade em água (%) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	4529,002	5	905,800	14,037	5,050
Resíduos	322,638	5	64,528		
- Falta de ajuste	322,636	3	107,545	9,26E+04	19,160
- Erro puro	0,002	2	0,001		
Total	4851,640	10	485,164	R ² = 93,35%	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio. Fonte: Autor (2022).

Os modelos codificados propostos para representar a umidade e solubilidade em água, dentro dos limites de concentrações de pectina e resíduo de laranja para os biopolímeros estudados no planejamento experimental - DCCR, são descritos pelas Equações 8 e 9, respectivamente.

$$\text{Conteúdo de umidade}(\%) = 21,511 - 7,419C_{RL} + 2,467C_{RL}^2 \quad (8)$$

$$\text{Solubilidade em água}(\%) = 42,669 + 11,092C_P - 5,426C_P^2 + 15,946C_{RL} + 6,684 C_{RL}^2 + 15,167 C_P \times C_{RL} \quad (9)$$

onde: C_P e C_{RL} representam as variáveis concentração de pectina e de resíduo de laranja, respectivamente.

O modelo encontrado para umidade apresentou regressão e falta de ajuste significativa ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) (Tabela 8). Portanto, o modelo ajustado para a umidade dos filmes biocompósitos estudados no planejamento experimental foi considerado preditivo com falta de ajuste. Entretanto, para resposta solubilidade em água, o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ para a regressão, apresentando-se significativo e, para falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$), indicando que o modelo foi preditivo.

As Figuras 16 e 17 mostram as superfícies de respostas e as curvas de contorno geradas através dos modelos propostos para umidade e solubilidade em água. De acordo com a Figura 16, as menores umidades são obtidas nas maiores concentrações de resíduo de laranja. A concentração de pectina não influenciou esta resposta, indicando a mesma variação para todas as concentrações estudadas.

Analisando a Figura 17 para a solubilidade em água, os menores valores foram obtidos nas faixas maiores e menores de concentração de pectina e por volta de 0 a +1 de concentração de resíduo de laranja.

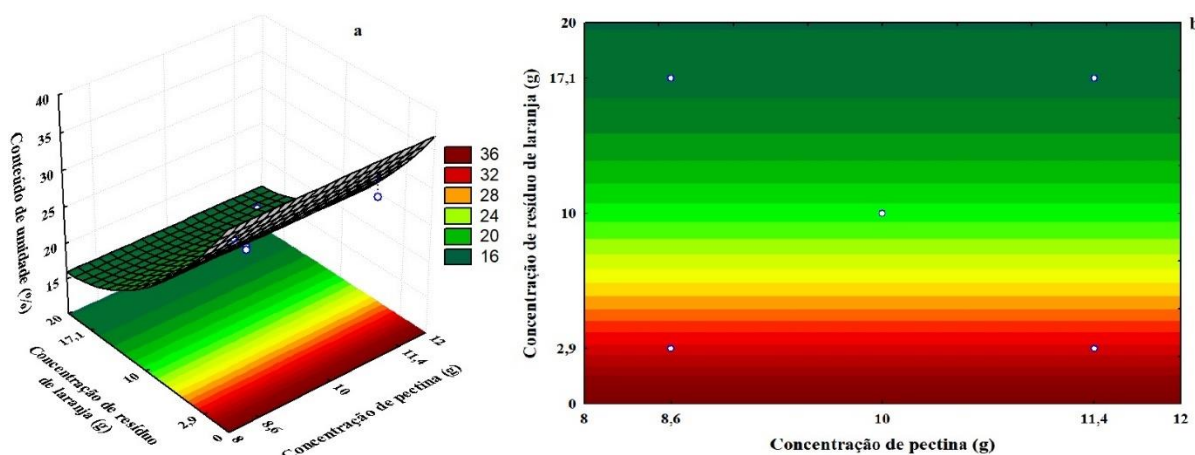


Figura 16: Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a umidade dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fonte: Autor (2022).

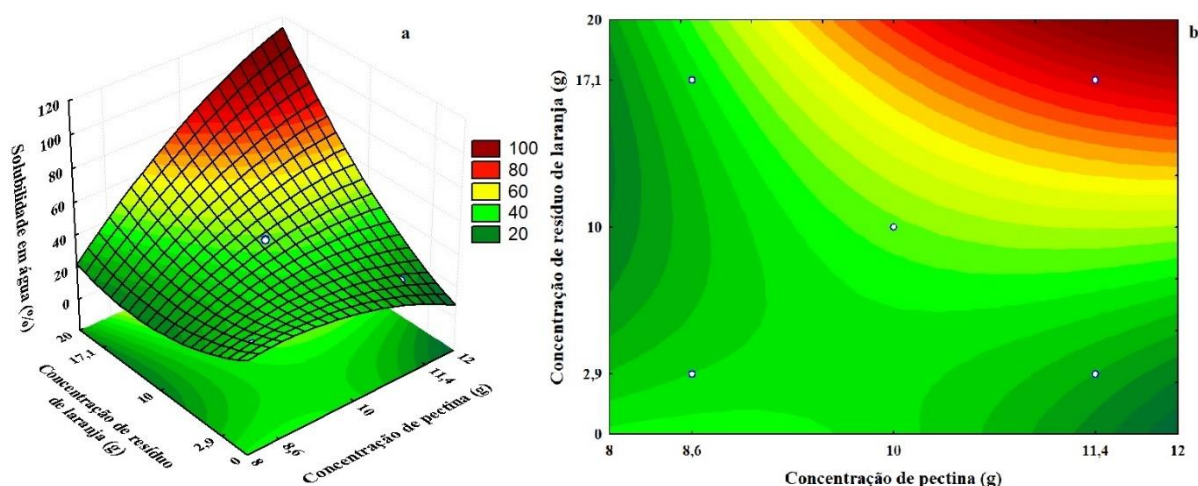


Figura 17: Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a solubilidade em água dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental. Fonte: Autor (2022).

5.3 Espessura e Permeabilidade ao Vapor de Água

A espessura e Permeabilidade ao vapor de água filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Espessura e Permeabilidade ao vapor de água dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Ensaio	Espessura (mm)*	Permeabilidade ao Vapor de Água
		[(g.mm)/(m ² .dia.kPa)]*
1	0,159±0,008 ^b	11,089±1,972 ^b
2	0,163±0,017 ^b	10,882±2,307 ^b
3	0,219±0,018 ^{cd}	11,852±1,186 ^b
4	0,283±0,026 ^e	12,207±1,075 ^{bc}
5	0,204±0,014 ^c	12,719±0,122 ^a
6	0,203±0,027 ^c	11,500±2,156 ^b
7	0,129±0,011 ^a	8,154±1,215 ^a
8	0,290±0,018 ^e	13,988±1,257 ^d
9	0,212±0,000 ^d	12,687±0,024 ^c
10	0,212±0,001 ^d	12,542±0,003 ^c
11	0,212±0,000 ^d	12,463±0,030 ^c

*Média ± desvio padrão das repetições. As mesmas letras na mesma coluna indicam não haver diferença significativa entre os valores das médias (p<0,05). Fonte: Autor (2022).

Os ensaios com as formulações experimentais de espessura forneceram um valor médio de 0,21 mm variando de 0,129 a 0,290 mm. Gouveia *et al.* (2019), estudando filmes baseados em pectina cítrica, encontraram um valor médio de 0,34 mm. Sood e Saini (2022) por sua vez, obtiveram valores de espessura bastante próximos ao deste estudo (0,13 a 0,18 mm), quando estudaram filmes confeccionados a partir de pectina.

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram que os valores correspondentes a cada ensaio se encontram próximos uns aos outros, o que é bom tendo em vista que, de acordo com Bierhalz, Silva e Kieckbusch (2014) valores próximos de espessura são de suma importância, ao passo que também contribuem para análises e comparações de filmes como, por exemplo, em relação à PVA, pois estão diretamente atrelados.

Em resposta à PVA a variação foi de 8,154 a 13,988 (g.mm)/(m².dia.kPa), o que promoveu um valor médio de 11,82 (g.mm)/(m².dia.kPa), dentro da faixa de 8,85 a 64,65 (g.mm)/(m².dia.kPa) com uma média de 20,40 (g.mm)/(m².dia.kPa), encontrada por Brasil *et al.* (2022) na análise de filmes baseados em alginato de sódio e pectina adicionado de pólen de abelha. Por outro lado, Melo, Aouada e Moura (2017) ao estudarem filmes de pectina adicionado de polpa de cacau, obtiveram uma variação de 2,47 a 2,69 (g.mm)/(m².dia.kPa). Já Yang *et al.* (2021), usando biomaterial formulado a partir de pectina, alginato e xantana adicionado de bagaço de framboesa obtiveram espessura entre 14,53 e 18,12 (g.mm)/(m².dia.kPa), próximas portanto, àsquelas deste trabalho.

Os alimentos, de modo geral, são bastante propícios à deterioração, principalmente quando apresentam alto conteúdo de água. Nessa perspectiva, quando o alimento estiver envolvido por biofilmes é de grande importância que esses materiais apresentem baixos valores de PVA, pois a alta umidade relativa do ambiente pode promover a proliferação bacteriana no recipiente. Essa permeabilidade dos filmes é afetada pela solubilidade em água e difusividade dentro dos componentes do filme (RAMBABU *et al.*, 2019). Krochta e Mulder-Jonhston (1997) classificaram valores de PVA entre 10-100 como pobre, de 0,10-10 como moderada e de 0,01-0,10 ((g.mm)/(m².dia.kPa)) como boa.

Pela pectina ser uma matriz polimérica bastante hidrofílica possuindo uma forte dependência da umidade e temperatura relativa ela favorece uma maior penetração de água no filme. A transferência de vapores de água ocorre principalmente através das partes hidrofílicas da estrutura do filme e geralmente depende da razão hidrofóbica-hidrofílica dos componentes do filme (NISAR *et al.*, 2018). Em alta umidade relativa, as moléculas de água adsorvidas

podem causar alterações estruturais internas nos filmes, levando a importantes modificações nas propriedades de barreira (SALAZAR *et al.*, 2019).

Para a análise estatística, foram calculados os efeitos das concentrações de pectina e resíduo de laranja sobre as respostas espessura e PVA, bem como o erro, o coeficiente t de student e a significância estatística (p). Após a eliminação dos fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de significância de 5%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F para o planejamento experimental estudado.

Nas Tabelas 11 e 12 estão apresentadas as estimativas dos efeitos lineares, quadráticos e das interações, para a espessura e PVA dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Tabela 11 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta espessura (mm) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (5)	p – valor
Média	0,212	0,008	27,319	0,000*
C _P (L)	0,017	0,009	1,776	0,136
C _P (Q)	-0,008	0,011	-0,733	0,496
C _{RL} (L)	0,102	0,009	10,740	0,000*
C _{RL} (Q)	-0,003	0,011	-0,242	0,819
C _P X C _{RL}	0,030	0,013	2,247	0,075

* Significativo a $p \leq 0,05$. Fonte: Autor (2022).

Tabela 12 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta PVA (g.mm/m².dia.kPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (5)	p – valor
Média	12,564	0,066	191,767	0,000*
C _P (L)	-0,394	0,080	-4,911	0,039*
C _P (Q)	-0,495	0,096	-5,188	0,035*
C _{RL} (L)	2,584	0,080	32,209	0,001*
C _{RL} (Q)	-1,535	0,096	-16,068	0,004*
C _P X C _{RL}	0,281	0,113	2,475	0,132

* Significativo a $p \leq 0,05$. Fonte: Autor (2022).

Analisando os dados contidos nas Tabelas 11 e 12, a espessura dos biopolímeros foi influenciada somente pela concentração linear do resíduo de laranja, com efeito positivo, indicando que quanto mais resíduo é adicionado aos filmes, maiores são as espessuras deles. Entretanto, para a PVA, somente a interação das concentrações de resíduo de laranja e pectina não influenciou esta resposta.

Extraíndo os fatores estatisticamente não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F para as respostas espessura e PVA, (Tabelas 13 e 14).

Os coeficientes de determinação para os modelos ajustados para as respostas espessura e PVA explicaram 93,35% e 76,57%, respectivamente, da variação dos dados observados.

Os modelos codificados propostos para representar a espessura e PVA, dentro dos limites de concentrações de resíduo de laranja e pectina para os biopolímeros estudados no planejamento experimental, são descritos pelas Equações 10 e 11, respectivamente.

$$\text{Espessura(mm)} = 0,208 + 0,051C_{RL} + 0,015C_{RL} \times C_P \quad (10)$$

$$\text{Permeabilidade ao Vapor de Água [(g. mm)/(m}^2\text{. dia. kPa)]} = 12,564 - 0,197C_P - 0,248C_P^2 + 1,292C_{RL} - 0,767C_{RL}^2 \quad (11)$$

onde: C_P e C_{RL} representam as variáveis concentração de pectina e de resíduo de laranja, respectivamente.

O modelo obtido para espessura apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) (Tabela 13). Entretanto, a falta de ajuste ao modelo foi não significativa ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$), indicando que modelo foi preditivo. Para a PVA (Tabela 14), o modelo ajustado foi considerado preditivo com falta de ajuste, pois na regressão o $F_{\text{calculado}}$ foi maior do que F_{tabelado} e na falta de ajuste o $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} .

Tabela 13 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta espessura (mm) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	0,022	3	0,007	52,052	4,350
Resíduos	0,001	7	0,000		
- Falta de ajuste	0,001	5	0,000	5,19E+29	19,300
- Erro puro	0,000	2	0,000		
Total	0,023	10	0,002	R ² = 93,35%	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio. Fonte: Autor (2022).

Tabela 14 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta PVA (g.mm/m².dia.kPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	16,997	4	4,249	4,806	4,530
Resíduos	5,305	6	0,884		
- Falta de ajuste	5,279	4	1,320	102,487	19,250
- Erro puro	0,026	2	0,013		
Total	22,302	10	2,230	R ² = 76,57%	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio. Fonte: Autor (2022).

As Figuras 18 e 19 mostram as superfícies de respostas e as curvas de contorno geradas através dos modelos propostos para espessura e PVA. As menores espessuras dos biopolímeros foram obtidas nas menores concentrações de resíduo de laranja e em toda a faixa de concentração de pectina, com maior destaque para as maiores concentrações. Para a PVA é observado que a concentração de pectina segue a mesma tendência, porém, o mesmo não é observado na concentração de resíduos de laranja.

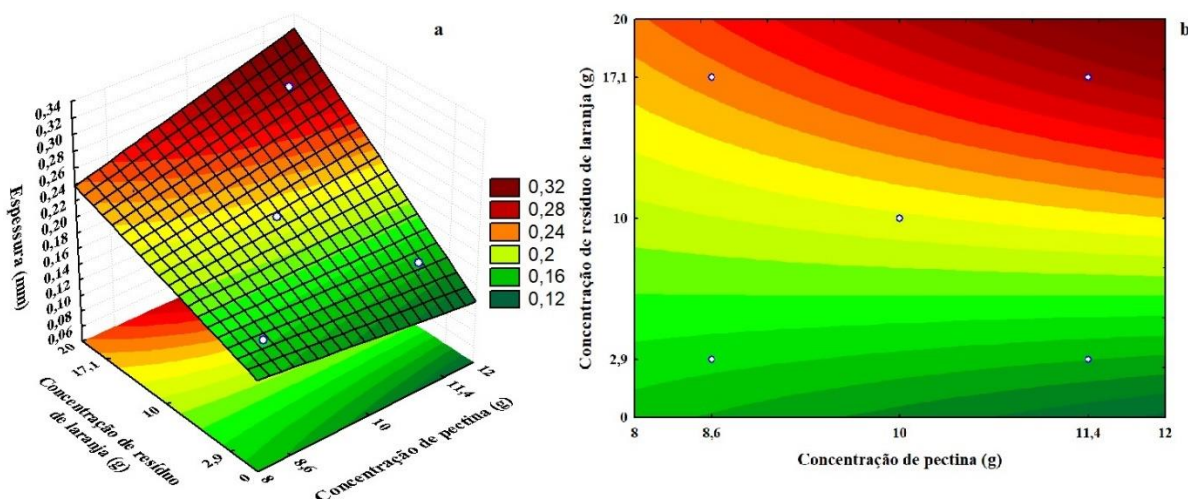


Figura 18: Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a espessura dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fonte: Autor (2022).

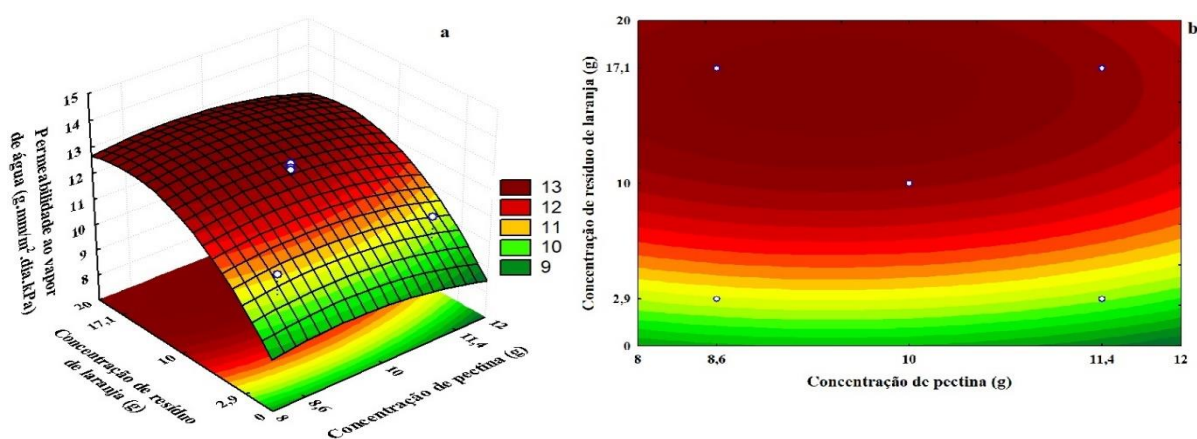


Figura 19: Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a PVA dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fonte: Autor (2022).

5.4 Tensão na ruptura, Elongação na ruptura e Módulo de Young

A tensão na ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental são mostrados na Tabela 15.

Os valores dos ensaios experimentais de Tensão na ruptura variaram de 0,860 a 2,307 MPa, próximos às tensões de 1,35 a 2,83 MPa obtidas por Brasil *et al.* (2022), que estudaram as relações entre o pólen e as matrizes poliméricas de pectina, alginato e amido. Por outro lado, Lopez, Osório e Checa (2019), investigando as propriedades mecânicas de um material de

pectina para revestimento de fibras naturais utilizadas em aplicações agrícolas), e Ngo *et al.* (2020), analisando as características e as propriedades antimicrobianas de filmes comestíveis ativos à base de pectina e nanoquitosana, obtiveram valores de 18,09 MPa e 7,10 Mpa, respectivamente, muito distante dos encontrados nesse trabalho.

Para a resposta Elongação na ruptura, a variação foi de 2,016 a 13,666 %, com valor médio de 7,14 %. Este valor foi inferior ao intervalo de 13,11 a 19,02% obtido por Yang *et al.* (2021) ao estudarem as propriedades de filmes de alginato de sódio, pectina e xantana adicionados de bagaço da framboesa.

Em relação ao Módulo de Young obteve-se uma variação de 8,320 a 27,964 MPa, inferior ao encontrado por Brasil *et al.* (2022), que foi de 35,05 a 137,06 MPa e por Babapour, Jalali e Mohammadi Nafchi (2021) que foi de 61,05 a 139,11 MPa. Logo, os valores encontrados na literatura, em estudos que utilizaram em sua maioria a mesma matriz, mostram que os resultados obtidos nesse trabalho são significativamente inferiores.

Tabela 15 – Tensão na ruptura, elongação na ruptura e Módulo de Young dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Ensaio	Tensão na ruptura (MPa)*	Elongação na ruptura (%)*	Módulo de Young (MPa)*
1	0,946±0,448 ^b	13,666±1,080 ^f	14,445±2,250 ^{bc}
2	1,477±0,609 ^{cd}	11,498±3,314 ^e	13,681±0,988 ^b
3	1,461±0,088 ^{cd}	7,347±0,662 ^d	15,804±1,220 ^c
4	1,133±0,099 ^b	4,200±0,585 ^b	26,629±1,968 ^d
5	0,461±0,037 ^a	2,016±0,547 ^a	30,286±3,464 ^{de}
6	2,307±0,376 ^d	6,929±1,164 ^{cd}	30,563±0,120 ^e
7	0,935±0,214 ^b	12,424±0,899 ^{ef}	8,320±1,161 ^a
8	0,860±0,195 ^b	3,891±0,818 ^{bc}	26,711±3,658 ^d
9	1,369±0,373 ^c	5,349±1,475 ^c	25,854±4,670 ^d
10	1,432±0,162 ^c	5,492±0,732 ^c	27,276±0,863 ^d
11	1,315±0,219 ^c	5,777±0,953 ^c	27,964±0,544 ^d

*Média ± desvio padrão das repetições. As mesmas letras na mesma coluna indicam não haver diferença significativa entre os valores das médias (p<0,05). Fonte: Autor (2022).

Para a análise estatística, foram calculados os efeitos das concentrações de pectina e resíduo de laranja sobre as respostas tensão na ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young, bem como o erro, o coeficiente t de student e a significância estatística (p). Após a eliminação dos fatores estatisticamente não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de significância de 5%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F para o planejamento experimental estudado.

Nas Tabelas 16, 17 e 18 estão apresentadas as estimativas dos efeitos lineares, quadráticos e das interações, respectivamente, para a tensão na ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Tabela 16 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta tensão na ruptura (MPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (5)	p – valor
Média	1,372	0,034	40,582	0,001*
C _P (L)	0,703	0,041	16,988	0,003*
C _P (Q)	0,069	0,049	1,395	0,298
C _{RL} (L)	0,016	0,041	0,392	0,733
C _{RL} (Q)	-0,418	0,049	-8,476	0,014*
C _P X C _{RL}	-0,430	0,059	-7,335	0,018*

* Significativo a $p \leq 0,05$. Fonte: Autor (2022).

Tabela 17 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta alongação na ruptura (%) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (5)	p – valor
Média	5,539	0,126	44,033	0,001*
C _P (L)	0,408	0,154	2,650	0,118
C _P (Q)	0,365	0,183	1,988	0,185
C _{RL} (L)	-6,421	0,154	-41,676	0,001*

$C_{RL} (Q)$	-4,050	0,183	22,083	0,002*
$C_P \times C_{RL}$	-0,489	0,218	-2,247	0,154

* Significativo a $p \leq 0,05$. Fonte: Autor (2022).

Tabela 18 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta Módulo de Young (MPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (5)	p – valor
Média	27,031	0,621	43,510	0,001*
$C_P (L)$	2,613	0,761	3,434	0,075
$C_P (Q)$	0,228	0,906	0,252	0,825
$C_{RL} (L)$	10,079	0,761	13,246	0,006*
$C_{RL} (Q)$	-12,681	0,906	-14,002	0,005*
$C_P \times C_{RL}$	5,795	1,076	5,385	0,033*

* Significativo a $p \leq 0,05$. Fonte: Autor (2022).

Analizando os dados contidos nas Tabelas 16, 17 e 18, a tensão na ruptura dos biopolímeros foi influenciada pela concentração linear de pectina (efeito positivo), indicando que em maiores concentrações de pectina obteve-se maiores valores de tensão na ruptura. Além desse efeito, à tensão na ruptura foi influenciada também pela concentração de resíduo de laranja (efeito negativo quadrático) e pela interação das concentrações de pectina e resíduo de laranja (efeito negativo linear).

Para a elongação na ruptura, Tabela 17, somente a concentração de resíduo de laranja teve efeito significativo (linear negativo e quadrático negativo) nesta resposta, indicando maior elongação na ruptura nas menores concentrações de resíduo de laranja.

Por outro lado, para o Módulo de Young (Tabela 18), pode-se observar que além da concentração de resíduo linear e quadrático, a interação $C_P \times C_{RL}$ também influenciou esta resposta.

Extraindo os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na Análise de Variância para as respostas espessura e PVA, (Tabelas 19, 20 e 21).

Os coeficientes de determinação para os modelos ajustados para as respostas tensão na ruptura, elongação na ruptura e Módulo de Young explicaram 95,52%, 75,09% e 81,85%, respectivamente, da variação dos dados observados.

Os modelos codificados propostos para representar a tensão na ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young, dentro dos limites de concentrações de resíduo de laranja e pectina para os biopolímeros estudados no planejamento experimental, são descritos pelas Equações 12, 13 e 14, respectivamente.

$$\text{Tensão na ruptura (MPa)} = 1,404 + 0,352C_P - 0,219 C_{RL}^2 - 0,215C_{RL} \times C_P \quad (12)$$

$$\text{Alongação na ruptura (\%)} = 5,711 - 3,211C_{RL} + 1,971C_{RL}^2 \quad (13)$$

$$\text{Módulo de Young (MPa)} = 27,139 + 5,039 C_{RL} - 6,374C_{RL}^2 + 2,897 C_{RL} \times C_P \quad (14)$$

onde: C_P e C_{RL} representam as variáveis concentração de pectina e de resíduo de laranja, respectivamente.

Os modelos obtidos para tensão ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young, apresentaram regressão e falta de ajuste significativa ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) (Tabelas 19, 20 e 21, respectivamente), indicando que modelo foi preditivo, porém com falta de ajuste.

Tabela 19 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta tensão na ruptura (MPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	1,470	3	0,490	4,433	4,350
Resíduos	0,774	7	0,111		
- Falta de ajuste	0,767	5	0,153		
- Erro puro	0,007	2	0,003	44,745	19,300
Total	2,244	10	0,224	$R^2 = 95,52\%$	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio. Fonte: Autor (2022).

Tabela 20 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta alongação na ruptura (MPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	106,481	2	53,240	11,719	4,460
Resíduos	36,344	8	4,543		
- Falta de ajuste	36,249	6	6,042	127,253	19,330
- Erro puro	0,095	2	0,047		

Total	142,825	10	14,282	$R^2 = 75,09\%$
-------	---------	----	--------	-----------------

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio. Fonte: Autor (2022).

Tabela 21 – ANOVA do modelo ajustado para a resposta Módulo de Young (MPa) dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{Calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	501,559	4	125,390	6,757	4,530
Resíduos	111,337	6	18,556		
- Falta de ajuste	109,021	4	27,255	23,538	19,250
- Erro puro	2,316	2	1,158		
Total	612,896	10	61,290	R² = 81,85%	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio. Fonte: Autor (2022).

As Figuras 20, 21 e 22 mostram as superfícies de respostas e as curvas de contorno geradas através dos modelos propostos para tensão na ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young.

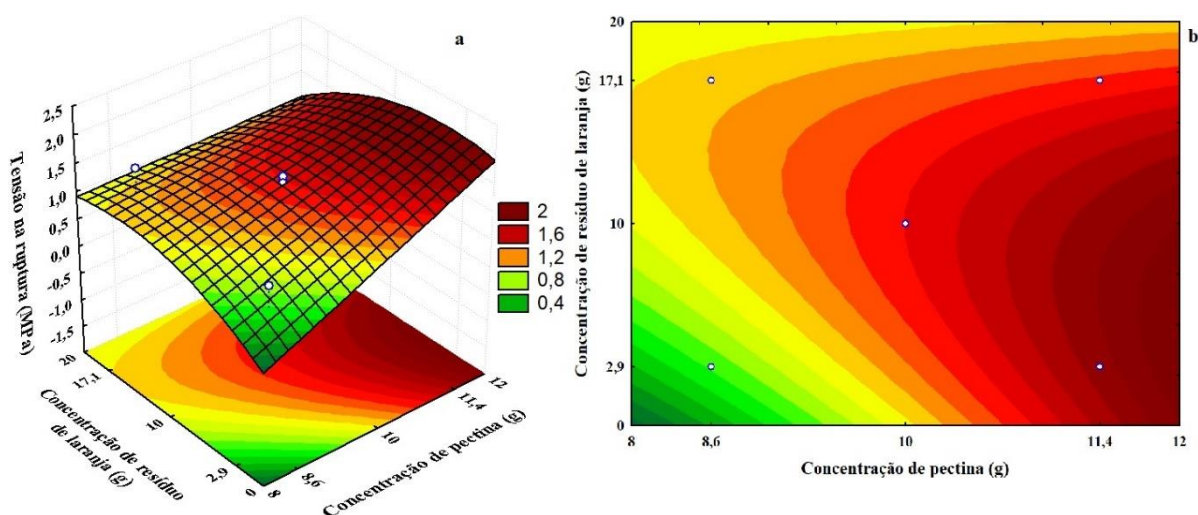


Figura 20: Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a tensão na ruptura dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental. Fonte: Autor (2022).

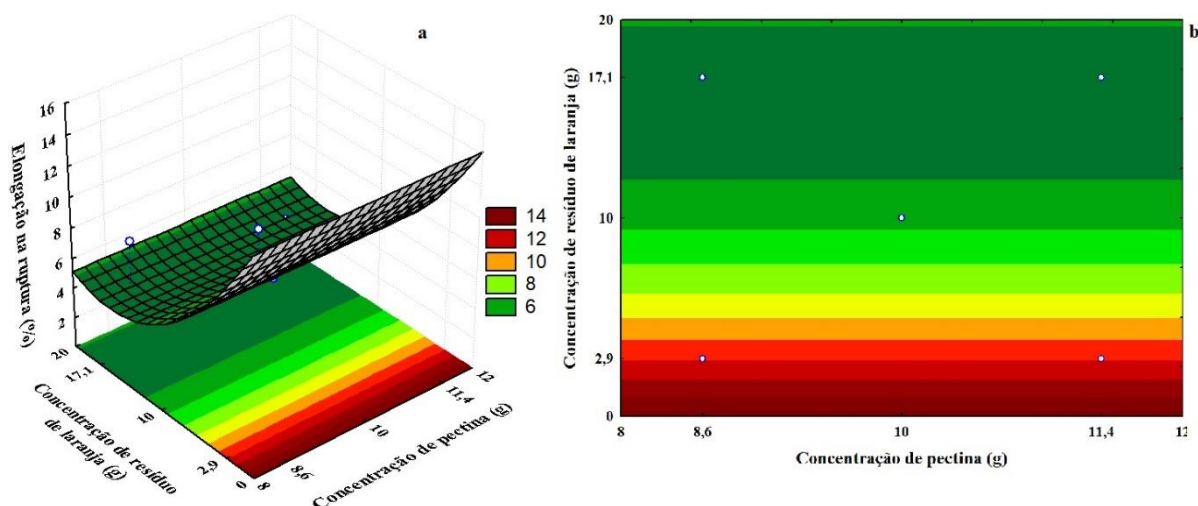


Figura 21: Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para a elongação na ruptura dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental. Fonte: Autor (2022).

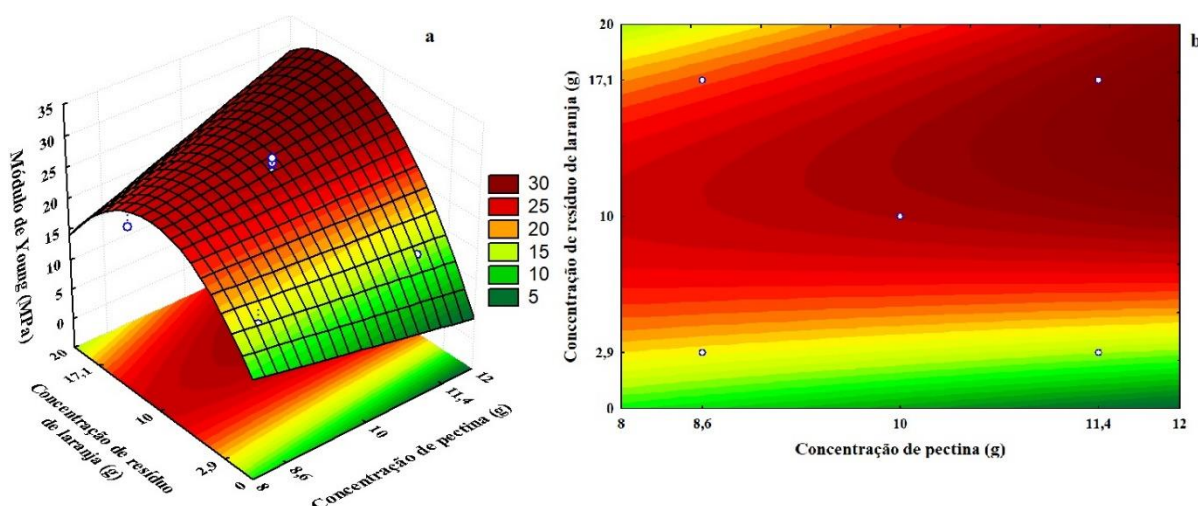


Figura 22: Superfícies de resposta (a) e curva de contorno (b) para o Módulo de Young dos filmes biocompósitos de pectina adicionado de resíduos de laranja estudados no planejamento experimental. Fonte: Autor (2022).

As maiores tensões na ruptura dos biopolímeros foram obtidas nas faixas acima do ponto central para as concentrações de resíduo de laranja e nas faixas abaixo do ponto central para as concentrações de pectina (Figura 20). Para a elongação na ruptura, pode-se observar que nas menores concentrações de resíduo de laranja foram obtidas as maiores elongações. Entretanto, para esta resposta, a concentração de pectina não demonstrou diferença em toda a faixa estudada (Figura 21). Para o Módulo de Young (Figura 22), observa-se que os maiores valores são obtidos nas menores concentrações de pectina e entre -1 e +1 da concentração de resíduo de laranja.

5.5 SELEÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES OBTIDAS NO DCCR

A seleção das melhores condições para os ensaios estudados no planejamento experimental foi efetuada, de modo a obter baixos valores de conteúdo de umidade, solubilidade em água e PVA e, altos valores de tensão na ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young. Assim, as formulações com F1 (12g de pectina + 1g de resíduo de laranja), F2 (12g de pectina + 5g de resíduo de laranja), F3 (12g de pectina + 13g de resíduo de laranja) e F4 (12g de pectina + 20g de resíduo de laranja) foram recomendadas como as condições selecionadas, para os biocompósitos de pectina e resíduo de laranja.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que a adição de resíduos de laranja obtidos na forma de pó (*Citrus sinensis*) é apropriada, tendo em vista que os biocompósitos confeccionados obtiveram um grau de coloração agradável ao passo que também apresentaram boa consistência, flexibilidade, transparência, uniformidade e continuidade. As boas qualidades desses parâmetros justificam que houve uma eficiente relação entre os componentes do biofilme, ou seja, aconteceu uma boa reticulação e boa plastificação e que, a partir do uso da técnica de *casting*, obteve-se filmes muito bem avaliados quanto ao caráter visual e tátil. Entretanto, o ensaio de 3 foi o único que não se obteve os resultados plausíveis.

Através da análise estatística concluiu-se que a incorporação de resíduos de laranja influenciou no conteúdo de umidade.

O conteúdo de solubilidade em água dos biopolímeros confeccionados foi influenciado por todas as variáveis e comprovaram a qualidade destes para a produção de embalagens biodegradáveis.

Pela análise estatística dos resultados das espessuras, conclui-se que o aumento da concentração de resíduo de laranja tem um efeito inverso na espessura dos biomateriais. Por outro lado, as variáveis estudadas não interferiram os resultados da PVA.

A concentração de pectina atua fortemente no fator de tensão na ruptura, o que mostra que quanto maior a concentração maior será a tensão, assim como a quantidade de resíduo e a relação resíduo/pectina. Conclui-se também que quanto maior a quantidade de resíduo adicionado, menor foi a elongação na ruptura.

As formulações dos filmes proporcionaram a confecção de materiais com bom aspecto visual e tátil, bons teores de umidade e solubilidade, assim como de espessura, entretanto apresentaram valores baixos de PVA, resultados esperados, exceção às propriedades mecânicas, das quais se esperava valores mais altos.

Por fim, o método estatístico utilizado possibilitou a geração de modelos preditivos e eficientes para a maioria dos testes segundo os parâmetros utilizados, permitindo simular resultados experimentais futuros.

6.1 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar as formulações selecionadas;
- Analisar a Microscopia Eletrônica de Varredura, EDS e Microscopia Óptica;

- Analisar a Temperatura de Transição Vítrea e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Verificar a composição através de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX);
- Desenvolver um protótipo para embalagens de alimentos.

REFERÊNCIAS

- ABAHUSAIN, M.; WRIGHT, J.; DICKERSON, J.; EB, V. Retinol, α -tocopherol and carotenoids in diabetes. **European Journal of Clinical Nutrition**. 53: 630–635, (1999).
- AGUIRRE-JOYA, J. A.; CERQUEIRA, M. A.; VENTURA-SOBREVILLA, J.; AGUILAR-GONZALES, M. A.; CARBÓ-ARGIBAY, E.; CASTRO, L. P.; AGUILAR, C. N. Candelilla wax-based coatings and films: Functional and physicochemical characterization. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 12, p. 1787- 1792, ago. 2019.
- ALLEN, L.; NELSON, A. I.; STEINBERG, M. P.; MCGILL, J. N. (1963) Edible corn carbohydrate food coatings. I. Development and physical testing of a starch-alginate coating. **Food Technology**, v.17, p. 1437.
- ALMEIDA, D. M.; PRESTES, R. A.; PINHEIRO, L. A.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2013.
- AMBROSI, A.; MORRIN A.; SMYTH, M.R.; KILLARD, A.J. The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid; *Analytica Chimica Acta*, v. 609, p. 37-43. 2008.
- ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIA, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: part. 1. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 36, n. 1, p. 89- 104, 1998.
- ASTM E 96-95. Standard test method for water vapor transmission of materials. **Annual Books Of ASTM Standards**, p. 785-792, 1995.
- AZEVEDO, V. M.; BORGES, S. V.; MARCONCINI, J. M.; YOSHIDA, M. I.; NETO, A. R. S.; PEREIRA, T. C.; PEREIRA, C. F. G. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 971– 980, 2017.
- BABAPOUR, H.; JALALI, H.; MOHAMMADI NAFCHI, A. (2021). The synergistic effects of zinc oxide nanoparticles and fennel essential oil on physicochemical, mechanical, and antibacterial properties of potato starch films. **Food Sci Nutr.**, 9, 3893-3905.
- BASIAK, E.; LENUART, A.; DEBEAUFORT, F. (2018). How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. **Polymers**, 10 (4).
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 02, p. 306-319, 2011.
- BELLO-LARA, J.E.; BALOIS-MORALES, R.; JUÁREZ-LÓPEZ, P.; ALIA-TEJACAL, I.; PEÑA-VALDIVIA, C. B.; JIMÉNEZ-ZURITA, J. O. Recubrimientos a base de almidón y pectina de plátano “Pera” (Musa ABB), y quitosano aplicados a frutos de mango “Ataulfo” en postcosecha. **Rev Chapingo, Ser Hortic.** 2016; 22(3):95–104.

BEN-FADHEL, Y.; MAHERANI, B.; MANUS, J.; SALMIERI, S.; LACROIX, M. Physicochemical and microbiological characterization of pectin-based gelled emulsions coating applied on pre-cut carrots. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 101, p. 105573, abr. 2020.

BERMÚDEZ-ORIA, A.; RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, G. RUBIO-SENET, F. FERNÁNDEZ-PRIOR, A. FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. Effect of edible pectin-fish gelatin films containing the olive antioxidants hydroxytyrosol and 3,4-dihydroxyphenylglycol on beef meat during refrigerated storage. **Meat Science**, [s. l.], v. 148, p. 213-218, fev. 2019.

BERTRAM, J. S.; BORTKIEWICZ, H. Dietary carotenoids inhibit neoplastic transformation and modulate gene expression in mouse and human cells. **The American Journal of Clinical Nutrition**. 62: 1327–1336, 1995.

BERTAN, L. C. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos à base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma. **Tese** (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), 2008.

BERTUZZI, M. A.; ARMANDA, M.; GOTTIFREDI, J. C. “Physicochemical characterization of starch based films,” **Journal of Food Engineering**, vol. 82, pp. 17-25, 2007.

BIERHALZ, A. C. K.; Da SILVA, M. A.; KIECKBUSCH, T. G. (2012). Natamycin release from alginate/pectin films for food packaging applications. **Journal of Food Engineering**, 110(1), 18-25.

BRADNEY, L.; WIJESSEKARA, H.; PALANSOORIYA, K. N.; OBADAMUDALIGE, N.; BOLAN, N. S.; OK, Y. S.; RINKLEBE, J.; KIM, K. H.; KIRKHAM, M. B. Particulate plastics as a vector for toxic trace-element uptake by aquatic and terrestrial organisms and human health risk. **Environment International**, v. 131, p. 1-18, 2019.

BRASIL, G. V.; RAPOSO, A. K.; RIBEIRO, G. A.; SANTOS, D. M.; FIRMO, W. D.; LOPES, I. A.; LUZ, D. A.; PAIXÃO, L. C.; SANTANA, A. A.; COSTA, M. C. (2022). Incorporação de pólen de abelha *Tubi* (*Scaptotrigona* sp) em filmes biodegradáveis de alginato, pectina e amido. **Research, Society and Development**.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: a review. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 68, p. 136-148, jul. 2017.

CHARRO, M. (2015). Obtención de plástico biodegradable a partir de la patata. Cook, E., & Martin, E. .(s. f). **Farmacia práctica de Remington**.

CHEN, H.; WANG, J.; CHENG, Y.; WANG, C.; LIU, H.; BIAN, H.; PAN, Y.; SUN, J.; HAN, W. Application of protein-based films and coatings for food packaging: A review. **Polymers**, v. 11, n. 12, p. 1–32, 2019.

CHEW, B. P.; PARK, J. S.; WONG, M. W.; WONG, T. S. A comparison of the anticancer activities of dietary beta-carotene, canthaxanthin and astaxanthin in mice in vivo. **Anticancer Research**. 19: 1849– 1853, 1999.

COSTA Jr. E. de S.; MANSUR, H. S. “Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido”. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1460-1466, 2008.

COSTA, M. J.; MARQUES, A. M.; PASTRANA, L. M.; TEXEIRA, J. A.; SILLANKORVA, S. M.; CERQUEIRA, M. A. (2018). Physicochemical properties of alginate-based films: Effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio. **Food Hydrocolloids**, 81, 442-448.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J. A.; VOILLEY, A. "Edible films and coatings: Tomorrow's packagings: A review," *Critical Reviews in Food Science*, vol. 38, pp. 299-312, 1998.

DENAVI, G.; TAPIA-BLÁCIDO, D.R.; ANON, M.C.; SOBRA, P.J.A; MAURI, A.N.; MENEGALLI, F.C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 341-349. 2009.

DONHOWE, I. G; FENNEMA, O. Edible films and coatings: characteristic, formation, definitions and testing methods. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A. e NISPEROS-CARRIEDO, M. O. Edible coating and films to improve food quality, **Lancaster: Technomic Publishing Company**, Inc., p. 1-24. 1992.

DRANCA, F.; OROIAN, M. Extraction, purification and characterization of pectin from alternative sources with potential technological applications. **Food Research International**, [s. l.], v. 113, p. 327-350, nov. 2018.

EINHORN-STOLL, U. Pectin-water interactions in foods – From powder to gel. **Food Hydrocolloids**, v. 78, p. 109–119, 2018.

ESPITIA, P. J. P.; WEN-XIAN, D.; AVENA-BUSTILLOS, R, J.; SOARES, N. F. F.; McHUGH, T. H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p.287-296, 2014.

FEITOSA, AA; WENCESLAU, GT; RITTER, E; de RESENDE, FA; KERN, J. Caracterização Química de Amostras de Biocarvão de Casca de Banana e Bagaço de Laranja Carbonizados a 400 e 600°C. **Revista Virtual de Química**. v.12 n.4. 2020

FIorentin, LD; MENON, BT; ALVES, JÁ; de BARROS, STD; PEREIRA, NC; MÓDENES, NA. Determinação da cinética e das isotermas de secagem do bagaço da laranja. Universidade Estadual de Maringá – Paraná. **Acta Scientiarum. Technology**, vol. 32, n. 2, pp. 147-152. 2010.

FONSECA, A. M. A.; DIAS, C.; AMARO, A. L.; ISIDORO, N.; PINTADO, M.; SILVESTRE, A. J. D.; ROCHA, S. M. The impact of plant-based coatings in "ROCHA" pear preservation during cold storage: a metabolomic approach. **Foods**, [s. l.], v. 9, p. 1299, set. 2020.

FORATO, L. A.; FILHO, R. B.; OSIRO, D.; BICUDO, T. C.; COLNAGO, L. A. A Espectroscopia no infravermelho e algumas aplicações. São Carlos: **Embrapa Instrumental Agropecuária**, 2010.

GLICERINA, V.; SIROLI, L.; CANALI, G.; CHINNICI, F.; CAPELLI, F.; LANCIOTTI, R.; ROMANI, S. (2021). Eficácia de embalagens biodegradáveis e antimicrobianas na manutenção de parâmetros de segurança e qualidade de suco de pêra e smoothie à base de leite de arroz. **Food Control**, 128, 108170.

GOUVEIA, T. I. A.; BIERNACKI, K.; CASTRO, M. C. R.; GONÇALVES, M. P.; SOUZA, H. K. S. (2019). A new approach to develop biodegradable films based on thermoplastic pectin. **Food Hydrocolloids**, 97, 105175.

GOLWALA, H.; ZHANG, X.; MDISKANDER, S.; SMITH, A. L. Solid waste: An overlooked source of microplastics to the environment. **Science of The Total Environment**, v. 769, 2021.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–211. 1996.

GUILBERT, S.; GONTARD, N. GORRIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.29, n.1-2, p.10-17, 1996.

HOURET, D.; MULLER, G. Solution properties of pectin polysaccharides II. Conformation and molecular size of high galacturonic acid content isolated pectin chains. **Carbohydrate Polymers** 16 (1991): 113-135.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção de Laranja**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/laranja/br>>.

IRISSIN-MAGNATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1533-1541, 2001.

ÍTAVO, L. C. V.; SANTOS, G. T. D.; JOBIM, C. C.; VOLTOLINI, T. V.; BORTOLASSI, J. R.; FERREIRA, C. C. B. (2000). Aditivos na conservação do bagaço de laranja in natura na forma de silagem. **Revista Brasileira de Zootecnia**, 29, 1474-1484

JAYAPRAKASHA, G. K.; PATIL, B. S. In vitro evaluation of the antioxidant activities in fruit extracts from citron and blood orange. **Food Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 410-418, 2007.

JIANG, Z.; WANG, C.; LI, T.; SUN, D.; GAO, H.; GAO, Z.; MU, Z. Effect of ultrasound on the structure and functional properties of transglutaminase-crosslinked whey protein isolate exposed to prior heat treatment. **International Dairy Journal**, 88, 79-88, 2019.

JÚNIOR, J. S. Obtenção e caracterização do pó de mesocarpo de coco babaçu e de filmes de pectina adicionado de isolado proteico de soro de leite e pó de mesocarpo de coco babaçu. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Maranhão-UFMA, São Luís, 2015.

JUNIOR, M. D. M.; SARMENTO, S. B. S.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L; ZOCCHIO, S. S. Propriedades de Barreira e Solubilidade de Filmes de Amido de Ervilha Associado com Goma Xantana e Glicerol. **Seção Técnica Polímeros**, Vol. 21, pp. 67, 2011.

KABIR, E.; KAUR, R.; LEE, J.; KIM, K. H.; KWON, E. E. Prospects of biopolymer technology as an alternative option for nondegradable plastics and sustainable management of plastic wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, 2020.

KARBOUNE, S.; KHODAEI, N. Structures, isolation and health-promoting properties of pectic polysaccharides from cell wall-rich food by-products: A source of functional ingredients. **Current Opinion in Food Science**, v. 8, p. 50-55, 2016.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v. 40, p. 47-59. 1986.

KIM, M.; POMETTO, L. Food packaging potential of some degradable starch – polyethylene plastics. **Journal of Food Protection**, Des Moines, v. 57, n. 11, p. 1007- 1012, 1994.

KOUBALA, B. B.; KANSCI, G.; MBOME, L. I.; CRÉPEAU, M. J.; THIBAUT, J. F.; RALET, M. C. Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “Améliorée” and “Mango” mango peels. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1345–1351, 2008.

KRISTO, E.; BILIADERIS, C.G.; ZAMPRAKA, A. Water vapour barrier and tensile properties of composite caseinate–pullulan films: biopolymer composition effects and impact of beeswax lamination. **Food Chemistry**, v. 101, n. 2, p. 753–764, 2007.

KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. D. Filmes de polímeros comestíveis e biodegradáveis: desafios e oportunidades, **Tecnologia de Alimentos**, 51 (2). 61-74.1997.

KUREK, M.; REPJIC, M.; MARIC, M.; SCETAR, M.; TROJIC, P.; LEVAJ, B.; GALIC, K. The influence of edible coatings and natural antioxidants on fresh-cut potato quality, stability and oil uptake after deep fat frying. **Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 58, n. 8, p. 3073-3085, ago. 2021.

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

LICODIEDOFF, S. Influência do Teor de Pectinas Comerciais nas Características Físico Químicas e Sensoriais da Geleia de Abacaxi (Ananas comosus (L.) Merrill). 2008. 119f. Dissertação (**Mestrado em Tecnologia de Alimentos**) – Faculdade de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2008.

LIWARSKA-BIZUKOJC, E. Effect of (bio)plastics on soil environment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 795, 2021.

LOPEZ, D. F.; OSÓRIO, O.; CHECA, O. E. (2019). Propiedades mecánicas de un material de pectina para revestimiento de fibras naturales utilizadas en aplicaciones agrícolas. *Informações Tecnológicas*. La Serena, 30(3), 189-198, jun.

LUCHESE, C. L. Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de amido contendo subprodutos provenientes do processamento de alimentos. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

LUCKACHAN, G.; PILLAI, C.K.S. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. **Journal of polymers and the environment**, v. 19, p. 637- 676. 2011.

MA, W.; TANG, C.-H.; YIN, S.-W.; YANG, X.-Q.; WANG, Q.; LIU, F.; WEI, Z.-H. Characterization of gelatin-based edible films incorporated with olive oil. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 572-579, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Revisão. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. Semina: **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MELLINAS, C.; RAMOS, M.; JIMÉNEZ, A.; GARRIGÓS, M. (2020). Recent Trends in the Use of Pectin from Agro-Waste Residues as a Natural-Based Biopolymer for Food Packaging Applications. **Materials**, 13(673), 1-17.

MEZZOMO, N.; FERREIRA, S. R. S. (2016). Carotenoids Functionality, Sources, and Processing by Supercritical Technology: A Review. **Journal of Chemistry**, 2016, 1–16.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol vs glicerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MELO, P. T. S.; AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. (2017). Fabricação de filmes bionanocompósitos à base de pectina e polpa de cacau com potencial uso como embalagem para alimentos. **Química Nova**, 40(3), 247-251.

MENAZEHA, A. A.; EL-NEWEHY, M. H.; THAMER, B. M.; EL-NAGGAR, M. E. (2021). Preparação de biopolímero à base de filme antibacteriano incorporado com nanopartículas de óxido de vanádio usando ablação a laser de um pote. **Journal of Molecular Structure**, 1225, 129163.

MIR, S. A.; DAR, B.N.; WANI, A. A.; SHAH, M. A. Effect of plant extracts on the techno-functional properties of biodegradable packaging films. Trends In **Food Science & Technology**, [S.L.], v. 80, p. 141-154, out. 2018.

MONTERREY-QUITERO, E. S. Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilmes. 1998. Dissertação (**Mestrado em Engenharia de Alimentos**) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, 1998.

MUNARIN, F.; TANZI, M. C.; PETRINI, P. Advances in biomedical applications of pectin gels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, p. 681-689, 2012.

NAGARAJAN, J.; NAGASUNDARA, R.; ESHWARAIAH, M.; GALANAKIS, C.; PRASAD, N. (2017). Carotenoids. In Antioxidants in Higher Plants. **Elsevier Inc.**

NASTASI, J. R.; KONTOGIORGOS, V.; DAYGON, V. D.; FITZGERALD, M. A. Pectin-based films and coatings with plant extracts as natural preservatives: a systematic review. **Trends in Food Science & Technology**, [s. l.], v. 120, p. 193-211, fev. 2022.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; LOPES, F. F.; CRESSONI, F.; KAKAKI, R. O retrato da citricultura brasileira. **FEA/USP Ribeirão Preto**. Disponível em: <http://www.citrusbr.com.br/download/Retrato_Citricultura_Brasileira_Marcos_Fava.pdf>. Acesso em: 01 out. 2022.

NGO, T. M. P.; NGUYEN T. H.; DANG, T. M.Q. D.; TRAN, T.X.; RACHTANAPUN, P. (2020). Characteristics and antimicrobial properties of active edible films based on pectin and nanochitosan. **International Journal of Molecular Sciences**, 21, 2224.

NÌMAH, L.; MAKHYARINI, I.; NORMALINA. Musa acuminata L. (banana) peel wastes as edible coating based on pectin with addition of cinnamomum burmannii extract. **Asian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 32, p. 703-705, jan. 2020.

NISAR, T.; YANG, X.; ALIM, A.; LQBAL, M.; WANG, ZI-CHAO.; GUO, Y. Physicochemical responses and microbiological changes of bream (*Megalobrama amblycephala*) to pectin based coatings enriched with clove essential oil during refrigeration. **Internation Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 124, p. 1156- 1166, mar. 2019.

NISAR, T.; WANG, ZI-CHAO.; YANG, X.; TIAN, V.; LQBAL, M.; GUO, Y. Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 670–680, 2018.

NOREEN, A.; NAZLI, ZIL-I-HUMA.; AKRAM, J.; RASUL, L.; MANSHA, M.; YAQOOB, N.; LQBAL, R.; TABASUM, S.; ZUBER, M.; ZIA, K. M. Pectins functionalized biomaterials; a new viable approach for biomedical applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 254-272, 2017.

N'TSOUKPOE, K. E.; RAMMELBERG, H. U.; LELE, A. F.; KORHAMMER, K.; WATTS, B. A.; SCHMIDT, T.; RUCK, W. K. L. A review on the use of calcium chloride in applied thermal engineering. **Applied Thermal Engineering**, v. 75, p. 513-531, 2015.

OCHOA-REYES, E.; VASQUEZ, G. M.; SAUCEDO, S.; MONTANEZ, J. C.; MOLINA, R. R.; ZAPADA, M. A. L.; RODRIGUEZ, R.; AGUILAR, C. N. Improvements of shelf life quality of green bell peppers using edible films coatings formulations. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Science**, [s. l.], v. 2, p. 2448-2451, jun. 2013.

OLIVEIRA, D. da S.; GONDIM, A. D.; CALDEIRA, V. P. da S.; PERGHER, S. B. C. (2021). Valorização do glicerol através da desidratação em acetol e acroleína empregando zeólitas hierarquizadas por tratamento alcalino: uma revisão: desidratação do glicerol em acetol e acroleína por zeólitas hierarquizadas. **Revista Perspectiva**, 45(171), 111-124.

PACHECO, N.; NAAL-EK, M. G.; AYORA-TALavera, T.; SHIRAI, K.; ROMÁN-GUERRERO, A.; FABELA-MORÓN, M. F.; CUEVAS-BERNARDINO, J. C. Effect of biochemical chitosan and gallic acid into rheology and physicochemical properties of ternary edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 149-158, 2019.

PAIVA, E. P.; LIMA, M. S.; PAIXÃO, J. A. Pectina: Propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista Iberoamericana de Polímero**, v. 10, nº. 4, p. 196-211, 2009.

PANDIT, S. G.; VIJAYANAND, P.; KULKARNI, S. G. Pectic principles of mango peel from mango processing waste as influenced by microwave energy. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1010–1014, 2015.

PARREIDT, T. S.; MÜLLER, K.; SCHIMID, M. Alginate-Based Edible Films and Coatings for Food Packaging Applications. **Foods**, v. 7, n. 10, p 170-208, 2018.

PASÁNTES MOYANO, D. C.; ALBERCA MAXI, A. A. (2021). Estudio de la obtención de un material polimérico biodegradable a partir de los desechos de la yuca por adición de agentes plastificantes. **Cuenca**: Universidad Politécnica Salesiana Sede Cuenca.

PAVINATTO, A.; MATTOS, A. V. A.; MALPASS, A. C. G.; OKURA, M. H.; BALOGH, D. T.; SANFELICE, R. C. Coating with chitosan-based edible films for mechanical/biological protection of strawberries. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 1004-1011, 2020.

PÉREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Drying Temperature Effect on Water Vapor Permeability and Mechanical Properties of Whey Protein-Lipid Emulsion Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 7, p. 2687–2692, 2000.

PESSANHA, A. B.; ROCHA, M. C. G.; DA SILVA, A. H. M. F. T. Introdução de ligações cruzadas no LLDPE através de processo de extrusão reativa de grafitação do viniltrimetóxisilano (ctms) na cadeia polimérica: Efeito das condições de processamento e do sistema reacional. **Polimeros**, v. 21, n. 1, p. 53-58, 2011.

RAMBABU, K.; BHARATH, G.; FAWZI, B.; PAU, L. S.; HERIBERTO, H. C. Mango leaf extract incorporated chitosan antioxidant film for active food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 1234– 1243, 2019.

RAVISHANKAR, S.; JARONI, D.; ZHU, L.; OLSEN, C.; McHUGH, T.; FRIEDMAN, M. Inactivation of *Listeria monocytogenes* on ham and bologna using pectin-based apple, carrot, and hibiscus edible films containing carvacrol and cinnamaldehyde. **Food Science**, [s. l.], v. 77, p. M377-M382, jul. 2012.

RGNUTRI. **Identidade e nutrição.** Disponível em <<https://www.rgnutri.com.br/alimentos/propriedades//laranja/.php>>. Acesso em: setembro 2022.

RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; HERMANSSON, A.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 36, n. 2/3, p. 217-224, 1998.

RIVERA TULCAN, V. C. “Análisis de la procesabilidad y la formación de películas en mezclas basadas en almidón termoplástico”, Acessado em: Mar. 14, 2022. **[Online]**. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1992/55505>.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. (2019). “Natural food pigments and colorants.” In **Current Opinion in Food Science** (Vol. 7).

RODSAMRAN, P.; SOTHORNVIT, R. Lime peel pectin integrated with coconut water and lime peel extract as a new bioactive film sachet to retard soybean oil oxidation. **Food Hydrocolloids**, v. 97, 2019.

ROONEY, M. L. Introduction to Active Food Packaging Technologies. In: **Innovations in Food Packaging**. Elsevier Ltd., 2005. p. 63–79.

SAHAR, A.; RAHMAN, U. U.; AADIL, R. M.; ISHAQ, A. (2018). Stabilization of Carotenoids in Foods. In **Encyclopedia of Food Chemistry** (Vol. 2). Elsevier.

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**, v. 245, p. 73-79, 2019.

SARICAOĞLU, F. T.; TURHAN, S. Physical, Chemical, Thermal and Microstructural Characterization of Edible Films from Mechanically Deboned Chicken Meat Proteins. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 5, p. 1071-1085, 2019.

SHIMAZU, A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. “Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca,” *Semana: Ciências Agrárias*, vol. 28, p. 79, Jul. 2007.

SIEMANN, U. Solvent cast technology - A versatile tool for thin film production. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 130, p. 1–14, 2005.

SILVA, J. G. M. Elaboração e caracterização de biopolímeros de alginato e mesocarpo de coco babaçu contendo Curcuma longa L.. 2022. 75 f. **Trabalho de Conclusão de Curso** – Departamento do Engenharia Química da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

SILVA, M. A.; BIERHALZ, A. C. K.; KIECKBUSCH, T. G. Modelling natamycin release from alginate/chitosan active films. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, p. 740-746, 2012.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D.; BRYCE, D. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 8 ed. **LTC**, 2019.

SMITH, B. C. Infrared spectral interpretation: a systematic approach. **Boca Raton, FL.: CRC Press LCC**, 1999.

SOARES, Gabriel Henrique Bueno. Bagaço de Laranja na Alimentação de Vacas Leiteiras. UNESP. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. 1º semestre de 2022. **Trabalho de Conclusão de Curso**.

SOBRAL, P. “Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais,” **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, vol. 35, pp. 1251-1259, 2000.

SOOD, A.; SAINI, C. S. (2022). Red pomelo peel pectin based edible composite films: effect of pectin incorporation on mechanical, structural, morphological and thermal properties of composite films. **Food Hydrocolloids**, 123, 107135.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizers in edible films and coatings. Ed. HAN, J. H. In: **Innovations in Food Packaging**. Elsevier, 2005.

SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. (2012). Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpas de manga e de acerola. **Química Nova**, 35, 262-267.

SRIAMORNSAK, P.; KENNEDY, R. A. Swelling and diffusion studies of calcium polysaccharide gels intended for film coating. **International Journal of Pharmaceutics**, v.358, p.205-213, 2008.

SUCHETA.; CHATURVEDI, K.; SHARMA, N.; YADAV, S. K. Composite edible coatings from technolog pectin, corn flour and beetroot poder minimize post-harvest decay, reduces ripening and improves sensory liking of tomatoes. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 133, p. 284-293, jul. 2019.

SUN, X.; Xu, Y.; Zu, J.; ZHANG, Y.; SUN, K. Detection of lung cancer tissue by attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy-a pilot study of 60 samples. **J Surg Res**, v. 179, n. 1, p. 33-38, 2013.

STUART, B. Modern Infrared Spectroscopy. United States of American, USA.: ACOL – Analytical Chemistry by Open Learning. **John Wiley & Sons**, 1986.

SUHAG, R.; KUMAR, N.; PETKOSKA, A. T.; UPADHYAY, A. Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. **Food Research International**, v. 136, 2020.

TABOADA, E.; FISCHER, P.; JARA, R.; ZUNIGA, E.; GIDEKEL, M.; CABREA, J. C.; PEREIRA, E.; GUTIÉRREZ-MORAGA, A.; VILLALONGA, R.; CABRERA, G. Isolation and characterisation of pectic substances from murta (*Ugni molinae* Turcz) fruits. **Food Chemistry**, v. 123, n. 3, p. 669–678, 2010.

TORNUK, F.; SAGDIC, O.; HANCER, M.; YETIM, H. Development of LLDPE based active nanocomposite films with nanoclays impregnated with volatile compounds. **Food Research International**, v. 107, p. 337–345, 2018.

VALDÉS, A. G.; JIMENEZ, A.; BURGOS, N.; GARRIGÓS, M. C. Natural pectin polysaccharides as edible coatings. **Coatings**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 865-886, nov. 2015.

VEISI, Z.; GALLANT, N. D.; ALCANTAR, N. A.; TOOMEY, R. G. Responsive coatings from naturally occurring pectin polysaccharides. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 176, p. 387-393, abr. 2019.

VENKATANAGARAJU, E.; BHARATHI, N.; SINDHUJA, R.; CHOWDHURY, R.; SREELEKHA, Y. (2019). Extraction and Purification of Pectin from Agro-Industrial Wastes. **Journal IntechOpen**, 11(3), 1-15.

VERONOVSKI, A.; TKALEC, G.; KNEZ, Z.; NOVAK, Z. Characterisation of biodegradable pectin aerogels and their potential use as drug carriers. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 272–278, 2014.

XIONG, Y.; LI, S.; WARNER, R. D.; FANG, Z. Effect of essential oil and resveratrol nanoemulsion loaded pectin edible coating on the preservation of pork loin in modified atmosphere packaging. **Food Control**, [s. l.], v. 114, p. 107226, ago. 2020.

WAHBA, M. I. (2020). Enhancement of the mechanical properties of chitosan. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, v. 31, n. 3, p. 350-375, 2020. ZENG, D.; MEI, X.; WU, J. Study and preparation of an environmentally friendly corn seed coating agent. **Journal of Plant Protection Research**, v. 50, n. 2, p. 210-214, 2010.

WU, H.; LEI, Y.; ZHU, R.; ZHAO, M.; LU, J.; XIAO, D.; JIAO, C.; ZHANG, Z.; SHEN, G.; LI, S. Preparation and characterization of bioactive edible packaging films based on pomelo peel flours incorporating tea polyphenol. **Food Hydrocolloids**, v. 90, p. 41-49, 2019.

YANG, M.; WANG, L.; XIA, Y. Ammonium persulphate induced synthesis of polymethyl methacrylate grafted sodium alginate composite films with high strength for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 1238-1245, 2019.

YANG, Y.; ZHANG, G.; YAN, H.; GU, Z.; FANG, F. Calcium cation triggers and accelerates the gelation of high methoxy pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 32, n. 2, p. 228–234, 2013.

YANG, J.; FAN, Y.; CUI, J.; YANG, L.; SU, H.; YANG, P.; PAN, J. (2021). Colorimetric films based on pectin/sodium alginate/xanthan gum incorporated with raspberry pomace extract for monitoring protein-rich food freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, 185, 959-965.

ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G. “Processo de produção de filmes plásticos ativos biodegradáveis de alginato de cálcio de baixa solubilidade”. **Brasil Patente** 01850064015, 12, 2005.

ZHANG, P.; ZHAO, Y.; SHI, Q. (2016). Characterization of a novel edible film based on gum ghatti: effect of plasticizer type and concentration. **Carbohydrate Polymers**, 153, 345-355. 10.1016/j.carbpol.2016.07.082

ZHANG, L.; YE, X.; DING, T.; SUN, X.; XU, Y.; LIU, D. Ultrasound effects on the degradation kinetics, structure and rheological properties of apple pectin. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 222–231, 2013.

ZINK, J.; WYROBNIK, T.; PRINZ, T.; SCHMID, M. Physical, chemical and biochemical modifications of protein-based films and coatings: An extensive review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 9, 2016.