

Universidade Estadual Paulista

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

**Bioplásticos produzidos a partir de subprodutos de
processamento de laranja**

Leticia Bueno dos Santos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos para
obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Ciência dos Alimentos

Orientação: Prof^a Dr^a Henriette Monteiro Cordeiro de
Azeredo

Coorientação: Prof. Dr. Caio Gomide Otoni

Araraquara
2022

Bioplásticos produzidos a partir de subprodutos de processamento de laranja

Leticia Bueno dos Santos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos para
obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Ciência dos Alimentos

Orientação: Prof^a Dr^a Henriette Monteiro Cordeiro de
Azeredo.

Coorientação: Prof. Dr. Caio Gomide Otoni

Araraquara
2022

-
- S237b** Santos, Leticia Bueno dos.
Bioplásticos produzidos a partir de subprodutos de processamento de laranja / Leticia Bueno dos Santos. – Araraquara: [S.n.], 2022.
70 f. : il.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Programa de Pós Graduação em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos. Área de Concentração em Ciência dos Alimentos.
- Orientadora: Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.
Coorientador: Caio Gomide Otoni.
1. Biorrefinaria. 2. Resíduo cítrico. 3. Bioplásticos. 4. Biomassa lignocelulósica. I. Azeredo, Henriette Monteiro Cordeiro de, orient. II. Otoni, Caio Gomide, coorient. III. Título.

Câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Bioplásticos produzidos a partir de subprodutos de processamento de laranja

AUTORA: LETICIA BUENO DOS SANTOS

ORIENTADORA: HENRIETTE MONTEIRO CORDEIRO DE AZEREDO

COORDINADOR: CAIO GOMIDE OTONI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em ALIMENTOS E NUTRIÇÃO, área: Ciência dos Alimentos pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. HENRIETTE MONTEIRO CORDEIRO DE AZEREDO (Participação Virtual) Departamento de Instrumentação / Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária EMBRAPA

Profa. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA (Participação Virtual) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - Unesp

Prof. Dr. FERNANDO MASARIN (Participação Virtual)

Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Farmacêuticas UNESP Araraquara

Araraquara, 31 de maio de 2022

*Dedico esse trabalho à minha rede de apoio, sem
vocês nada disso teria sido possível. Dedico também a
todas as mulheres que um dia duvidaram de sua
capacidade e potencial, por causa do mundo machista
em que vivemos. Vocês podem!*

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e com o apoio e financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Agradeço primeiramente aos meus pais, que sempre reforçaram para mim e minha irmã a importância da educação e nunca mediram esforços para que nós duas alcançássemos nossos sonhos e objetivos. Gostaria de agradecer também à minha rede de apoio: meus queridos amigos Fauller e Paulo (para os íntimos, Queridão), minha saudade diária. Ter vocês por perto durante toda minha trajetória acadêmica tornou tudo mais suportável e alguns pesos foram mais fáceis de carregar. Ao Fauller: desde 2015 minha vida é mais colorida e feliz e isso é por causa de você. Não posso deixar de agradecer meu companheiro de vida, Gabriel, que sempre acreditou em mim e no meu potencial, mesmo quando eu não acreditava. Aos amigos que o mestrado me trouxe, em especial à Bárbara e à Anelyse, mulheres fantásticas de quem sinto muitas saudades. Ao Jô e ao Rodrigo, pelo gás final nesses últimos meses. À Isa, minha psicóloga, por me ajudar a sair do buraco em que eu estava. Não posso deixar de agradecer à Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP, minha universidade do coração e aos funcionários da Embrapa Instrumentação, em especial à Joana e Silvine, sempre solícitas e dispostas a ajudar. E, é claro, (por último, mas não menos importante) ao Caio, meu coorientador que sempre teve ótimas ideias e à Ette que, apesar de não gostar de pizza de rúcula, é uma excelente orientadora, sempre acolhedora, atenciosa e solícita. A Ette enxergou em mim a pesquisadora que eu duvidava que existia e pela confiança, eu agradeço demais, professora!

Resumo

A crescente conscientização em relação à saúde e alimentação, bem como mudanças de hábitos alimentares, aliadas ao aumento populacional, têm aumentado a demanda por frutas e seus subprodutos. Ainda que muitas frutas sejam principalmente consumidas *in natura*, muitas frutas são processadas em produtos mais estáveis, convenientes, baratos de transportar e com maior valor agregado. O processamento de frutas gera uma grande quantidade de resíduos e subprodutos, que são comumente descartados ou subutilizados. As comunidades científica e industrial têm, nos últimos anos, destinado a esses resíduos crescente interesse e atenção, buscando identificar e criar estratégias para seu reaproveitamento, convertendo-os em novos materiais e produtos. Um exemplo são os bioplásticos, materiais biodegradáveis e/ou derivados de fontes renováveis. Vários estudos têm explorado os subprodutos de processamento agroindustrial como fontes de macromoléculas que podem ser usados para formular materiais, como filmes para embalagens de alimentos. Por outro lado, a utilização de subprodutos integrais apresenta alguns desafios a serem superados. As diferenças entre as variedades, assim como diferenças sazonais, regionais e de maturação, influenciam na composição da biomassa, tornando difícil prever as propriedades finais dos materiais obtidos. Outro desafio é a dificuldade em dissolver simultaneamente os componentes, principalmente os lignocelulósicos, em um solvente comum. O presente trabalho teve como objetivo produzir, em escala de laboratório, filmes a partir de resíduos integrais (brutos) de processamento de laranja, utilizando pré-tratamento hidrotérmico da biomassa lignocelulósica em autoclave. Os filmes foram formulados a partir do tratamento de diferentes frações de laranja (casca, bagaço e polpa), combinadas e individualmente, a fim de se avaliar suas propriedades. As formulações tiveram adição de agentes plastificante (glicerol) e antiespumante e foram avaliadas em termos de suas propriedades mecânicas, ópticas (cor e opacidade), de barreira ao vapor de água e morfológicas (MEV). As matrizes vegetais também foram caracterizadas por meio de FTIR-ATR e RMN de ^{13}C . Os filmes apresentaram valores de resistência à tração de pelo menos 4 MPa e alongação na ruptura de pelo menos 7%. Dentre as formulações obtidas, o filme produzido a partir da fração de polpa foi o que apresentou menores valores de permeabilidade ao vapor de água. Os filmes também apresentaram atividade antioxidante e absorção de radiação UV, tornando-os candidatos para a utilização como embalagens ativas, por exemplo. Além disso, pode-se afirmar que o pré-tratamento hidrotérmico foi eficaz na produção de filmes coesos e homogêneos a partir de resíduos de laranja.

Palavras-chave: biorrefinaria; resíduo cítrico; bioplásticos; biomassa lignocelulósica

Abstract

The growing awareness regarding health and nutrition, as well as changes in eating habits and an increasing world population have increased not only fruit consumption, but also the demand for fruits and their by-products. Although fresh fruits are the most usual form of consumption for many fruits, some of them are usually processed into more stable and convenient products, easy and cheap to transport, and also with added value. The fruit processing generates a large amount of residues that usually end up underutilized or disposed, causing several environmental problems. In the last few years, scientific and industrial communities have shown great attention and interest in these materials in order to identify and develop strategies to reuse these by-products. An example of material that can be obtained from fruit processing by-products are bioplastics. These are biodegradable materials from renewable sources, which can potentially be used as an alternative to conventional (petroleum-derived) plastics. Many studies have been exploring fruit processing by-products as sources of macromolecules that can be used as food packaging materials. Using the bulk waste, on the other hand, presents some key challenges, which need to be overcome. The large varietal, regional as well as seasonal changes in their composition have a significant influence in the biomass composition, making it difficult to precisely predict the final properties of the obtained material. Another challenge is dissolving some bulk materials (especially lignocellulosic ones) in a common solvent. The objective of this project was to produce, in laboratory scale, bioplastics from bulk orange waste, by using a hydrothermal pretreatment on the biomass (in an autoclave). The residue fractions (peel, pomace and finisher pulp) were tested individually and combined in order to have their properties evaluated. A plasticizer agent (glycerol) and an antifoaming agent were added, and the films had their opacity, color, tensile properties, water vapor permeability and surface ultrastructure evaluated. The components of the biomass itself were also evaluated through ^{13}C , FTIR-ATR and Soxhlet extraction. The films presented tensile strength and elongation at break values of at least 4 MPa and 7% respectively. Among the formulations, the film made from orange pulp residue showed the lowest water vapor permeability. The films also showed antioxidant capacity and UV absorption, being potential candidates for applications like active food packaging. It can be stated that the hydrothermal pretreatment was effective for the production of cohesive and homogeneous films from orange residues. In general, these materials showed reasonable tensile properties, with results comparable to some other biopolymer materials in the literature.

Keywords: biorefinery; citrus waste; bioplastics; lignocellulosic biomass.

LISTA DE SIGLAS

B: filme biopolimérico produzido a partir da fração de bagaço
C: filme biopolimérico produzido a partir da fração de casca
CBP: filme biopolimérico produzido a partir da combinação das três frações de resíduo de laranja (casca, bagaço e polpa)
CFT: compostos fenólicos totais
DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazil
FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations
FCOJ: Suco de laranja concentrado e congelado
MHB: caldo Müeller Hinton
FRAP: ferric reducing antioxidant power
MHA: ágar Müeller Hinton
P: filme biopolimérico produzido a partir da fração de polpa
TSA: água triptona de soja

Sumário

1. Introdução	7
2. Revisão bibliográfica	9
2.1 Biomassa lignocelulósica	9
2.2 Produção de laranja	9
2.3 Valorização de resíduos agroindustriais	10
2.4 Pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica	13
3. Objetivos	14
4. Material e métodos.....	15
4.1 Caracterização da biomassa lignocelulósica.....	15
4.1.1 Identificação de celulose, pectina e lignina por Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN)	16
4.1.2 Determinação do teor de carboidratos estruturais	16
4.1.3 Determinação do teor de lignina insolúvel	17
4.1.4 Determinação do teor de lignina solúvel	18
4.1.5 Determinação do teor de pectina	18
4.1.6 Determinação do teor de extrativos	19
4.1.7 Determinação de açúcares totais.....	19
4.2 Testes preliminares – pré-tratamentos	21
4.3 Caracterizações dos filmes	25
4.3.1 Determinação da espessura.....	25
4.3.2 Teor de umidade	25
4.3.3 Gramatura	25
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura	26
4.3.5 Análise Colorimétrica.....	26
4.3.6 Difractometria de raios-X (DRX).....	26
4.3.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – ATR).27	

4.3.8	Análise termogravimétrica (TGA).....	27
4.3.9	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	27
4.3.10	Absorção de luz na região no ultravioleta	27
4.3.11	Molhabilidade.....	28
4.3.12	Permeabilidade a vapor de água	28
4.3.13	Ensaio de tração.....	28
4.3.14	Determinação do teor de compostos fenólicos totais (CFT) e da atividade antioxidante	29
4.3.15	Atividade antimicrobiana	31
5	Análise estatística.....	32
6	Resultados e discussão	32
6.1	Caracterização da biomassa lignocelulósica.....	32
6.1.1	Identificação de celulose, hemicelulose e lignina, por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³ C.....	32
6.1.2	Determinação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina CLAE	33
6.1.3	Determinação de pectina	35
6.1.4	Determinação do teor de extrativos	35
6.1.5	Determinação do teor de açúcares totais	37
6.2	Testes preliminares – pré-tratamentos	38
6.2.1	Determinação da espessura, gramatura e teor de umidade dos filmes	42
6.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	42
6.2.3	Análise Colorimétrica.....	43
6.2.4	Difratometria de raios-X (DRX).....	45
6.2.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	46
6.2.6	Análise termogravimétrica	47
6.2.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	48
6.2.8	Absorção ultravioleta.....	50
6.2.9	Molhabilidade.....	50

6.2.10 Permeabilidade ao vapor de água	51
6.2.11 Ensaio de tração	52
6.2.12 Determinação dos compostos fenólicos totais (CFT) e da atividade antioxidante	54
6.2.13 Atividade antimicrobiana	55
7. Conclusões	56
8. Referências bibliográficas	57

1. Introdução

Amplamente consumidas devido aos comprovados benefícios de sua ingestão para a saúde, as frutas desempenham papel importante na dieta e vida humanas. Esse fato, aliado à crescente conscientização em relação à saúde e alimentação, tem catalisado mudanças de hábitos alimentares que, na medida em que a população cresce, tem aumentado a demanda por frutas e, como consequência, a geração de subprodutos de seus processamentos (Sagar et al., 2018; Villacís-Chiriboga et al., 2020). A produção mundial de frutas frescas foi de 883 milhões de toneladas em 2019, tendo o Brasil como terceiro produtor mundial (Statista, 2021). Ainda que geralmente consumidas *in natura*, grande parte das frutas é processada em produtos mais estáveis, convenientes, logisticamente mais favoráveis e de maior valor agregado. Sucos, polpas, néctares, doces e geleias são alguns destes produtos, que resolvem parcialmente a limitação imposta pela alta perecibilidade e sazonalidade das frutas (Barret et al., 2004).

O processamento de alimentos gera em torno de 30% de resíduos, que em sua maior parte são descartados ou utilizados na alimentação animal ou em outras aplicações de baixo valor agregado. Desse total, apenas 2-3% são convertidos em produtos para uso humano (Monspart-S, 2006). Contudo, as comunidades científica e industrial têm destinado a esses resíduos crescente interesse, buscando identificar e criar estratégias para reaproveitamento e conversão em novos materiais e produtos (Xu et al., 2019). Têm, contudo, buscado identificar e criar estratégias para reaproveitamento desses subprodutos, por exemplo convertendo-os em novos materiais (Xu et al., 2019). No que diz respeito à valorização dos subprodutos do processamento de produtos agrícolas, podem-se citar as abordagens associadas ao conceito de biorrefinaria, em que há a extração e recuperação de compostos de interesse e a subsequente produção, a partir da biomassa, de compostos químicos de plataforma, combustíveis e materiais (Klitkou et al., 2019). Essa abordagem vai de encontro aos princípios da economia circular, que prevê a recuperação e valorização de subprodutos, permitindo, dessa forma, que eles sejam recolocados na cadeia de suprimentos, evitando-se perdas e impactos ambientais e possibilitando crescimento econômico (Campos et al., 2020). Um exemplo do que pode ser obtido a partir dos subprodutos do processamento de frutas são os bioplásticos, materiais biodegradáveis e/ou derivados de fontes renováveis, que merecem destaque por ajudarem a reduzir a dependência da economia em recursos não renováveis.

Ainda que largamente utilizados e indispensáveis à vida moderna, a maioria dos plásticos convencionais combina duas limitações do ponto de vista ambiental: não originar de fontes

renováveis – já que são derivados de petróleo, uma matéria-prima fóssil – e não ser biodegradável – já que apresentam lenta decomposição, por serem resistentes a ataques de micro-organismos –, por isso acumulando-se no meio ambiente após descarte indevido (Barnes et al., 2009). A estimativa é de que 8,3 bilhões de toneladas de plástico virgem tenham sido produzidas no mundo até 2017 (Geyer; Jambeck; Law, 2017). Estima-se que, se as tendências atuais de produção e gerenciamento permanecerem as mesmas até 2050, serão acumulados cerca de 1,2 bilhão de toneladas de plásticos e resíduos plásticos no meio ambiente, particularmente em aterros (Geyer; Jambeck; Law, 2017). A utilização de polímeros biodegradáveis e/ou derivados de fontes renováveis representa uma alternativa para minimizar os impactos causados pela produção e utilização desses materiais convencionais, particularmente para aplicações de uso único (Shen et al., 2020).

A abordagem de produção de materiais a partir de compostos extraídos de subprodutos agroindustriais já é consolidada na literatura. Dentre eles, podem-se citar filmes baseados em pectina extraída de cascas de romã (Oliveira et al., 2016; Pereira et al., 2016) e de banana (Oliveira et al., 2017), assim como de amido extraído das amêndoas de caroço de manga (Melo et al., 2019; Oliveira et al., 2018; Silva et al., 2019). Outro exemplo é filme de celulose bacteriana adicionados de lignina e nanocristais de celulose, ambos obtidos a partir de resíduos de poda de cajueiros (Sá et al., 2020).

A incorporação de subprodutos brutos – i.e. sem tratamento prévio além de secagem/desintegração – a matrizes (bio)poliméricas para a formação de filmes também tem sido abordada. As propriedades dos materiais resultantes sofrem forte influência tanto da composição do subproduto como da sua interação com a matriz polimérica. Esta abordagem vem se mostrando cada vez mais promissora para a valorização de biomassas lignocelulósica, amilácea e pécica residuais, permitindo um rendimento maior quando comparada ao isolamento de componentes (e.g. celulose, lignina, pectina e amido) para a posterior formação de filmes. Visto que nada é extraído, o maior rendimento é traduzido em benefício econômico, acompanhado de um benefício ambiental já que a necessidade de reagentes químicos agressivos necessários às etapas de extração é eliminada.

Uma estratégia interessante, embora menos explorada que as mencionadas, é a utilização integral da biomassa residual para a conversão direta em filmes, contribuindo de forma ainda mais eficiente para sua destinação e valorização. A utilização integral da biomassa lignocelulósica esbarra, porém, em um desafio tecnológico: a recalcitrância da estrutura vegetal. Para que se possa processar essa biomassa em produtos coesos e homogêneos, aplica-se uma etapa prévia ao processamento de fato, de forma a aumentar a área superficial

específica e a porosidade do material, diminuir a cristalinidade da celulose e separar hemiceluloses e ligninas. A essa etapa prévia dá-se o nome de pré-tratamento. Dentre as diversas possibilidades de pré-tratamentos para os materiais lignocelulósicos, o emprego de água e altas temperaturas é particularmente promissora em comparação aos métodos hidrolíticos (ácidos ou alcalinos), que requerem o uso de agentes químicos muitas vezes de preocupação ambiental e/ou econômica. O uso da água como agente de pré-tratamento da biomassa tem sido recomendado como um processo limpo e ambientalmente correto, compatível com os preceitos da química verde, visto que evita problemas de corrosão e elimina a necessidade de neutralização do resíduo ao final do processo. Além disso, já foi reportado que o tratamento hidrotérmico maximiza mudanças físicas na celulose, enquanto minimiza sua hidrólise. Essas mudanças incluem a diminuição da cristalinidade da celulose e o aumento da porosidade e da área superficial específica do material (Mok; Antal, 1992).

2. Revisão bibliográfica

2.1 Biomassa lignocelulósica

Por biomassa lignocelulósica, compreende-se a matéria orgânica proveniente de fontes vegetais e de seu processamento, como os resíduos agroindustriais. Essa biomassa é composta em sua maioria por celulose, hemicelulose e lignina, além de outros compostos minoritários como proteínas, lipídeos, açúcares simples e ácidos orgânicos (Otoni et al., 2021). A biomassa lignocelulósica vem sendo explorada como potencial e promissora fonte de energia renovável, de forma a diminuir a dependência e o consumo de combustíveis fósseis. De aplicação abrangente e diversa, essa biomassa pode ser utilizada para a produção de combustíveis, compostos químicos e aditivos, além de materiais biopoliméricos (Klitkou et al., 2019).

Os resíduos agroindustriais são uma grande fonte de biomassa lignocelulósica e têm se tornado cada vez mais uma preocupação econômica e ambiental. Estima-se que cerca de um terço dos alimentos produzidos mundialmente seja perdido ou desperdiçado (aproximadamente 1,3 bilhão de toneladas ao ano). Frutas e hortaliças, juntamente com raízes e tubérculos, são os que possuem as maiores perdas ao longo da cadeia produtiva. Essas perdas representam cerca de US \$ 680 bilhões nos países desenvolvidos e US \$ 310 bilhões nos países em desenvolvimento (FAO, 2019), sendo agravadas devido à falta de estratégias adequadas de preservação para culturas perecíveis.

2.2 Produção de laranja

Anualmente, há uma produção mundial de aproximadamente 70 milhões de toneladas de laranjas (FAO, 2016), das quais aproximadamente 40-60% são processados para a produção

de suco (Wikandari et al., 2015). Da massa original, 50% é o resíduo gerado pela indústria de suco (López; Li; Thompson, 2010). A fração restante após o processamento contém, em sua maioria, casca, fragmentos de polpa, sementes e resíduos de membranas (Wikandari et al., 2015). A mistura desses resíduos é rica em polissacarídeos como pectina, hemicelulose e celulose nas cascas e membranas. Há também a presença de mono- e dissacarídeos na forma de açúcares solúveis (frutose, glicose, xilose, sacarose e ramnose) (Zanaella, 2013) provenientes da polpa, assim como ácidos orgânicos, óleos essenciais e sais. No Brasil, o início das indústrias de produtos cítricos se deu por volta da década de 1960 e, atualmente, o país responde por 76% de participação no comércio mundial de suco de laranja, 34% na produção mundial de laranjas e 56% na produção mundial de suco de laranja (Neves; Trombin, 2017). O Brasil tem São Paulo como o maior estado produtor de laranja do mundo, em que a produção anual gira em torno de 350 milhões de caixas (sendo a caixa padrão de 40,8 kg). Desse total, 75% destinam-se à industrialização, podendo variar de acordo com a safra, devido a fatores climáticos e condições de mercado, por exemplo (Darros-Barbosa; Curtolo, 2005). A produção brasileira de suco de laranja concentrado e congelado (FCOJ, da sigla em inglês *frozen concentrate orange juice*) na safra 2020/21 foi estimada em cerca de 818 mil ton (G1, 2021). Tendo-se em conta que, para produzir 1 ton de FCOJ, sejam necessárias cerca de 10,8 t de laranja (Canal Rural, 2021), é estimado que aproximadamente 8,8 milhões de toneladas de laranjas sejam processadas, produzindo cerca de 4,4 milhões de toneladas de resíduos. Tais resíduos são riquíssimos em matéria orgânica, altamente fermentáveis e com alta atividade de água, não podendo ser descartados no meio ambiente (Ángel Siles López; Li; Thompson, 2010). Por serem fontes importantes de polissacarídeos e compostos antioxidantes, tais resíduos podem ser usados para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis ativos (antioxidantes e absorvedores de UV), contribuindo de forma efetiva para uma destinação mais adequada desses subprodutos, bem como uma valorização dos mesmos. Resíduos de laranja já foram utilizados como reforço em matrizes petroquímicas ou biológicas (Abass, 2015; Aigbodion¹ et al., 2013; Hall. Nick, 2016). Nesses trabalhos, os autores relatam aumento das propriedades mecânicas dos produtos quando comparados ao polímero puro. O melhoramento dessas propriedades mecânicas é provavelmente efeito da presença de fibras celulósicas.

2.3 Valorização de resíduos agroindustriais

No que diz respeito à valorização dos subprodutos do processamento de produtos agrícolas, podem-se citar as abordagens associadas ao conceito de biorrefinaria, em que há a

extração e recuperação de compostos de interesse e alto valor, e a subsequente produção, a partir da biomassa, de compostos químicos, combustíveis e materiais (Klitkou et al., 2019). Essa abordagem vai de encontro aos princípios da economia circular, que prevê a recuperação e valorização de subprodutos, permitindo, dessa forma, que eles sejam recolocados na cadeia de suprimentos, evitando-se perdas ambientais e possibilitando o crescimento econômico (Campos et al., 2020). Diversos estudos estão buscando alternativas sustentáveis de reaproveitamento desses resíduos, como a produção de biocombustíveis (Choi et al., 2015; Edwiges et al., 2018; Pavi et al., 2017) e recuperação de energia (Di Maria et al., 2015; Eriksson; Spångberg, 2017).

Outro exemplo do que pode ser obtido a partir dos subprodutos do processamento de frutas são os bioplásticos, aqui considerados materiais biodegradáveis e derivados de fontes renováveis, que merecem destaque por também serem potenciais alternativas aos plásticos derivados de fontes fósseis. Vários estudos têm explorado os subprodutos de processamento agrícola como fontes de biopolímeros, como polissacarídeos (Christiaens et al., 2015; Melo et al., 2019; Müller-Maatsch et al., 2016; Pereira et al., 2016) e biopoliésteres (Manrich et al., 2017), que podem ser usados para formular materiais como filmes para embalagens de alimentos (Manrich et al., 2017; Melo et al., 2019; Oliveira et al., 2016).

São relativamente comuns os trabalhos que relatam a exploração de resíduos agroindustriais como fontes de compostos para elaboração de materiais biopoliméricos. Em um exemplo recente, Melo et al. (2019) isolaram amido, compostos fenólicos e óleo a partir de semente de manga e elaboraram filmes a partir desses compostos. Em outro exemplo, Oliveira et al. (2017) formularam filmes a partir de pectina e nanocristais de celulose, ambos isolados a partir de cascas de banana.

Por outro lado, poucos foram os estudos que exploraram o desenvolvimento de materiais usando farinhas/pós de subprodutos integrais (brutos) de processamento industrial, não apenas como fonte de compostos a serem extraídos. Portanto, doravante citam-se trabalhos baseados em resíduos integrais do processamento industrial. Chen et al. (2014) desenvolveram filmes de bagaço de cana-de-açúcar, que exibiram forte absorção na região do ultravioleta, o que sugere uma possível aplicação desses materiais como embalagens para conservação de alimentos oxidáveis. Perotto et al. (2018) relataram ter observado que os filmes de subprodutos de chicória apresentaram atividade antioxidante devido à presença de antocianinas, tornando esses materiais possíveis candidatos a materiais de embalagem antioxidantes. Gustafsson et al. (2019) relataram não só o uso do bagaço de maçã para a preparação de filmes, mas também para a obtenção de objetos 3D por moldagem por

compressão, ressaltando assim, o potencial da utilização direta dos subprodutos agroindustriais para a produção de bioplásticos. Borah et al. (2017) utilizaram pós de casca de batata e bagaço de limão doce, e Andrade et al. (2016) usaram farinhas mistas de frutas, bem como farinhas de resíduos vegetais.

A maioria dos resíduos agroindustriais possui componentes que contribuem para a formação de filmes - como polissacarídeos e proteínas, que atuam como matrizes (componentes principais) de filmes. Outros compostos, como açúcares simples (mono e dissacarídeos) ou ácidos orgânicos, por exemplo, melhoram a elongação dos filmes, mas tendem a reduzir a resistência (Otoni et al., 2021). A heterogeneidade na composição dos resíduos agroindustriais também leva à produção de materiais opacos ao invés de transparentes, visto que os componentes da biomassa apresentam diferentes propriedades ópticas (índice de refração e absorção da luz). Em aplicações em que o produto precisa estar visível ao consumidor, essas propriedades são indesejadas. Por outro lado, a barreira à luz derivada da opacidade pode ser adequada a produtos suscetíveis à foto-oxidação.

A utilização desses subprodutos agroindustriais de forma integral apresenta vantagens ambientais e econômicas. A primeira vantagem é o maior rendimento do produto final (visto que todas as frações são virtualmente aproveitadas) e há menor geração de resíduo. Além disso, a extração química é evitada e o uso de reagentes químicos agressivos é minimizado, o que implica em menor tempo de processamento, redução de custos e menores impactos ambientais. Alguns compostos ativos presentes na composição desses subprodutos agroindustriais também podem contribuir para as propriedades ativas (como antioxidantes ou antimicrobianas) do material final (Otoni et al., 2021). A utilização desses subprodutos de maneira integral apresenta, contudo, alguns desafios a serem superados. As diferenças entre as variedades, assim como diferenças sazonais, regionais e de maturação influenciam na composição da biomassa, tornando difícil prever de forma precisa as propriedades resultantes dos materiais obtidos. Outro desafio é a dissolução simultânea dos componentes, principalmente em matérias-primas lignocelulósicas, em um solvente comum (Otoni et al., 2021). Solventes capazes de dissolver diferentes frações já foram utilizados, como DMSO e líquidos iônicos. Há também o uso de ácido trifluoroacético (TFA), ácido orgânico capaz de dissolver celulose, induzir parcialmente sua despolimerização e reduzir sua cristalinidade, além de hidrolisar as ligações éster na estrutura da lignina.

Farinhas de alguns resíduos agroindustriais foram utilizadas por Andrade et al. (2016) para a produção de filmes, em que o procedimento experimental se resumiu a tratamentos físicos simples, como dispersão em água, aquecimento e técnicas de separação

(filtração/centrifugação) para remoção de partículas maiores. Os autores utilizaram resíduos de frutas e hortaliças gerados do preparo de bebidas isotônicas para o preparo dos filmes, a partir da dispersão da farinha desses resíduos em água. Os filmes resultantes apresentaram rigidez muito baixa (Módulo de Young = 3,2 kPa). Também há registros na literatura de trabalhos que utilizaram tratamento com ultrassom para quebrar partículas poliméricas em farinhas de limão doce e casca de batata a fim de melhorar as propriedades mecânicas dos materiais resultantes e torná-los mais uniformes (Borah; Das; Badwaik, 2017a). Ainda que o uso de ultrassom tenha melhorado as propriedades mecânicas dos materiais frente aos não tratados com ultrassom, eles ainda apresentaram módulo de Young muito baixo (28 kPa), o que sugere a necessidade de um pré-tratamento mais severo para separação entre os componentes principais da biomassa lignocelulósica.

2.4 Pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica

Pré-tratamentos são processos utilizados antes da transformação da biomassa em algum produto de interesse, visando diminuir a recalcitrância da biomassa e separar algumas frações e diminuir a cristalinidade, tornando a matéria-prima mais propícia a formar um material contínuo. Há diferentes pré-tratamentos possíveis envolvendo biomassa lignocelulósica, podendo ser biológicos, físicos, químicos ou físico-químicos. Dentre os trabalhos disponíveis na literatura, há aqueles focados em pré-tratamentos químicos, como o uso de hidróxido de amônio e ácido ortofosfórico para reduzir as interações entre as cadeias poliméricas de farinhas mistas de frutas e hortaliças, permitindo a formação de materiais coesos (Fai et al., 2016). Ácido trifluoroacético (TFA) a 3% foi usado no pré-tratamento de cascas de vagem de cacau, espinafre e salsa em períodos que variaram de 3 a 2 semanas (Bayer et al., 2014). Em trabalho realizado por Perotto et al. (2018b), uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 5% foi utilizada a 40°C por 12 h no pré-tratamento de farinhas de resíduos vegetais de couve-flor, cenoura, chicória e salsa. Infelizmente, esses trabalhos não relataram a comparação das propriedades dos materiais produzidos com ou sem um determinado pré-tratamento, o que não permite que se avalie o efeito do pré-tratamento sobre a formação de filmes (ou suas propriedades).

Há também métodos alternativos ao uso de reagentes químicos para o tratamento da biomassa lignocelulósica, como a utilização de métodos hidrotérmicos, que utilizam água em altas temperaturas sob pressão aumentada, agindo como catalisador no rompimento da biomassa. Espera-se do tratamento hidrotérmico uma separação entre os principais componentes de biomassa lignocelulósicas (a saber, celulose, lignina e hemicelulose), devido

ao seu efeito de desconstrução parcial nas moléculas que compõem essa estrutura, mas com poucas alterações em suas estruturas moleculares (Sun et al., 2021).

O emprego da água como agente de pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas é considerado um método ambientalmente correto e limpo, comparado àqueles que fazem uso de agentes químicos. Além disso, não é necessário realizar a neutralização do resíduo ao final do processo e problemas de corrosão do maquinário são evitados (Mok; Antal, 1992). Quando em elevadas pressões e temperaturas, a água tem seu equilíbrio deslocado na direção de formação de maior quantidade de íons hidrogênio ($k_{\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}} = 1,008 \times 10^{-14}$ e $k_{\text{H}_2\text{O}, 100^\circ\text{C}} = 51,3 \times 10^{-14}$) (Imman, et al., 2013). No pré-tratamento hidrotérmico, considera-se que ocorre a autohidrólise das ligações lignocelulósicas na presença dos íons H^+ , que são gerados a partir da água e grupos acetila liberados das hemiceluloses. Os íons H^+ gerados atuam como catalisadores do processo, devido à alta temperatura, tornando o meio propício para hidrólise ácida (Akiya; Savage, 2002). Há também o rompimento da estrutura lignocelulósica devido à alta pressão, diminuindo a cristalinidade da celulose e seu grau de polimerização (Garrote et al., 1999). Durante o tratamento hidrotérmico, ocorre a degradação parcial das hemiceluloses, com a formação de pentoses e hexoses. O ambiente levemente acidificado leva à quebra de ligações em xilanos e substituições acetila, gerando furfural e hidroximetilfurfural. A lignina, por sua vez, não deixa de sofrer alterações em sua estrutura, tendo suas ligações β -O-4 clivadas, expondo agrupamentos hidroxila antes protegidos por sua estrutura (Sun et al., 2021).

Durante o pré-tratamento, são formados diversos produtos de degradação da biomassa devido à desestruturação da fibra lignocelulósica. A composição desses produtos, bem como sua concentração, são variáveis de acordo com o tipo de pré-tratamento e as condições aplicadas.

3. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo produzir, em escala de laboratório, filmes de resíduos integrais (brutos) de processamento de laranja, para posterior aplicação em embalagens de alimentos.

3.1 Objetivos específicos

- Viabilizar a produção de bioplásticos a partir de diferentes frações de subprodutos de laranja, utilizando o pré-tratamento hidrotérmico em autoclave, sem a adição de qualquer reagente como ácidos ou bases;
- Avaliar os efeitos do pré-tratamento sobre os subprodutos;

- Caracterizar os materiais desenvolvidos frente às suas propriedades mecânicas e compará-los com outros materiais biopoliméricos também obtidos a partir do aproveitamento de subprodutos, relatados na literatura;
- Avaliar as capacidades antioxidante, de absorção UV e antimicrobiana dos materiais, para a prospecção de possíveis aplicações como embalagens ativas.

4. Material e métodos

O resíduo de laranja (variedade Pera Rio) utilizado nesse trabalho foi cedido pela empresa John Bean Technologies (JBT, Araraquara, SP, Brasil), sendo composto de 4 frações (casca, fragmento de casca, bagaço e polpa) (Figura 1).

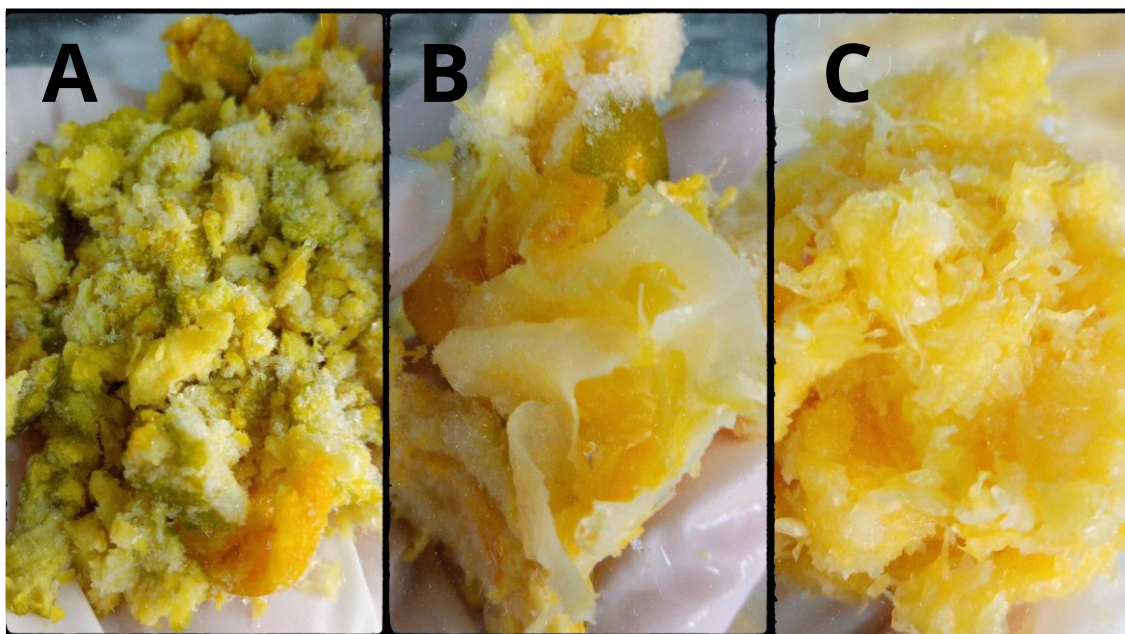


Figura 1 Detalhe dos resíduos (A) casca/fragmento; (B) bagaço e (C) polpa.

4.1 Caracterização da biomassa lignocelulósica

A biomassa antes e após o tratamento hidrotérmico foi caracterizada por meio das técnicas descritas a seguir. Para a caracterização do resíduo sem tratamento hidrotérmico, a biomassa foi seca em estufa (TECNAL, modelo TE-394/2) por aproximadamente 24 h a 70°C e desintegrada em moinho de facas (SOLAB, modelo SL 31) para formação de pós (farinhas), utilizando-se peneira de 30 mesh. Posteriormente, o pó obtido no moinho foi peneirado em peneira de análise granulométrica (BRONZINOX Ltda.) de 35 mesh (500 µm). Já a biomassa tratada (o tratamento é descrito abaixo) teve amostras das frações primeiramente congeladas a -25°C por 24 h e liofilizadas (Liotop L-101) a -41°C por 72 h.

4.1.1 Identificação de celulose, pectina e lignina por Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN)

A identificação de componentes da matriz como celulose, pectina e lignina foi feita por ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido, polarização cruzada (CP) com rotação em torno do ângulo mágico (MAS) a partir das farinhas de cada fração dos resíduos de laranja em espectrômetro Avance III HD (Bruker). As amostras foram empacotadas em rotor de zircônia de 4 mm e rotacionadas a 10 kHz. Para evitar interferência na análise, os açúcares solúveis presentes na amostra foram removidos por meio de lavagens com água (quatro, no total) e centrifugações das farinhas (13.304 g, 10 min; HETTICH, modelo Rotina 380R).

4.1.2 Determinação do teor de carboidratos estruturais

Para a determinação dos carboidratos estruturais, pectina (interferente na análise) foi eliminada das frações já sem extrativos. A extração foi feita misturando-se a biomassa a uma solução de ácido cítrico (pH 1,5), na proporção 1:20 (m/v) e a mistura foi deixada em agitação por 1 h a 70°C. Após esse tempo, a mistura foi filtrada em papel de filtro, adicionando-se etanol 98% (1:1, v/v) à fração líquida, que ficou em repouso por 20 h. Depois da precipitação da pectina, o excesso de etanol foi removido, e a pectina, seca a 105°C por 48 h em estufa. A biomassa livre de pectina foi seca em estufa a 60°C por 48 h. O material sólido retido no filtro foi então submetido a uma nova etapa de hidrólise ácida, realizada com ácido forte concentrado (H_2SO_4 72%, m/m) visando à quebra total dos carboidratos da biomassa a seus componentes monoméricos. Durante esse processo, uma parte da lignina (lignina solúvel) é solubilizada, e o sólido resultante é composto por lignina insolúvel e cinzas.

Para a hidrólise ácida, pesaram-se 300 mg de cada amostra, que foram transferidas para frascos de vidro em banho termostático a 30°C. Em cada tubo foram adicionados 3 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m), agitando-se moderadamente, a cada 10 min, o conteúdo dos frascos com o auxílio de um bastão de vidro. Após 60 min, os frascos foram retirados do banho e adicionados de 84 mL de água deionizada, sendo agitados vigorosamente após o fechamento. Como próxima etapa, os frascos foram colocados em autoclave por 60 min a 121°C e pressão de 1,2 kgf/cm². Ao final do processo, os frascos foram deixados para esfriar em temperatura ambiente.

Após o resfriamento, o conteúdo dos frascos foi filtrado a vácuo em filtros de vidro sinterizado (porosidade n° 4), previamente secos e com massa determinada. Ambas as frações líquida e sólida coletadas foram utilizadas para a quantificação de carboidratos estruturais e

das ligninas insolúvel e solúvel, de acordo com as metodologias reconhecidas pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL).

Os carboidratos estruturais tiveram seus teores determinados por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC WATERS), usando uma coluna Biorad Aminex HPX-87P, e detector de índice de refração (WATERS, 2414), nas condições que se seguem: fase móvel água ultrapura, com vazão de 0,6 mL/min, temperatura de coluna de 85°C, tempo de corrida de 50 min e volume de injeção de 20 µL.

A quantificação de cada composto presente na biomassa foi feita por meio de curvas de calibração construídas para cada componente analisado, a saber: glicose (monômero constituinte da celulose), xilose, arabinose, manose e galactose (monômeros constituintes de hemiceluloses). A partir da análise cromatográfica, tem-se a concentração de cada monômero analisado. A correção com seu respectivo polímero se dá, primeiramente, pela obtenção da massa de cada monômero presente no volume total de líquido que foi adicionado à hidrólise ácida da amostra (0,087):

$$M_{monômero} = [monômero] \times VOLUME \quad (\text{Equação 1})$$

Em que $M_{monômero}$ é a massa do monômero quantificado e $[monômero]$ é a concentração do monômero obtida por meio da análise cromatográfica. Se diluída antes da injeção, o fator de diluição deve ser considerado.

É necessário também corrigir a massa total dos monômeros em relação ao polímero correspondente, visto que o processo de polimerização é uma reação de desidratação. Para tal, utilizam-se os fatores de correção que constam no método para cada monômero quantificado.

$$M_{mon,corr} = M_{monômero} \times F \quad (\text{Equação 2})$$

Onde $M_{mon,corr}$ é a massa do monômero corrigida, e F o fator de correção. Por fim, pode-se calcular então a porcentagem do carboidrato estrutural correspondente em relação à biomassa seca da fração analisada, como se segue:

$$\%Carboidrato = \left(\frac{M_{mon,corr}}{M_{amostra}} \right) \times \left(\frac{1}{MS} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que $\%Carboidrato$ corresponde à porcentagem de cada carboidrato estrutural presente na amostra original.

4.1.3 Determinação do teor de lignina insolúvel

O teor de lignina insolúvel foi determinado a partir do sólido retido nos filtros de vidro sinterizado, de acordo com o método de Klason (Morais; Rosa; Marconcini, 2010). Os filtros de vidro contendo o sólido após a filtração foram colocados em estufa com circulação de ar a 105°C, guardados em dessecador e pesados. O valor percentual de lignina insolúvel foi determinado descontando-se o valor de cinzas previamente obtido.

$$\%Lignina_{insolúvel} = \frac{M_{lig\ insol} - M_{cinzas}}{M_{amostra\ seca}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Em que $M_{lig\ insol}$ = massa de lignina insolúvel seca (g); M_{cinzas} = massa de cinzas contida na amostra (g); e M_{seca} = massa da amostra sem extrativos e pectina (g).

4.1.4 Determinação do teor de lignina solúvel

Os teores de lignina solúvel presente na biomassa foram determinados por espectrometria na região UV em leitor de microplaca (Epoch, Biotek), em comprimento de onda de 240 nm, no primeiro filtrado recolhido ao final da hidrólise ácida, de acordo com o método NREL (Sluiter et al., 2011).

Para a análise, uma solução 4% de ácido sulfúrico foi utilizada como branco e também para a diluição das amostras. Todos os valores das diluições realizadas foram registrados. O cálculo do teor de lignina solúvel foi realizado por meio da seguinte equação:

$$LS = \left(\frac{(A_{amostra} - B) \times 0,087 \times (V_{amostra} + V_B)}{25 \cdot M_{amostra}} \right) \times \left(\frac{1}{MS} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Em que LS é o teor de lignina solúvel da amostra, em base seca; $A_{amostra}$ é a absorbância medida da amostra; B é a absorbância do branco; 0,087 é o volume da solução na hidrólise ácida, em litros; $V_{amostra}$ corresponde ao volume de amostra adicionado para leitura; V_B é o volume de solução ácida 4%; M_{massa} é a massa inicial de amostra colocada nos tubos no início do procedimento (~0,3 g); e MS corresponde ao teor de matéria seca da amostra. A constante de absorvidade é igual a 25.

4.1.5 Determinação do teor de pectina

Em duplicata, 5 g de cada fração de resíduo de laranja (antes e após o tratamento hidrotérmico) foram adicionados de 150 mL de uma solução 0,05 mol.L⁻¹ de HCl, mantidos sob aquecimento a 100°C com agitação magnética por 1 h. Então, filtrou-se a dispersão resultante a vácuo, e o filtrado foi recolhido e reservado. O sólido retido no papel de filtro foi submetido novamente à etapa de aquecimento mencionada. Ao final do segundo processo, os filtrados de cada etapa foram misturados e resfriados à temperatura ambiente. Foram

adicionados dois volumes de solução de 95% (v/v) etanol acidificada com 0,05 mol.L⁻¹ de HCl ao filtrado, de forma a precipitar a pectina (Sudhakar; Maini, 2000).

Após precipitada, a pectina resultante foi filtrada em papel de filtro comum previamente pesado, e lavada com 200 mL de uma solução 65% (v/v) etanol acidificada com 0,05 mol.L⁻¹ de HCl. O papel de filtro contendo a pectina precipitada foi seco em estufa a 50°C até atingir massa constante. A determinação de pectina foi feita segundo a equação:

$$\%pectina = \frac{m_2 - m_1}{m_3} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

m_1 = massa do papel de filtro

m_2 = massa do papel de filtro com a pectina após secagem

m_3 = massa da fração de resíduo pesada inicialmente

4.1.6 Determinação do teor de extrativos

Extrativos são determinados como os compostos solúveis não estruturais presentes na biomassa lignocelulósica. A quantificação do teor de extrativos foi feita pelo método de Soxhlet, comparando-se o teor de extrativos obtidos a partir do uso de dois solventes: hexano (para extração de compostos apolares) e etanol (para compostos polares). A extração foi realizada em duplicata para cada fração do resíduo de laranja de acordo com Hegazy; Ibrahim (2012) com modificações. Partiu-se de aproximadamente 4 g do pó e 150 mL de solvente e o processo ficou em curso durante 18 h para garantir o máximo rendimento da extração. Ao final do processo, o solvente foi evaporado em rotaevaporador (FISATOM, modelo 801) e o balão contendo os extrativos foi colocado em estufa por 1 h a 105°C. Em seguida, o balão foi colocado para resfriar em dessecador por pelo menos 30 min antes da pesagem para quantificação dos extrativos.

Além da quantificação dos extrativos, também foi feita a remoção dos mesmos para a determinação dos teores de carboidratos estruturais e lignina. Para a etapa de remoção, 8 g de cada amostra foram colocadas em extrator Soxhlet, inicialmente com etanol, por 24 h. Após esse tempo, o solvente foi trocado para hexano e deixado em extração por mais 12 h. Ao final do processo, as amostras livres de extrativos foram secas em estufa com circulação de ar, a 105°C, até peso constante.

4.1.7 Determinação de açúcares totais

Para a determinação de açúcares totais, utilizou-se o método da antrona (Athira, 2017), uma cetona aromática tricíclica. Quando em condições ácidas, ela reage com os açúcares presentes na amostra, desidratando-os para a formação de furfural. Esse composto reage com a forma ativa da antrona, o antranol, resultando num composto esverdeado quando diluído e azulado quando em soluções concentradas (Figuras 2 e 3). A solução possui absorção máxima em 620 nm.

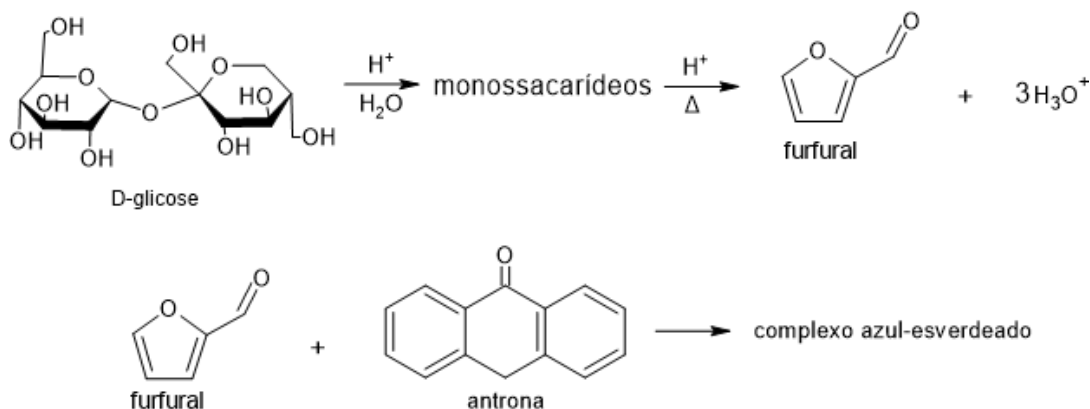


Figura 2 Esquema de reação entre os açúcares da amostra e a solução ácida de antrona para formação do complexo colorido.

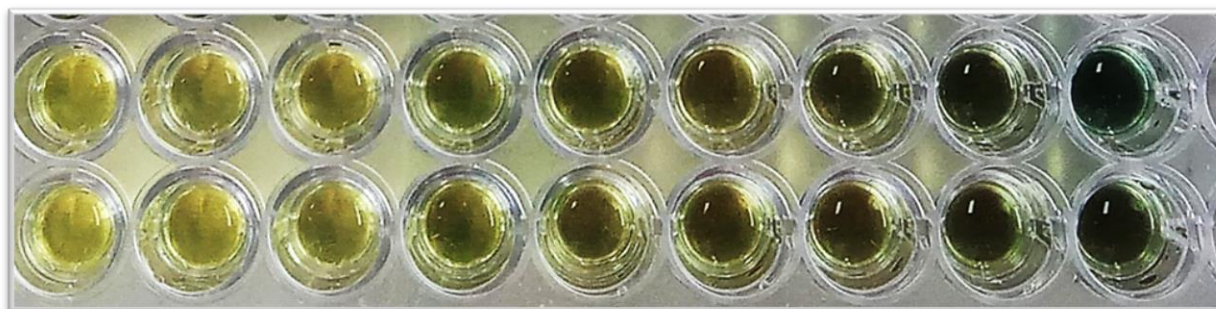


Figura 3 Diversas concentrações de solução de D-glicose após formação do complexo azul-esverdeado.

Como primeira etapa, prepararam-se diversas soluções de D-glicose anidra de concentrações conhecidas para determinação da curva de calibração e a solução ácida de antrona (200 mg em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado).

O preparo da amostra foi feito pesando-se aproximadamente 1 g de cada farinha (antes e após o tratamento hidrotérmico) com posterior adição de 10 mL de água destilada. A mistura foi deixada em agitação por 2 h a 170 rpm, a 25°C em shaker (TECNAL, TE-4200). Após o tempo de agitação, o extrato foi centrifugado (HETTICH, modelo rotina 380R) a 13.304 g por 10 min, e o sobrenadante foi separado de qualquer partícula sólida residual com o auxílio de um papel de filtro (Athira, 2017).

Do extrato bruto, retirou-se uma alíquota de 5 μL , que foi diluída em 995 μL de água destilada. As amostras diluídas, bem como as soluções padrão de glicose, foram adicionadas de 250 μL e 5 mL de solução ácida de antrona, respectivamente. Após a adição da solução ácida, os tubos foram incubados em banho de aquecimento a 90°C por 17 min e depois resfriados em banho de gelo. Para a leitura das soluções, pipetou-se uma alíquota de cada solução em microplaca de 96 poços, e realizou-se a leitura em leitor de microplaca (EPOCH, BIOTEK) a 620 nm.

4.2 Testes preliminares – pré-tratamentos

A Figura 4 apresenta um resumo gráfico dos pré-tratamentos que se seguem.

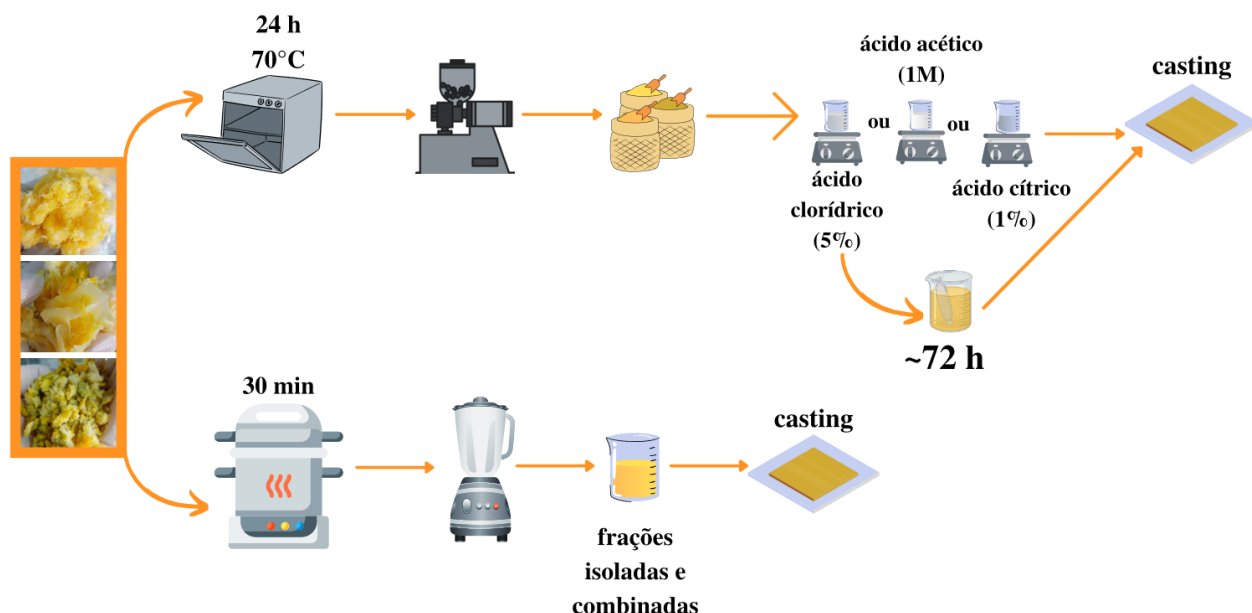


Figura 4 Resumo gráfico dos pré-tratamentos utilizados na biomassa lignocelulósica de subprodutos de laranja.

Para os pré-tratamentos ácidos mencionados abaixo, as frações de resíduo de laranja foram secas em estufa (TECNAL, modelo TE-394/2) por aproximadamente 24 h a 70°C e desintegradas em moinho de facas (SOLAB, modelo SL 31) para formação de pós (farinhas), utilizando-se peneira de 30 mesh. Posteriormente, o pó obtido no moinho foi peneirado em peneira de análise granulométrica (BRONZINOX Ltda.) de 35 mesh (500 μm).

Como primeiro teste, as farinhas foram testadas separadamente (farinha de bagaço, farinha de casca e farinha de polpa). Testou-se inicialmente o método proposto por Perotto et al., (2018b), em que cada farinha foi submetida a um pré-tratamento com solução aquosa de HCl a 5%, em concentração de 5 mg/mL (resíduo:solução), a 40°C sob agitação magnética por 4 h. Após o pré-tratamento, as dispersões foram dialisadas por três dias em membrana de celulose

e tamanho de poro 14 kDa, contra água deionizada, adicionadas de glicerol (a 25% com base na massa seca de farinha utilizada inicialmente) e agitadas em Ultra-Turrax T18 por 10 min a 14.000 rpm. Em seguida, foram depositadas em placas de Petri e secas em estufa sem circulação de ar por 20 h a 50°C. Em paralelo, testou-se também a combinação de farinhas de bagaço, casca e polpa, na proporção mássica 5:1:2, respectivamente, com ou sem adição de glicerol (25%). Foram testados também (em farinha de bagaço pré-tratada com HCl) diferentes teores de glicerol (25, 30 e 35%), assim como outros plastificantes (propilenoglicol e ácido cítrico, ambos a 30%).

Em um segundo teste, foi usado o método proposto por Mousavi Kalajahi et al. (2021), utilizando um tratamento ácido brando (ácido cítrico a 1%) com posterior tratamento em banho de ultrassom. Testou-se apenas a combinação das farinhas (bagaço, casca e polpa), que foram tratadas com solução de ácido cítrico a 1% a 40°C sob agitação mecânica por 24 h. Após o pré-tratamento, a dispersão foi colocada em banho de ultrassom (DELTA ULTRASSONS, modelo Tabletop 404 digital) por 20 min (100 W, 40 kHz). Em seguida, uma parte da dispersão foi adicionada de glicerol (30%) e outra não, sendo depositadas em placas de petri e secas em estufa a 50°C por 20 h.

Testou-se também o método proposto por Merino et al. (2021), em que o resíduo foi tratado com solução de ácido acético 1 M. Foram estabelecidos 4 tratamentos: CBP, sendo a combinação das três farinhas de cada fração do resíduo, em proporção mássica casca:bagaço:polpa de 45:40:15 (proporção aproximada em que os subprodutos foram gerados, segundo informações da JBT); e as seguintes, tratadas de forma individual, sendo C, farinha de casca; B, farinha de bagaço e P, farinha de polpa. Cada farinha foi submetida a um pré-tratamento com solução 1 M de ácido acético, sob agitação mecânica diretamente na dispersão (IKA EUROSTAR 60 Control), a 40°C em banho-maria sem isolamento (FISATOM, modelo 550), por 24 h. Após o pré-tratamento, cada dispersão filmogênica foi tratada em banho de ultrassom (DELTA ULTRASSONS, modelo Tabletop 404 digital) por 20 min, a 40 kHz. Após o tempo estabelecido, adicionou-se glicerol às dispersões (30% com base na massa seca da farinha usada inicialmente), que foram agitadas por 20 min em Ultra-Turrax T18 (IKA), em velocidade de 12.000 rpm. Em seguida, realizou-se a degaseificação a vácuo a 820 mbar (EDWARDS, PM13196-840.3) das dispersões por 30 min. Após a remoção de bolhas, as dispersões foram depositadas em formas de vidro com fundo retangular (19,2 x 30,8 cm) forradas com mantas de silicone e secas em estufa com circulação de ar (TECNAL, modelo TE-394/2) a 45°C por 24 h.

Enfim, buscando propor um método alternativo ao uso de pré-tratamentos químicos, testou-se um método hidrotérmico para tratamento do resíduo de laranja. Partindo do resíduo úmido numa proporção de 1:2 (resíduo:água destilada), cada fração (bagaço, casca e polpa) foi tratada em autoclave (PHOENIX, modelo AV 50) por 30 min a partir do momento que se atingiu a pressão de trabalho (1,2 kgf/cm²). Ao final do processo, as frações foram processadas em liquidificador até a obtenção de uma pasta homogênea (Figura 5).



Figura 5 Aparências das biomassas lignocelulósicas após pré-tratamento hidrotérmico e processamento em liquidificador.

Para esse pré-tratamento, também foram estabelecidas quatro formulações, sendo elas: CBP (a combinações das três frações, novamente em proporção 45:40:15) e as frações de forma individual, B, para bagaço, C para casca e P para polpa. Todas as dispersões foram preparadas com a adição de 30% de glicerol (com base no teor de sólidos), agitação em Ultra-Turrax T18 a 14.000 rpm e degaseificação a vácuo. As formulações B, C e CBP foram degaseificadas a vácuo com agitação magnética por 30 min; já a dispersão P (mais viscosa) foi em primeira etapa degaseificada como mencionado anteriormente, e depois, prosseguiu-se uma segunda degaseificação a vácuo em frasco de Teflon[®] (Figura 6), sob agitação mecânica (IKA EUROSTAR 60 Control). As dispersões foram vertidas em placas de vidro forradas com Mylar[®] e distribuídas sobre o substrato com barra de casting, com espessura inicial de 4 mm (Figura 7). Os filmes foram colocados para secar em estufa com circulação de ar (TECNAL, modelo TE-394/2) a 50°C por aproximadamente 20 h.



Figura 6 Detalhe do processo de degaseificação extra para a dispersão da fração polpa.

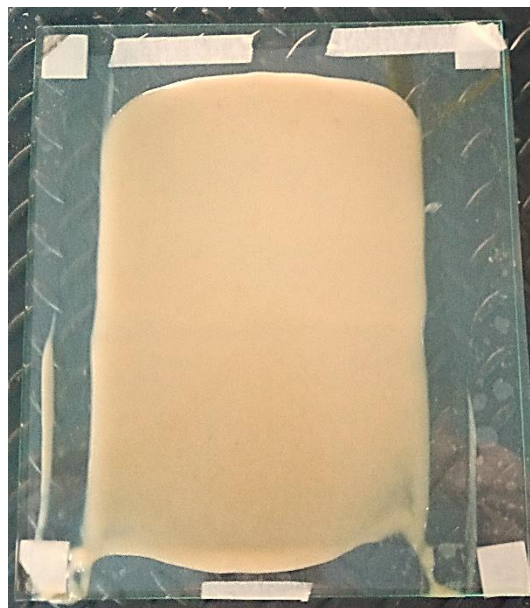


Figura 7 Detalhe da dispersão depositada sobre Mylar® antes da secagem.

Os filmes foram condicionados por pelo menos 40 h a 25°C a 50% de umidade relativa (UR) em uma câmara climatizada (ETHIK TECHNOLOGY, 420-CLDTS), antes de serem submetidos aos testes de caracterização. Os materiais foram dispostos sobre assadeiras de Teflon® (Figura 8), já cortados nos formatos e tamanhos específicos dos corpos de prova requeridos para cada teste de caracterização.

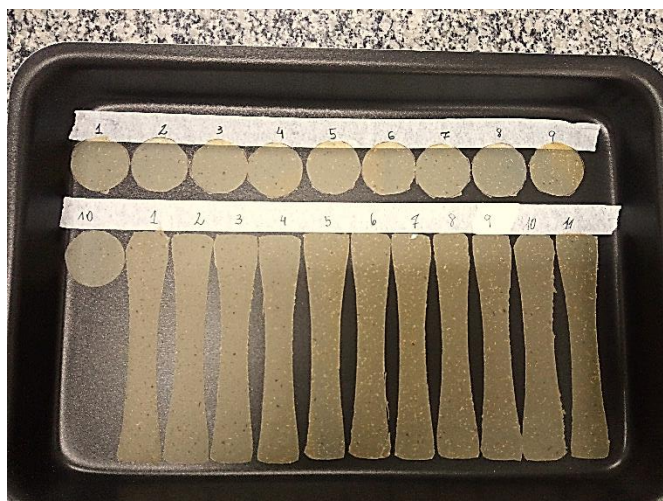


Figura 8 Disposição dos corpos de prova a serem condicionados em câmara climática

4.3 Caracterizações dos filmes

Os filmes obtidos encontram-se representado na Figura 9.

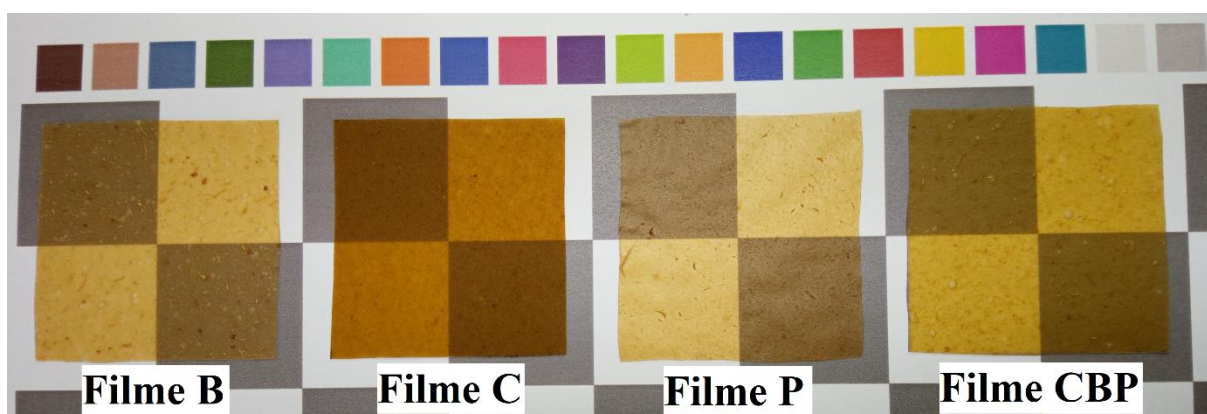


Figura 9 Filmes obtidos a partir de diferentes formulações em fundo quadriculado.

4.3.1 Determinação da espessura

A espessura dos filmes foi obtida utilizando-se um medidor de espessura KR1250 (AKROM), com margem de erro de $\pm 1 \mu\text{m}$, em sete pontos diferentes.

4.3.2 Teor de umidade

O teor de umidade dos filmes foi determinado a 105°C em balança de infravermelho determinadora de umidade Marte ID50, em triplicata, a partir de 1 g de material.

4.3.3 Gramatura

A gramatura dos filmes foi determinada em quadruplicata, cortando-se os materiais em quadrados de $5 \times 5 \text{ cm}$ e determinando a massa de cada quadrado. A equação 7 descreve o cálculo:

$$\text{gramatura do filme } (g.cm^{-2}) = \frac{m_f}{A} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

m_f = massa do filme

A = área do filme, em cm^2

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A avaliação da morfologia de superfície dos filmes e a análise das fraturas criogênicas foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se o microscópio JSM-6510 (JEOL). As amostras foram recobertas com ouro em equipamento Sputter Coater SCD 050 (LEICA), utilizando corrente de 40 mA por 60 s. As imagens de superfície foram feitas com um aumento de 33x e as fraturas, de 200x. Para a análise de superfície, as amostras foram posicionadas em stubs metálicos com fita carbono, tendo a face em contato com o ar no momento de secagem voltada para cima. As fraturas foram feitas a partir da imersão de uma tira de filme imersa em nitrogênio líquido, e a quebra realizada com o auxílio de pinças metálicas. A região fraturada foi orientada para cima quando posicionada nos stubs.

4.3.5 Análise Colorimétrica

A determinação da cor dos filmes foi feita utilizando-se o colorímetro Chroma Meter CR – 410 (Konica Minolta, EUA). As medidas foram feitas em dez pontos diferentes (cinco em cada face do material), para determinar os valores L^* , a^* e b^* . A cromaticidade (C^*) e o ângulo Hue (h°) foram determinados de acordo com as seguintes equações (Ferreira; Spricigo, 2017):

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (\text{Equação 8})$$

$$h^\circ = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (\text{Equação 9})$$

Os parâmetros $L^*a^*b^*$ fornecidos pelo colorímetro fornecem o espaço de cores $L^*a^*b^*$, que permite fazer uma diferenciação das cores em três eixos perpendiculares. No eixo L^* tem-se a luminosidade, que varia de preto (0) até branco (100), portanto valores altos de L^* indicam alta luminosidade da amostra. No eixo a^* observa-se o espaço de cor que vai do verde (-) ao vermelho (+) e no eixo b^* , do azul (-) ao amarelo (+). O espaço de cores $L^*a^*b^*$ também permite encontrar os valores do croma, definido como a distância radial do centro do espaço até o ponto da cor. Quanto maiores os valores desse parâmetro, maior a saturação de cores perceptíveis aos olhos humanos. Também é possível obter o ângulo Hue, definido como o atributo qualitativo de cor (Ferreira; Spricigo, 2017; Pathare; Opara; Al-Said, 2013).

4.3.6 Difratometria de raios-X (DRX)

Os filmes obtidos a partir das frações foram caracterizados em intervalo angular de 2θ de 5 a 60° e velocidade de varredura a 2° min^{-1} , em um difratômetro de raios-X XRD-6000 (SHIMADZU). Os pós das frações de resíduo de laranja antes e após tratamento hidrotérmico tratadas também foram caracterizados, para comparação, sob as mesmas condições. O cálculo do índice de cristalinidade dos filmes foi feito de acordo com a Equação 10.

$$I_c (\%) = \frac{\text{área cristalina}}{\text{área total}} \times 100 \quad (\text{Equação 10})$$

4.3.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – ATR).

Os filmes obtidos tiveram seus espectros de FTIR obtidos em espectrômetro Vertex 70 (BRUKER) equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR), na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , em 32 espectros e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Para comparação, os espectros das frações individuais antes e após o tratamento hidrotérmico também foram obtidos, nas mesmas condições.

4.3.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento TA Instruments - Q500, para as farinhas de cada fração de subproduto de laranja (com e sem pré-tratamento) e para os filmes obtidos a partir das formulações propostas. Para a análise, partiu-se de aproximadamente 10 mg de amostra, nas condições que se seguem: rampa de aquecimento de 30 a 600°C , vazão de gás nitrogênio de 50 mL.min^{-1} e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

4.3.9 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por DSC foi realizada em Calorímetro Diferencial de Varredura (modelo Q100, TA Instruments). O instrumento foi calibrado com Índio e zinco. A análise foi realizada sob uma atmosfera de nitrogênio, com vazão de gás de 50 mL min^{-1} . Um cadinho de alumínio, sem tampa ($40 \mu\text{L}$) foi usado para portar amostra e como referência. Para a análise, partiu-se de aproximadamente 10 mg de cada filme produzido. As curvas DSC foram registradas à razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Foi realizado um primeiro aquecimento até 130°C , mantido em temperatura constante por 3 min, com a finalidade de remover toda água do filme. Em seguida o material foi resfriado até -40°C e aquecido novamente até 130°C . A faixa analisada foi a do segundo aquecimento, de -40°C a 130°C .

4.3.10 Absorção de luz na região no ultravioleta

A análise de absorção em ultravioleta (UV) dos filmes foi feita em quadruplicata para cada formulação obtida, de acordo com Irissin-Mangata et al. (2001), sendo a medida feita em transmitância (%). Os filmes foram cortados em retângulos de 1 x 5 cm² e posicionados perpendicularmente à luz em cubetas de quartzo. A medida de capacidade de absorção UV foi realizada na faixa de varredura de 200 a 800 nm.

4.3.11 Molhabilidade

Os ângulos de contato estático com água dos filmes foram determinados por meio de um medidor de ângulo de contato óptico CAM 101 (KSV Instruments) equipado com uma câmera digital CCD KSV-5000, pelo método da gota sésil. Cada medida foi conduzida depositando-se 4 µL de água ultrapura na superfície do filme. Ambas as faces de cada filme foram ensaiadas para cada amostra em um tempo experimental de aproximadamente 20 s. Foram feitas pelo menos cinco replicatas, e os valores apresentados são referentes ao ângulo de contato em água após 20 s.

4.3.12 Permeabilidade a vapor de água

As análises de permeabilidade a vapor de água (PVA) foram conduzidas seguindo método gravimétrico (método E96-10, ASTM E 96, 2010). Foram feitas 10 replicatas para cada formulação, inseridas em células de permeação de acrílico, com abertura de 24 mm de diâmetro e 10 mm de altura, contendo 2 mL de água ultrapura (Figura 10). As células de permeação foram alocadas em câmara climática a 50% de UR e 25°C. Foram realizadas oito pesagens para cada replicata, num intervalo de tempo entre 24 e 36 h.



Figura 10 Detalhe do posicionamento das amostras nas células de permeação.

4.3.13 Ensaio de tração

Os ensaios de tração de cada filme foram realizados em máquina universal Emic DL-3000, com célula de carga de 100 N em 12 replicatas com corpos de prova de 125 mm x 18,4 mm, separação inicial entre as garras de 100 mm e velocidade de deformação de 12,5 mm/min (Figura 11).

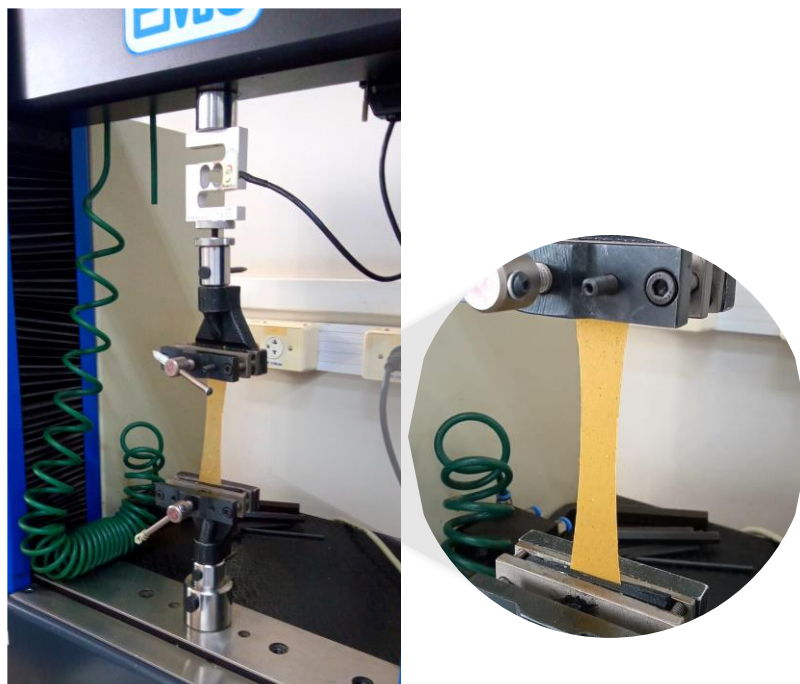


Figura 11 Detalhe do ensaio mecânico, onde é possível observar a máquina universal de ensaios mecânicos solicitando a amostra em modo tração através de duas garras, uma fixa e a outra que se move a uma taxa constante na direção oposta à garra estática. À direita, zoom da área útil do corpo de prova sendo tracionado pelas garras, antes da ruptura.

Foram analisadas a tensão na ruptura ($\sigma_{\max}$), elongação na ruptura (ϵ), e o módulo de elasticidade (M) segundo método D882-10 (ASTM D 882-02, 2010). As propriedades mecânicas de um material relacionam-se diretamente com a interação, ordenação e estrutura das cadeias poliméricas. O módulo elástico, por exemplo, é uma medida da rigidez de um material (Nandane; Jain, 2015). Materiais com maiores graus de cristalinidade usualmente apresentam maior rigidez e resistência, com menores deformações.

4.3.14 Determinação do teor de compostos fenólicos totais (CFT) e da atividade antioxidante

Os compostos fenólicos compreendem um dos mais importantes grupos de moléculas do reino vegetal, sendo classificados como metabólitos secundários nas plantas. Esses compostos são sintetizados durante o desenvolvimento normal da planta, bem como respostas a situações de estresse e radiação UV (Liu, 2013). Compostos fenólicos possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxilas, sua estrutura podendo variar desde a molécula fenólica mais simples (como ácidos fenólicos) até às mais complexas (polifenóis e flavonóides). Em frutas cítricas, os fenólicos encontrados incluem ácidos fenólicos e flavonóides, como os hidroxibenzóicos e as flavanonas, por exemplo (Kelebek et al., 2009; Kelebek; Selli, 2011; Stinco et al., 2013; Xu et al., 2008).

Para as análises de CFT, DPPH e FRAP mencionadas neste trabalho, a preparação dos extratos se deu da seguinte forma: 1 g dos filmes foi pesado e adicionado de 10 mL de mistura metanol:água (80:20, v/v), mantido em agitação por 2 h em shaker (TECNAL, TE-4200) a 170 rpm. A mistura foi filtrada e o filtrado recolhido.

A determinação dos CFT para os extratos dos filmes foi realizada de acordo com o método de Folin-Ciocalteu. Alíquotas do sobrenadante foram adicionadas do reagente Folin-Ciocalteu (1%, v/v) e de uma solução de Na_2CO_3 (7,5%, m/v), e deixados em repouso por 2 h no escuro. Decorrido esse tempo, a absorbância das amostras foi medida a 760 nm em espectrofotômetro UV-vis (SHIMADZU 1601). Os resultados foram expressos em mg de AG/100g de resíduo em base seca (b.s.), que foram calculados por meio de curva de calibração determinada a partir de equivalentes de ácido gálico.

As frutas cítricas são importantes fontes de compostos antioxidantes, como carotenoides, flavonoides e ácido ascórbico (Abeyasinghe et al., 2007). Tais compostos podem ser empregados em embalagens de alimentos para produzir embalagens ativas com capacidade antioxidante, visto que processos de oxidação estão envolvidos em diversos mecanismos de deterioração em produtos alimentícios (López-De-DiCastillo et al., 2010).

No que diz respeito ao método para determinação da capacidade antioxidante, deve-se escolher aquele que seja capaz de avaliar um determinado composto frente à sua capacidade de impedir, controlar ou reduzir a oxidação em condições que mimetizem aquelas de stress oxidativo (Gülçin, 2012). Dentre os métodos comumente usados, há diferentes princípios de reação na forma de determinar a capacidade antioxidante. Nesse trabalho, a atividade antioxidante dos filmes foi determinada por meio de dois métodos de princípios de reação distintos entre si: captura do radical livre DPPH, em que há a eliminação de radicais, e FRAP, que mede o poder de redução do antioxidante usado.

Captura do radical livre DPPH

Para esse procedimento, inicialmente foi preparada uma solução padrão do reagente DPPH 60 μM , usada para a determinação da curva padrão, em que diferentes concentrações de solução de DPPH foram preparadas e tiveram sua absorbância lida em espectrofotômetro a 515 nm.

O extrato metanólico previamente preparado teve uma alíquota de 100 μL recolhida em tubo criogênico e foi adicionada de 3,9 mL de solução de DPPH 60 μM . Diversas diluições foram feitas para a mesma amostra, de modo que as concentrações fossem capazes de capturar menos que 50% do radical DPPH e mais que 50% do radical, quando comparadas ao controle

(100% de radical livre DPPH). As amostras foram incubadas ao abrigo da luz, em temperatura ambiente, por 45 min. Após a incubação (Figura 12), as amostras tiveram sua absorbância lida em espectrofotômetro a 515 nm.



Figura 12 Amostras em diferentes concentrações após tempo de incubação.

Ensaio FRAP

Para o ensaio FRAP, o reagente foi preparado a partir da mistura de tampão acetato (pH 3,6), 10 mM de solução de TPZ e 20 mM de cloreto férrico (10:01:01, v/v/v). Alíquotas dos extratos metanólicos previamente preparados foram mantidos em banho de aquecimento a 37 °C. O reagente FRAP foi então adicionado e a reação se procedeu por 30 min. Após esse tempo, as medidas de absorbância foram realizadas em leitor de microplaca (Epoch, Biotek) a 595 nm.

4.3.15 Atividade antimicrobiana

A avaliação de atividade antimicrobiana foi realizada para o filme C, confeccionado a partir da fração de casca, pois este seria aquele com maior teor de compostos com atividade antimicrobiana, como o D-limoneno, terpeno monocíclico de intensa atividade antimicrobiana amplamente estudada (Bhavaniramya et al., 2019).

Linhagem bacteriana

Para o ensaio, a linhagem bacteriana utilizada foi de uma coleção de culturas padrão (ATCC – *American Type Culture Collection*). A bactéria utilizada como modelo foi *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), mantida em caldo tripton de soja (TSB) adicionado de 6 g.L⁻¹ de extrato de levedura acrescido de 20% de glicerol e armazenada em freezer a -80°C. O ensaio de atividade antimicrobiana foi então feito a partir de culturas estoque armazenadas a -80°C.

Padronização do inóculo

A linhagem de *S. aureus* foi, previamente ao ensaio, semeada em placas de ágar triptona de soja (TSA) com adição de 6 g.L⁻¹ de extrato de levedura a partir do estoque a -80°C e então incubada a 37 °C por 24 h. A partir das colônias isoladas, os inóculos foram então preparados em caldo Müeller Hinton (MHB) e incubados em frascos Erlenmeyer a 37°C por 24 h com agitação orbital a 150 rpm. Para se obter 5 x 10⁸ unidades formadoras de colônia por mL (UFC mL⁻¹), o inóculo foi diluído em MHB. Após ajustadas, as suspensões foram diluídas na proporção 1:100 e MHB para se obter uma concentração de 10⁶ UFC mL⁻¹, de acordo com a metodologia estabelecida pelo *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2015).

Ensaio de atividade antimicrobiana dos filmes

Após a padronização do inóculo, amostras do filme de aproximadamente 2,5 cm² foram colocadas em tubos de ensaio contendo 4,5 mL de MHB e 0,5 mL do inóculo bacteriano ajustado para aproximadamente 5 x 10⁵ UFC mL⁻¹ (Sogut; Seydim, 2018). Para o controle negativo, foram incluídos tubos contendo 5,0 mL de meio de cultivo e como controle positivo tubos contendo 4,5 mL de MHB + 0,5 mL de inóculo. Os tratamentos foram então incubados a 37 °C por 24 h. Após o período de incubação, uma alíquota de 0,1 mL de cada tubo de ensaio foi retirada e adicionada de 0,9 mL de solução salina (NaCl 0,86%) para realização de diluições seriadas. Para a contagem de células viáveis, gotas de 1,5 µL de cada diluição foram semeados em placas de ágar Müeller Hinton (MHA) e incubadas a 37°C por 24 h seguida da contagem de colônias e cálculo de UFC mL⁻¹ (Miles; Misra; Irwin, 1938). Os ensaios foram feitos com no mínimo três repetições independentes.

5 Análise estatística

Os dados quantitativos foram analisados pelo BioEstat (versão 5.0), por meio de análise de variância simples seguido pelo teste de Tukey (para comparação de todas as formulações entre si). No caso de comparação das frações antes e após o pré-tratamento, a análise foi feita por meio de teste *t* de Student.

6 Resultados e discussão

6.1 Caracterização da biomassa lignocelulósica

6.1.1 Identificação de celulose, hemicelulose e lignina, por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C

Os espectros obtidos para as frações analisadas encontram-se na figura 13. Os sinais nas regiões de 102-107, 80-92 e 60-67 ppm podem ser atribuídos aos carbonos C₁, C₄ e C₆, respectivamente, da unidade de repetição (glicose) da celulose (Merino et al., 2021). No

intervalo de 160-180 ppm os picos são geralmente associados a carbonos carboxílicos, podendo eles ser esterificados ou na forma livre. Também é nessa região que o grupo carboxila do ácido galacturônico aparece. O C₁ do ácido galacturônico aparece também em torno de 98 ppm, confirmando a presença de pectina. Para lignina, os sinais aparecem usualmente na região entre 100 e 160 ppm, correspondente a carbonos aromáticos. A presença de geranial estaria indicada nos picos em 200 ppm, 165 ppm, 132 ppm 129 ppm, 124 ppm e 40 ppm. A presença de D-limoneno é indicada pelos sinais em 148 e 145 ppm.

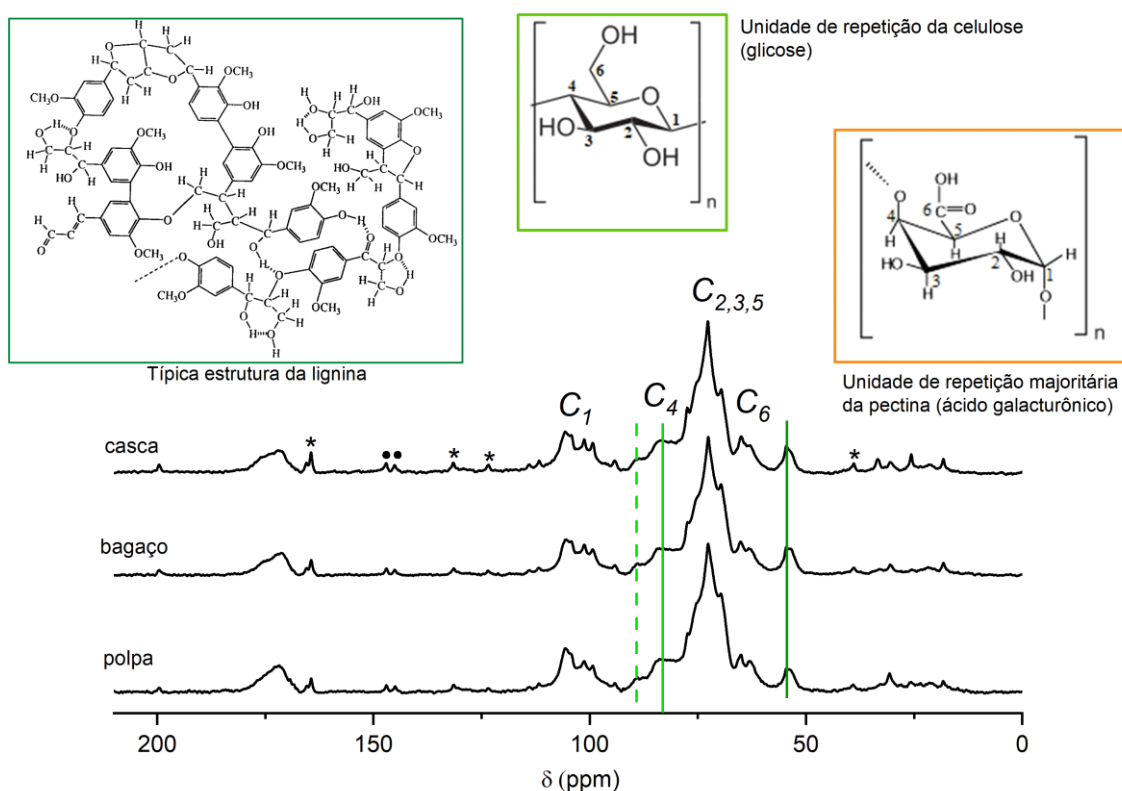


Figura 13 Espectros de RMN ^{13}C das farinhas de casca, bagaço e polpa. As linhas azuis pontilhada e contínua indicam o sinal de carbonos C₄ pertencentes a moléculas de celulose cristalina e amorfa, respectivamente. A linha roxa vertical indica grupos OCH₃. Asteriscos (*) indicam a presença de geraniol, enquanto pontos (•) indicam a presença de D-limoneno.

6.1.2 Determinação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina CLAE

Os resultados obtidos a partir da análise NREL para os carboidratos estruturais e lignina encontram-se resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 Teores de carboidratos estruturais, lignina, extrativos e cinzas dos subprodutos de laranja estudados.

Componentes (g/100g)	Fração		
	Bagaço	Casca	Polpa

Celulose	13,1 ^A	8,8 ^{AB}	8,1 ^B
Hemicelulose	9,1 ^A	7,6 ^A	6,3 ^A
Lignina solúvel	0,5 ^A	0,4 ^A	0,4 ^A
Lignina insolúvel	2,1 ^A	2,0 ^A	1,7 ^A
Pectina	25,2 ^A	23,9 ^A	17,1 ^B
Extrativos totais	42,4 ^B	47,9 ^B	56,8 ^A
Cinzas	3,1 ^A	4,4 ^A	2,8 ^A
TOTAL	95,4	95,1	93,2

Perda de umidade (%) após secagem a 70°C 24 h: 73,4 (bagaço), 70,2 (casca) e 83,2 (polpa). Umidade intrínseca (em 105°C) do resíduo seco: 5,2 (bagaço), 8,6 (casca) e 6,3 (polpa). Fonte: da autora.

Tabela 2 Teores de carboidratos estruturais e lignina dos subprodutos despectinados e livre de extrativos, antes e após o tratamento hidrotérmico.

Resíduo sem extrativos, despectinado e seco						
	Não tratado			Tratado		
	Bagaço	Casca	Polpa	Bagaço	Casca	Polpa
Celulose	41 ± 6 ^A	31,4 ± 0,4 ^{A*}	31 ± 3 ^{A*}	57 ± 5 ^A	43 ± 3 ^{B*}	39 ± 1 ^{B*}
Hemicelulose	27,9 ± 0,7 ^A	27 ± 1 ^A	24 ± 1 ^{A*}	27 ± 1 ^A	27 ± 1 ^A	21,9 ± 0,3 ^{B*}
Lignina insolúvel	6,6 ± 0,9 ^A	7,1 ± 1 ^A	6,5 ± 0,7 ^A	8 ± 2 ^A	10 ± 1 ^A	7,5 ± 0,05 ^A
Lignina solúvel	1,6 ± 0,2 ^A	1,5 ± 0,4 ^A	1,6 ± 0,3 ^A	1,5 ± 0,4 ^A	1,6 ± 0,5 ^A	1,6 ± 0,4 ^A

Valores seguidos de pelo menos uma letra em comum entre diferentes frações dentro do mesmo tratamento não diferem entre si (Tukey, $p < 0,05$). A presença asteriscos na mesma fração entre tratamentos indica diferença significativa (t de Student, $p < 0,05$). Fonte: da autora.

Os valores para os carboidratos estruturais de resíduo de laranja possuem grande variação na literatura, devido não somente aos diversos métodos de análise utilizados, mas também às diferentes características dos resíduos analisados. Marín et al. (2007) determinaram um teor de 37% de celulose em cascas de laranja provenientes da indústria de suco, 11% de hemicelulose e 7,5% de lignina. Para polpa de laranja, também obtida da indústria de suco, os resultados foram 24,5%, 7,6% e 7,5% para celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. Em outro trabalho também com resíduo de laranja, os teores de celulose foram mais altos para casca de laranja: 69%, e menores para hemicelulose, 5,4% (Ayala, J.R.; Montero et al., 2021). Em bagaço de laranja obtido da indústria de suco, os valores de celulose variaram entre 12-

85%, a depender do método de extração e o teor de hemicelulose foi 7,5% (Mantovan et al., 2021).

6.1.3 Determinação de pectina

Spohr Venzon et al. (2015) extraíram pectina de bagaço de laranja por dois métodos distintos, obtendo valores de 10,9% e 17,7%. Em outro trabalho, o teor obtido foi de 20,1% (Hashmi, 2012).

Os teores de pectina obtidos para a casca de laranja estão de acordo com aqueles reportados na literatura, podendo variar devido aos diversos métodos de extração existentes e variedade da fruta. Kanmani, (2014) obteve rendimento de 29,41% na extração, valor similar ao obtido por Tovar et al. (2019) de 29,37%, já Khan; Bibi; Zeb, (2015) obtiveram um rendimento de 21% em sua análise, enquanto no trabalho de Fakayode; Abobi, (2018) os valores variaram entre 13-29% e no de Marín et al. (2007) essa variação foi de 13-23%.

6.1.4 Determinação do teor de extrativos

Os extratos obtidos a partir da extração com etanol para todas as frações apresentaram coloração amarelada ou alaranjada, enquanto os extratos obtidos a partir da extração com hexano apresentaram coloração amarelo-esverdeada, conforme apresentado na figura 14. O teor de extrativos para cada fração e solvente utilizados estão representados na tabela 3. Laranjas contêm por volta de 20 compostos carotenoides, sendo sua presença majoritária na casca da fruta (Chedea et al., 2010). Os compostos carotenoides são uma classe de pigmentos responsável pelas colorações características da casca e polpa de laranja (Gama; Sylos, 2005). Em concordância com Chedea et al. (2010), que identificaram os principais carotenoides presentes em resíduo de laranja, o extrato obtido com hexano possui apocarotenoides de cadeia curta, como β -apo-10'-carotenal, β -apo-10'-carotenol, β -apo-8'-carotenal e β -apo-8'-carotenol. Também estariam presentes a β -criptoxantina e o ζ -caroteno. Além disso, esses compostos possuem uma série de ligações duplas conjugadas (carbono-carbono), denominadas cromóforos, responsáveis não somente por conferir a cor característica observada nos carotenoides, mas a propriedade de absorver luz (Rodriguez-Amaya, 2001).

O extrato obtido a partir do etanol, por sua vez, seria rico em compostos polares. De acordo com Xhaxhiu et al. (2013), os componentes majoritários dos extratos são limoneno, seguido por β -mirceno, decanal, α -pineno, linalol e valencene. Dentre os polifenóis mais abundantes nesse tipo de resíduo, a herperidina e a naringina estariam presentes nos extratos obtidos. Nota-se, pela tabela 3, que a polpa é a fração com maior teor de extrativos polares.

Isso sugere que o material obtido a partir dessa fração terá maior caráter hidrofílico. A estrutura química dos componentes dos extratos se encontra representada na Figura 15.

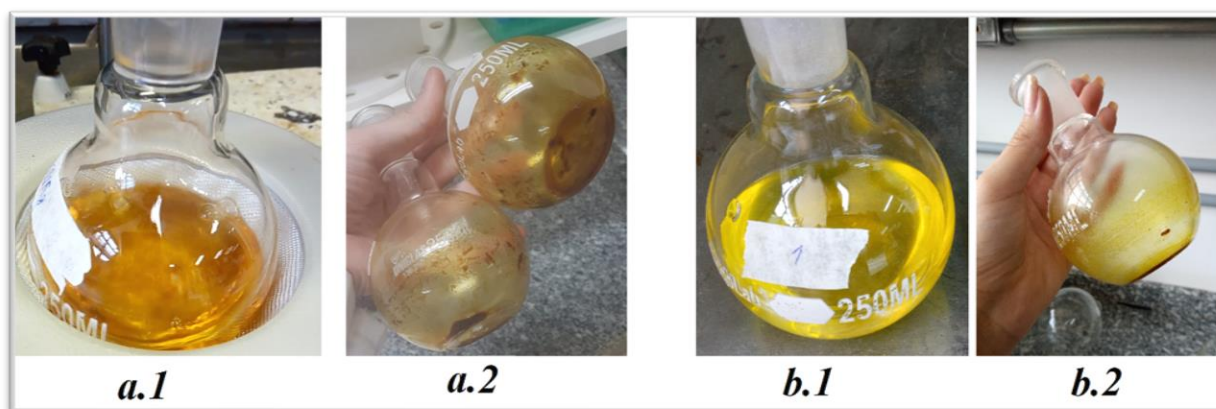


Figura 14 Extratos (a.1; b.1) obtidos a partir da extração com (a) etanol e (b) hexano, e extrativos (a.2; b.2) após remoção do solvente.

Tabela 3 Teores de extrativos para cada fração de resíduo de laranja estudada (casca, bagaço e polpa) e os respectivos solventes utilizados.

Fração	Teor de extrativos - média $\pm$ desvio padrão (% m/m)	
	Hexano	Etanol
Bagaço	$3,6 \pm 0,4$ ^{A*}	39 ± 4 ^{B*}
Casca	$4,1 \pm 0,2$ ^{A*}	$43,8 \pm 0,7$ ^{B*}
Polpa	$1,1 \pm 0,08$ ^{B*}	56 ± 1 ^{A*}

Valores seguidos de pelo menos uma letra em comum entre diferentes frações na mesma coluna não diferem entre si (Tukey, $p < 0,05$). A presença asteriscos na mesma fração entre solventes diferentes indica diferença significativa (t de Student, $p < 0,05$). Fonte: da autora.

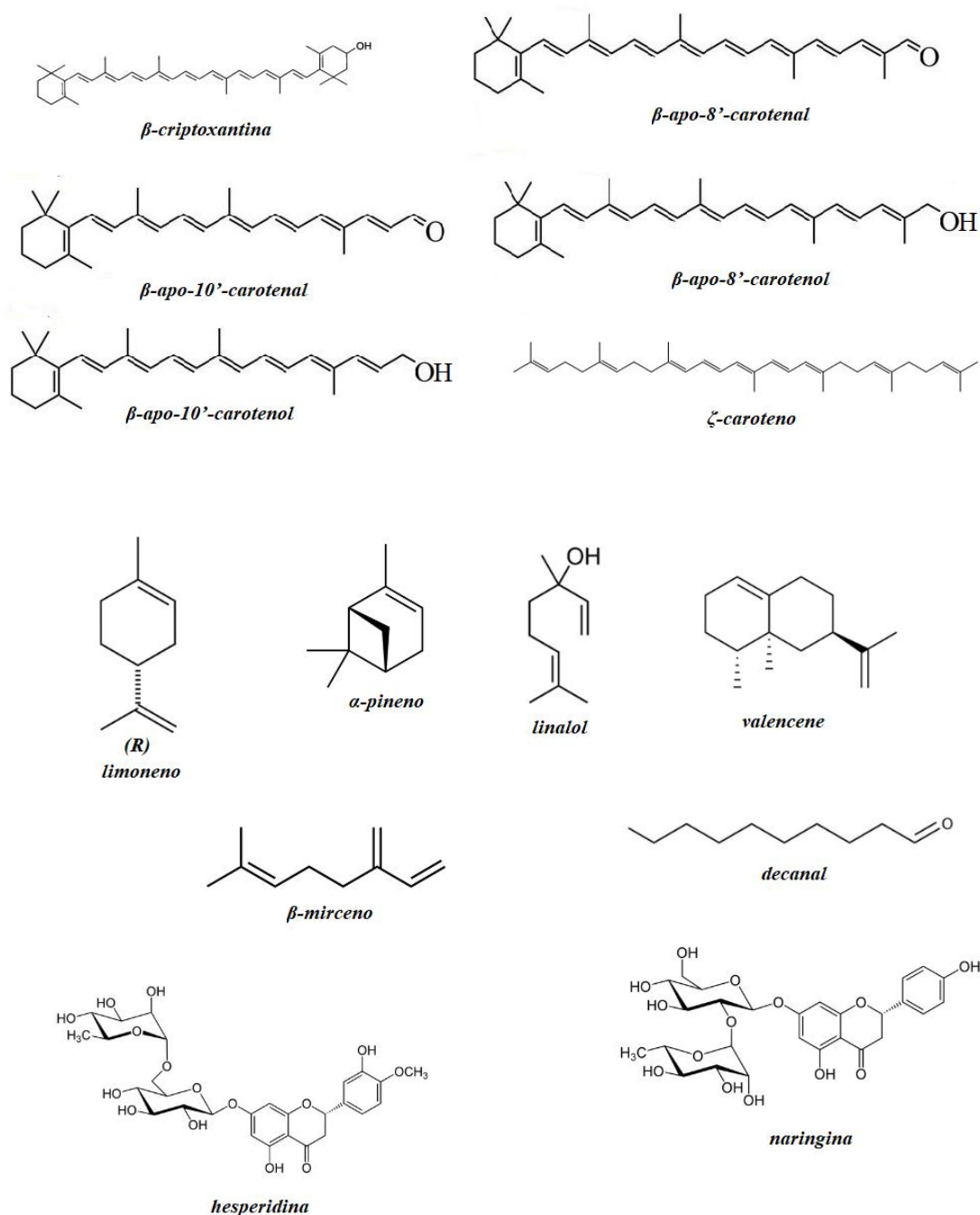


Figura 15 Estrutura dos possíveis compostos extraídos das três frações de laranja analisadas.

6.1.5 Determinação do teor de açúcares totais

Os valores obtidos a partir da determinação de açúcares estão expressos na Figura 16. Pode-se notar que para as frações bagaço e polpa antes de após o pré-tratamento, houve aumento significativo do teor de açúcares. Isso ocorre em parte pela degradação de hemicelulose, o carboidrato estrutural primeiramente afetado pelo tipo de pré-tratamento aplicado. Essa molécula é quebrada em seus monômeros formadores, que são açúcares, contribuindo para o aumento do teor observado. Além disso, compostos glicosídicos como

hesperidina e naringina, flavonoides presentes na laranja, também podem sofrer degradação durante o pré-tratamento, liberando moléculas de açúcares no meio (Mäki-Arvela et al., 2011). Na fração casca não se observa alteração significativa entre o antes e depois do pré-tratamento. Isso pode ser atribuído à maior dificuldade de rompimento da estrutura dessa fração, que se mostra mais recalcitrante que as outras.

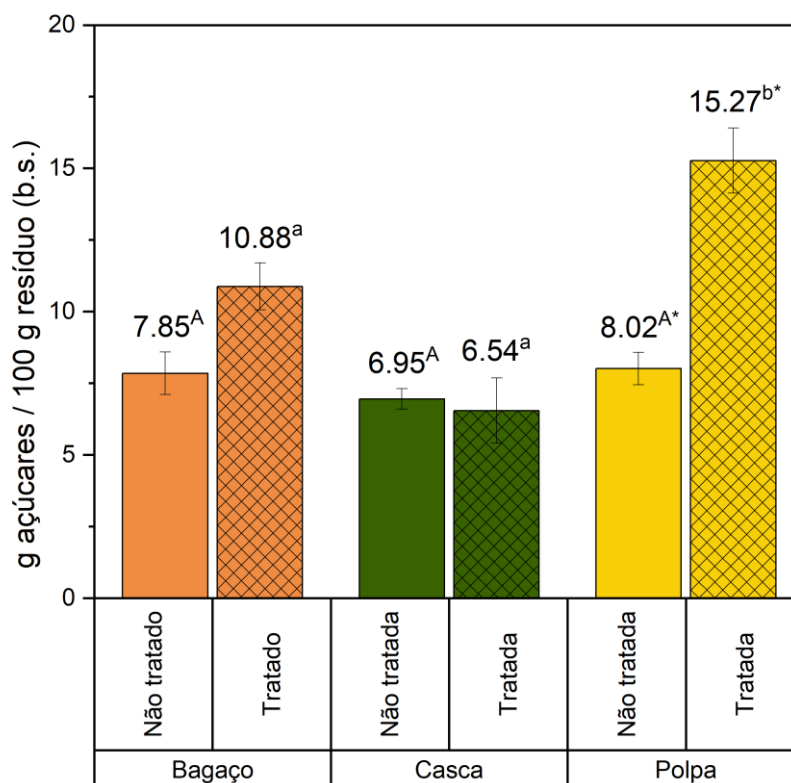


Figura 16 Valores obtidos a partir da quantificação de açúcares totais pelo método da antrona, para as frações com e sem o pré-tratamento hidrotérmico. Valores seguidos de pelo menos uma letra em comum entre diferentes frações dentro do mesmo tratamento não diferem entre si (Tukey, $p < 0,05$). A presença de asterisco entre o antes e após da mesma fração indica diferença significativa no teor de açúcares após o pré-tratamento da respectiva fração (t de Student, $p < 0,05$).

6.2 Testes preliminares – pré-tratamentos

Pré-tratamentos ácidos

As farinhas de bagaço e de casca pré-tratadas com HCl produziram filmes (Figura 17). O filme de bagaço apresentou rachaduras e o de farinha de casca se mostrou pouco resistente à tração manual, enquanto a farinha de polpa não formou filme. Acredita-se que um dos contrapontos do processo tenha sido a etapa de diálise, que não foi eficaz para a remoção de todo o ácido da dispersão filmogênica final. Apesar do pré-tratamento da membrana, e de exaustivas trocas de água e prolongado tempo de diálise, o pH das dispersões finais ficou em torno de 3, o que pode ter comprometido o resultado final e as propriedades mecânicas

observadas nos filmes. Dessa forma, os testes com pré-tratamento com solução de HCl a 5% não foram feitos em escala maior.

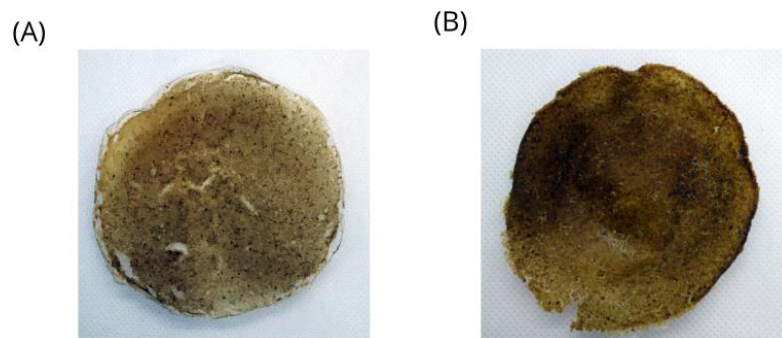


Figura 17 Filmes de farinha de bagaço (A) e farinha de casca (B), ambos após pré-tratamento com solução aquosa de HCl a 5%.

A dispersão resultante da combinação de farinhas de bagaço, casca e polpa (5:1:2, respectivamente), produziu filmes, com ou sem glicerol (Figura 18), embora o filme sem glicerol tenha se apresentado muito quebradiço.

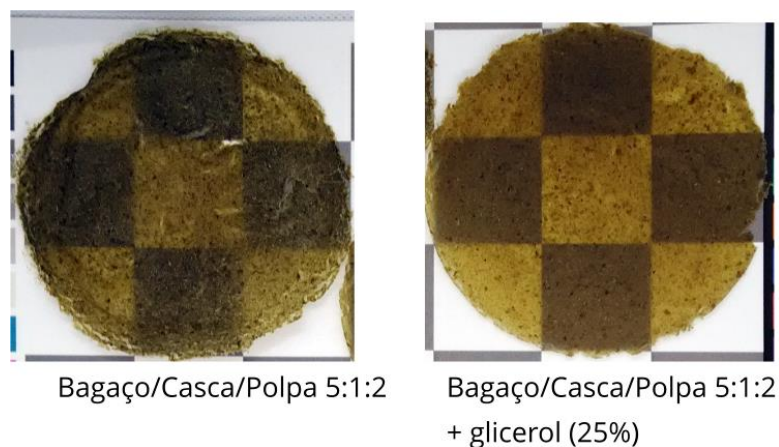


Figura 18 Filmes feitos a partir de combinação entre as farinhas.

Nos testes feitos com diferentes teores de glicerol e outros plastificantes, o ácido cítrico a 30% produziu o filme mais coeso (Figura 19), indicando que o ácido cítrico poderia ser o mais adequado (em termos de afinidade/polaridade pelos componentes da farinha de bagaço).

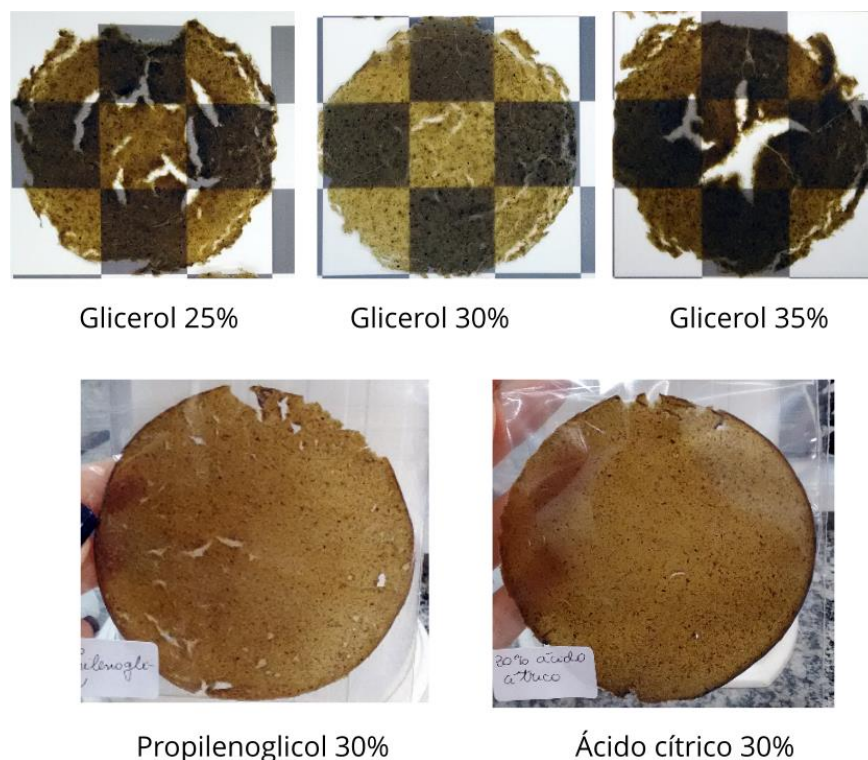


Figura 19 Filmes de farinha de bagaço com diferentes plastificantes.

A fim de se comparar os três pré-tratamentos ácidos e padronizar as formulações a serem testadas, definiu-se como tratamento principal a combinação das farinhas de casca, bagaço e polpa na proporção 45%:40%:15%, como informado pela empresa fornecedora de resíduos conforme o que é gerado diariamente na indústria. Dessa forma, buscou-se representar melhor o resíduo gerado pela indústria. Além disso, definiu-se como tempo de hidrólise 24 h para todos os pré-tratamentos, e adição de 30% de glicerol (em relação à massa seca inicial) como quantidade ideal de plastificante.

As dispersões resultantes da hidrólise com ácido cítrico a 1%, com ou sem banho de ultrassom, não formaram filmes (Figura 20). Uma vantagem do uso de ácidos orgânicos diluídos para o tratamento da biomassa lignocelulósica é a menor formação de produtos de degradação (como furfural) e maior quantidade de açúcares oligoméricos. Além disso, o uso de ácidos orgânicos não compromete reatores por não serem altamente corrosivos, e a recuperação do ácido ao final do processo não é de grande preocupação. Acredita-se que o insucesso na formação de materiais coesos e homogêneos pelo tratamento com ácido cítrico a 1% seja resultado de uma baixa hidrólise da celulose. Em alguns trabalhos da literatura (Bátori, 2019; Kudahettige-Nilsson; et al., 2018), menciona-se o uso de ácido cítrico em temperaturas mais elevadas (usualmente acima de 70°C), que acaba agindo como agente reticulante na formação de bioplásticos. Dessa forma, presume-se que somente o tratamento

com ácido brando em baixa temperatura (40°C) não tenha sido suficiente para agir na estrutura da celulose e reticular suas moléculas.

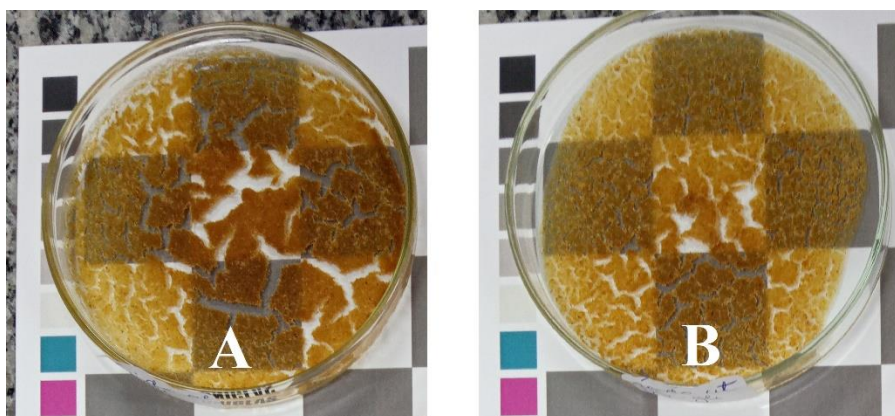


Figura 20 Resultados obtidos a partir da hidrólise com ácido cítrico sem sonicação (A) e com sonicação (B).

As dispersões tratadas com solução de ácido acético 1 M formaram filmes (Figura 21). O filme resultante da dispersão não tratada em banho de ultrassom apresentou rachaduras, enquanto o filme resultante da dispersão tratada em banho de ultrassom se mostrou mais íntegro. Apesar do resultado bem-sucedido em placa de Petri, o ligeiro aumento de escala (para um filme de 20 x 30 cm²) não resultou em materiais coesos.

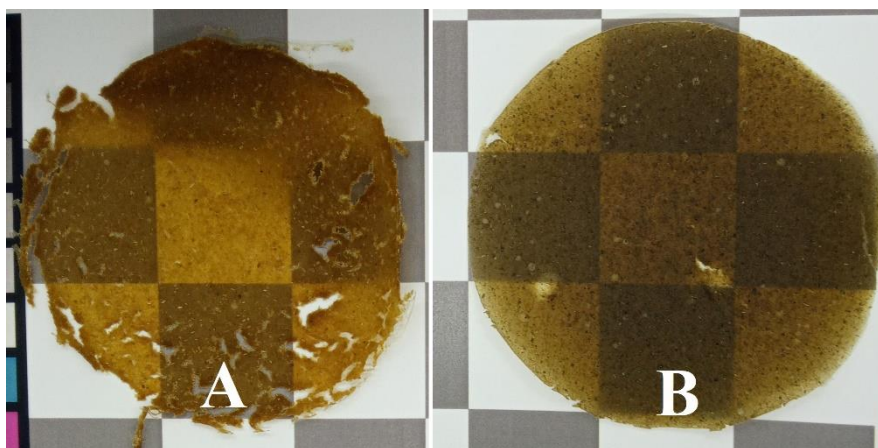


Figura 21 Filmes resultantes da hidrólise com ácido acético 1M, sem (A) e com (B) tratamento em banho de ultrassom.

Pré-tratamento hidrotérmico

Os filmes confeccionados a partir do resíduo tratado em autoclave das frações individuais formaram filmes coesos e homogêneos, bem como a combinação das três frações (Figura 22).

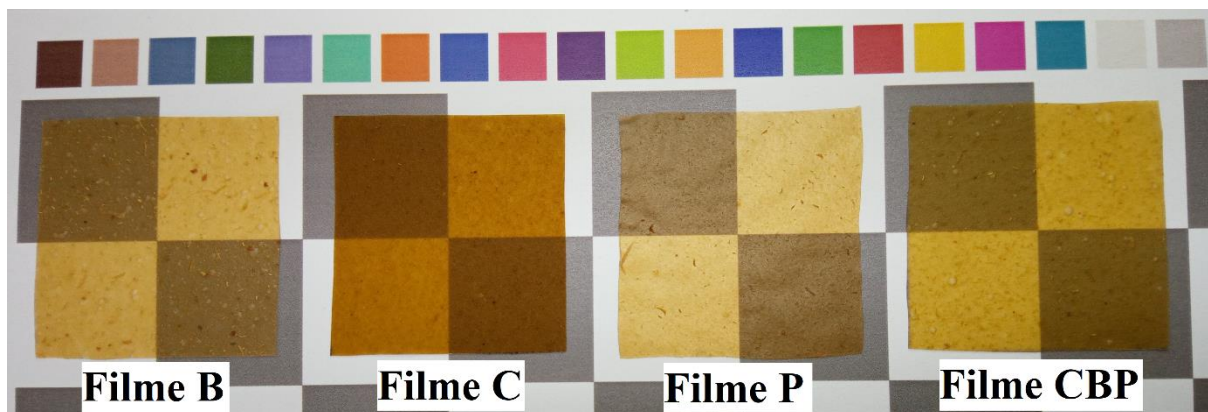


Figura 22 Aparência das diferentes formulações de filmes de resíduo de laranja sobre superfície quadriculada.

6.2.1 Determinação da espessura, gramatura e teor de umidade dos filmes

Os dados obtidos a partir da determinação de espessura, gramatura e umidade dos filmes estão resumidos na Tabela 5. Pode-se notar que o filme P tem grande diferença de espessura quando comparado aos outros filmes, não sendo, portanto, diretamente comparável aos demais.

Tabela 4 Resultados de espessura das diferentes formulações dos filmes produzidos. Valores seguidos por pelo menos uma letra em comum indicam que não há diferença estatística significativa (Tukey, $p < 0,05$).

Formulação	Espessura (μm)	Gramatura (g/cm^2)	Teor de umidade (%)
B	130 ± 24^b	$0,024 \pm 0,002^a$	18 ± 6^a
C	181 ± 15^a	$0,033 \pm 0,0008^a$	$12,3 \pm 0,1^a$
P	34 ± 9^c	$0,0076 \pm 0,0007^a$	21 ± 8^a
CBP	132 ± 16^b	$0,027 \pm 0,0007^a$	14 ± 2^a

Fonte: da autora.

6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura encontram-se na Figura 23. Pode-se observar que as superfícies, ainda que não sejam lisas, não apresentam descontinuidades como rachaduras e bolhas. Nas fraturas dos filmes B, C e CBP, pode-se notar a presença de fibras celulósicas agrupadas, caracterizadas pelo formato circular. A magnificação da fratura evidencia as lamelas médias que unem a célula vegetal (Van Dam et al., 2004).

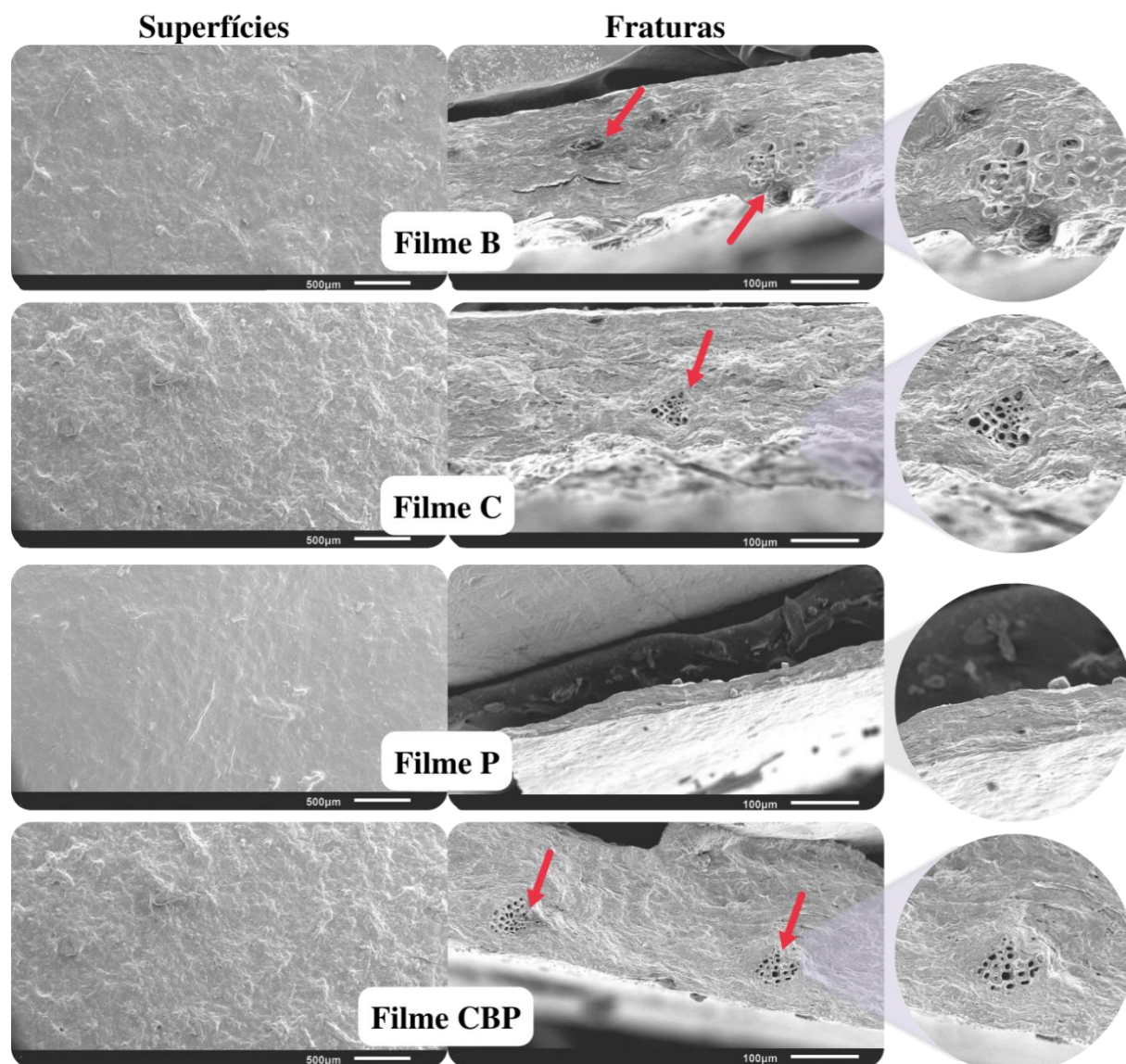


Figura 23 Microscopias eletrônicas de varredura (superfície e fraturas, respectivamente) dos filmes. As setas vermelhas indicam as fibras celulósicas presentes nas seções transversais dos materiais. À direita, zoom das áreas destacadas com setas nos filmes B, C e CBP. O zoom de P apenas retrata a seção transversal ampliada.

6.2.3 Análise Colorimétrica

Observando somente as fotos contidas na Figura 22, nota-se que os filmes obtidos a partir das quatro formulações apresentaram coloração amarelo-dourada.

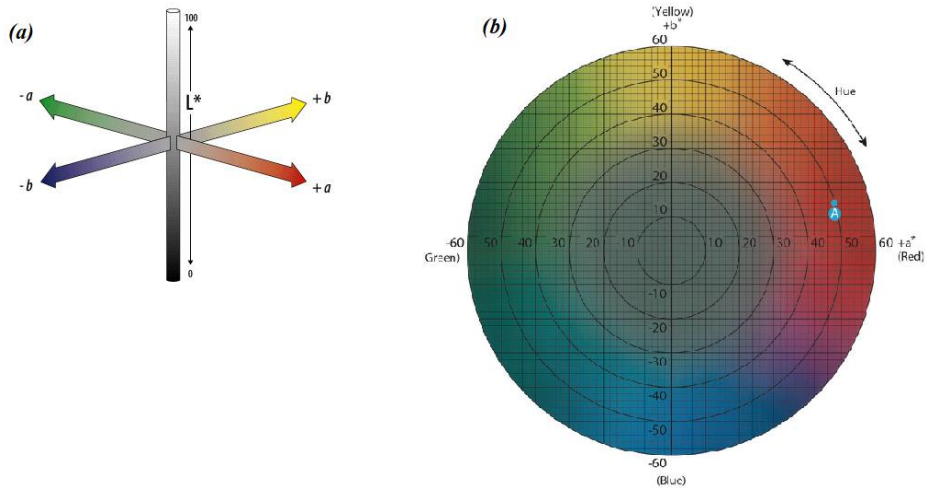


Figura 24 Representação do espaço de cor $L^*a^*b^*$ (a) e $L^*C^*h^\circ$ (b). Fonte: (MIMORIARTY, 2021) (a) e (KONICA MINOLTA SENSING, 2021) (b).

Os resultados da colorimetria dos filmes obtidos (Figura 25) indicam que, no geral, os filmes podem ser considerados claros, com valores de L^* em torno de 65-80 e valores de a^* e b^* positivos. A partir da análise do ângulo Hue, nota-se que as cores das diferentes formulações estão no primeiro quadrante do espaço (Figura 24b), apresentando uma coloração amarelo-dourado, visivelmente observado na Figura 22. Essa coloração pode ser resultante da presença dos pigmentos como os carotenoides presentes no resíduo de laranja, já conhecidos por apresentarem coloração que varia do amarelo ao vermelho.

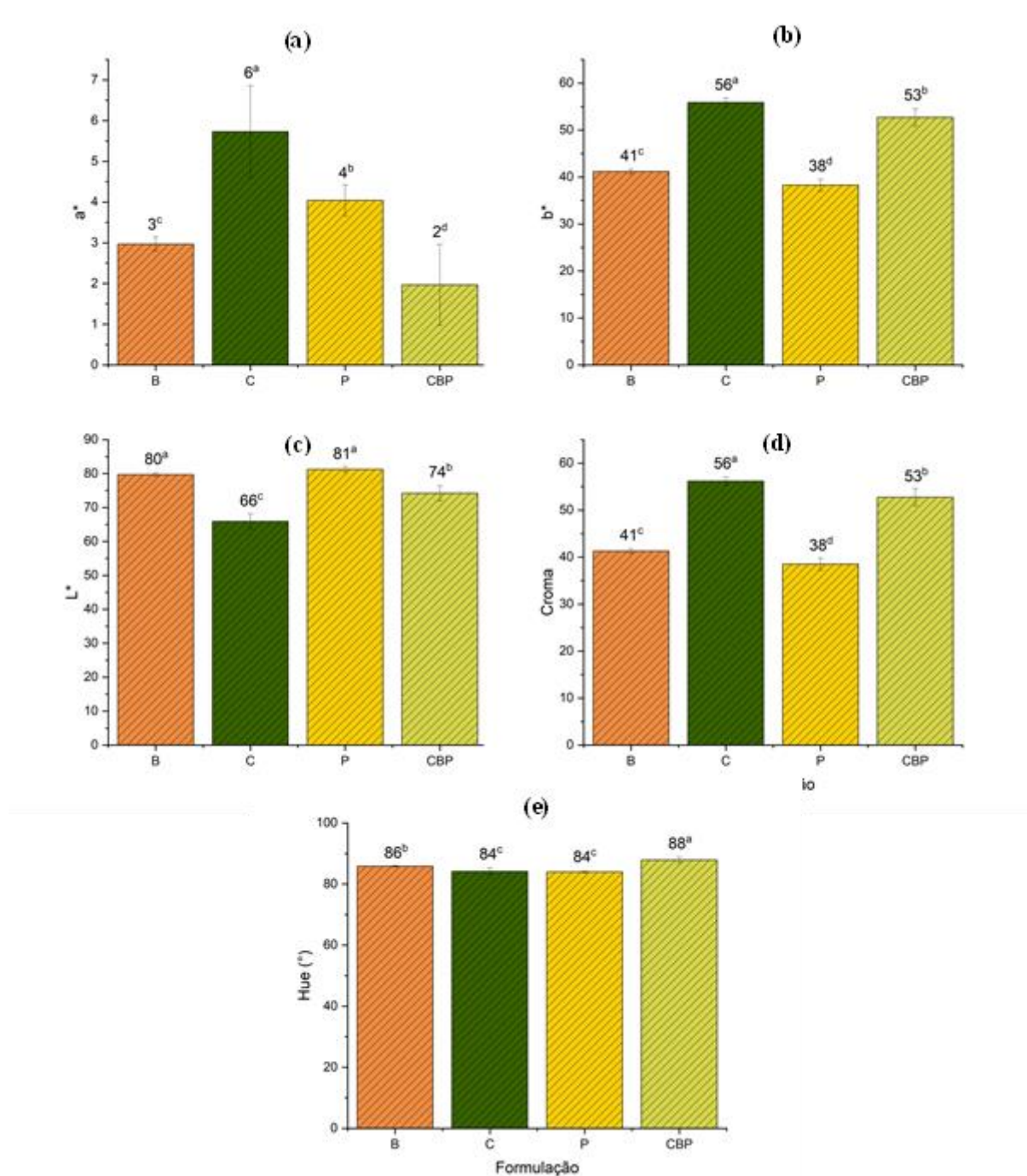


Figura 25 Parâmetros a^* (a), b^* (b), L^* (c), croma (d) e ângulo Hue (e) dos filmes correspondentes às diferentes formulações. Valores seguidos por pelo menos uma letra em comum indicam que não há diferença estatística significativa (Tukey, $p < 0,05$).

6.2.4 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X obtidos encontram-se representados na Figura 26.

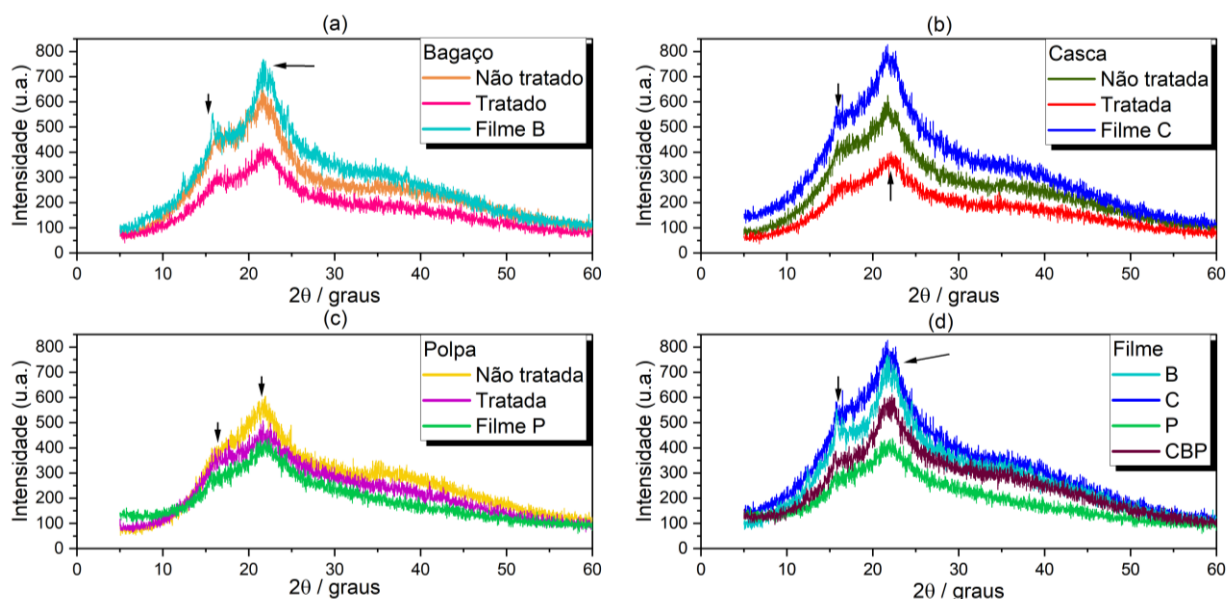


Figura 26 Difratomogramas de raios-X das frações estudadas antes e após tratamento hidrotérmico e seus respectivos filmes (a) bagaço; (b) casca; (c) polpa e dos filmes (d).

Os picos indicados em torno de $16,6^\circ$ e $21,71^\circ$ correspondem à natureza amorfa da pectina em laranjas e bem como dos materiais desenvolvidos, como reportado por Yaradoddi et al. (2021). Devido à diversidade de outros componentes também presentes nos materiais, a identificação dos picos referentes à celulose torna-se difícil de evidenciar, podendo estar sobrepostos aos de outros polímeros. Os índices de cristalinidade dos materiais estão apresentados na tabela 5. Dentre as formulações propostas, pode-se notar que o filme P é o mais cristalino dentre os outros, podendo ser resultado de uma maior remoção das moléculas amorfas da estrutura da parede celular vegetal, como lignina e hemicelulose.

Tabela 5 Índices de cristalinidade dos filmes produzidos a partir dos subprodutos de laranja

Filme	Índice de cristalinidade (%)
Bagaço	10,8
Casca	10,8
Polpa	19,7
CBP	13,0

Fonte: da autora.

6.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho obtidos para as frações antes e após o pré-tratamento, assim como dos materiais desenvolvidos, encontram-se representados na Figura 27. As principais bandas associadas a carboidratos da parede vegetal estão destacadas em ambas as figuras com linhas pontilhadas (Szymanska-Chargot; Zdunek, 2013). Nota-se, contudo, que

nos espectros obtidos para os filmes, essas mesmas bandas sofreram alguns pequenos deslocamentos em seus valores, indicando, possivelmente, interações entre as cadeias poliméricas do material entre si e com o plastificante. Em 3306-3280 cm^{-1} , observa-se um estiramento comum de agrupamentos -OH de cadeias poliméricas e em 2929 cm^{-1} os estiramentos -OH correspondem aos de ácidos carboxílicos. Na região de 1740 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} pode-se notar as bandas características de pectina, correspondentes aos grupos carbonila presentes na molécula (Kyomugasho et al., 2015). As bandas em 1740 cm^{-1} também correspondem a estiramentos C=O de cetonas e polifenóis, como hesperidina e naringina, bem como de ésteres (grupos acila mono e polinsaturados). Os estiramentos cis C=C / C=O de grupos carbonila estão destacados também em 1608 cm^{-1} e em 1035 cm^{-1} destacam-se os estiramentos correspondentes às vibrações C-O de ésteres (Yaradoddi et al., 2021).

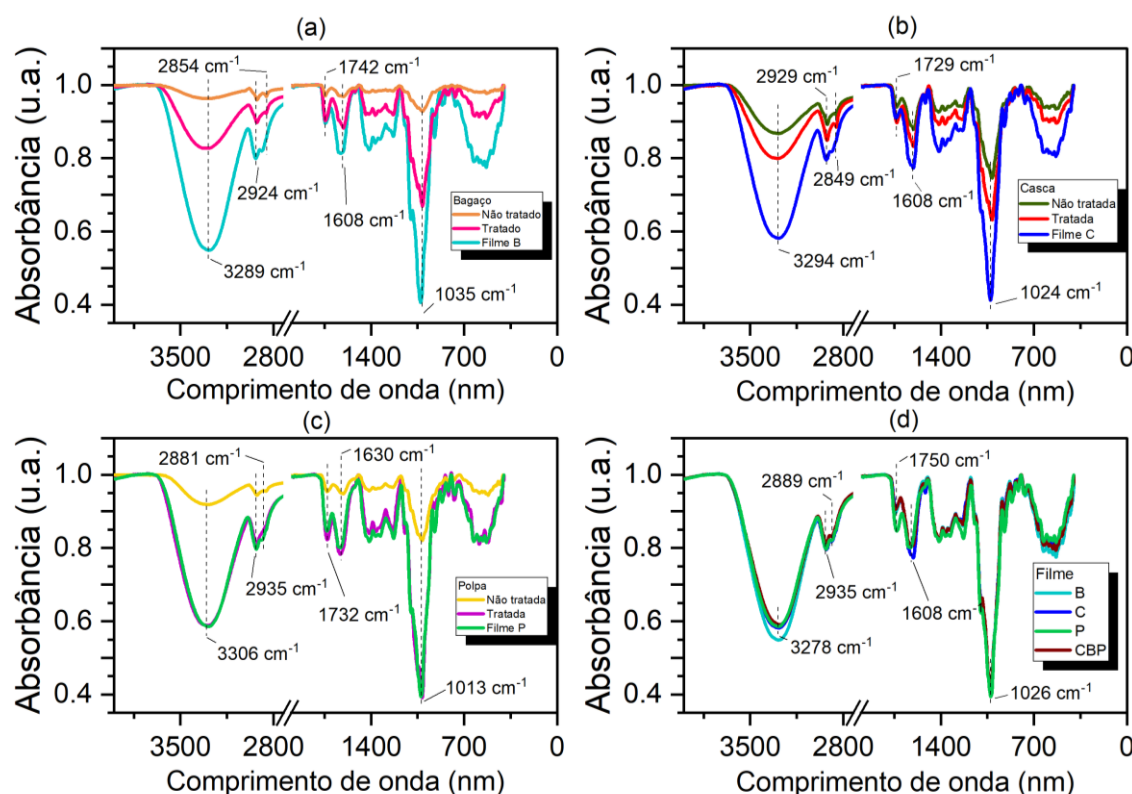


Figura 27 Espectros de FTIR-ATR das frações antes e após tratamento hidrotérmico e seus respectivos filmes (a) bagaço; (b) casca; (c) polpa e dos filmes (d).

6.2.6 Análise termogravimétrica

Na figura 28, encontram-se representados os gráficos de TGA e DTGA das amostras analisadas. A análise do gráfico permite notar 3 eventos térmicos principais, sendo o primeiro em torno de 62°C, correspondente à evaporação de moléculas de água adsorvidas ao resíduo, e também outros compostos voláteis como pigmentos, por exemplo. No intervalo em torno de 154°C a 240°C, pode-se observar a degradação conjunta de pectina e hemicelulose,

respectivamente. Em 323°C, há principalmente a degradação de celulose, com pequenas contribuições de pectina e hemicelulose, e também degradação de lignina (Yaradoddi et al., 2021). É importante destacar também que os deslocamentos dos picos das temperaturas de degradação para valores menores indicam que o tratamento aplicado sobre o resíduo reduz a energia de ativação necessária para sua degradação, devido à perturbação causada nas estruturas presentes na parede celular da célula vegetal. Essa diminuição dos picos indica também a susceptibilidade - da espécie que sofreu perturbação em sua estrutura - a sofrer degradação por meio do tratamento empregado. A massa relativa residual ao final do processo de pirólise da biomassa corresponde ao carbono fixo, ou seja, os carbonos sólidos da biomassa que restam após a volatilização dos demais compostos presentes na amostra, e também às cinzas (compostos inorgânicos) (Ozbayoglu, 2018).

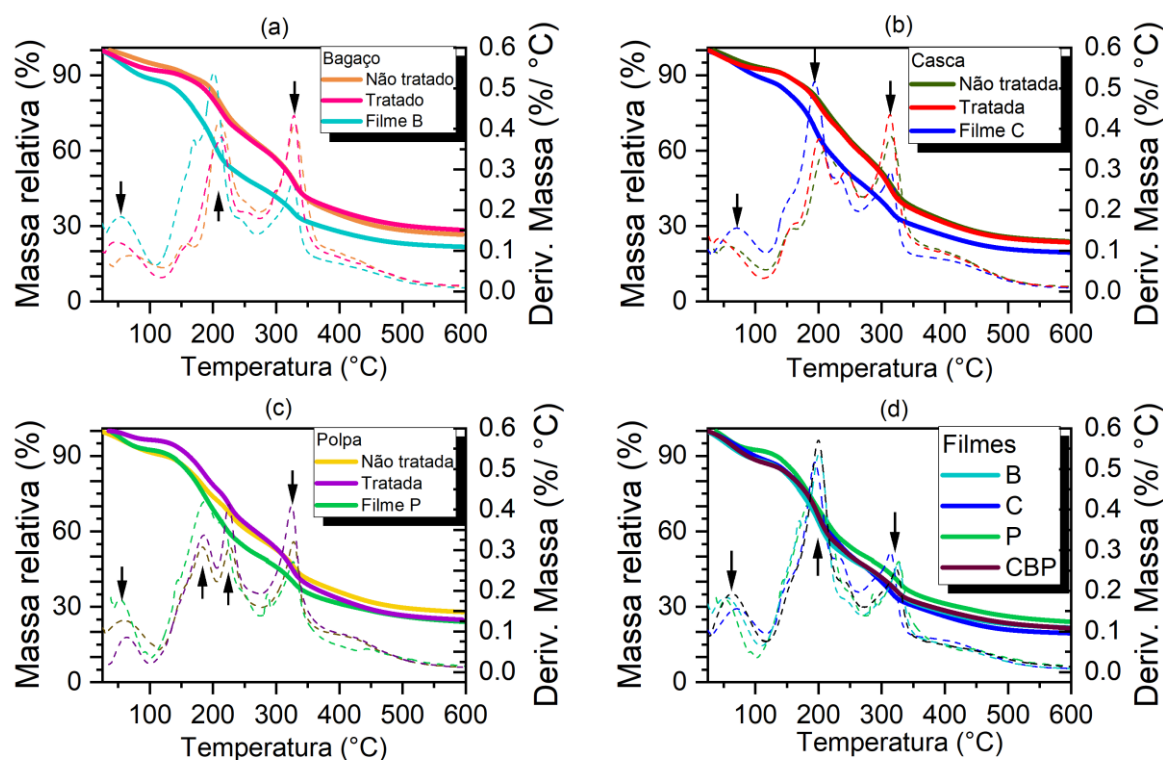


Figura 28 Gráficos de TGA e dTG das frações antes e após tratamento hidrotérmico e seus respectivos filmes (a) bagaço; (b) casca; (c) polpa e dos filmes (d).

6.2.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A figura 29 contém os resultados obtidos para a análise de DSC dos materiais desenvolvidos e tabela 5 contém as temperaturas de transição vítrea respectivas de cada material.

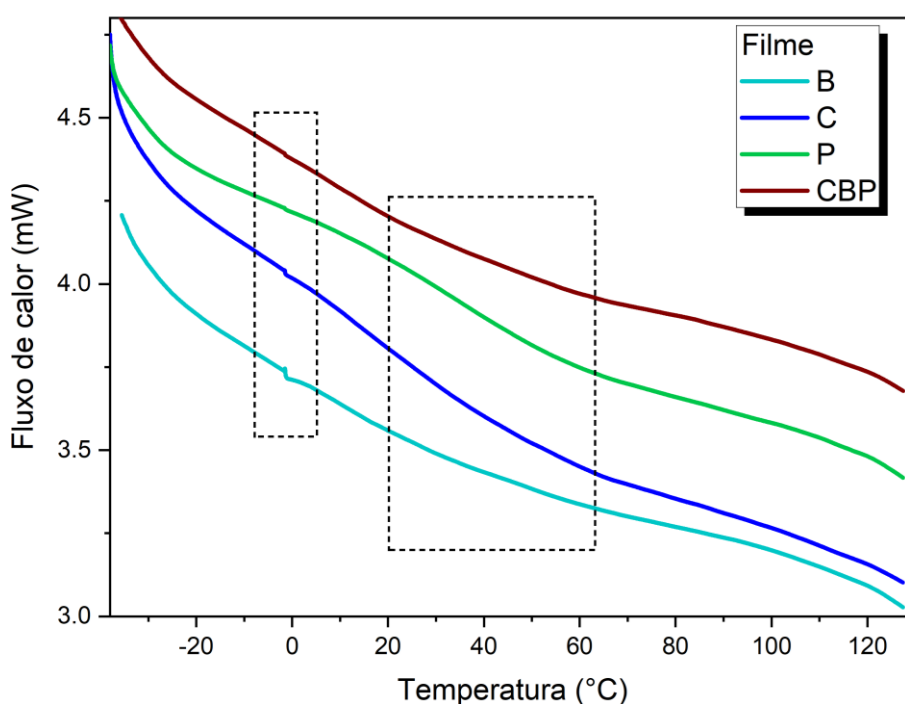


Figura 29 Gráfico com os resultados de DSC para os materiais desenvolvidos.

Tabela 6 Temperaturas de transição vítrea dos materiais produzidos nesse trabalho.

Filme	Tg (°C)	
	1a	2a
B	14,7	48,9
C	12,7	54,8
P	35,8	
CBP	13,1	54,9

Fonte: da autora.

As formas pontilhadas delimitam as duas transições vítreas observadas nos materiais B, C e CBP. No filme P, apenas uma transição foi identificada, a 35,8°C. Compostos presentes nessa fração, como frutose, ácido cítrico e glicose, apresentam Tg de 14, 16 e 31°C, respectivamente (Shrestha et al., 2007). A transição comum aos filmes B, C e CBP pode ser atribuída às transições vítreas da frutose e ácido cítrico, que ocorre entre 14 e 16°C, e a

segunda, em torno de 48-54°C, pode ser atribuída às transições de hemiceluloses ($T_g = 40^\circ\text{C}$) e lignina ($T_g = 50\text{-}100^\circ\text{C}$).

6.2.8 Absorção ultravioleta

O espectro de transmitância dos materiais produzidos está representado na figura 30. Pode-se notar, pelo gráfico, que os filmes possuem baixa transmitância na região UV do espectro, tendo uma potencial propriedade de barreira contra radiação ultravioleta. A capacidade de absorção de radiação UV dos filmes está associada aos compostos fenólicos e flavonoides presentes na amostra. Filmes convencionais como PEBD, utilizado como controle para comparação, não apresentam esse tipo de propriedade.

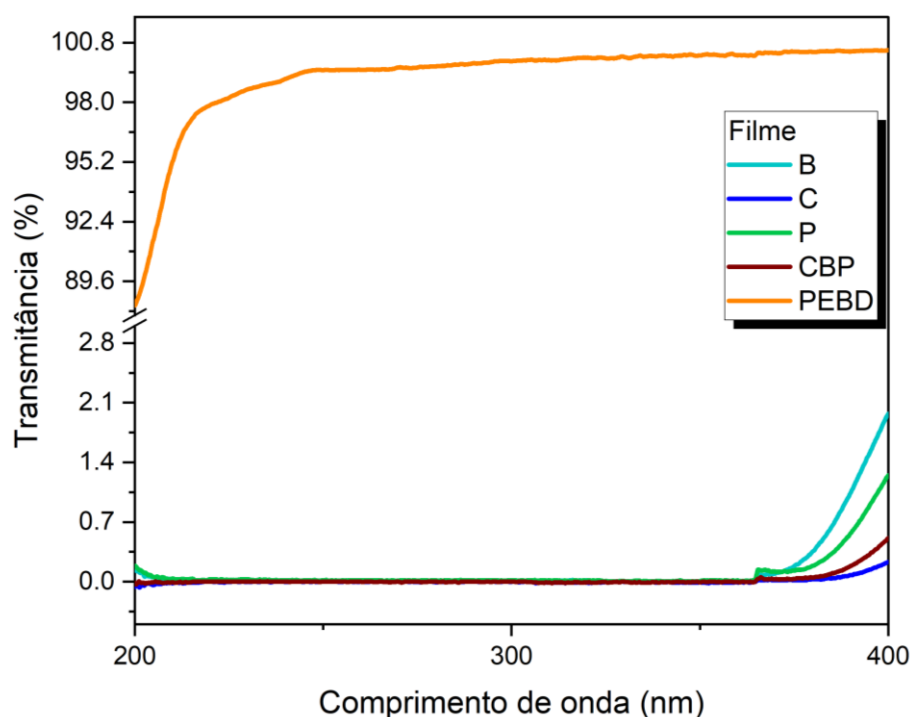


Figura 30 Espectro de transmitância na região do ultravioleta dos materiais desenvolvidos.

6.2.9 Molhabilidade

Os resultados obtidos para hidrofobicidade de superfície (Figura 31) indicam que os filmes possuem alta hidrofiliabilidade, com ângulos de contato variando entre 21-49°. Nota-se, contudo, que as formulações B, C e CBP apresentaram valores de ângulo significativamente maior que a formulação P. É provável que esse aumento seja devido à presença de teores maiores de compostos lipofílicos nessas formulações, visto que a casca da laranja é rica em compostos de caráter apolar. Os altos teores de açúcares e extrativos polares da fração polpa também contribuem significativamente para a diminuição do ângulo de contato, visto que esses compostos são altamente hidrofílicos. No que diz respeito ao filme da fração casca, este

apresentou diferença significativa entre os ângulos de contato entre a face exposta ao ar e aquela em contato com o substrato durante a secagem (face ar = 49,03°; face substrato = 44,13°). Essa diferença pode estar relacionada à diferença de rugosidade das superfícies, visto que a superfície em contato com o ar é mais rugosa e contribui para o aumento do ângulo de contato nessa face.

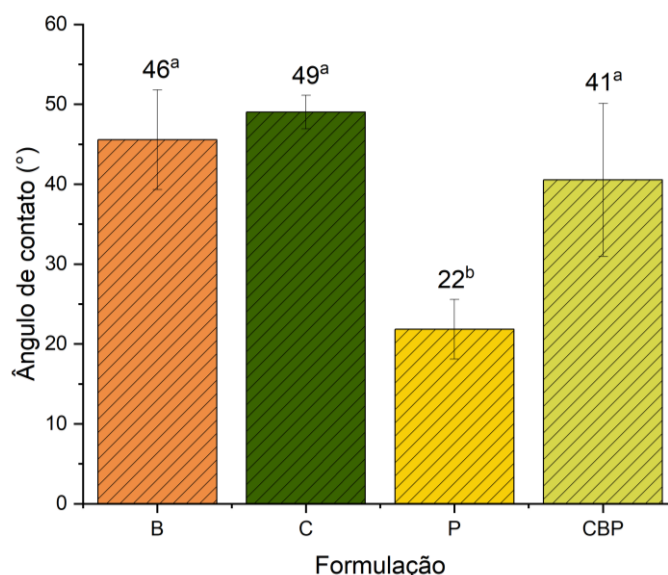


Figura 31 Valores de ângulo de contato obtidos para os diferentes filmes correspondentes às diferentes formulações propostas. Valores seguidos por pelo menos uma letra em comum indicam que não há diferença estatística significativa (Tukey, $p < 0,05$).

6.2.10 Permeabilidade ao vapor de água

Os resultados obtidos para permeabilidade a vapor de água dos filmes produzidos encontram-se na Figura 32. É possível observar que o filme produzido somente a partir do resíduo de polpa apresentou valores de permeabilidade a vapor de água significativamente menores que aos das outras três formulações (B, C e CBP). Acredita-se que essa menor permeabilidade seja devida à presença de menores concentrações de compostos lipofílicos nessa fração do resíduo, que podem criar descontinuidades no material, como exposto anteriormente. Os filmes produzidos a partir das frações de bagaço, casca e da combinação das três apresentaram valores significativamente maiores de permeabilidade quando comparados ao filme de resíduo de polpa. Esse aumento pode ser atribuído à presença de compostos lipofílicos em maiores quantidades nessas três formulações, em especial na fração casca, prejudicando as propriedades de barreira do material. Quando comparados aos materiais poliméricos convencionais presentes na literatura, como polietileno de baixa densidade ($PVA = 0,00382 \text{ gmm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) os materiais biopoliméricos apresentam permeabilidade a vapor de água muito superior.

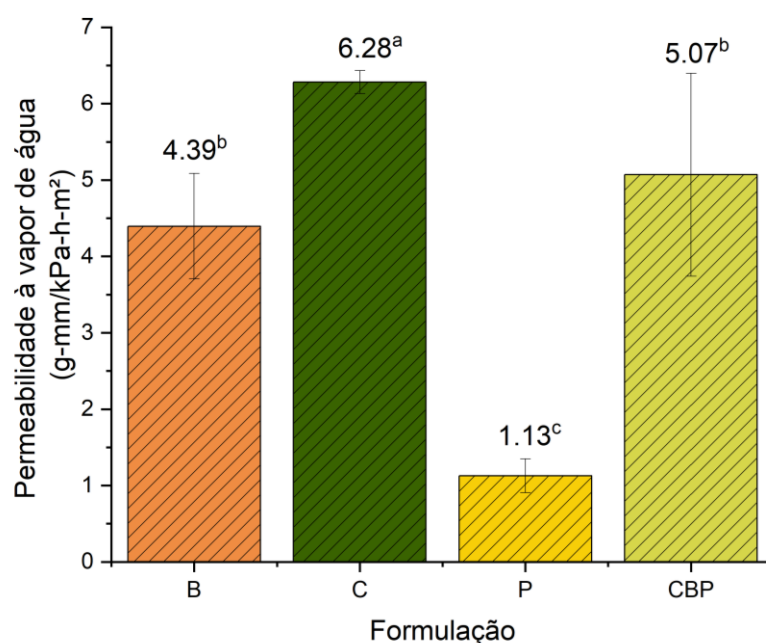


Figura 32 Resultados obtidos para permeabilidade ao vapor de água dos filmes correspondentes às diferentes formulações. Valores seguidos por pelo menos uma letra em comum indicam que não há diferença estatística significativa (Tukey, $p < 0,05$).

6.2.11 Ensaio de tração

Os resultados obtidos nos ensaios de tração estão contidos na Figura 33.

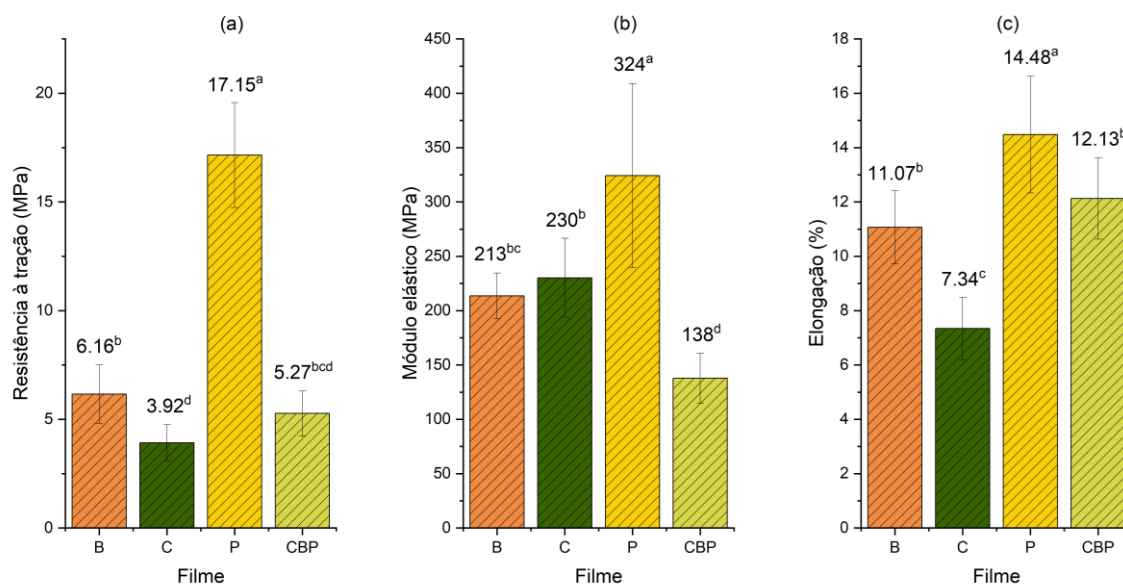


Figura 33 Resistência à tração (a), módulo elástico (b) e elongação na ruptura (c) dos filmes correspondentes às diferentes formulações. Valores seguidos por pelo menos uma letra em comum indicam que não há diferença estatística significativa (Tukey, $p < 0,05$).

As propriedades mecânicas obtidas para os filmes deste trabalho e de outros materiais biopoliméricos presentes na literatura encontram-se sumarizados na figura 34.

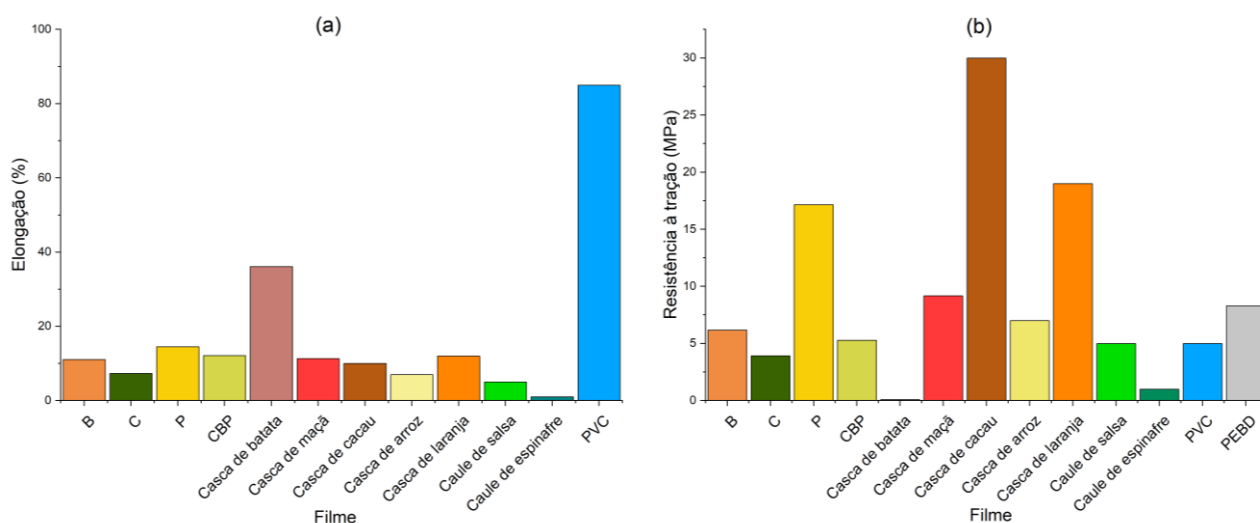


Figura 34 Elongação (a) e resistência à tração (b) dos filmes biopoliméricos obtidos neste trabalho em comparação a outros materiais presentes na literatura, também obtidos a partir de subprodutos do processamento de alimentos.

Dentre as três formulações, o filme da fração de polpa é o mais rígido, e essa rigidez pode ser atribuída à menor presença de lipídios nessa fração, que favoreceriam possíveis descontinuidades no filme. Observa-se isso no filme C, que apresenta menor resistência à tração dentre as formulações propostas, podendo ser atribuído ao maior teor de lipídeos presente na casca da laranja. No que diz respeito à elongação dos materiais, nota-se que o maior teor de açúcares na fração polpa favoreceu essa propriedade do material, uma vez que os açúcares agem como plastificantes, contribuindo para o deslizamento das cadeias umas sobre as outras. A fração casca, pelo contrário, por possuir o menor teor de açúcares dentre as frações estudadas, acaba resultando num material de pouca elongação. Os filmes CBP e B apresentaram valores de elongação significativamente maiores que os observados para o filme C, sugerindo que a presença de açúcares simples favoreceu a elongação, em detrimento da rigidez do material. O material obtido a partir da fração polpa é o de maior resistência à tração quando comparado com os outros materiais desenvolvidos nesse trabalho. Esse aumento em relação aos outros pode ser consequência da menor espessura do material, o que acaba dificultando uma comparação direta desse material com as outras formulações obtidas.

Em comparação a outros materiais biopoliméricos relatados na literatura, como os de Bayer et al. (2014), que produziram filmes a partir de casca da vagem de cacau, caule de salsa e de espinafre e casca de arroz, nota-se que a resistência à tração dos filmes de caule de espinafre (1 MPa) é bem inferior à dos materiais produzidos neste trabalho. Já aqueles produzidos a partir de casca de arroz e caule de salsa possuem valores comparáveis aos filmes B, C e CBP deste trabalho, com valores de resistência à tração de 7 MPa e 5 MPa,

respectivamente. Os materiais produzidos a partir da casca da vagem de cacau apresentaram valores muito superiores (30 MPa) que todos os outros mencionados até então. Ferreira et al. (2016) obtiveram filmes a partir de casca de batata, com resistência à tração de 0,092 MPa, muito inferior aos materiais deste trabalho e aos outros mencionados anteriormente. Sablani et al. (2009) produziram filmes a partir de casca de maçã, com resistência à tração em torno de 9 MPa, comparável aos filmes B e CBP, por exemplo. Em seu trabalho com casca de laranja, Merino et al. (2021) obtiveram materiais com resistência à tração de até 19 MPa, aproximadamente. Alguns dos materiais biopoliméricos deste trabalho, bem como alguns dos relatados na literatura, apresentaram valores de resistência à tração comparáveis aos de filmes de PVC (5 MPa) e PEBD (8,3 MPa).

Quanto à elongação, nota-se que todos os materiais biopoliméricos apresentaram valores muito inferiores aos de materiais poliméricos convencionais, como o PVC (85%). Já entre si, a elongação varia a depender da fonte do subproduto utilizado. Os filmes de caule de espinafre (Bayer et al., 2014), por exemplo, apresentaram baixíssima elongação (1%) quando em comparação aos outros materiais citados, e aos produzidos neste trabalho. Os filmes produzidos com casca de batata foram os que apresentaram maior elongação dentre os mencionados (36%). Os filmes de casca de maçã (11%) (Sablani et al., 2009), casca de cacau (10%) (Bayer et al., 2014), e de laranja (12%) (Merino et al., 2021) apresentaram valores comparáveis aos das formulações B e CBP deste trabalho.

6.2.12 Determinação dos compostos fenólicos totais (CFT) e da atividade antioxidante

Os resultados correlacionando a atividade antioxidante dos filmes e o teor de compostos fenólicos totais encontram-se representados na figura 35.

Alguns estudos com frutas cítricas demonstraram que é possível atribuir, até certo ponto, a atividade antioxidante das frações de laranja ao seu teor de CFT (Gorinstein et al., 2001). Pela figura, é possível notar que o maior teor de compostos fenólicos corresponde ao filme da fração casca, corroborando a afirmação anterior. Em um trabalho realizado comparando a capacidade antioxidante de polpas e cascas de citros brasileiros, os ensaios FRAP e DPPH para variedade Pera Rio apresentaram maiores resultados para cascas de citros (Rudge et al., 2012).

É necessário, porém, ressaltar que a capacidade antioxidante apresentada pelos filmes produzidos neste trabalho não são uma propriedade dependente de apenas um composto, mas sim uma correlação entre os compostos fenólicos, carotenoides e a vitamina C, presentes em

quantidades diferentes em cada fração. Como reportado por Rudge et al. (2012), os CFT da polpa foram muito inferiores aos obtidos para casca de laranja. Em contrapartida, os teores de vitamina C na polpa foram superiores aos encontrados na casca da laranja. Por apresentarem certa atividade antioxidante (maior ou menor a depender da formulação) esses materiais podem ser potenciais candidatos a aplicações em embalagens ativas de alimentos, por exemplo.

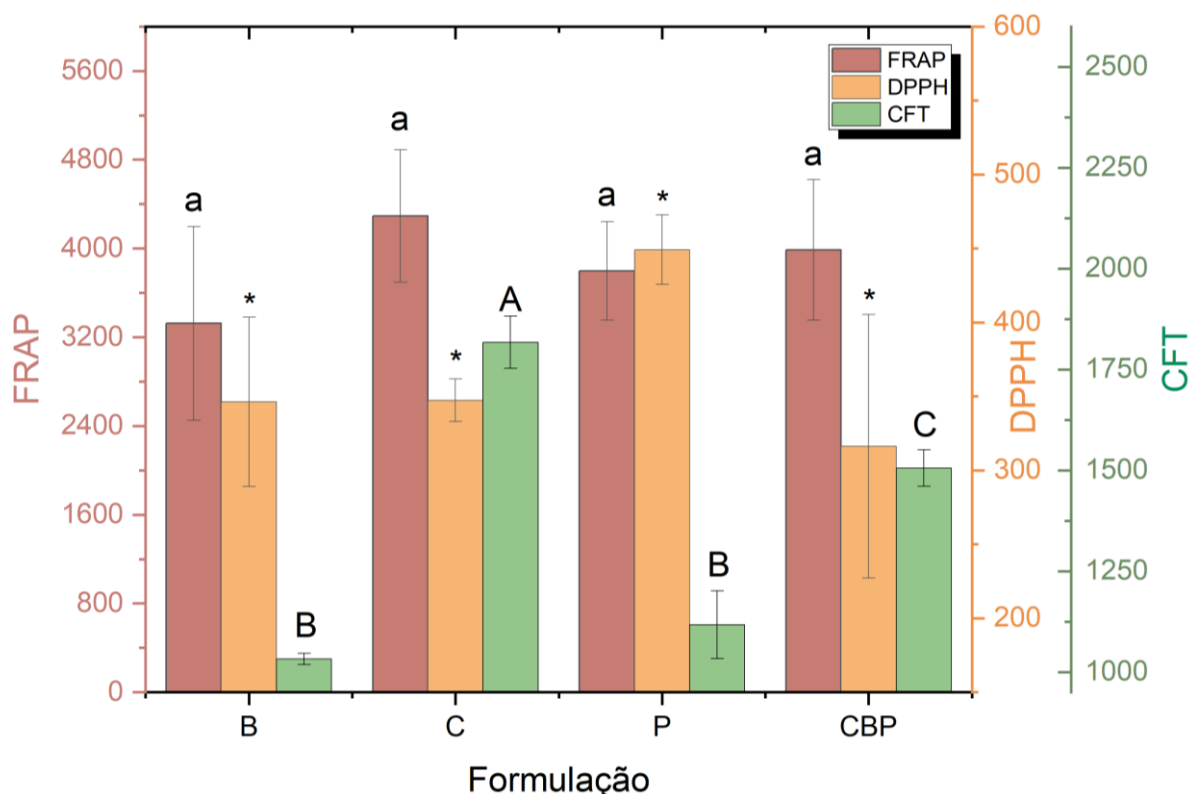


Figura 35 Resultados de análise antioxidante dos ensaios DPPH e FRAP e os teores de CFT para os filmes desenvolvidos e teores de CFT. Os valores de FRAP estão expressos em μmol (AG)/100 g de resíduo (b.s.); valores de DPPH estão expressos como IC 50 ($\mu\text{g/mL}$) e os valores de CFT estão expressos em mg AG/100 g de resíduo (b.s.). Letras diferentes dentro do mesmo ensaio indicam diferença estatística significativa (Tukey, $p < 0,05$). Asteriscos dentro do mesmo ensaio indicam que não houve diferença estatística significativa (Tukey, $p < 0,05$).

6.2.13 Atividade antimicrobiana

O D-limoneno é um composto presente nos óleos de casca de laranja com atividade antimicrobiana comprovada. Contudo, os resultados obtidos para análise de atividade antimicrobiana do filme da fração casca (Figura 36) não apresentaram diferença significativa do controle. Uma razão para isso poderia ser uma concentração insuficiente de D-limoneno da matriz do filme ou até mesmo uma baixa solubilidade do composto na solução de análise.

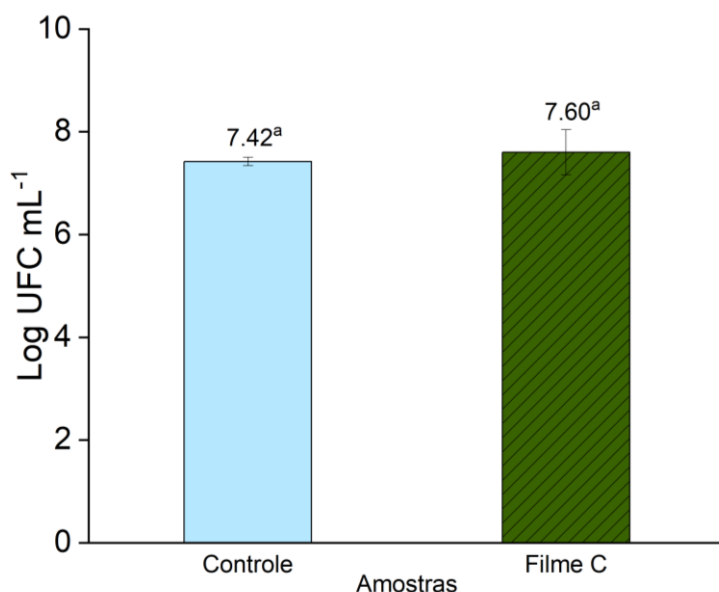


Figura 36 Resultados de atividade antimicrobiana obtidos para o controle e o filme C.

7. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o pré-tratamento hidrotérmico foi eficaz no tratamento dos subprodutos do processamento de laranja, viabilizando a produção de filmes coesos e homogêneos. A partir da análise das propriedades dos filmes, pode-se afirmar que eles apresentaram valores razoáveis em resistência à tração e alongação, com resultados comparáveis aos de outros materiais biopoliméricos presentes na literatura também produzidos a partir de subprodutos do processamento de alimentos. Os materiais também apresentaram absorção UV quando comparados com aqueles convencionais de matéria-prima fóssil, podendo ser usados para prevenir foto-oxidação de alimentos suscetíveis a esse tipo de degradação. Além disso, também foi comprovada sua atividade antioxidante, que pode ser correlacionada ao alto teor de compostos fenólicos presentes nos subprodutos, tornando-os potenciais candidatos para aplicações em embalagens ativas.

8. Referências bibliográficas

- ABASS, R. U. Mechanical behaviour of natural material (orange peel) reinforced polyester composite. *[S. l.]*, [s.d.]. Disponível em: https://www.academia.edu/11484201/MECHANICAL_BEHAVIOR_OF_NATURAL_MATERIAL_ORANGE_PEEL_REINFORCED_POLYESTER_COMPOSITE. Acesso em: 5 set. 2020.
- ABEYSINGHE, D. C. *et al.* Bioactive compounds and antioxidant capacities in different edible tissues of citrus fruit of four species. **Food Chemistry**, *[S. l.]*, v. 104, n. 4, p. 1338–1344, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.01.047.
- AIGBODION, V. S. *et al.* Development of High-Density Polyethylene /Orange Peels Particulate Bio-Composite. **Gazi University Journal of Science GU J Sci**, *[S. l.]*, v. 26, n. 1, p. 107–117, 2013. Disponível em: <https://dergipark.org.tr/en/pub/gujs/issue/7426/97506>
- AKIYA, Naoko; SAVAGE, Phillip E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. **Chemical Reviews**, *[S. l.]*, v. 102, n. 8, p. 2725–2750, 2002. DOI: 10.1021/cr000668w.
- ANDRADE, Roberta M. S.; FERREIRA, Mariana S. L.; GONÇALVES, Édira C. B. A. Development and Characterization of Edible Films Based on Fruit and Vegetable Residues. **Journal of Food Science**, *[S. l.]*, v. 81, n. 2, p. E412–E418, 2016. DOI: 10.1111/1750-3841.13192. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26766297/>. Acesso em: 5 set. 2020.
- ÁNGEL SILES LÓPEZ, José; LI, Qiang; THOMPSON, Ian P. Biorefinery of waste orange peel. **Critical Reviews in Biotechnology**, *[S. l.]*, v. 30, n. 1, p. 63–69, 2010. DOI: 10.3109/07388550903425201.
- ASTM D 882-02. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International. **Www.Astm.Org**, *[S. l.]*, p. 1–12, 2002. DOI: 10.1520/D0882-18. Disponível em: <http://www.ansi.org>.
- ASTM E 96. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, E 96/E 96M - 05. **ASTM International**, *[S. l.]*, v. i, p. 1–8, 1995.
- ATHIRA, U. (All Saints College). Evaluation of carbohydrate and phenol content of citrus fruits species. **International Journal of Applied Research**, *[S. l.]*, v. 3, n. 9, p. 160–164, 2017. Disponível em: <https://www.allresearchjournal.com/archives/2017/vol3issue9/PartC/3-8-46-715.pdf>
- AYALA, J.R. *et al.* Obtain Reducing Sugars. **Molecules**, *[S. l.]*, v. 26, p. 1–14, 2021.
- BARNES, David K. A. *et al.* Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, *[S. l.]*, v. 364, n. 1526, p. 1985–1998, 2009. DOI: 10.1098/rstb.2008.0205.
- BÁTORI, Veronika. **Fruit Wastes to Biomaterials**. 2019. University of Borås, *[S. l.]*, 2019. Disponível em: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:hb:diva-15463>.
- BARRETT, D. M., SOMOGYI, L., RAMASWAMY, H. S. (Eds.). 2004. *Processing Fruits*. CRC Press.
- BAYER, Ilker S. *et al.* Direct transformation of edible vegetable waste into bioplastics. **Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 47, n. 15, p. 5135–5143, 2014. DOI: 10.1021/ma5008557.

- BHAVANIRAMYA, Sundaresan *et al.* Role of essential oils in food safety: Antimicrobial and antioxidant applications. **Grain & Oil Science and Technology**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 49–55, 2019. DOI: 10.1016/J.GAOST.2019.03.001.
- BORAH, Purba Prasad; DAS, Pulak; BADWAIK, Laxmikant S. Ultrasound treated potato peel and sweet lime pomace based biopolymer film development. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 36, p. 11–19, 2017. a. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.11.010.
- CAMPOS, D. A. *et al.* Management of Fruit Industrial By-Products — A Case. **Mdpi**, [S. l.], 2020. DOI: 10.3390/molecules25020320
- CANAL RURAL. **Suco de laranja: estoques podem chegar a junho 42% menores**. [2021]. Disponível em: <https://www.canalrural.com.br/noticias/agricultura/laranja/suco-laranja-estoques-menores/>
- CHEDEA, Veronica S.; KEFALAS, Panagiotis; SOCACIU, Carmen. Patterns of carotenoid pigments extracted from two orange peel wastes (Valencia and Navel var.). **Journal of Food Biochemistry**, [S. l.], v. 34, n. 1, p. 101–110, 2010. DOI: 10.1111/j.1745-4514.2009.00267.x.
- CHEN, Mingjie *et al.* Approach to renewable lignocellulosic biomass film directly from bagasse. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [S. l.], v. 2, n. 5, p. 1164–1168, 2014. DOI: 10.1021/sc400555v.
- CHOI, In Seong *et al.* A low-energy, cost-effective approach to fruit and citrus peel waste processing for bioethanol production. **Applied Energy**, [S. l.], v. 140, p. 65–74, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.11.070.
- CHRISTIAENS, Stefanie *et al.* Pectin characterisation in vegetable waste streams: A starting point for waste valorisation in the food industry. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 61, n. 2, p. 275–282, 2015. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.12.054.
- CLSI, Clinical Laboratory Standards Institute. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically ; Approved Standard — Ninth Edition. CLSI document M07-A9. **Clinical and Laboratory Standards Institute**, [S. l.], v. 32, n. 2, p. 18, 2015.
- DARROS-BARBOSA, R.; CURTOLO, J. E. Produção industrial de suco e subprodutos cítricos. **Citros**, [S. l.], p. 839–870, 2005.
- DI MARIA, Francesco *et al.* Amount of energy recoverable from an existing sludge digester with the co-digestion with fruit and vegetable waste at reduced retention time. **Applied Energy**, [S. l.], v. 150, p. 9–14, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.01.146.
- EDWIGES, Thiago *et al.* Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste. **Waste Management**, [S. l.], v. 71, p. 618–625, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.05.030.
- ERIKSSON, Mattias; SPÅNGBERG, Johanna. Carbon footprint and energy use of food waste management options for fresh fruit and vegetables from supermarkets. **Waste Management**, [S. l.], v. 60, p. 786–799, 2017. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.01.008.
- FAI, A. E. C. *et al.* Development and evaluation of biodegradable films and coatings obtained from fruit and vegetable residues applied to fresh-cut carrot (*Daucus carota* L.). **Postharvest Biology and Technology**, [S. l.], v. 112, p. 194–204, 2016. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2015.09.021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.09.021>.

FAKAYODE, Olugbenga Abiola; ABOBI, Kingsley Emmanuel. Optimization of oil and pectin extraction from orange (*Citrus sinensis*) peels: a response surface approach. **Journal of Analytical Science and Technology**, [S. l.], v. 9, p. 1–16, 2018. DOI: 10.1186/s40543-018-0151-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40543-018-0151-3>.

FAO - Food and Agriculture Organization. **Save Food: Global initiative on food loss and waste reduction**. [2019]. Disponível online <http://www.fao.org/save-food/resources/en/>.

FERREIRA, M. D.; SPRICIGO, P. C. Colorimetria-princípios e aplicações na agricultura. **Instrumentação pós-colheita em frutas e hortaliças**, [S. l.], p. 209–220, 2017.

FERREIRA, Mariana S. L. *et al.* Edible films and coatings based on biodegradable residues applied to acerolas (*Malpighia punicifolia* L.). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [S. l.], v. 96, n. 5, p. 1634–1642, 2016. DOI: 10.1002/jsfa.7265.

G1. **Brasil deve registrar 2ª menor produção de suco de laranja em série histórica**. [2021]. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/2021/02/25/brasil-deve-registrar-2a-menor-producao-de-suco-de-laranja-em-serie-historica.ghtml>. Publicado em 25/02/2021.

GAMA, J. J. T.; SYLOS, C. M. Major carotenoid composition of Brazilian Valencia orange juice: Identification and quantification by HPLC. **Food Research International**, [S. l.], v. 38, n. 8–9, p. 899–903, 2005. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2005.03.008.

GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Holz als Roh- und Werkstoff**, [S. l.], v. 57, p. 191–202, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1007/s001070050039>.

GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, [S. l.], v. 3, n. 7, p. 25–29, 2017. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.

GORINSTEIN, Shela *et al.* Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. [S. l.], v. 74, p. 309–315, 2001.

GÜLÇİN, İlhami. Antioxidant activity of food constituents: An overview. **Archives of Toxicology**, [S. l.], v. 86, n. 3, p. 345–391, 2012. DOI: 10.1007/s00204-011-0774-2.

GUSTAFSSON, Jesper *et al.* Development of bio-based films and 3D objects from apple pomace. **Polymers**, [S. l.], v. 11, n. 2, 2019. DOI: 10.3390/polym11020289.

HALL, NICK. **Bioplastics made from coffee and orange? - 3D Printing Industry**. [s.d.]. Disponível em: <https://3dprintingindustry.com/news/bioplastics-made-coffee-orange-83241/>. Acesso em: 5 set. 2020.

HASHMI, Syed Hammed. Studies on Extraction of Essential Oil and Pectin from Sweet Orange. **Journal of Food Processing & Technology**, [S. l.], v. 01, n. S1, p. 1–4, 2012. DOI: 10.4172/scientificreports.291.

HEGAZY, A. E.; IBRAHIUM, M. I. Antioxidant activities of orange peel extracts. **World Applied Sciences Journal**, [S. l.], v. 18, n. 5, p. 684–688, 2012. DOI: 10.5829/idosi.wasj.2012.18.05.64179.

IMMAN, Sakstit *et al.* Autohydrolysis of Tropical Agricultural Residues by Compressed Liquid Hot Water Pretreatment. **Appl Biochem Biotechnol**, [S. l.], v. 170, n. Biorefinery. Enzymatic hydrolysis. Lignocelluloses. Liquid hot water. Pretreatment, p. 1982–

1995, 2013.

IRISSIN-MANGATA, Josiane *et al.* New plasticizers for wheat gluten films. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 37, n. 8, p. 1533–1541, 2001. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00039-8.

KELEBEK, Hasim; SELLI, Serkan. Determination of volatile, phenolic, organic acid and sugar components in a Turkish cv. Dortyol (Citrus sinensis L. Osbeck) orange juice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [S. l.], v. 91, n. 10, p. 1855–1862, 2011. DOI: 10.1002/jsfa.4396.

KELEBEK, Hasim *et al.* HPLC determination of organic acids, sugars, phenolic compositions and antioxidant capacity of orange juice and orange wine made from a Turkish cv. Kozan. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 91, n. 2, p. 187–192, 2009. DOI: 10.1016/j.microc.2008.10.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2008.10.008>.

KHAN, Maazullah; BIBI, Nizakat; ZEB, Aurang. Optimization of Process Conditions for Pectin Extraction from Citrus Peel. **Science, Technology and Development**, [S. l.], v. 34, n. 1, p. 9–15, 2015. DOI: 10.3923/std.2015.9.15.

KLITKOU, Antje; FEVOLDEN, Arne; CAPASSO, Marco. **From waste to value : valorisation pathways for organic waste streams in circular bioeconomies**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.routledge.com/From-Waste-to-Value-Valorisation-Pathways-for-Organic-Waste-Streams-in/Klitkou-Fevolden-Capasso/p/book/9780367730772>. Acesso em: 19 jun. 2022.

KUDAHETTIGE-NILSSON, Rasika L.; ULLSTEN, Henrik; HENRIKSSON, Gunnar. Plastic Composites Made from Glycerol, Citric Acid, and Forest Components. **BioResources**, [S. l.], v. 13, n. 3, p. 6600–6612, 2018. DOI: 10.15376/BIORES.13.3.6600-6612.

KYOMUGASHO, Clare *et al.* FT-IR spectroscopy, a reliable method for routine analysis of the degree of methylesterification of pectin in different fruit- and vegetable-based matrices. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 176, p. 82–90, 2015. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2014.12.033.

LIU, Rui Hai. Dietary Bioactive Compounds and Their Health Implications. **Journal of Food Science**, [S. l.], v. 78, p. A18–A25, 2013. DOI: 10.1111/1750-3841.12101.

LÓPEZ-DE-DICASTILLO, Carol *et al.* Improving the antioxidant protection of packaged food by incorporating natural flavonoids into ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 58, n. 20, p. 10958–10964, 2010. DOI: 10.1021/jf1022324.

MÄKI-ARVELA, Päivi *et al.* Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses- A review. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 111, n. 9, p. 5638–5666, 2011. DOI: 10.1021/cr2000042.

MANRICH, Anny *et al.* Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 164, p. 83–91, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.01.075.

MANTOVAN, Janaina *et al.* Cellulose-based materials from orange bagasse employing environmentally friendly approaches. **Biomass Conversion and Biorefinery 2021**, [S. l.], p. 1–12, 2021. DOI: 10.1007/S13399-021-01279-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-021-01279-2>. Acesso em: 27 abr. 2022.

MARÍN, Francisco R. *et al.* By-products from different citrus processes as a source of

customized functional fibres. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 100, n. 2, p. 736–741, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.04.040.

MELO, Pedro E. F. *et al* Antioxidant films from mango kernel components. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 95, p. 487–495, 2019. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.04.061.

MERINO, Danila *et al*. Direct transformation of industrial vegetable waste into bioplastic composites intended for agricultural mulch films. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 1–37, 2021. DOI: 10.1039/D1GC01316E.

MILES, A. A.; MISRA, S. S.; IRWIN, J. O. The estimation of the bactericidal power of the blood. **Journal of Hygiene**, [S. l.], v. 38, n. 6, p. 732–749, 1938. DOI: 10.1017/S002217240001158X.

MOK, William Shu Lai; ANTAL, Michael Jerry. Uncatalyzed Solvolysis of Whole Biomass Hemicellulose by Hot Compressed Liquid Water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 31, n. 4, p. 1157–1161, 1992. DOI: 10.1021/ie00004a026.

MONSPART-S, Judit. Fruit Processing Waste Management PRODUCTION ON THE. [S. l.], p. 171–186, 2006.

MORAIS, João Paulo Saraiva; ROSA, Morsyleide de Freitas; MARCONCINI, José Manoel. **Procedimentos para Análise Lignocelulósica**. Campina Grande, PB.

MOUSAVI KALAJAHI, Seyedeh Elham *et al*. Orange Juice Processing Waste as a Biopolymer Base for Biodegradable Film Formation Reinforced with Cellulose Nanofiber and Activated with Nettle Essential Oil. **Journal of Polymers and the Environment**, 2021. DOI: 10.1007/s10924-021-02195-2.

MÜLLER-MAATSCH, Judith *et al*. Pectin content and composition from different food waste streams in memory of Anna Surribas, scientist and friend. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 201, p. 37–45, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.01.012.

NANDANE, Anil S.; JAIN, Rajeevkumar. Study of mechanical properties of soy protein based edible film as affected by its composition and process parameters by using RSM. **Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 52, n. 6, p. 3645–3650, 2015. DOI: 10.1007/s13197-014-1417-4.

NEVES, Marcos Fava; TROMBIN, Vinicius Gustavo. Anuário da Citricultura 2017. **Anuário da Citricultura**, São Paulo, ed. 1, 2017. Disponível em: https://citrusbr.com/biblioteca/revista-citrusbr/#dearflip-df_507/3/. Acesso em: 30 out. 2021.

OLIVEIRA, Túlio Ítalo S. *et al*. Bionanocomposite films based on polysaccharides from banana peels. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 101, p. 1–8, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.068. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28315762/>. Acesso em: 5 set. 2020.

OLIVEIRA, A. V. *et al*. Nanocomposite Films from Mango Kernel or Corn Starch with Starch Nanocrystals. **Starch/Staerke**, v. 70, 2018. DOI: 10.1002/star.201800028

OLIVEIRA, Túlio Ítalo S. *et al*. Pomegranate peel pectin films as affected by montmorillonite. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 198, p. 107–112, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.09.109.

OTONI, Caio G. *et al*. The Food–Materials Nexus: Next Generation Bioplastics and Advanced Materials from Agri-Food Residues. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 33, n. 43,

2021. DOI: 10.1002/adma.202102520.

OZBAYOGLU, Gulhan. 3.19 Energy Production From Coal. **Comprehensive Energy Systems**, [S. l.], v. 3–5, p. 788–821, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00341-2.

P. KANMANI, E. Dhivya, J. Aravind and K. Kumaresan. Extraction and Analysis of Pectin from Citrus Peels: Augmenting the Yield from Citrus limon Using Statistical Experimental Design. **Iranica Journal of energy and environment**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 303–312, 2014. DOI: 10.5829/idosi.ijee.2014.05.03.10.

PATHARE, Pankaj B.; OPARA, Umezuruike Linus; AL-SAID, Fahad Al Julanda. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 36–60, 2013. DOI: 10.1007/s11947-012-0867-9.

PAVI, Suelen *et al.* Biogas production from co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and fruit and vegetable waste. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 228, p. 362–367, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.01.003.

PEREIRA, Paulo Henrique F. *et al.* Pectin extraction from pomegranate peels with citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 88, p. 373–379, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.03.074.

PEROTTO, Giovanni *et al.* Bioplastics from vegetable waste: Via an eco-friendly water-based process. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 894–902, 2018. b. DOI: 10.1039/c7gc03368k. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/gc/c7gc03368k>. Acesso em: 5 set. 2020.

RODRIGUEZ-AMAYA, Delia B. A Guide To Carotenoid Analysis In Foods. Washington, D.C.: ILSI Press, 2001. Disponível em: <http://hni.ilsi.org/>. Acesso em: 27 abr. 2022.

RUDGE, Helena *et al.* Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of citrus from Brazil. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 134, n. 4, p. 1892–1898, 2012. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.03.090. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.090>.

SÁ, N. M. S. M. *et al.* From cashew byproducts to biodegradable active materials: Bacterial cellulose-lignin-cellulose nanocrystal nanocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, 161, 1337–1345, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.269

SABLANI, Shyam S. *et al.* Apple peel-based edible film development using a high-pressure homogenization. **Journal of Food Science**, [S. l.], v. 74, n. 7, 2009. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2009.01273.x.

SAGAR, Narashans Alok *et al.* Fruit and Vegetable Waste: Bioactive Compounds, Their Extraction, and Possible Utilization. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [S. l.], v. 17, n. 3, p. 512–531, 2018. DOI: 10.1111/1541-4337.12330.

SHEN, Maocai *et al.* Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution? **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 263, p. 114469, 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114469. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114469>.

SHRESTHA, Ashok K. *et al.* Glass transition behavior of spray dried orange juice powder measured by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal mechanical compression test (TMCT). **International Journal of Food Properties**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 661–673, 2007. DOI: 10.1080/10942910601109218.

SILVA, A. P. M. *et al.* Mango kernel starch films as affected by starch nanocrystals and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, 211(February), 209–216, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.02.013

SLUITER, A. *et al.* Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP), NREL/TP-510-42618. [s.l.: s.n.]. Disponível em: http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html. Acesso em: 28 abr. 2022.

SOGUT, Ece; SEYDIM, Atif Can. The effects of Chitosan and grape seed extract-based edible films on the quality of vacuum packaged chicken breast fillets. **Food Packaging and Shelf Life**, [S. l.], v. 18, n. December 2017, p. 13–20, 2018. DOI: 10.1016/j.fpsl.2018.07.006.

SPOHR VENZON, Simoni *et al.* Physicochemical properties of modified citrus pectins extracted from orange pomace. **J Food Sci Technol**, [S. l.], v. 52, p. 4102–4112, 2015. DOI: 10.1007/s13197-014-1419-2.

STATISTA. **Leading producers of fresh fruit worldwide in 2018**, [2020]. <https://www.statista.com/statistics/279164/global-top-producers-of-selected-fresh-fruit-worldwide/>

STINCO, Carla M.*et al.* Industrial orange juice debittering: Impact on bioactive compounds and nutritional value. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 116, n. 1, p. 155–161, 2013. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.11.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.11.009>.

SUDHAKAR, D. V.; MAINI, S. B. Isolation and characterization of mango peel pectins. **Journal of Food Processing and Preservation**, [S. l.], v. 24, n. 3, p. 209–227, 2000. DOI: 10.1111/j.1745-4549.2000.tb00414.x.

SUN, Qian *et al.* Ultrastructural change in lignocellulosic biomass during hydrothermal pretreatment. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 341, n. July, p. 125807, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125807. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125807>.

SZYMANSKA-CHARGOT, Monika; ZDUNEK, Artur. Use of FT-IR Spectra and PCA to the Bulk Characterization of Cell Wall Residues of Fruits and Vegetables Along a Fraction Process. **Food Biophysics**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 29–42, 2013. DOI: 10.1007/S11483-012-9279-7.

TOVAR, Ana Karen *et al.* Optimization of the integral valorization process for orange peel waste using a design of experiments approach: Production of high-quality pectin and activated carbon. **Waste Management**, [S. l.], v. 85, p. 202–213, 2019. DOI: 10.1016/J.WASMAN.2018.12.029.

VAN DAM, Jan E. G. *et al.* Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 19, n. 3, p. 207–216, 2004. DOI: 10.1016/J.INDCROP.2003.10.003.

VILLACÍS-CHIRIBOGA, José *et al.* Valorization of byproducts from tropical fruits: Extraction methodologies, applications, environmental, and economic assessment: A review (Part 1: General overview of the byproducts, traditional biorefinery practices, and possible applications). **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [S. l.], v. 19, n. 2, p. 405–447, 2020. DOI: 10.1111/1541-4337.12542.

WIKANDARI, Rachma *et al.* Improvement of biogas production from orange peel waste by leaching of limonene. **BioMed Research International**, [S. l.], v. 2015, 2015. DOI: 10.1155/2015/494182.

XHAXHIU, Kledi *et al.* Ultrasonic and Soxhlet Extraction Characteristics of the Orange Peel from “Moro” Cultivars Grown in Albania. **Journal of Essential Oil-Bearing Plants**, [S. l.], v. 16, n. 4, p. 421–428, 2013. DOI: 10.1080/0972060X.2013.813277.

XU, Chunping *et al.* Waste-to-wealth: Biowaste valorization into valuable bio(nano)materials. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 48, n. 18, p. 4791–4822, 2019. DOI: 10.1039/c8cs00543e.

XU, Guihua *et al.* Juice components and antioxidant capacity of citrus varieties cultivated in China. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 106, n. 2, p. 545–551, 2008. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.06.046.

YARADODDI, Jayachandra S. *et al.* Bio-based material from fruit waste of orange peel for industrial applications. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], 2021. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.09.016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.016>.

ZANELLA, K. Extração da Pectina da Casca da Laranja-pera (*Citrus sinensis* l. osbeck) com Solução Diluída de Ácido Cítrico. Campinas, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, 2013. Dissertação de Mestrado, 86 p. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1621964>