

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o
texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir de
15/04/2023.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

**FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

PAMELA THAIS SOUSA MELO

**NANOCRISTAIS OBTIDOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE
CELULOSE BACTERIANA APLICADOS COMO AGENTE DE
REFORÇO EM FILMES BIOPOLIMÉRICOS**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PAMELA THAIS SOUSA MELO

**NANOCRISTAIS OBTIDOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE
CELULOSE BACTERIANA APLICADOS COMO AGENTE DE
REFORÇO EM FILMES BIOPOLIMÉRICOS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Química dos Materiais.

Marcia Regina de Moura Aouada
Orientador

Fauze Ahmad Aouada
Coorientador

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Melo, Pamela Thais Sousa.
M528n Nanocristais obtidos de resíduos industriais de celulose bacteriana aplicados
como agente de reforço em filmes biopoliméricos / Pamela Thais Sousa Melo. -
- Ilha Solteira: [s.n.], 2021
115 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2021

Orientador: Marcia Regina de Moura Aouada
Coorientador: Fauze Ahmad Aouada
Inclui bibliografia

1. Filmes biodegradáveis. 2. Polímeros naturais. 3. Embalagens .


Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Nanocristais obtidos de resíduos industriais de celulose bacteriana aplicados como agentes de reforço em filmes biopoliméricos

AUTORA: PAMELA THAIS SOUSA MELO

ORIENTADORA: MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA

COORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Digite o texto aqui

Marcia R. de Moura Aouada

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

Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. MIGUEL ÂNGELO PARENTE RIBEIRO CERQUEIRA (Participação Virtual)
Food Processing and Nutrition Group / International Iberian Nanotechnology Laboratory

Prof. Dr. HERNANE DA SILVA BARUD (Participação Virtual)
Laboratório de Biopolímeros e Biomateriais / Universidade de Araraquara - UNIARA

Profa. Dra. VÂNIA REGINA NICOLETTI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de Rio Preto - UNESP

Ilha Solteira, 15 de abril de 2021

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Rosico Carlos de Melo, pelo amor e incentivo.

À minha irmã, Lorrane Nahara S. Melo, por sempre me apoiar e se dedicar ao máximo para me ver feliz.

À Profa. Dra. Marcia Regina de Moura Aouada, pela orientação, paciência, dedicação e amizade. Como seria bom se existissem mais “Marcias” neste “mundão”. Impossível expressar o sentimento e admiração que tenho por ela em tão poucas palavras.

Ao Dr. Caio Gomide Otoni, por ter participado de todo o trabalho, desde a ideia inicial até a sua execução e finalização. Exemplo de profissional extremamente dedicado e de uma competência imensurável.

Ao prof. Dr. Hernane S. Barud, por me acolher tão bem em seu grupo de pesquisa e por ter tido uma participação tão grande em meu trabalho. Nem tenho palavras para expressar minha gratidão.

Ao Dr. Alex Otávio Sanches, que contribuiu significativamente com o meu trabalho, mesmo não tendo nenhuma relação direta com minha pesquisa me ajudou em tudo que precisei. Sempre que eu tinha alguma dúvida era na porta dele que primeiramente eu batia, e bati por muitas vezes “rs”. Não só por confiar muito nele como profissional, mas também por saber que jamais me negaria ajuda. Como foi bom poder contar com seu apoio incondicional.

Ao José Luis Vilches, por ter realizado as análises de termogravimetria e de difratometria de raios X, pela amizade e pela disposição em me ajudar sempre.

Aos meus grandes amigos que fiz por aqui, em especial à Aline, Tascila, Mayk, Juliana, Beatriz, Tamires, Tiago, Bruna, Vinícius, Kelder...enfim, vencer todas as pedras que havia no caminho foi muito mais fácil tendo essas pessoas maravilhosas ao meu lado.

Aos colegas do DFQ, que sempre me ajudaram na pesquisa e tornaram tudo mais fácil.

A todos os professores do departamento, especialmente aos professores Fauze A. Aouada, José A. Malmonge e Luiz F. Malmonge.

Ao Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) pelo apoio na pesquisa e infraestrutura disponibilizada.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pela oportunidade.

À Embrapa Instrumentação.

À CAPES, pelo auxílio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À FAPESP pelo auxílio regular vigente e apoio financeiro Proc. 2013/07296-2 e Proc. 2019/06170-1.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

Devido aos diversos problemas ambientais relacionados ao uso de embalagens plásticas oriundas de fontes não renováveis, pesquisas têm sido realizadas com o intuito de explorar e otimizar a utilização de matérias-primas que sejam ecologicamente corretas para a obtenção desses materiais. A celulose é o biopolímero mais abundante no mundo e um dos mais importantes de que se tem conhecimento. O uso de estruturas celulósicas em escala nanométrica tem sido investigado por apresentarem algumas vantagens, como por exemplo, maiores áreas superficiais, contribuindo, assim, para aplicações mais promissoras como agentes de reforço mecânico em materiais biopoliméricos. As principais rotas de obtenção de nanocelulose estão relacionadas à exploração de recursos vegetais, entretanto, algumas bactérias são capazes de produzir celulose bacteriana que, assim como as de origem vegetal, servem de fonte para se obter materiais nanocelulósicos. Dessa forma, o presente trabalho consistiu na obtenção e caracterização de nanocelulose bacteriana (do tipo “nanocristais”) e foi estudada a influência da adição desses nanocristais em filmes à base de três polímeros naturais hidrossolúveis (gelatina, hidroxipropilmetilcelulose e pectina) nas propriedades físicas (mecânica, barreira ao vapor de água, hidrofobicidade e umidade), bem como químicas (cristalinidade e temperatura de degradação). Os nanocristais de celulose bacteriana foram obtidos por hidrólise ácida a partir de resíduos industriais de curativos de biocelulose. Os nanocristais apresentaram comprimento médio de 120 ± 31 nm e 13 ± 3 nm de diâmetro. Foi estudada também a influência do tipo de homogeneização das dispersões filmogênicas (baixa energia e alta energia) nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. Os filmes resultantes de dispersões seguindo protocolo de alta energia apresentaram de maneira geral melhores propriedades. Foi observado também um incremento nas propriedades mecânicas dos filmes após a adição dos nanocristais, especialmente nos filmes de hidroxipropilmetilcelulose e nos filmes de pectina contendo 10% em massa de nanocristais. A permeabilidade ao vapor de água diminuiu com a adição de 5% e 10% em massa de nanocristais nos filmes de hidroxipropilmetilcelulose quando os protocolos de alta e baixa energia foram empregados, respectivamente. Através das análises de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar, de maneira geral, filmes com aspecto homogêneo, indicando uma boa dispersão dos nanocristais nas matrizes poliméricas, com exceção

dos filmes de pectina contendo nanocristais nas concentrações de 2,5% e 5%. Nas análises de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura mecânica foi possível verificar uma diferença na microestrutura da região onde houve o rompimento nos filmes nanoestruturados, porém não houve indícios de aglomerações do agente de reforço e nem a presença de imperfeições nessas regiões. O presente trabalho auxiliou na elucidação do comportamento do agente de reforço em cada matriz através da correlação com os resultados obtidos por meio das caracterizações das propriedades citadas.

Palavras-chave: Nanocelulose. Embalagens biodegradáveis. Economia circular. Biorrefinaria.

ABSTRACT

Due to the several environmental problems related to the use of plastic packaging from non-renewable sources, research has been carried out in order to explore and optimize the use of raw materials that are environmentally friendly to obtain these materials. Cellulose is the most abundant biopolymer in the world and one of the most important known. The use of cellulosic structures on a nanoscale has been investigated for presenting some advantages, such as, for example, larger surface areas, thus contributing to more promising applications as mechanical reinforcement agents in biopolymeric materials. The main routes for obtaining nanocellulose are related to the exploitation of plant resources, however, some bacteria are capable of producing bacterial cellulose which, like those of plant origin, serve as a source for obtaining nanocellulosic materials. Thus, the present work consisted in obtaining and characterizing bacterial nanocellulose (of the type “nanocrystals”) and the influence of the addition of these nanocrystals in films based on three water-soluble natural polymers (gelatin, pectin and hydroxypropylmethylcellulose) on physical properties (mechanical, water vapor permeability, hydrophobicity and humidity), as well as chemical (crystallinity and degradation temperature). The bacterial cellulose nanocrystals were obtained by acid hydrolysis from industrial residues of biocellulose dressings. The nanocrystals had an average length of 120 ± 31 nm and 13 ± 3 nm in diameter. The influence of the type of homogenization of filmogenic dispersions (low energy and high energy) on the mechanical and water vapor barrier properties was also studied. The films resulting from dispersions following the high energy protocol showed better properties in general. It was also observed an increase in the mechanical properties of the films after the addition of the nanocrystals, especially in the hydroxypropylmethylcellulose films and in the pectin films containing 10% of nanocrystals. Water vapor permeability decreased with the addition of 5% and 10% by mass of nanocrystals in hydroxypropylmethylcellulose films when the high and low energy protocols were employed, respectively. Through scanning electron microscopy analyzes it was possible to observe, in general, films with homogeneous aspect, indicating a good dispersion of nanocrystals in polymer matrices, with the exception of pectin films containing nanocrystals in concentrations of 2.5% and 5%. In the scanning electron microscopy analysis of the mechanical fracture surfaces, it was possible to verify a difference in the microstructure of the region where there was a break in the nanostructured films, but there was no evidence of agglomerations of the reinforcing agent or the presence of imperfections in these regions. The present work helped to elucidate the behavior of the filling agent in each matrix through the correlation with the results obtained through the characterization of the properties mentioned.

Keywords: Nanocellulose. Biodegradable packaging. Circular economy. Biorefinery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da celulose	25
Figura 2 – Celulose bacteriana sendo produzida por bactérias do gênero Gluconacetobacter.	26
Figura 3 – Estrutura química da HPMC.....	33
Figura 4 – Estrutura química da gelatina.....	34
Figura 5 – Estrutura química da pectina.....	36
Figura 6 – Resíduos de celulose bacteriana antes (A) e após (B) a trituração	40
Figura 7 – Filme de HPMC em processo de secagem	42
Figura 8 – Filme cortado e célula utilizada para realizar as medidas de PVA	45
Figura 9 – Micrografia dos NCCB obtidas por MET (A), suspensão de NCCB (B), distribuição de tamanho dos NCCB (C) e distribuição de largura dos NCCB (D).....	49
Figura 10 – DRX do filme dos NCCB confirmando sua estrutura cristalina.....	50
Figura 11 – Valores de tensão de ruptura dos filmes de gelatina.....	52
Figura 12 – Valores de módulo de elasticidade dos filmes de gelatina	53
Figura 13 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de gelatina	55
Figura 14 – Umidade dos filmes à base de gelatina.....	60
Figura 15 – Micrografias de superfície dos filmes de gelatina - G (A), GNC25T (B), GNC5T (C), GNC10T (D)	61
Figura 16 – Micrografias de fratura criogênica dos filmes de gelatina - G (A), GNC25T (B), GNC5T (C), GNC10T (D)	62
Figura 17 – Micrografias de fratura mecânica dos filmes de gelatina - G (A), GNC25T (B), GNC5T (C), GNC10T (D)	63
Figura 18 – DRX dos filmes de gelatina elaborados com protocolo de alta energia .	62
Figura 19 - Curvas de TG dos filmes de gelatina elaborados com protocolo de alta energia	66
Figura 20 - Curvas de DTG dos filmes de gelatina elaborados com mistura de alta energia	66
Figura 21 – Valores de tensão na ruptura dos filmes de HPMC.....	70
Figura 22 – Valores de módulo de elasticidade dos filmes de HPMC	71
Figura 23 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de HPMC	73
Figura 24 – Umidade dos filmes à base de HPMC.....	76

Figura 25 – Micrografias de superfície dos filmes de HPMC - H (A), HNC25T (B), HNC5T (C), HNC10T	78
Figura 26 – Micrografias de fratura criogênica dos filmes de HPMC - H (A), HNC25T (B), HNC5T (C), HNC10T (D).....	79
Figura 27 – Micrografias de fratura mecânica dos filmes de HPMC - H (A), HNC25T (B), HNC5T (C), HNC10T (D).....	80
Figura 28 – DRX dos filmes de HPMC elaborados com protocolo de alta energia ..	81
Figura 29 - Curvas de TG dos filmes de HPMC elaborados com protocolo de alta energia	82
Figura 30 Curvas de DTG dos filmes de HPMC elaborados com protocolo de alta energia	83
Figura 31 – Valores de tensão na ruptura dos filmes de pectina	86
Figura 32 – Valores de módulo de elasticidade dos filmes de pectina	87
Figura 33 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de pectina	89
Figura 34 – Umidade dos filmes de pectina elaborados com protocolo de alta energia	93
Figura 35 – Micrografias de superfície dos filmes de pectina - P (A), PNC25T (B), PNC5T (C), PNC10T	94
Figura 36 – Micrografias de fratura criogênica dos filmes de pectina - P (A), PNC25T (B), PNC5T (C), PNC10T (D)	95
Figura 37 – Micrografias de fratura mecânica dos filmes de pectina - P (A), PNC25T (B), PNC5T (C), PNC10T (D)	96
Figura 38 – DRX dos filmes de pectina elaborados com protocolo de alta energia ..	97
Figura 39 - Curvas de TG dos filmes de pectina elaborados com protocolo de alta energia	99
Figura 40 Curvas de DTG dos filmes de pectina elaborados com protocolo de alta energia	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Deformação dos filmes de gelatina	53
Tabela 2	- Ângulo de contato dos filmes de gelatina no tempo inicial para os filmes elaborados com protocolo de alta energia	56
Tabela 3	- Umidade dos filmes de gelatina elaborados com protocolo de alta energia	58
Tabela 4	- Valores das temperaturas iniciais e finais dos principais eventos de degradação dos filmes de gelatina	67
Tabela 5	- Deformação dos filmes de HPMC	71
Tabela 6	- Ângulo de contato no tempo inicial dos filmes de HPMC elaborados com protocolo de alta energia	74
Tabela 7	- Umidade dos filmes à base de HPMC elaborados com protocolo de alta energia	76
Tabela 8	- Valores das temperaturas iniciais e finais dos principais eventos de degradação dos filmes de HPMC	83
Tabela 9	- Deformação dos filmes de pectina	87
Tabela 10	- Ângulo de contato no tempo inicial dos filmes de pectina elaborados com protocolo de alta energia	89
Tabela 11	- Valores de umidade dos filmes de pectina elaborados com protocolo de alta energia	91
Tabela 12	- Valores das temperaturas iniciais e finais dos principais eventos de degradação dos filmes de pectina	100

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CB	Celulose bacteriana
DFF	Dispersão formadora de filme
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Curva termogravimétrica derivada
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
G	Gelatina
GM	Grau de metoxilação
GNC10	Filmes de Gelatina 2% + NC 10%
GNC10T	Filmes de Gelatina 2% + NC 10% + Turrax®
GNC25	Filmes de Gelatina 2% + NC 2,5%
GNC25T	Filmes de Gelatina 2% + NC 2,5% + Turrax®
GNC5	Filmes de Gelatina 2% + NC 5%
GNC5T	Filmes de Gelatina 2% + NC 5% + Turrax®
H	Filmes de hidroxipropilmetilcelulose
HNC10	Filmes de HPMC 2% + NC 10%
HNC10T	Filmes de HPMC 2% + NC 10% + Turrax®
HNC25	Filmes de HPMC 2% + NC 2,5%
HNC25T	Filmes de HPMC 2% + NC 2,5% + Turrax®
HNC5	Filmes de HPMC 2% + NC 5%
HNC5T	Filmes de HPMC 2% + NC 5% + Turrax®
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulose
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m _f	Massa final da amostra
m _i	Massa inicial da amostra
m _w	Massa molar da água
NC	Nanocristais
NCC	Nanocristais de celulose
NCCB	Nanocristais de celulose bacteriana

NF	Nanofibras
NFC	Nanofibras de celulose
P	Pectina
PNC10	Filmes de Pectina 2% + NC 10%
PNC10T	Filmes de Pectina 2% + NC 10% + Turrax®
PNC25	Filmes de Pectina 2% + NC 2,5%
PNC25T	Filmes de Pectina 2% + NC 2,5% + Turrax®
PNC5	Filmes de Pectina 2% + NC 5%
PNC5T	Filmes de Pectina 2% + NC 5% + Turrax®
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
rpm	Rotações por minuto
T	Turrax®
Td	Temperatura de degradação
Td ₁	Temperatura de degradação associada ao primeiro evento térmico
Td ₂	Temperatura de degradação associada ao segundo evento térmico
Td ₃	Temperatura de degradação associada ao terceiro evento térmico
Td ₄	Temperatura de degradação associada ao quarto evento térmico
T _f	Temperatura final de degradação
TG	Análise termogravimétrica
T _i	Temperatura inicial de degradação
T _m	Temperatura de degradação
UR	Umidade relativa
WVTR	Velocidade de transmissão do vapor de água
θ	Ângulo de difração

LISTA DE SÍMBOLOS

® (marca registrada)
°C (graus Celsius)
c (centi)
D (difusividade de vapor de água através do ar)
g (grama)
h (hora)
k (quilo)
K (temperatura em Kelvin)
L (litro)
m (metro)
m (mili)
m (mili)
min (minuto)
n (nano)
 P (pressão total)
 P_1 (pressão saturada de vapor a 298 K)
 P_2 (pressão parcial da face inferior do filme)
 P_3 (pressão parcial do lado superior do filme)
Pa (Pascal)
R (constante dos gases)
s (segundo)
T (temperatura)
V (volts)
y (espessura média dos filmes)
z (altura média atingida pelo gás inerte)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL DA PESQUISA DESENVOLVIDA.....	22
3	REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1	Embalagens à base de biopolímeros na forma de filmes.....	23
3.2	Celulose	24
3.3	Nanocelulose	26
3.4	Propriedades dos filmes.....	28
3.4.1	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	28
3.4.2	Propriedades mecânicas.....	29
3.5	Biopolímeros	31
3.5.1	Hidroxipropilmetilcelulose	32
3.5.2	Gelatina.....	33
3.5.3	Pectina.....	35
4	OBJETIVOS	38
4.1	Objetivo geral	38
4.2	Objetivos específicos	38
5	MATERIAL E MÉTODOS	39
5.1	Material	39
5.2	Métodos	39
5.2.1	Isolamento dos nanocristais de celulose bacteriana (NCCB)	39
5.2.2	Obtenção dos filmes bionanocompósitos.....	40
5.2.2.1	<i>Otimização da dispersão dos NCCB nas matrizes poliméricas</i>	42
5.2.3	Caracterização dos nanocristais de celulose bacteriana (NCCB) 43	
5.2.3.1	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos NCCB</i>	43
5.2.3.2	<i>Potencial zeta aparente das suspensões de NCCB</i>	43
5.2.3.3	<i>Difração de raios X (DRX) dos filmes de NCCB</i>	43
5.2.4	Caracterização dos filmes nanocompósitos.....	43
5.2.4.1	<i>Análise subjetiva dos filmes</i>	43
5.2.4.2	<i>Propriedades mecânicas dos filmes</i>	44
5.2.4.3	<i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes</i>	44
5.2.4.4	<i>Ângulo de contato dos filmes elaborados com protocolo de alta energia</i>	45

5.2.4.5	<i>Umidade dos filmes elaborados com protocolo de alta energia</i>	46
5.2.4.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos filmes elaborados com protocolo de alta energia</i>	46
5.2.4.7	<i>Difração de raios X (DRX) dos filmes elaborados com protocolo de alta energia</i>	46
5.2.4.8	<i>Termogravimetria (TG) dos filmes elaborados com protocolo de alta energia</i>	47
5.2.4.9	<i>Análise estatística</i>	47
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
6.1	<i>Suspensões de nanocristais de celulose bacteriana (NCCB)</i>	48
6.2	<i>Filmes nanocompósitos</i>	50
6.2.1	<i>Filmes nanocompósitos à base de gelatina</i>	50
6.2.1.1	<i>Propriedades subjetivas e valores de espessura dos filmes de gelatina</i>	51
6.2.1.2	<i>Propriedades mecânicas dos filmes de gelatina</i>	51
6.2.1.3	<i>Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de gelatina</i>	54
6.2.1.4	<i>Ângulo de contato dos filmes de gelatina elaborados com protocolo de alta energia</i>	56
6.2.1.5	<i>Umidade dos filmes de gelatina elaborados com protocolo de alta energia</i>	58
6.2.1.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de gelatina elaborados com protocolo de alta energia</i>	61
6.2.1.7	<i>Difratometria de raios X (DRX) dos filmes de gelatina elaborados com protocolo de alta energia</i>	64
6.2.1.8	<i>Termogravimetria (TG) dos filmes de gelatina elaborados com protocolo de alta energia</i>	65
6.2.2	<i>Filmes nanocompósitos à base de HPMC</i>	69
6.2.2.1	<i>Propriedades subjetivas e espessura dos filmes de HPMC</i>	69
6.2.2.2	<i>Propriedades mecânicas dos filmes de HPMC</i>	69
6.2.2.3	<i>Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de HPMC</i>	72
6.2.2.4	<i>Ângulo de contato dos filmes de HPMC elaborados com protocolo de alta energia</i>	73
6.2.2.5	<i>Umidade dos filmes de HPMC elaborados com protocolo de alta energia</i>	75
6.2.2.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de HPMC elaborados com protocolo de alta energia</i>	77
6.2.2.7	<i>Difratometria de raios X (DRX) dos filmes de HPMC elaborados com protocolo de alta energia</i>	81
6.2.2.8	<i>Termogravimetria (TG) dos filmes de HPMC elaborados com protocolo de alta energia</i>	82

6.2.3	Filmes nanocompósitos à base de pectina	84
6.2.3.1	<i>Propriedades subjetivas e espessura dos filmes de pectina</i>	84
6.2.3.2	<i>Propriedades mecânicas dos filmes de pectina</i>	85
6.2.3.3	<i>Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de pectina</i>	88
6.2.3.4	<i>Ângulo de contato dos filmes de pectina elaborados com protocolo de alta energia</i>	90
6.2.3.5	<i>Umidade dos filmes de pectina elaborados com protocolo de alta energia</i>	91
6.2.3.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de HPMC elaborados com protocolo de alta energia</i>	93
6.2.3.7	<i>Difratometria de raios X (DRX) dos filmes de pectina elaborados com protocolo de alta energia</i>	97
6.2.3.8	<i>Termogravimetria (TG) dos filmes de pectina elaborados com protocolo de alta energia</i>	98
7	CONCLUSÃO	102

1 INTRODUÇÃO

A maioria das embalagens plásticas são produzidas a partir de fontes não renováveis, como o petróleo. No entanto, a crescente preocupação em diminuir o uso dos recursos fósseis e a geração de resíduos não biodegradáveis vem impulsionando pesquisas no sentido de se desenvolver embalagens que sejam ecologicamente corretas (Ghaderi, Hosseini, Keyvani & Gómez-Guillén, 2019).

Os resíduos sólidos resultantes do uso de embalagens plásticas constituem em um dos principais problemas ambientais relacionados ao uso dos plásticos. No Brasil são produzidos cerca de 11 milhões de toneladas por ano, colocando o país em 4º lugar na produção mundial desse tipo de resíduo (Yuliana, Huynh, Ho, Truong & Ju, 2012; Mohan, Harini, Aafrin, Babuskin, Karthikeyan, Sudarshan, Renuka & Sukumar, 2018). No mundo, são produzidas mais de 350 milhões de toneladas de plásticos e estima-se que 85% do lixo presente nos oceanos seja de material plástico (Haghighi, Gullo, La China, Pfeifer, Siesler, Licciardello & Pulvirenti, 2020).

Diante desse cenário, materiais de fontes renováveis vêm sendo utilizados como matéria-prima para se obter embalagens a partir dos “plásticos verdes” ou “bioplásticos”. Diversos materiais têm sido estudados como fonte de matéria-prima para a obtenção desses bioplásticos, como por exemplo, os polímeros naturais e/ou biodegradáveis (Pellá, Silva, Pellá, Beneton, Caetano, Simões & Dragunski, 2020). Dependendo da formulação e metodologia empregada, os bioplásticos podem ser, inclusive, biodegradáveis, e até comestíveis, possibilitando assim, novas formas de aplicações (Kowalczyk & Baraniak 2014).

Existe uma série de biopolímeros utilizados na fabricação dos bioplásticos. Dentre eles, alguns polissacarídeos se destacam, como o amido, derivados de celulose, pectina, alginato e quitosana. Já entre o grupo das proteínas, o colágeno, gelatina, proteínas do leite, proteína de soja, albumina, glúten e zeína têm sido amplamente estudados. Esses materiais despertam interesse devido às suas características como biocompatibilidade, abundância e biodegradabilidade (Souza & Fernando, 2016; Najwa, Guerrero, de la Caba & Hanani, 2020).

Além dos polímeros citados acima, a celulose e seus derivados merecem destaque quando se fala em produção de filmes biopoliméricos. Além de a celulose ser o polímero natural mais abundante no mundo, possui excelentes propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixo custo, quando comparada a

outros polímeros de origem sintética (Klemm, Schumann, Kramer, Hebler, Hornung, Schmauder & Marsch, 2006; Vanitjinda, Nimchua & Sukyai, 2019).

Entretanto, embalagens à base de biopolímeros em geral exibem características que necessitam ser melhoradas para que sejam equiparáveis às tradicionais obtidas do petróleo, especialmente no que tange às suas propriedades mecânicas, de barreira a vapores e solubilidade. Nesse sentido, a nanotecnologia tem sido utilizada para melhorar a performance das embalagens biopoliméricas (Cerqueira, Bourbon, Pinheiro, Martins, Souza, Teixeira & Vicente, 2011; Sánchez, Hortal, Aliaga, Devis & Cloquell-Ballester, 2014).

A celulose é um biopolímero altamente versátil, podendo ser usada como matriz contínua e também em forma de nanocelulose, ou seja, nanofibrilas (NF) ou nanocristais (NC), para formar materiais sustentáveis e multifuncionais. As nanoceluloses estão entre os materiais em escala nanométrica que podem ser usados como agentes de reforço mecânico em matrizes poliméricas usadas no preparo de filmes. Os NC são conhecidos como “whiskers” e podem ser obtidos a partir de fibras e fibrilas após a remoção dos domínios desordenados via hidrólise ácida, por exemplo (Kontturi, Laaksonen, Linder, Gröschel, Rojas & Ikkala, 2018).

As nanoceluloses podem ser extraídas da celulose de origem vegetal, bem como da celulose bacteriana. A primeira é a principal fonte de extração, sendo constituída de componentes lignocelulósicos, ou seja, uma mistura complexa de celulose, hemicelulose e lignina. Já a celulose bacteriana é desprovida de componentes não celulósicos, o que torna o processo de isolamento mais fácil do que o realizado com a celulose vegetal (George & Siddaramaiah, 2012).

Essas nanoestruturas de origem bacteriana mesclam características presentes em seus precursores, como a pureza da celulose bacteriana (CB), a alta área de superfície específica e elevada cristalinidade. Dependendo da rota de isolamento, grupos carregados podem ser introduzidos na superfície dos NC, proporcionando-lhes estabilidade coloidal melhorada decorrente da repulsão eletrostática. Tal característica é benéfica para os compósitos porque a dispersão do agente de reforço na matriz é um fator determinante para permitir a transferência ideal do estresse mecânico (Otoni, Carvalho, Cardoso, Bernardinelli, Lorevice, Colnago, Loh & Mattoso, 2018).

Nesse sentido, usar uma matriz com cargas diferentes como aglutinante para os nanocristais de celulose bacteriana (NCCB) é uma abordagem interessante para

verificar a compatibilidade química entre as fases e a adesão interfacial entre as nanoestruturas e o polímero, bem como avaliar o incremento nas propriedades finais dos filmes obtidos.

Dentro desse contexto, foi realizada uma abordagem de biorrefinaria para reciclar resíduos resultantes da modelagem comercial de celulose bacteriana em forma de curativos como fonte de CB usada para obtenção dos NC. O objetivo principal do trabalho foi isolar NCCB carregados negativamente desses resíduos de baixo valor agregado e promover sua dispersão adequada como cargas dentro de três matrizes formadoras de filmes, uma com caráter predominantemente catiônico, outra com caráter não-iônico e por fim, uma do tipo aniônica.

Para isso, foram selecionados três biopolímeros para servirem como matriz: gelatina (catiônica), hidroxipropilmetilcelulose (não-iônica) e pectina (aniônica). Os filmes elaborados com as nanoestruturas apresentaram melhor desempenho no que diz respeito a embalagens flexíveis. Dessa forma, do ponto de vista ambiental, esses materiais são bastante promissores, uma vez que são oriundos de materiais sustentáveis e biodegradáveis, diminuindo não só o tempo de permanência de lixo plástico no ambiente, como também o uso de combustíveis fósseis e geração de gases estufa decorrentes da produção dos plásticos convencionais.

7 CONCLUSÃO

Em resumo, os filmes compostos de gelatina, HPMC e pectina reforçados com nanocristais de celulose bacteriana apresentaram propriedades adequadas para aplicação como material de embalagem. Todos os filmes eram contínuos, manuseáveis, homogêneos e transparentes. Os nanocristais contribuíram para melhorar a resistência mecânica dos filmes de maneira geral. Entretanto, os que obtiveram melhores respostas foram os filmes formulados com HPMC e pectina quando a concentração de 10% em massa de agente de reforço foi utilizada. As nanoestruturas na concentração de 5% contribuíram para melhorar a barreira ao vapor de água nos filmes de HPMC quando o protocolo de mistura de alta energia foi adotado. Através das análises de microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar as mudanças na microestrutura dos filmes ocasionadas pela adição do agente de reforço e que eles apresentaram boa dispersão em todas as matrizes, de maneira geral. É importante ressaltar que os nanocristais foram isolados da biomassa excedente, atendendo às tendências de biorrefinarias e bioeconomia circular, além de tal método potencialmente reduzir os custos de produção de embalagens em comparação com as de plásticos convencionais. Os resultados aqui obtidos têm implicações claras nos esforços recentes da comunidade científica para tornar a substituição de plásticos não renováveis e não biodegradáveis por compósitos à base de fontes renováveis que sejam viáveis tanto técnica quanto economicamente, em particular, para aplicações de curto prazo como materiais de embalagem, como objetivou o presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M., & Miraki, R. (2013). Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*, 54, 166-173.
- Abitbol, T., Mijlkovic, A., Malafronte, L., Stevanic, J. S., Larsson, P. T., & Lopez-Sanchez, P. (2020). Cellulose nanocrystal/low methoxyl pectin gels produced by internal ionotropic gelation. *Carbohydrate Polymers*, 117345.
- Ahmad, T., Ismail, A., Ahmad, S. A., Khalil, K. A., Kumar, Y., Adeyemi, K. D., & Sazili, A. Q. (2017). Recent advances on the role of process variables affecting gelatin yield and characteristics with special reference to enzymatic extraction: A review. *Food Hydrocolloids*, 63, 85-96.
- Agustin, M. B., Ahmmad, B., De Leon, E. R. P., Buenaobra, J. L., Salazar, J. R., & Hirose, F. (2013). Starch-based biocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals from garlic stalks. *Polymer Composites*, 34(8), 1325-1332.
- Agustin, M. B., Ahmmad, B., Alonzo, S. M. M., & Patriana, F. M. (2014). Bioplastic based on starch and cellulose nanocrystals from rice straw. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(24), 2205-2213.
- Ahmadi, A., Ahmadi, P., Sani, M. A., Ehsani, A., & Ghanbarzadeh, B. (2021). Functional biocompatible nanocomposite films consisting of selenium and zinc oxide nanoparticles embedded in gelatin/cellulose nanofiber matrices. *International Journal of Biological Macromolecules*, 175, 87-97.
- Alves, J. S., Dos Reis, K. C., Menezes, E. G. T., Pereira, F. V., & Pereira, J. (2015). Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films. *Carbohydrate Polymers*, 115, 215-222.
- ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials (E96-95). *Journal of Testing and Evaluation*, 26(2), 83-88.

ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. (D882-2012). *In Annual Book of American Standard Testing Methods*, 313-321.

Azeredo, H. M., Mattoso, L. H. C., Avena-Bustillos, R. J., Filho, G. C., Munford, M. L., Wood, D., & McHugh, T. H. (2010). Nanocellulose reinforced chitosan composite films as affected by nanofiller loading and plasticizer content. *Journal of Food Science*, 75(1), N1-N7.

Bang, Y. J., Shankar, S., & Rhim, J. W. (2019). In situ synthesis of multi-functional gelatin/resorcinol/silver nanoparticles composite films. *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 100399.

Bigi, A., Panzavolta, S., & Rubini, K. (2004). Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films. *Biomaterials*, 25(25), 5675-5680.

Bilbao-Sáinz, C., Avena-Bustillos, R. J., Wood, D. F., Williams, T. G., & McHugh, T. H. (2010). Composite edible films based on hydroxypropyl methylcellulose reinforced with microcrystalline cellulose nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(6), 3753-3760.

Burdock, G. A. (2007). Safety assessment of hydroxypropyl methylcellulose as a food ingredient. *Food and Chemical Toxicology*, 45(12), 2341-2351.

Canevarolo Jr, S. V. (2002). Ciência dos polímeros. *Artiber editora, São Paulo*, 110-115.

Cerqueira, M. A., Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Martins, J. T., Souza, B. W. S., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2011). Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food applications. *Trends in Food Science & Technology*, 22(12), 662-671.

Chaichi, M., Hashemi, M., Badii, F., & Mohammadi, A. (2017). Preparation and characterization of a novel bionanocomposite edible film based on pectin and crystalline nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, 157, 167-175.

Chan, S. Y., Choo, W. S., Young, D. J., & Loh, X. J. (2017). Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. *Carbohydrate Polymers*, 161, 118-139.

Chen, Q., Shi, Y., Chen, G., & Cai, M. (2020). Enhanced mechanical and hydrophobic properties of composite cassava starch films with stearic acid modified MCC (microcrystalline cellulose)/NCC (nanocellulose) as strength agent. *International journal of biological macromolecules*, 142, 846-854.

De Oliveira, A. C. S., Ferreira, L. F., de Oliveira Begali, D., Ugucioni, J. C., de Sena Neto, A. R., Yoshida, M. I., & Borges, S. V. (2021). Thermoplasticized Pectin by Extrusion/Thermo-Compression for Film Industrial Application. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-11.

De Oliveira Barud, H. G., da Silva, R. R., da Silva Barud, H., Tercjak, A., Gutierrez, J., Lustri, W. R., de Oliveira Junior, O. B., & Ribeiro, S. J. (2016). A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 153, 406-420.

Ding, C., Zhang, M., & Li, G. (2015). Preparation and characterization of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) blend film. *Carbohydrate Polymers*, 119, 194-201.

Donini, Í. A. N., de Salvi, D. T. B., Fukumoto, F. K., Lustri, W. R., da Silva Barud, H., Marchetto, R., Younes, M., & Ribeiro, S. J. L. (2010). Biosynthesis and recent advances in production of bacterial cellulose. *Eclética Química Journal*, 35(4), 165-178.

El Achaby, M., El Miri, N., Hannache, H., Gmouh, S., & Aboulkas, A. (2018). Production of cellulose nanocrystals from vine shoots and their use for the development of

nanocomposite materials. *International journal of biological macromolecules*, 117, 592-600.

Espitia, P. J. P., Avena-Bustillos, R. J., Du, W. X., Teófilo, R. F., Soares, N. F., & McHugh, T. H. (2014). Optimal antimicrobial formulation and physical–mechanical properties of edible films based on açai and pectin for food preservation. *Food Packaging and Shelf Life*, 2(1), 38-49.

European bioplastics (2018). What are bioplastics? Material types, terminology, and labels – an introduction. [WWW document]. URL https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP_FS_What_are_bioplastics.pdf (Accessed 04.17.21)

Fakhouri, F. M., Martelli, S. M., Caon, T., Velasco, J. I., & Mei, L. H. I. (2015). Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. *Postharvest Biology and Technology*, 109, 57-64.

Fonseca-García, A., Jiménez-Regalado, E. J., & Aguirre-Loredo, R. Y. (2021). Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydrate Polymers*, 251, 117009.

Foster, E. J., Moon, R. J., Agarwal, U. P., Bortner, M. J., Bras, J., Camarero-Espinosa, S., ... & Youngblood, J. (2018). Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 47(8), 2609-2679.

Galus, S., & Kadzińska, J. (2015). Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology*, 45(2), 273-283.

George, J. & Siddaramaiah (2012). High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2031-2037.

George, J., Kumar, R., Sajeevkumar, V. A., Ramana, K. V., Rajamanickam, R., Abhishek, V., & Nadanasabapathy, S. (2014). Hybrid HPMC nanocomposites containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 105, 285-292.

Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, 3(7), e1700782.

Ghaderi, J., Hosseini, S. F., Keyvani, N., & Gómez-Guillén, M. C. (2019). Polymer blending effects on the physicochemical and structural features of the chitosan/poly (vinyl alcohol)/fish gelatin ternary biodegradable films. *Food Hydrocolloids*, 95, 122-132.

Gómez-Estaca, J., Gavara, R., Catalá, R., & Hernández-Muñoz, P. (2016). The potential of proteins for producing food packaging materials: A review. *Packaging Technology and Science*, 29(4-5), 203-224.

Guo, J. H., Skinner, G. W., Harcum, W. W., & Barnum, P. E. (1998). Pharmaceutical applications of naturally occurring water-soluble polymers. *Pharmaceutical science & technology today*, 1(6), 254-261.

Haghighi, H., Gullo, M., La China, S., Pfeifer, F., Siesler, H. W., Licciardello, F., & Pulvirenti, A. (2020). Characterization of bio-nanocomposite films based on gelatin/polyvinyl alcohol blend reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers for food packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 106454.

Han, Y., Yu, M., & Wang, L. (2018). Soy protein isolate nanocomposites reinforced with nanocellulose isolated from licorice residue: Water sensitivity and mechanical strength. *Industrial Crops and Products*, 117, 252-259.

Hanani, Z. N., Roos, Y. H., & Kerry, J. P. (2014). Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. *International journal of biological macromolecules*, 71, 94-102.

Huang, T., Tu, Z. C., Shangguan, X., Sha, X., Wang, H., Zhang, L., & Bansal, N. (2019). Fish gelatin modifications: A comprehensive review. *Trends in Food Science & Technology*, 86, 260-269.

Iost, C. A., & Raetano, C. G. (2010). Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfatantes em superfícies artificiais e naturais. *Engenharia Agrícola*, 30(4), 670-680.

Kargarzadeh, H., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Mariano, M., Dufresne, A., Thomas, S., & Gałęski, A. (2018). Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 87, 197-227.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, 44(22), 3358-3393.

Klemm, D., Schumann, D., Kramer, F., Heßler, N., Hornung, M., Schmauder, H. P., & Marsch, S. (2006). Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. *Polysaccharides II*, 49-96.

Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466.

Kontturi, E., Laaksonen, P., Linder, M. B., Gröschel, A. H., Rojas, O. J., & Ikkala, O. (2018). Advanced materials through assembly of nanocelluloses. *Advanced Materials*, 30(24), 1703779.

Kowalczyk, D., & Baraniak, B. (2014). Effect of candelilla wax on functional properties of biopolymer emulsion films—a comparative study. *Food Hydrocolloids*, 41, 195-209.

Krochta, J. M. (2002). Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. *Protein-based films and coatings*, 1, 1-40.

Leite, L. S., Bilatto, S., Paschoalin, R. T., Soares, A. C., Moreira, F. K., Oliveira Jr, O. N., Mattoso, L. H. C., & Bras, J. (2020). Eco-friendly gelatin films with rosin-grafted cellulose nanocrystals for antimicrobial packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 2974-2983.

Leite, L. S., Moreira, F. K., Mattoso, L. H., & Bras, J. (2020). Electrostatic interactions regulate the physical properties of gelatin-cellulose nanocrystals nanocomposite films intended for biodegradable packaging. *Food Hydrocolloids*, 106424.

Li, X. G., Huang, M. R., & Bai, H. (1999). Thermal decomposition of cellulose ethers. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(14), 2927-2936.

Lima, L. R., Santos, D. B., Santos, M. V., Barud, H. S., Henrique, M. A., Pasquini, D., Pecoraro, E., & Ribeiro, S. J. (2015). Nanocristais de celulose a partir de celulose bacteriana. *Química Nova*, 38(9), 1140-1147.

Lin, J., Pan, D., Sun, Y., Ou, C., Wang, Y., & Cao, J. (2019). The modification of gelatin films: Based on various cross-linking mechanism of glutaraldehyde at acidic and alkaline conditions. *Food science & nutrition*, 7(12), 4140-4146.

Lopes, C. M., Lobo, J. M. S., & Costa, P. (2005). Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 41(2), 143-154.

Lorevice, M. V., Moura, M. R. D., & Mattoso, L. H. (2014). Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens. *Química Nova*, 37(6), 931-936.

Lorevice, M. V., Otoni, C. G., de Moura, M. R., & Mattoso, L. H. C. (2016). Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high-and low-methyl pectin films. *Food Hydrocolloids*, 52, 732-740.

Martucci, J. F., & Ruseckaite, R. A. (2010). Biodegradable bovine gelatin/Na⁺-montmorillonite nanocomposite films. Structure, barrier and dynamic mechanical properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(6), 581-588.

Maxwell, E. G., Belshaw, N. J., Waldron, K. W., & Morris, V. J. (2012). Pectin—an emerging new bioactive food polysaccharide. *Trends in Food Science & Technology*, 24(2), 64-73.

McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R., & Krochta, J. M. (1993). Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of food science*, 58(4), 899-903.

Mohan, C. C., Harini, K., Aafrin, B. V., Babuskin, S., Karthikeyan, S., Sudarshan, K., Renuka, V. & Sukumar, M. (2018). Extraction and characterization of polysaccharides from tamarind seeds, rice mill residue, okra waste and sugarcane bagasse for its Bio-thermoplastic properties. *Carbohydrate Polymers*, 186, 394-401.

Monterrey, E. S., & Sobral, P. J. D. A. (1999). Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do nilo usando uma metodologia de superfície-resposta. *Food Science and Technology*, 19(2), 294-301.

Morrison, N. A., Clark, R. C., Chen, Y. L., Talashek, T., & Sworn, G. (1999). Gelatin alternatives for the food industry. In *Physical chemistry and industrial application of gellan gum*, Springer, Berlin, Heidelberg, 127-131.

Munhoz, C. L., Sanjinez-Argandoña, E. J., & Soares-Júnior, M. S. (2010). Extração de pectina de goiaba desidratada. *Food Science and Technology*, 30(1), 119-125.

Najwa, I. N. A., Guerrero, P., de la Caba, K., & Hanani, Z. N. (2020). Physical and antioxidant properties of starch/gelatin films incorporated with *Garcinia atroviridis* leaves. *Food Packaging and Shelf Life*, 26, 100583.

Nehra, P., & Chauhan, R. P. (2021). Eco-friendly nanocellulose and its biomedical applications: current status and future prospect. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 32(1), 112-149.

Otoni, C. G., Carvalho, A. S., Cardoso, M. V., Bernardinelli, O. D., Lorevice, M. V., Colnago, L. A., Loh, W., & Mattoso, L. H. (2018). High-pressure microfluidization as a green tool for optimizing the mechanical performance of all-cellulose composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(10), 12727-12735.

Otoni, C. G., Lorevice, M. V., de Moura, M. R., & Mattoso, L. H. (2018). On the effects of hydroxyl substitution degree and molecular weight on mechanical and water barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Carbohydrate polymers*, 185, 105-111.

Pellá, M. C., Silva, O. A., Pellá, M. G., Beneton, A. G., Caetano, J., Simões, M. R., & Dragunski, D. C. (2020). Effect of gelatin and casein additions on starch edible biodegradable films for fruit surface coating. *Food Chemistry*, 309, 125764.

Pereda, M., Ponce, A. G., Marcovich, N. E., Ruseckaite, R. A., & Martucci, J. F. (2011). Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 1372-1381.

Polman, E. M., Gruter, G. J. M., Parsons, J. R., & Tietema, A. (2020). Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review. *Science of The Total Environment*, 141953.

Qiu, W. Y., Cai, W. D., Wang, M., & Yan, J. K. (2019). Effect of ultrasonic intensity on the conformational changes in citrus pectin under ultrasonic processing. *Food chemistry*, 297, 125021.

Riahi, Z., Priyadarshi, R., Rhim, J. W., & Bagheri, R. (2020). Gelatin-based functional films integrated with grapefruit seed extract and TiO₂ for active food packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 106314.

Salari, M., Khiabani, M. S., Mokarram, R. R., Ghanbarzadeh, B., & Kafil, H. S. (2018). Development and evaluation of chitosan based active nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 84, 414-423.

Sánchez, C., Hortal, M., Aliaga, C., Devis, A., & Cloquell-Ballester, V. A. (2014). Recyclability assessment of nano-reinforced plastic packaging. *Waste Management*, 34(12), 2647-2655.

Santacruz, S., Rivadeneira, C., & Castro, M. (2015). Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. *Food Hydrocolloids*, 49, 89-94.

Santana, J. S., do Rosário, J. M., Pola, C. C., Otoni, C. G., de Fátima Ferreira Soares, N., Camilloto, G. P., & Cruz, R. S. (2017). Cassava starch-based nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers extracted from sisal. *Journal of applied polymer science*, 134(12).

Santos, T. M., Men de Sá Filho, M. S., Caceres, C. A., Rosa, M. F., Morais, J. P. S., Pinto, A. M., & Azeredo, H. M. (2014). Fish gelatin films as affected by cellulose whiskers and sonication. *Food Hydrocolloids*, 41, 113-118.

Shankar, S., Jaiswal, L., Selvakannan, P. R., Ham, K. S., & Rhim, J. W. (2016). Gelatin-based dissolvable antibacterial films reinforced with metallic nanoparticles. *RSC advances*, 6(71), 67340-67352.

Shao, X., Sun, H., Zhou, R., Zhao, B., Shi, J., Jiang, R., & Dong, Y. (2020). Effect of bovine bone collagen and nano-TiO₂ on the properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 158, 937-944.

Shehap, A. M., Mahmoud, K., El-Kader, M. F. A., & El-Basheer, T. M. (2015). Preparation and thermal properties of gelatin/TGS composite films. *Middle East J Appl Sci*, 5, 157-70.

Sivakanthan, S., Rajendran, S., Gamage, A., Madhujith, T., & Mani, S. (2020). Antioxidant and Antimicrobial Applications of Biopolymers: A Review. *Food Research International*, 109327.

Souza, V. G. L., & Fernando, A. L. (2016). Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food - A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 8, 63-70.

Starov, V. M., Zhdanov, S. A., Kosvintsev, S. R., Sobolev, V. D., & Velarde, M. G. (2003). Spreading of liquid drops over porous substrates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 104(1-3), 123-158.

Suderman, N., Isa, M. I. N., & Sarbon, N. M. (2018). The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. *Food bioscience*, 24, 111-119.

Tavassoli-Kafrani, E., Shekarchizadeh, H., & Masoudpour-Behabadi, M. (2016). Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. *Carbohydrate Polymers*, 137, 360-374.

Thomas, P., Duolikun, T., Rumjit, N. P., Moosavi, S., Lai, C. W., Johan, M. R. B., & Fen, L. B. (2020). Comprehensive review on nanocellulose: Recent developments, challenges and future prospects. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 103884.

Vanin, F. M., Sobral, P. J. A., Menegalli, F. C., Carvalho, R. A., & Habitante, A. M. Q. B. (2005). Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloids*, 19(5), 899-907.

Vanitjinda, G., Nimchua, T., & Sukyai, P. (2019). Effect of xylanase-assisted pretreatment on the properties of cellulose and regenerated cellulose films from sugarcane bagasse. *International journal of biological macromolecules*, 122, 503-516.

Videcoq, P., Garnier, C., Robert, P., & Bonnin, E. (2011). Influence of calcium on pectin methylesterase behaviour in the presence of medium methylated pectins. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1657-1664.

Villadiego, A. M. D., Soares, N. D. F. F., Andrade, N. J. D., Puschmann, R., Minim, V. P. R., & Cruz, R. (2005). Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios.

Yin, J., Luo, K., Chen, X., & Khutoryanskiy, V. V. (2006). Miscibility studies of the blends of chitosan with some cellulose ethers. *Carbohydrate polymers*, 63(2), 238-244.

Yuliana, M., Huynh, L. H., Ho, Q. P., Truong, C. T., & Ju, Y. H. (2012). Defatted cashew nut shell starch as renewable polymeric material: Isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2576-2581.

Zhang, R., Zhang, Z., Zhang, H., Decker, E. A., & McClements, D. J. (2015). Influence of emulsifier type on gastrointestinal fate of oil-in-water emulsions containing anionic dietary fiber (pectin). *Food Hydrocolloids*, 45, 175-185.

Zhang, W., Zhang, Y., Cao, J., & Jiang, W. (2020). Improving the performance of edible food packaging films by using nanocellulose as an additive. *International Journal of Biological Macromolecules*.

Zhao, G., Lyu, X., Lee, J., Cui, X., & Chen, W. N. (2019). Biodegradable and transparent cellulose film prepared eco-friendly from durian rind for packaging application. *Food Packaging and Shelf Life*, 21, 100345.

Zhou, L., He, H., Jiang, C., Ma, L., & Yu, P. (2017). Cellulose nanocrystals from cotton stalk for reinforcement of poly (vinyl alcohol) composites. *Cellul Chem Technol*, 51, 109-119.

Zimmermann, M. V. G., da Silva, M. P., Zattera, A. J., & Campomanes Santana, R. M. (2017). Effect of nanocellulose fibers and acetylated nanocellulose fibers on properties

of poly (ethylene-co-vinyl acetate) foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(17).