

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de embalagens e vedantes biodegradáveis a partir de materiais
renováveis e resíduos agroindustriais**

-Tese-

Juliana Both Engel

Porto Alegre
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Desenvolvimento de embalagens e vedantes biodegradáveis a partir de materiais renováveis e resíduos agroindustriais

Juliana Both Engel

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro

Coorientadora:

Prof.^a Dr.^a Claudia Leites Luchese

Porto Alegre
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de doutorado intitulada *Desenvolvimento de embalagens e vedantes biodegradáveis a partir de materiais renováveis e resíduos agroindustriais* elaborada por Juliana Both Engel, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Maria Alejandra Garcia

Universidad Nacional de La Plata - Argentina

Prof.^a Dr.^a Patrícia Benelli

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Brasil

Prof.^a Dr.^a Poliana Deyse Gurak

Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre - Brasil

Agradecimentos

Aos meus pais e irmã pelo incentivo e apoio.

À Professora Isabel Cristina Tessaro pela orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho. À Professora Claudia Leites Luchese pela orientação e ajuda nas dúvidas cotidianas. Obrigada pela disponibilidade de ambas em todos os momentos da pesquisa.

À MA Silva Brasil (Garibaldi/RS, Brasil) pela doação das rolhas à base de cortiça.

À Vinícola Salton (Brasil) pela doação dos engaços de uva *Cabernet Sauvignon* e Isabel.

À Amidos Pasquini Brasil pela doação da fécula de mandioca gelatinizada.

À Salvi Alimentos pela doação da entrecasca de mandioca.

À Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela realização das análises de TGA, FTIR e DRX.

Ao Laboratório de Análise de Propriedades Físicas dos Alimentos (LAPFA) do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos (ICTA) da UFRGS pela disponibilização do texturômetro para realização da análise de propriedades mecânicas.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS por disponibilizar a realização da análise de tamanho de partícula.

À Doutoranda Jaqueline Dilly, do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) da UFRGS, pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Laboratório de Biomateriais (LABIOMAT) da UFRGS pela realização das análises de propriedades mecânicas.

Ao Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Professor Alan Ambrosi pela realização da análise de picnometria.

À Anton Paar Brasil, Vanessa Farias e André Polloni pela realização da análise de densidade real.

Resumo

Polímeros sintéticos são amplamente utilizados no desenvolvimento de bens de consumo. Entretanto, o descarte incorreto desses itens na natureza agrava problemas de poluição ambiental. Neste contexto, o uso de polímeros naturais, renováveis e biodegradáveis surge como uma alternativa ambientalmente amigável no desenvolvimento de embalagens descartáveis e de uso único, pois muitos desses polímeros possuem baixo custo, são abundantes na natureza e facilmente processáveis. No entanto, é importante ressaltar que a utilização de materiais naturais também possui limitações, como é o caso da cortiça aplicada na produção de rolhas usadas para selar garrafas de vinhos e espumantes, cujo processo de transformação inclui etapas não mecanizadas, que demandam experiência e conhecimento humano, suscetíveis a erros, assim como longos períodos entre os descortiaamentos. Portanto, visando à preparação de vedantes em substituição aos materiais atualmente utilizados, cinco tipos de rolhas comerciais à base de cortiça (natural, colmatada, micro-aglomerada, *silktop* 1+1 e de *champagne*) foram caracterizados em relação às suas propriedades físico-químicas e estruturais. Biopolímeros foram selecionados (amido, entrecasca e fécula gelatinizada de mandioca e proteína isolada de soja) para fabricar biocompósitos pelo processo de termocompressão sem e com uma etapa de pré-gelatinização das matrizes amiláceas. Os efeitos da aplicação de tratamentos físicos (térmico) e químicos (mercerização) ao engaço de uva, resíduo da indústria vitivinícola, aplicado como agente de reforço nos biocompósitos também foram avaliados. Os biocompósitos à base de amido, entrecasca e engaços, foram desenvolvidos visando à utilização como embalagens para diferentes alimentos, sendo testado o armazenamento de bolo de cenoura e tomate-cereja. Os resultados mostraram que as rolhas comerciais à base de cortiça apresentaram baixa capacidade de absorção de água (CAA) e vinho (CAV), 9 % para as rolhas de *champagne* e micro-aglomerada, respectivamente, após 24 h, confirmando a hidrofobicidade desse material. O processo de aglomeração, aplicado para formatar as rolhas micro-aglomerada, *silktop* 1+1 e de *champanhe* alterou a morfologia da cortiça, mas não provocou a ruptura das células. Esse processo foi responsável por aumentar a flexibilidade das rolhas, uma vez que a amostra micro-aglomerada apresentou o menor módulo de elasticidade (18 MPa). A elevada estabilidade térmica da cortiça pôde ser comprovada. Em relação aos biocompósitos produzidos, foi possível observar que a composição química e a CAA das matérias-primas, bem como a porcentagem de amido das formulações, tiveram impacto nas propriedades das amostras. Espumas produzidas somente com amido pré-gelatinizado apresentaram maior resistência mecânica, enquanto biocompósitos fabricados com incorporação de entrecasca, sem pré-gelatinização, apresentaram menor CAA (84 % após 90 min), demonstrando seu elevado potencial de aplicação como embalagem de uso rápido, para alimentos com baixo teor de umidade. O fato da etapa de pré-gelatinização não ser requerida para otimizar as propriedades dos materiais possibilita aumentar sua velocidade de fabricação, bem como reduzir os custos de produção. Também é importante destacar a redução de custos relacionada à substituição do amido nativo por resíduos do processamento da mandioca. Foi possível verificar maiores teores de cinzas e celulose e redução de lipídeos devido ao tratamento químico (mercerização) aplicado ao engaço de uva. As micrografias mostraram que a mercerização aumentou a rugosidade da superfície da fibra e danificou o lúmen central. A capacidade de absorção de etanol (CAE) diminuiu após a mercerização e os tratamentos físicos tiveram maior impacto na CAA e na CAV. Os engaços não mercerizados apresentaram maior estabilidade térmica e todas as amostras avaliadas apresentaram atividade antimicrobiana frente ao *Staphylococcus aureus*. A partir dos resultados, a incorporação das fibras modificadas em matrizes poliméricas pode ser considerada uma proposta promissora para aperfeiçoar as propriedades dos biocompósitos. Espumas produzidas com engaços sem tratamento e engaços tratados termicamente (tratamento físico) foram selecionadas para o armazenamento de alimentos. Em comparação às embalagens plásticas utilizadas em supermercados, observou-se melhor preservação da firmeza dos tomates-cereja quando armazenados nas embalagens biodegradáveis. Desse modo, as embalagens desenvolvidas a partir de resíduos agroindustriais podem ser consideradas materiais ecologicamente corretos e promissores para preservar a qualidade e o frescor desse tipo de alimento.

Palavras-chave: Cortiça; polímeros naturais; pré-gelatinização; termocompressão; engaço de uva; tratamento térmico; mercerização; látex natural.

Abstract

Synthetic polymers are widely used in the development of consumer goods. However, the incorrect disposal of these items in nature aggravates environmental pollution problems. In this context, the use of natural, renewable, and biodegradable polymers emerges as an environmentally friendly alternative in the development of disposable, single-use packaging, once many of these polymers have low cost, are abundant in nature, and are easily processed. However, it is important to highlight that the use of natural materials also has limitations, as is the case with the cork applied in the production of cork-based stoppers used to seal bottles of wine and sparkling wines, which transformation process includes non-mechanized steps that require human experience and knowledge, inherently susceptible to errors, as well as long periods between stripping processes. Therefore, aiming at the preparation of closures to replace the materials currently used, five types of commercial cork stoppers (natural, colmated, micro-agglomerated, silktop 1+1, and champagne) were characterized regarding their physicochemical and structural properties. Biopolymers were selected (starch, inner bark, and gelatinized cassava starch and isolated soy protein) to manufacture biocomposites by a thermocompression process without and with a pre-gelatinization step of the starchy matrices. The effects of the application of physical (thermal) and chemical (mercerization) treatments to the grape stalks, a residue from the wine industry, applied as a reinforcing agent in the biocomposites, were also evaluated. The biocomposites based on starch, inner bark, and stalks were developed to be used as packaging for different foods, being tested in the storage of carrot cake and cherry tomato. The results showed that commercial cork-based stoppers showed low water (WAC) and wine (WIAC) absorption capacities, 9 % for the champagne and the micro-agglomerated stoppers, respectively, after 24 h, confirming the hydrophobicity of this material. The agglomeration process, applied in the production of micro-agglomerated, silktop 1+1, and champagne stoppers, changed the morphology of the cork, but did not cause the breaking of the cork cells. This process was responsible for increasing the flexibility of the stoppers since the micro-agglomerated sample had the lowest elastic modulus (18 MPa). The high thermal stability of the cork has been proven. Regarding the biocomposites produced, it was possible to observe that the chemical composition and the WAC of the raw materials, as well as the percentage of starch in the formulations, had an impact on the properties of the samples. Foams produced only with pre-gelatinized starch showed higher mechanical strength, while biocomposites made with the incorporation of inner bark, without the pre-gelatinization step, presented lower WAC (84 % after 90 min), demonstrating its high potential for application as quick-use packaging, for foods with low moisture content. The fact that the pre-gelatinization step is not required to optimize the properties of the materials makes it possible to increase their manufacturing speed as well as reduce production costs. It is also important to highlight the cost reduction related to the replacement of native starch with residues from the cassava processing. It was possible to verify higher ash and cellulose contents and the reduction of lipids' content due to the chemical treatment (mercerization) applied to the grape stalks. Micrographs showed that mercerization increased the fiber surface roughness and damaged the central lumen. Ethanol absorption capacity (EAC) decreased after mercerization and physical treatments had a greater impact on WAC and WIAC. The non-mercerized stalks showed greater thermal stability and all samples evaluated showed antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus*. From the results, the incorporation of modified fibers in polymeric matrices can be considered a promising proposal to improve the properties of biocomposites. Foams produced with untreated stalks and heat treated stalks (physical treatment) were selected for food storage tests. Compared to the plastic packaging used in supermarkets, a better firmness preservation of the cherry tomatoes was observed when the product was kept in the biodegradable packaging. This way, packaging developed from agro-industrial wastes can be considered ecologically correct and promising materials to preserve the quality and freshness of this type of food.

Keywords: Cork; natural polymers; pre-gelatinization; thermocompression; grape stalks; heat treatment; mercerization; natural rubber latex.

Lista de Figuras

Figura 2.1. Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.....	10
Figura 2.2. Fluxograma simplificado das principais etapas do processo de obtenção da mandioca congelada e do amido de mandioca comercial (polvilho doce) com indicação das etapas de geração dos resíduos entrecasca de mandioca e fécula gelatinizada.....	16
Figura 2.3. Látex de <i>Hevea brasiliensis</i> em várias escalas. (A) Imagem de um copo de látex em um campo de seringueira (macro escala). (B) Vista esquemática do látex (meso escala) mostrando lutoídes, partículas de borracha e partículas de <i>Frey-Wyssling</i> dispersas no soro C aquoso. (C) Vistas esquemáticas dos principais constituintes do látex em microescala: uma partícula de lutoíde e uma de borracha. Os diagramas em (B) e (C) não são desenhados em escala.....	20
Figura 2.4. Representação das direções radial, axial e tangencial da cortiça, considerando o tronco da árvore e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) correspondentes às seções axial (A), radial (R) e tangencial (T) da cortiça.....	22
Figura 2.5. Fluxograma simplificado das etapas do processamento da cortiça para a produção de rolhas naturais.....	27
Figura 2.6. Representação esquemática de (a) uma rolha técnica com corpo de aglomerado e 2 discos de cortiça natural em uma das extremidades (0+2), (b) rolha técnica com corpo de aglomerado e 1 disco de cortiça natural em cada extremidade (1+1), (c) rolha técnica com corpo de aglomerado e 1 disco de cortiça natural em uma das extremidades (0+1) e (d) rolha de aglomerado ou micro-aglomerado, sem discos de cortiça natural.....	30
Figura 2.7. Fluxograma simplificado do processo produtivo de vinho (branco e tinto) com indicação dos resíduos gerados em cada etapa.....	42
Figura 2.8. Ilustração do engaçó de um cacho de uva, resíduo obtido a partir da etapa de desengace da indústria vitivinícola.....	43
Figura 2.9. Reação esquemática de mercerização de fibras naturais.....	47
Figura 3.1. Fluxograma simplificado com descrição das principais etapas experimentais do presente trabalho.....	59
Figura 4.1. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das seções axial, radial e tangencial da rolha natural (a), (b) e (c); rolha colmada (d), (e) e (f); rolha micro-aglomerada (g), (h) e (i); rolha <i>silktop</i> 1+1 (j), (k) e (l) e rolha de <i>champagne</i> (m), (n) e (o). Ampliação de 1000×, tensão de aceleração de 15 kV.....	87

Figura 4.2. Imagem da superfície lateral das rolhas comerciais à base de cortiça avaliadas no presente estudo: (a) rolha natural, (b) colmatada, (c) micro-aglomerada, (d) <i>silktop</i> 1+1 e (e) de <i>champagne</i>	95
Figura 4.3. Comportamento termogravimétrico: (a) TGA e (b) DTGA dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça.....	97
Figura 4.4. Espectros de FTIR-ATR das rolhas à base de cortiça.....	99
Figura 4.5. Perfis de cristalinidade dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça avaliados pela técnica de DRX.....	101
Figura 4.6. Fotografias obtidas a partir do teste de biodegradabilidade em solo, revelando o aspecto visual dos diferentes tipos de rolhas à base de cortiça em diferentes períodos de tempo.....	105
Figura 4.7. Aspecto visual e morfologia (ampliação de 10×, modo transmitância) dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM).....	111
Figura 4.8. Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM). Ampliação de 80×, tensão de aceleração de 15 kV.....	113
Figura 4.9. Representação esquemática da estrutura de uma fibra natural: lamela média, parede primária, S1 – parede secundária externa, S2 – parede secundária média e S3 – parede secundária interna e lúmen.....	115
Figura 4.10. Mecanismo de tratamento alcalino de fibras naturais.....	119
Figura 4.11. Comportamento termogravimétrico: (a) TGA e (b) DTGA dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).....	121
Figura 4.12. Espectros de FTIR-ATR dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).....	123
Figura 4.13. Medições de cristalinidade pela técnica de DRX dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não	

mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).....124

Figura 4.14. Fotografias dos ensaios de atividade antimicrobiana dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM) contra o *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.....127

Figura 4.15. Fotografias dos ensaios de atividade antimicrobiana dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM) contra a *Escherichia coli* ATCC 25922.....128

Figura 4.16. Aspecto visual dos biocompósitos produzidos à base de (a) amido de mandioca nativo (A), (b) amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização (APG), (c) amido de mandioca nativo e amido de mandioca nativo pré-gelatinizado (A+APG), (d) amido de mandioca nativo, amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e proteína isolada de soja (A+APG+PIS), (e) amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e proteína isolada de soja (APG+PIS), (f) amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT), (g) amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca submetidos à etapa de pré-gelatinização (A+ENT)PG, (h) fécula de mandioca gelatinizada (FEC) e (i) fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização (FECPG) produzidos por termocompressão à 180 °C, 70 bar e 6 min.....136

Figura 4.17. Morfologia da seção transversal dos biocompósitos produzidos à base de (a) amido de mandioca nativo (A), (b) amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização (APG), (c) amido de mandioca nativo e amido de mandioca nativo pré-gelatinizado (A+APG), (d) amido de mandioca nativo, amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e proteína isolada de soja (A+APG+PIS), (e) amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e proteína isolada de soja (APG+PIS), (f) amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT), (g) amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca submetidos à etapa de pré-gelatinização ((A+ENT)PG), (h) fécula de mandioca gelatinizada (FEC) e (i) fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização (FECPG). Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com voltagem de aceleração de 15 kV e magnificações de 30 ou 40×.....137

Figura 4.18. Capacidade de absorção de água (CAA) dos biocompósitos à base de amido de mandioca nativo (A), amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização (APG), amido de mandioca nativo e amido de mandioca nativo pré-gelatinizado (A+APG), amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT), amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca submetidos à etapa de pré-gelatinização ((A+ENT)PG), fécula de mandioca gelatinizada (FEC) e fécula de

mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização (FECPG) em diferentes períodos de contato. Letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey entre a CAA das amostras para cada tempo. Letras maiúsculas diferentes indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey para a mesma amostra em tempos diferentes (a análise foi realizada apenas entre 60 e 90 min).....144

Figura 4.19. Aspecto visual e microscopias da superfície (magnificação: 10 ×) e da seção transversal (magnificação: 40 ×) dos biocompósitos produzidos à base de amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (a) sem incorporação de engaço de uva (A+ENT), e com incorporação de engaço de uva (b) sem tratamento (A+ENT+E_{ST}), (c) mercerizado (A+ENT+E_M), (d) tratado fisicamente sem imersão em água, não mercerizado (A+ENT+E_{SASM}), e (e) tratado fisicamente sem imersão em água, mercerizado (A+ENT+E_{SAM}).....150

Figura 4.20. Capacidade de absorção de água (CAA) dos biocompósitos desenvolvidos à base de amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT) com incorporação de engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}), mercerizado (A+ENT+E_M), tratado fisicamente sem imersão em água, não mercerizado (A+ENT+E_{SASM}) e tratado fisicamente sem imersão em água, mercerizado (A+ENT+E_{SAM}) nos tempos de análise de 1, 10, 30, 60 e 90 minutos. Letras minúsculas diferentes para cada tempo de análise indicam presença de diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).....153

Figura 4.21. Aspecto visual das embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT) com a incorporação de engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}) e do bolo de cenoura antes (a-f) e depois (g-l) do armazenamento por 4 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % de umidade relativa).....155

Figura 4.22. Embalagens de supermercado utilizadas para o armazenamento de (a) bolo de cenoura e (b) tomate-cereja.....157

Figura 4.23. Aspecto visual das embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT) com a incorporação de engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}) e dos tomates-cereja antes (a-f) e depois (g-l) do armazenamento por 15 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % de umidade relativa).....159

Figura A.1. Comportamento termogravimétrico: TGA e DTGA dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça.....207

Figura A.2. Distribuição granulométrica dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM).....208

Figura A.3. Comparação entre os espectros de FTIR-ATR originais (linha contínua) e obtidos a partir da deconvolução (linha pontilhada, subscrito d) dos picos presentes na faixa de 1100 a 900 cm^{-1} dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM).....210

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Questões de pesquisa estudadas neste trabalho e respectivos artigos científicos desenvolvidos para tratar cada uma dessas questões.....	57
Tabela 3.1. Aspecto visual e dimensões características (altura e diâmetro) dos cinco tipos de rolhas à base de cortiça comercialmente aplicados no envase de vinhos e espumantes, fornecidas pela empresa MA Silva Brasil.....	60
Tabela 3.2. Formulações aplicadas no desenvolvimento dos biocompósitos.....	72
Tabela 3.3. Conteúdo percentual de cada componente aplicado nas formulações para o desenvolvimento de biocompósitos à base de polímeros naturais e engaços de uva.....	75
Tabela 4.1. Composição química das rolhas comerciais à base de cortiça (natural, colmatada, micro-aglomerada, <i>silktop</i> e <i>champagne</i>) e comparação com resultados obtidos por diferentes metodologias.....	83
Tabela 4.2. Medidas dimensionais (diâmetro e altura), massa e volume dos diferentes tipos de rolhas comerciais produzidas à base de cortiça.....	88
Tabela 4.3. Densidades aparentes (ρ_a), densidade real (ρ_r) e porosidades dos diferentes tipos de rolhas produzidas à base de cortiça.....	90
Tabela 4.4. Teor de umidade das rolhas comerciais à base de cortiça.....	93
Tabela 4.5. Capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV) dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça.....	94
Tabela 4.6. Propriedades mecânicas dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça.....	102
Tabela 4.7. Rendimento e composição química centesimal dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).....	108
Tabela 4.8. Análise granulométrica dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).....	112
Tabela 4.9. Capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV) dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).....	116

Tabela 4.10. Composição química dos biopolímeros aplicados no desenvolvimento dos biocompósitos: amido de mandioca, entrecasca de mandioca, fécula de mandioca gelatinizada e proteína isolada de soja.....	130
Tabela 4.11. Capacidade de absorção de água (CAA) do amido de mandioca, da entrecasca de mandioca, da fécula de mandioca gelatinizada e da proteína isolada de soja.....	132
Tabela 4.12. Viscosidade, temperatura e porcentagem de confiabilidade das medidas das pastas amiláceas empregadas no desenvolvimento dos biocompósitos à base de amido de mandioca, entrecasca de mandioca, fécula de mandioca gelatinizada e proteína isolada de soja. As medidas foram realizadas em viscosímetro de bancada com <i>spindle</i> L4.....	134
Tabela 4.13. Porcentagem de amido das formulações, medições de espessura e densidade aparente dos biocompósitos. A amostra comercial de Isopor® (EPS) também foi analisada para fins de comparação.....	139
Tabela 4.14. Capacidade de absorção de água (CAA) dos biocompósitos para diferentes períodos de contato e análise estatística completa.....	143
Tabela 4.15. Propriedades mecânicas de flexão dos biocompósitos desenvolvidos no estudo e do poliestireno expandido (EPS).....	146
Tabela 4.16. Espessura média e densidade aparente das espumas desenvolvidas à base de amido e entrecasca de mandioca (A+ENT) e engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E _{ST}), mercerizado (A+ENT+E _M), tratado fisicamente sem imersão em água (A+ENT+E _{SASM}) e tratado fisicamente sem imersão em água, mercerizado (A+ENT+E _{SAM}).....	151
Tabela 4.17. Propriedades mecânicas dos biocompósitos desenvolvidos à base de amido de mandioca nativo, entrecasca de mandioca (A+ENT) e engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E _{ST}), mercerizado (A+ENT+E _M), tratado fisicamente sem imersão em água (A+ENT+E _{SASM}) e tratado fisicamente sem imersão em água, mercerizado (A+ENT+E _{SAM}).....	152
Tabela 4.18. Avaliação da qualidade do bolo de cenoura comercial antes e após armazenamento em embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido e entrecasca de mandioca (A+ENT) com incorporação de engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E _{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E _{SASM}), e em embalagem de supermercado, por 4 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % umidade relativa).....	156
Tabela 4.19. Teor de umidade e propriedades mecânicas das embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido e entrecasca de mandioca (A+ENT) com incorporação de engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E _{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E _{SASM}) aplicadas no	

armazenamento de bolo de cenoura comercial por 4 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % umidade relativa).....156

Tabela 4.20. Avaliação da qualidade dos tomates-cereja antes e após armazenamento em embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido e entrecasca de mandioca (A+ENT) com incorporação de engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}), e em embalagem do supermercado, por 15 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % umidade relativa).....160

Tabela 4.21. Teor de umidade e propriedades mecânicas das embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido e entrecasca de mandioca (A+ENT) com incorporação de engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}) aplicadas no armazenamento de tomates-cereja por 15 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % umidade relativa).....160

Tabela A.1. Detalhes dos parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) das amostras de bolo de cenoura e tomate-cereja no início (dia 0) e no final (dias 4 e 15, respectivamente) do período de armazenamento nas embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido de mandioca, entrecasca de mandioca e engaços de uva e nas embalagens aplicadas em supermercados.....212

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 Objetivo geral	4
1.1.2 Objetivos específicos.....	4
1.2 Estrutura do trabalho.....	5
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	7
2.1 Polímeros sintéticos convencionais e biopolímeros usados como principais matérias-primas em diferentes setores industriais	7
2.1.1 Amido de mandioca	11
2.1.1.1 Resíduos do processamento da mandioca	15
2.1.2 Proteína de soja	17
2.1.3 Látex	18
2.2 Cortiça.....	21
2.2.1 Composição química da cortiça	23
2.2.2 Processamento da cortiça	25
2.2.3 Tipos de rolhas à base de cortiça	29
2.2.4 Porosidade e outros defeitos da cortiça	32
2.2.5 Compostos associados à perda de qualidade do vinho.....	33
2.2.6 Permeabilidade de diferentes tipos de rolhas.....	35
2.3 Compósitos à base de biopolímeros	38
2.3.1 Incorporação de fibras naturais em biocompósitos.....	40
2.3.1.1 Engaço de uva.....	41
2.4 Tratamentos aplicados às fibras naturais	45
2.4.1 Mercerização.....	46
2.4.2 Influência das fibras naturais na biodegradação dos compósitos	48

2.5 Setores industriais com possibilidade de aplicação dos biocompósitos	50
2.6 Considerações finais relacionadas ao conteúdo que foi apresentado na Revisão Bibliográfica	55
Capítulo 3 - Materiais e métodos	58
3.1 Identificação e caracterização das rolhas comerciais	60
3.1.1 Composição centesimal	61
3.1.2 Morfologia	62
3.1.3 Densidade aparente	62
3.1.4 Porosidade	62
3.1.5 Teor de umidade.....	63
3.1.6 Capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV)	63
3.1.7 Análise termogravimétrica	63
3.1.8 Estrutura química	64
3.1.9 Cristalinidade	64
3.1.10 Propriedades mecânicas.....	64
3.1.11 Biodegradabilidade.....	64
3.2 Caracterização do resíduo agroindustrial	65
3.2.1 Pré-tratamento dos engaços de uva	65
3.2.2 Tratamento físico	65
3.2.3 Tratamento químico	66
3.2.4 Composição centesimal	67
3.2.5 Análise do tamanho de partícula	67
3.2.6 Aspecto visual e morfologia	67
3.2.7 Capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV)	68

3.2.8	Análise termogravimétrica, estrutura química e cristalinidade	68
3.2.9	Propriedades antimicrobianas	68
3.3	Caracterização dos polímeros naturais	69
3.3.1	Materiais	69
3.3.2	Composição química dos biopolímeros	69
3.3.3	Capacidade de absorção de água (CAA) dos biopolímeros	70
3.4	Testes preliminares de preparação dos biocompósitos	70
3.5	Caracterização dos biocompósitos	73
3.5.1	Medições de espessura	73
3.5.2	Densidade aparente	73
3.5.3	Morfologia	73
3.5.4	Capacidade de absorção de água (CAA)	73
3.5.5	Propriedades mecânicas.....	73
3.6	Incorporação dos engaços de uva nos biocompósitos produzidos à base de amido e entrecasca de mandioca	74
3.6.1	Materiais	74
3.6.2	Desenvolvimento dos biocompósitos.....	74
3.6.3	Caracterizações dos biocompósitos.....	75
3.6.4	Teste de armazenamento de bolo de cenoura e tomate-cereja.....	76
3.6.5	Avaliação dos parâmetros de qualidade do bolo de cenoura comercial.....	76
3.6.5.1	Perda de massa	76
3.6.5.2	Atividade de água (a_w) e teor de umidade.....	76
3.6.5.3	Análise colorimétrica	76
3.6.5.4	Análise de textura	77
3.6.6	Avaliação dos parâmetros de qualidade dos tomates-cereja	77
3.6.6.1	Perda de massa e análise colorimétrica.....	77

3.6.6.2 Sólidos solúveis totais (SST).....	78
3.6.6.3 pH	78
3.6.6.4 Firmeza.....	78
3.6.7 Avaliação das propriedades das embalagens biodegradáveis aplicadas no armazenamento dos alimentos.....	78
3.8 Análise estatística	79
Capítulo 4 - Resultados e discussão	80
4.1 Caracterização das rolhas comerciais	80
4.1.1 Composição centesimal	80
4.1.2 Morfologia	85
4.1.3 Densidade aparente e porosidade	88
4.1.4 Teor de umidade, capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV)	93
4.1.5 Análise termogravimétrica	96
4.1.6 Estrutura química	99
4.1.7 Cristalinidade	101
4.1.8 Propriedades mecânicas.....	102
4.1.9 Biodegradabilidade	104
4.2 Caracterização do engaço de uva	106
4.2.1 Rendimento e composição centesimal	107
4.2.2 Aspecto visual, morfologia e análise do tamanho de partícula.....	110
4.2.3 Morfologia	112
4.2.4 Capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV)	115
4.2.5 Análise termogravimétrica	119
4.2.6 Estrutura química	122

4.2.7	Cristalinidade	124
4.2.8	Propriedades antimicrobianas	125
4.3	Caracterização dos polímeros naturais	129
4.3.1	Composição química	129
4.3.2	Capacidade de absorção de água (CAA)	132
4.4	Caracterização dos biocompósitos	133
4.4.1	Aspecto visual, espessura, densidade aparente e morfologia	134
4.4.2	Capacidade de absorção de água (CAA) dos biocompósitos	141
4.4.3	Propriedades mecânicas.....	145
4.5	Caracterização dos biocompósitos desenvolvidos à base de amido de mandioca, entrecasca de mandioca e engaços de uva	149
4.5.1	Aspecto visual e morfologia	149
4.5.2	Espessura, densidade aparente e propriedades mecânicas	151
4.5.3	Capacidade de absorção de água (CAA).....	152
4.5.4	Testes de aplicação dos biocompósitos no armazenamento de alimentos	154
4.5.4.1	Bolo de cenoura comercial.....	154
4.5.4.2	Tomate-cereja in natura	158
Capítulo 5 – Considerações Finais.....		163
Referências bibliográficas.....		167
APÊNDICE A		207
APÊNDICE B.....		208
APÊNDICE C		209
APÊNDICE D		212

Capítulo 1 – Introdução

Polímeros sintéticos convencionais são produzidos a partir de matérias-primas petrolíferas, sendo amplamente utilizados como matrizes na produção de compósitos em diferentes setores industriais, tais como, automotivo, eletrônico, de construção e de embalagens. No setor de embalagens estes materiais podem ser facilmente transformados em filmes flexíveis, garrafas, bandejas, copos, incluindo diversos materiais descartáveis. Entretanto, devido à sua origem fóssil, estes polímeros sintéticos apresentam como principal desvantagem os longos períodos de tempo necessários para sua degradação, o que, conseqüentemente, leva ao agravamento do já crítico problema de poluição ambiental causado pelo descarte incorreto dos resíduos plásticos não biodegradáveis. Alternativamente ao uso de polímeros sintéticos podem-se destacar os polímeros naturais obtidos a partir de fontes renováveis, que são abundantes na natureza, facilmente processáveis, além de serem compostáveis e biodegradáveis, uma vez que ao serem dispostos no meio ambiente têm sua degradação induzida pela ação de micro-organismos naturalmente presentes no solo. Nesse cenário, uma das matérias-primas mais aplicadas no desenvolvimento de biocompósitos é o amido, em especial o amido de mandioca, uma vez que é facilmente obtido e processável, além de apresentar baixo custo em comparação a outros polímeros biodegradáveis.

A cortiça, um material que pode ser obtido na natureza, devido à sua composição química, pode ser classificada como um polímero natural, sendo amplamente aplicada na fabricação de rolhas, uma vez que seu conjunto de propriedades, tais como baixa densidade, hidrofobicidade, estabilidade química e microbiológica, baixa permeabilidade a gases e líquidos, a torna vantajosa para preservação da qualidade de bebidas, especialmente vinhos e espumantes, e de outros produtos, como azeites e óleos essenciais. Existem no mercado diversos tipos de rolhas à base de cortiça, que incluem rolhas naturais, confeccionadas a partir de um único pedaço de cortiça cortado no formato adequado; colmatadas, também obtidas a partir de um único pedaço de cortiça cujas lenticelas são preenchidas com pó de cortiça, além das micro-aglomeradas, *silktop 1+1* e de *champagne*, formadas a partir de partículas de cortiça aglomeradas com cola de poliuretano, sendo que a *silktop 1+1* e a de *champagne* apresentam discos de cortiça colados em suas extremidades.

O processo envolvido na transformação de pranchas de cortiça em rolhas, apesar de ser totalmente baseado na utilização de matéria-prima de origem natural, exige prolongados períodos entre os descortiçamentos das cascas das árvores (a cada 9-12 anos). Além disso, esse processamento requer elevada demanda energética e envolve etapas não mecanizadas, baseadas completamente na experiência e conhecimento humanos, que são inerentemente suscetíveis ao erro e/ou falhas. Além disso, devido à regeneração natural insuficiente causada pela idade avançada das árvores, períodos de seca mais severos e frequentes, assim como à suscetibilidade ao ataque de pragas e doenças, as florestas de sobreiro têm enfrentado um declínio significativo de vitalidade, fato que pode comprometer não somente a quantidade, como também a qualidade da cortiça removida. Uma alternativa para reduzir o consumo de cortiça e tornar o processo de fabricação de rolhas mais sustentável e ambientalmente amigável seria a utilização combinada de diferentes polímeros naturais para a obtenção de biocompósitos. Por isso, é importante não somente conhecer, como também entender as propriedades da cortiça e dos materiais produtivos empregados a fim de projetar novos materiais compósitos, produzidos a partir de matérias-primas naturais, com propriedades similares. Os principais fatores limitantes relacionados à aplicação industrial dos polímeros naturais são o caráter hidrofílico e a alta suscetibilidade às condições de temperatura e umidade relativa do ambiente de produção e armazenamento. Como alternativa para contornar tais limitações, o uso de fibras naturais provenientes de resíduos agroindustriais tem sido cada vez mais explorado.

As fibras naturais, cuja composição química é majoritariamente formada por celulose, hemicelulose e lignina, podem ser incorporadas em matrizes poliméricas como reforço, possibilitando não somente a obtenção de melhores propriedades mecânicas, mas também a minimização de possíveis problemas ambientais que seriam gerados em virtude do seu descarte incorreto na natureza, em geral, pela sazonalidade da produção agrícola. A indústria vitivinícola, bastante difundida no Rio Grande do Sul (RS), é geradora de quantidades significativas de resíduos fibrosos, entre eles o engaço de uva, esqueleto lignocelulósico que pode representar até 8 % da massa total do cacho. Embora frequentemente aplicado como fertilizante do solo, o engaço de uva apresenta elevado potencial de incorporação em diversas matrizes poliméricas no desenvolvimento de biocompósitos devido à sua composição rica em fibras naturais e taninos condensados,

que o tornam uma fonte considerável de compostos antioxidantes, em virtude das propriedades antimicrobianas intrínsecas deste tipo de resíduo.

Entretanto, uma das dificuldades envolvendo a incorporação destes materiais em matrizes biopoliméricas consiste em promover a compatibilização entre a fibra e o polímero, além da elevada capacidade de absorção de água das fibras. Tratamentos físicos e/ou químicos podem ser aplicados às fibras de modo a aumentar a adesão entre os componentes do biocompósito, proporcionando melhorias no seu desempenho mecânico. O tratamento térmico, que é um tipo de tratamento físico, pode auxiliar na redução do teor de umidade, bem como alterar a cristalinidade da celulose, possibilitando um aumento significativo da resistência das fibras. A mercerização, que consiste no tratamento com solução de hidróxido de sódio (NaOH), é um eficiente tratamento químico capaz de remover impurezas, lignina, hemicelulose, ceras e óleos presentes na superfície das fibras, além de aumentar a rugosidade e diminuir a capacidade de absorção de umidade delas. Dessa forma, é fundamental avaliar a utilização e as condições desses tratamentos aplicados ao engaço de uva, de modo a aprimorar as propriedades físico-químicas e mecânicas desse resíduo quando incorporado em matrizes poliméricas para o desenvolvimento de biocompósitos aplicáveis no setor de embalagens.

Desta forma, o delineamento dos principais objetivos desta pesquisa foi proposto considerando o elevado consumo mundial de vinhos, a complexidade do processo produtivo de rolhas de cortiça, bem como a elevada dependência de matéria-prima natural, e, buscando reduzir a utilização de materiais à base de fontes fósseis no desenvolvimento de rolhas sintéticas e, conseqüentemente, minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado de produtos confeccionados a partir de polímeros sintéticos não biodegradáveis. Neste contexto, destacam-se as principais motivações para a realização deste trabalho, que objetiva o desenvolvimento de biocompósitos à base de polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis com a incorporação de resíduos da agroindústria vitivinícola. Assim, nesse trabalho foi avaliada a produção de materiais com características similares à rolha natural à base de cortiça para serem aplicados como vedantes na indústria de bebidas.

Até o momento, a literatura disponível conta com mais de 6.400 documentos relacionados ao desenvolvimento de compósitos sem e com a incorporação de fibras naturais utilizando polímeros de diferentes fontes (Scopus, “*biocomposites*”).

Entretanto, quando analisamos a produção de estruturas incorporadas com fibras naturais (Scopus, “*biocomposites AND natural fibers*”), verifica-se uma expressiva redução no número de publicações, contabilizando aproximadamente 1.400 artigos; Índia e Estados Unidos lideram as publicações, enquanto o Brasil ocupa a 12^a posição no *ranking*. Publicações ainda mais escassas relacionadas ao desenvolvimento de compósitos a partir do reaproveitamento de resíduos provenientes de atividades agrícolas foram encontradas (Scopus, “*biocomposites AND agroindustrial residues*”), sendo que 5 de um total de 7 trabalhos foram publicados por pesquisadores brasileiros (Amorim et al., 2021; Engel et al., 2020; Franco et al., 2020; Moura, 2019; De Lemos et al., 2017). É importante ressaltar que, até então, não foi encontrada nenhuma publicação na literatura pesquisada no que se refere ao desenvolvimento de rolhas a partir de polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis. Portanto, tendo em vista esse cenário, o tema de pesquisa proposto nesse trabalho se mostra inovador e vai de encontro a atual demanda dos consumidores por produtos convenientes de alta qualidade, ambientalmente amigáveis e sustentáveis.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta tese foi desenvolver e caracterizar compósitos biodegradáveis à base de biopolímeros provenientes de fontes renováveis com incorporação de resíduos da agroindústria vitivinícola para utilização como rolhas biodegradáveis destinadas ao armazenamento de vinhos, espumantes e outros líquidos.

1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- avaliar a composição centesimal e as propriedades físico-químicas, morfológicas, mecânicas, térmicas e a biodegradabilidade de cinco tipos de rolhas comerciais produzidas à base de cortiça;

- avaliar o efeito de diferentes tipos de tratamentos físico-químicos nas propriedades do resíduo agroindustrial selecionado (engajo de uva) e calcular o rendimento referente aos processos de tratamento dos engajos;
- avaliar a composição centesimal e as propriedades físico-químicas de resíduos provenientes do processamento da mandioca, bem como da proteína isolada de soja, um subproduto do processamento desse grão;
- avaliar diferentes formulações e pré-tratamentos utilizados na fabricação de compósitos biodegradáveis;
- avaliar os aspectos reológicos das pastas amiláceas utilizadas no desenvolvimento dos compósitos biodegradáveis para estimar as propriedades das espumas;
- avaliar as propriedades físico-químicas, mecânicas e morfológicas de biocompósitos produzidos a partir de biopolímeros provenientes de fontes renováveis;
- avaliar as propriedades físico-químicas, mecânicas e morfológicas de biocompósitos produzidos a partir de biopolímeros provenientes de fontes renováveis com incorporação de engajos de uva submetidos a diferentes tratamentos (físicos e/ou químicos), bem como sua potencial aplicação como embalagem para diferentes tipos de alimentos (bolo de cenoura e tomate-cereja);
- avaliar a utilização de diferentes biopolímeros, a incorporação de engajo de uva tratado fisicamente e a influência do tipo de plastificante (glicerol ou sorbitol) no desenvolvimento de rolhas biodegradáveis;
- avaliar as propriedades físico-químicas, mecânicas e morfológicas, bem como a biodegradabilidade e a capacidade de armazenamento de vinho, das rolhas biodegradáveis produzidas a partir de biopolímeros provenientes de fontes renováveis e resíduos da indústria vitivinícola.

1.2 Estrutura do trabalho

O trabalho está estruturado em capítulos, iniciando pela Introdução, onde estão elucidadas as principais motivações e a contextualização desta pesquisa. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os polímeros biodegradáveis, suas principais vantagens com relação aos polímeros sintéticos, bem como os resíduos

agroindustriais e fibras naturais de importância para a pesquisa, além de conceitos relacionados aos biocompósitos e tratamentos usualmente aplicados para modificação de fibras naturais. No terceiro capítulo foram descritos os materiais e métodos aplicados na realização dos experimentos de caracterização das rolhas à base de cortiça, modificações físicas e químicas do engaço de uva, caracterização dos biopolímeros, desenvolvimento dos biocompósitos à base de biopolímeros e desenvolvimento das rolhas biodegradáveis a partir dos materiais avaliados no presente estudo; no quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. No último capítulo são apresentadas as conclusões gerais desse trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica, que aborda informações sobre polímeros sintéticos convencionais amplamente utilizados na vida cotidiana, bem como ilustra um panorama comparativo com os polímeros biodegradáveis, suas vantagens frente aos sintéticos e possíveis aplicações. Em seguida, são apresentados os biopolímeros de importância para o trabalho e uma revisão sobre a cortiça (material base para posterior comparação), seu método de obtenção, processamento, propriedades, aplicações e vantagens. Em seguida são abordados conceitos relacionados aos compósitos e biocompósitos incorporados com fibras naturais, além da explanação das principais características do engaço de uva, resíduo agroindustrial rico em fibras naturais aplicado no estudo, bem como possíveis tratamentos utilizados para modificação de fibras, com foco no tratamento químico de mercerização, utilizado no presente trabalho. Finalmente, são apresentadas algumas aplicações relacionadas com a aplicação de materiais compósitos na indústria de construção, no setor automotivo, na indústria naval, em equipamentos esportivos, em aplicações médicas, no setor de embalagens, além das principais questões de pesquisa utilizadas como diretrizes para elaboração do presente trabalho.

2.1 Polímeros sintéticos convencionais e biopolímeros usados como principais matérias-primas em diferentes setores industriais

Polímeros sintéticos podem ser entendidos como materiais produzidos artificialmente em laboratório (Verma; Khanna; Kapila, 2004), cuja principal matéria-prima é a nafta, derivada do petróleo bruto e do gás natural (Hernandez et al., 2000). Estes materiais são amplamente utilizados como matrizes para a fabricação de compósitos com aplicações nos setores automotivo, eletrônico, biomédico, de embalagens e na construção civil (Mohammed et al., 2015). Polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(tereftalato de etileno) (PET) são alguns exemplos de polímeros sintéticos obtidos pelo processo de refino do petróleo e craqueamento da nafta.

O PE, um termoplástico utilizado na produção de filmes plásticos, sacos de lixo, engradados para bebidas e garrafas (De Guamá et al., 2008), possui elevada flexibilidade, resistência à tração e à perfuração, sendo resistente à maioria dos

solventes (Jorge, 2013). Outro termoplástico bastante comum é o PP, que apresenta boa barreira à umidade e elevada transparência quando comparado ao PE. Suas aplicações podem envolver a produção de filmes termo retráteis, seringas descartáveis, potes para sorvete e margarina e embalagens para alimentos com elevado teor de umidade (Jorge, 2013). O PS, embora seja quebradiço quando puro, pode ser facilmente produzido pelo processo de termoformação; possui elevado brilho, alta transparência e resistência à tração. Pode ser usado para o desenvolvimento de copos e bandejas descartáveis e bandejas pré-formadas para acondicionamento de carnes e frutas (Jorge, 2013). Entretanto, este polímero é mais utilizado na sua forma expandida, conhecido como EPS (poliestireno expandido), popularmente denominado no Brasil como Isopor[®], cujas aplicações incluem embalagens para proteção de itens sensíveis e/ou frágeis e para alimentos, caixas térmicas e pranchas, sendo também usado no setor de construção civil, devido às suas propriedades isolantes acústica e térmica. Além disso, o EPS expandido é leve, apresenta elevada facilidade de manuseio e baixo custo (ABRAPEX, 2017).

O PVC é um termoplástico passível de transformação em filmes estiráveis para aplicação como embalagens de carnes frescas, frutas, hortaliças e vegetais, além de ser um material adequado para produzir bandejas, potes para achocolatado, margarina e manteiga. A adição de plastificantes e lubrificantes torna possível a obtenção de filmes aderentes e esticáveis. Entretanto, a migração desses aditivos incorporados durante o processo de fabricação de filmes à base de PVC para os alimentos embalados pode gerar sérios problemas uma vez que esses materiais, ao serem aquecidos, podem liberar ácido clorídrico e outros compostos voláteis tóxicos (Jorge, 2013). O PET é um polímero sintético de alta resistência à ruptura, à perfuração e ao rasgo, além de apresentar resistência química a diversos solventes (Jorge, 2013). Sua aplicação mais conhecida é como embalagem para refrigerantes, sucos e alguns produtos de limpeza (De Guamá et al., 2008).

De forma geral, estes polímeros são populares como materiais para embalagens, pois apresentam baixa massa específica, elevada capacidade de isolamento térmico, além de alta absorção de impacto, característica essencial na proteção de possíveis danos que podem ser causados durante o transporte de produtos embalados (Hassan 2019). A maioria destes plásticos, também designados polímeros sintéticos, é usada no desenvolvimento de itens descartáveis, ou seja, que serão rejeitados após utilização única e/ou dentro de um ano ou menos a partir de sua aquisição pelo consumidor final

(North; Halden, 2013). Embora quase todos os polímeros termoplásticos sejam recicláveis, a separação dos diferentes materiais que compõe um produto pode apresentar limitações e dificuldades, uma vez que a reciclagem mecânica requer seleção por tipo de resina (Marsh; Bugusu, 2007), enquanto a reciclagem química é mais tolerante à presença de impurezas. Aliado a isso, é necessário um sistema de coleta de resíduos sólidos eficiente, juntamente com o desenvolvimento de políticas públicas que viabilizem e incentivem a população para o descarte correto dos materiais (Moustafa et al., 2019). O descarte incorreto desses materiais agrava ainda mais o já crítico problema de poluição ambiental, uma vez que estes polímeros não são biodegradáveis (Mohanty et al., 2000). Além disso, quando incinerados, alguns desses polímeros podem emitir gases nocivos ao meio ambiente (Ashok et al., 2016). Nesse contexto, o uso de polímeros naturais, renováveis e biodegradáveis surge como uma alternativa sustentável bastante promissora para minimizar problemas ambientais, sociais e econômicos.

Além dos polímeros sintéticos convencionais, produzidos a partir de materiais de origem fóssil (PE, PP, PET, entre outros) e não biodegradáveis discutidos anteriormente, existem materiais, como o plástico verde, que podem ser produzidos a partir de matérias-primas renováveis e possuem as mesmas características do plástico convencional, sendo, portanto, não biodegradáveis. Outra categoria são os polímeros produzidos a partir de fontes fósseis, mas que possuem a capacidade de biodegradação no ambiente. Alguns exemplos desses materiais incluem o poli(butileno adipato tereftalato) (PBAT) e a policaprolactona (PCL). Ainda existem os polímeros produzidos a partir de matérias-primas de origem biológica e que apresentam capacidade de biodegradação (Amaral et al., 2019), tais como polissacarídeos (amido, celulose, quitosana), proteínas (caseína), polímeros obtidos por rota biotecnológica, como o poli(ácido lático) (PLA), e por síntese microbiana, como a celulose bacteriana, os polihidroxicanoatos e as xantanas, como apresentado na Figura 2.1.

O processo de fragmentação/degradação de polímeros biodegradáveis, quando dispostos em aterros sanitários, por exemplo, é induzido pela ação de micro-organismos (fungos e bactérias) por catálise enzimática. Além disso, as cadeias poliméricas desta classe de materiais também podem ser decompostas por processos não enzimáticos, como hidrólise química. Normalmente, os produtos finais do processo de biodegradação destes polímeros incluem dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), água (H_2O),

biomassa e outras substâncias naturais responsáveis por garantir o equilíbrio de gases do efeito estufa, minimizando o impacto ambiental (Herniou-Julien et al., 2019).

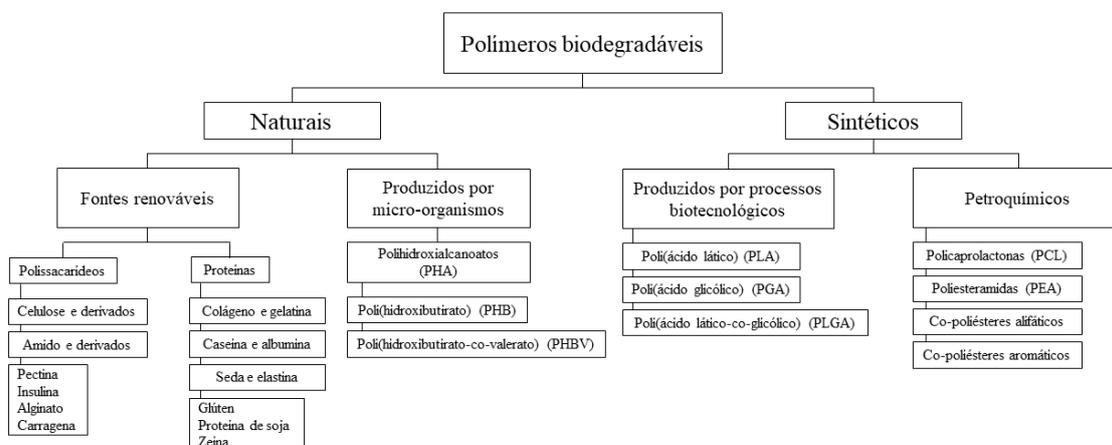


Figura 2.1. Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção. Fonte: Adaptado de Gurunathan et al. (2015).

Entretanto, de acordo com a regulamentação da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2008), para que o biopolímero seja considerado biodegradável, todos os materiais que compõem o produto devem ter no mínimo 90 % do carbono orgânico convertido a CO₂, H₂O e húmus (na presença de O₂, umidade e micro-organismos) em um prazo máximo de 6 meses, demonstrado pela velocidade e nível de biodegradação expressos pela razão de conversão de dióxido de carbono teórico (ABNT, 2008), sendo que a taxa de germinação de uma planta padrão não pode ser afetada pela composição química (limites máximos de pH, teor de sais, metais pesados, sólidos voláteis, nitrogênio, fósforo, magnésio e potássio) da biomassa gerada.

Outra característica a ser considerada é que alguns polímeros biodegradáveis possuem baixo custo, uma vez que são componentes presentes em abundância na natureza, o que os torna facilmente processáveis e modificáveis (Wang et al., 2019). Além da biodegradabilidade, da biocompatibilidade e da elevada disponibilidade, estes materiais são substâncias passíveis de modificação química, e em comparação com os polímeros sintéticos, apresentam menor toxicidade (Bhatia, 2016).

Dentre os exemplos de polímeros biodegradáveis apresentados na Figura 2.1, o PLA é um dos mais promissores. Este material alcançou sucesso comercial inicialmente em aplicações médicas, com o desenvolvimento de suturas e implantes ortopédicos (Juodeikiene et al., 2015), entretanto, vem ganhando espaço no setor de embalagens

com a produção de itens como sacos, bandejas, copos e garrafas (Ingrao et al., 2015). Devido ao crescente interesse por esta categoria de materiais, os custos de produção do PLA vêm sendo reduzidos (Juodeikiene et al., 2015).

Os polihidroxicanoatos (PHA) são poliésteres termoplásticos sintetizados por micro-organismos como *Bacillus megaterium* ou *Ralstonia eutropha* (Chen; Wu, 2005) cujas aplicações vão desde sacos para embalagem, recipientes para shampoos, cosméticos e produtos de higiene, bem como lâminas de barbear (Chen, 2009), curativos e pinos cirúrgicos (Luef; Stelzer; Wiesbrock, 2015). O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), por sua vez, é integrante da categoria de polímeros sintéticos biodegradáveis. Este polímero apresenta propriedades semelhantes às do PE, como flexibilidade e elasticidade, e encontra aplicações como sacos de lixo (Marinho et al., 2017). Outro polímero sintético biodegradável é a policaprolactona (PCL), um material altamente cristalino e hidrofóbico amplamente aplicado no campo biomédico, especialmente para regeneração de tecidos; além disso, pode ser transformada por fiação em filamentos para a fabricação de estruturas têxteis. A razão por trás da ampla gama de aplicações médicas da PCL é que ela se decompõe no corpo humano sem efeitos colaterais, i.e., apresenta biocompatibilidade, tornando-a adequada para várias operações (Luyt; Malik, 2019). Além dos exemplos supracitados, celulose e amido são polímeros biodegradáveis particularmente abundantes e disponíveis na natureza (Herniou-Julien et al., 2019).

Levando em consideração questões relacionadas ao custo das matérias-primas, bem como sua disponibilidade na natureza e/ou facilidade de obtenção a partir de resíduos da agroindústria, nas seções seguintes serão abordadas as principais características, bem como vantagens e desvantagens, relacionadas ao uso do amido, entrecasca e fécula gelatinizada de mandioca, bem como da proteína isolada de soja e do látex, materiais naturais utilizados no presente estudo, além da cortiça natural, material base para comparação das propriedades dos compósitos desenvolvidos.

2.1.1 Amido de mandioca

O amido é a principal forma de armazenamento de carboidratos nas plantas e pode ser encontrado na forma de grânulos, sendo insolúvel em água fria. Além do amido de mandioca nativo, conhecido como polvilho doce, o polvilho azedo também está disponível comercialmente, e sua produção, além das etapas de descascamento,

lavagem e trituração das raízes, e extração aquosa do amido, compreende uma etapa de fermentação láctica anaeróbia espontânea com posterior secagem do produto à luz do sol (Dufour et al., 1996). Este tipo de amido é bastante atrativo no mercado de assados sem glúten (Díaz et al., 2018).

O amido é composto majoritariamente por estruturas de amilose e amilopectina. Enquanto a amilose é um polímero predominantemente linear cujas unidades de D-glicose estão conectadas por ligações α -1,4 (Pérez; Baldwin; Gallant, 2009), a amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose unidas por ligações α -1,4 e ramificações a cada 25 – 30 unidades de glicose (Liu, 2005) unidas por ligações α -1,6 (Soykeabkaew et al., 2015). As cadeias de amilopectina são as principais responsáveis pela cristalinidade do amido, que varia de 20 a 45 % para grânulos de amido nativo (Pérez; Baldwin; Gallant, 2009). De forma geral, amidos obtidos a partir de fontes comuns (milho, arroz, trigo, batata, mandioca) contêm cerca de 20 a 30 % de amilose, e, portanto, aproximadamente 70 a 80 % de amilopectina, sendo que a fonte botânica de obtenção do amido é um dos fatores determinantes para esta diferença de composição (Soykeabkaew et al., 2015).

Por ser um polímero abundante na natureza, o amido possui baixo custo de comercialização, além de ser compostável e apresentar rápida biodegradação (Ross, 2012). Pode ser aplicado no desenvolvimento de filmes e espumas por processos simples, rápidos, convenientes e de baixo custo produtivo (Lopez-Gil et al., 2015). Porém, a elevada afinidade quando em contato com a água e as propriedades mecânicas deficientes, quando em comparação com outros polímeros biodegradáveis, são fatores que podem limitar o range de aplicações dos materiais produzidos a partir do uso de amido como matriz polimérica. Desta forma, o uso do amido para o desenvolvimento de materiais é mais adequado para utilização em itens/produtos nos quais a durabilidade a longo prazo não é requerida, tais como produtos de uso único, também conhecidos como “*one-way products*”.

O desenvolvimento de uma alternativa biodegradável e ecologicamente sustentável em relação ao uso do EPS pode ser viabilizado quando o amido é processado objetivando formar espumas que podem ser utilizadas como bandejas para alimentos, peças moldadas e/ou como enchimento em embalagens a granel (flocos usados para garantir a integridade de produtos durante o transporte) (Shekar; Ramachandra, 2018). Entretanto, quando somente amido é utilizado, obtêm-se materiais

quebradiços. A fim de superar esta limitação, diversos plastificantes, tais como glicerol, sorbitol e até mesmo água, são comumente incorporados à matriz polimérica para conferir flexibilidade ao produto final, bem como para melhorar a processabilidade do amido termoplástico (Svagan et al., 2007).

Em comparação aos termoplásticos convencionais, o comportamento térmico do amido é mais complexo, uma vez que diversas alterações físico-químicas podem ocorrer quando submetido ao aquecimento, tais como transição vítrea, fusão, gelatinização, cristalização, expansão do volume, retrogradação, entre outros. É importante ressaltar que a proporção de água em relação ao teor de amido é um fator essencial (Bertolini, 2010), determinante nos fenômenos de transição, conferindo características diferentes para cada condição específica.

Em baixos teores de água, a transição vítrea é o evento que determina alterações na mobilidade do polímero. Em temperaturas muito abaixo da temperatura de transição vítrea, os amidos se encontram em estado vítreo, no qual praticamente não são observados movimentos moleculares. Com a aplicação de energia térmica, as moléculas se tornam capazes de deslizar umas sobre as outras (forças de coesão). Estes movimentos moleculares iniciam em uma determinada temperatura, chamada de temperatura de transição vítrea (T_g). A partir do momento em que a T_g é excedida, o estado físico do polímero se altera, passando de um sólido quebradiço, semelhante ao vidro, para um estado mais móvel e flexível, semelhante à borracha (Bertolini, 2010).

A fusão do amido corresponde ao desaparecimento da cristalinidade dos grânulos de amido nativo na presença de baixos níveis de hidratação (Soykeabkaew et al., 2015), enquanto a gelatinização é definida como a ruptura irreversível da ordem molecular da parte interna dos grânulos de amido (Bertolini, 2010) quando o material é submetido ao processo de aquecimento na presença de excesso de água, promovendo a ruptura/quebra da estrutura cristalina nativa do grânulo (Parker; Ring, 2001). Na presença de elevado conteúdo de água, o inchamento dos grânulos aumenta com o aumento da temperatura (Douzals et al., 1996) o que leva a uma difusão de água para o interior do grânulo. Quando a temperatura do material atinge uma faixa específica, diferente para cada tipo de amido, sendo entre 60 e 80 °C para o amido de mandioca (Wheatley et al.; 2003), os grânulos são rompidos devido à energia térmica aplicada ao sistema, resultando em uma perda da organização molecular, e conseqüentemente, da cristalinidade.

Como consequência, há aumento da viscosidade do sistema e da gelatinização do amido (Bertolini, 2010). Durante a fase de resfriamento, o amido sofre retrogradação ou recristalização, fenômeno decorrente da reaproximação das moléculas devido à redução da temperatura do sistema, ocorrendo formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e liberação de moléculas de água previamente ligadas às cadeias de amilose, fenômeno conhecido como sinérese, permitindo assim a reassociação do amido em uma estrutura ordenada (Cargill, 2015).

A mandioca (*Manihot esculenta*) é uma cultura agrícola das quais se pode obter amido. Esta raiz de origem brasileira é mundialmente consumida e diversos fatores contribuíram para sua disseminação e propagação, como facilidade de cultivo, diversidade genética, resistência ao desenvolvimento de pragas, adaptação ecológica, elevada tolerância a períodos de estiagem, possibilidade de cultivo consorciado com outras culturas, além de não necessitar solos muito férteis e técnicas sofisticadas (Embrapa, 2003). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) a estimativa de produção brasileira de raiz de mandioca para o ano de 2021 foi de 18,46 milhões de toneladas, colhidas em uma área total de 1,23 milhão de hectares (CONAB, 2021). A produção de amido de mandioca no ano de 2020 foi de quase 539 mil toneladas, o maior volume desde 2016 (CEPEA, 2020).

Desde 2000, a produção mundial anual de mandioca aumentou cerca de 100 milhões de toneladas métricas (FAO, 2013), chegando a 277 milhões de toneladas em 2016, sendo Nigéria, Tailândia, Indonésia e Brasil os maiores produtores (CONAB, 2018). Uma parcela das raízes de mandioca é destinada à produção de amido de mandioca, que por sua vez, pode ser processado para uso em diversos setores industriais, como produtos farmacêuticos, papel, têxteis, bebidas, materiais de construção, adoçantes, combustíveis e embalagens (Bastos, 2015). Entretanto, por desempenhar um papel importante no fornecimento de energia metabólica e permitir o funcionamento do corpo (Englyst et al., 1992), o amido é usado principalmente para fins alimentares (Bastos, 2015). Desta forma, destinar resíduos provenientes da indústria transformadora da mandioca para o desenvolvimento de biocompósitos com potencial aplicação como embalagens se apresenta como uma alternativa além de sustentável, humanamente mais nobre, uma vez que não envolve a transformação de alimentos em materiais que serão posteriormente descartados.

2.1.1.1 Resíduos do processamento da mandioca

A elevada produção de mandioca no Brasil tem como consequência a geração de grandes quantidades de resíduos (sólidos e líquidos), que, muitas vezes, devido ao seu descarte incorreto, podem causar graves problemas relacionados à poluição ambiental (Yun et al., 2019). Durante o processamento de 1 tonelada/dia de raízes de mandioca são gerados aproximadamente 25-30 % de amido comercial (Amidos Pasquini SA, 2021; Breuninger et al., 2009).

A entrecasca da mandioca, ou parênquima cortical, camada que por vezes é removida com a casca nas etapas iniciais do processamento da mandioca (Figura 2.2), pode representar até 13 % da massa da raiz (Vilpoux; Cereda, 2003). Esta camada interna, esbranquiçada e parenquimatosa, mais espessa que a casca da mandioca (Edhirej et al., 2017), embora rica em fibras e amido residual, assim como os demais resíduos, é principalmente destinada para a alimentação animal (Leaes et al., 2013). Este resíduo é manualmente removido, sendo gerado em maior escala no processamento da mandioca destinada à sua comercialização na forma processada (congelada). Por ser muitas vezes removida com a casca ou misturada ao bagaço, não é possível encontrar muitas informações sobre a entrecasca da mandioca na literatura.

A fécula de mandioca gelatinizada, por outro lado, é um resíduo gerado na etapa de classificação (peneiramento) do processamento do amido de mandioca comercial, conforme indicado na Figura 2.2 (linhas tracejadas). Numa produção diária de 0,25 toneladas de amido de mandioca, são gerados cerca de 0,5 kg de fécula de mandioca gelatinizada (aproximadamente 0,2 %). No entanto, essa quantidade pode variar dependendo da umidade do produto final e da malha da peneira de classificação utilizada (Luchese et al., 2021). Este resíduo, embora seja caracterizado por um elevado teor de amido residual, não tem sua reutilização muito difundida, com poucas pesquisas apresentadas na literatura.

A comunidade acadêmico-científica tem vislumbrado o elevado potencial econômico e ambiental do aproveitamento de fontes residuais, e, portanto, houve um aumento considerável nas publicações focadas na incorporação de resíduos agroindustriais no desenvolvimento de compósitos à base de polímeros naturais que possam ser aplicados, por exemplo, como embalagens para alimentos. Neste cenário, o amido, principalmente o amido de mandioca, tem sido amplamente aplicado na produção de filmes e espumas, como demonstrado nos estudos realizados por Machado

et al. (2017; 2020); Luchese et al. (2018) e Engel et al. (2019a; 2019b; 2020), cujos biocompósitos foram fabricados com a incorporação de resíduo do processamento de gergelim, resíduo do descascamento de amendoim (película), resíduo do processamento do suco de mirtilo, engaço de uva e cascas de noz-pecã e de pinhão, respectivamente. Entretanto, como o amido de mandioca é destinado e amplamente utilizado na alimentação humana, uma vez que é uma fonte rica em carboidratos, é necessário investigar constantemente novas alternativas para o desenvolvimento de biocompósitos a partir de resíduos ricos em amido, sendo a fécula de mandioca gelatinizada uma opção bastante promissora.

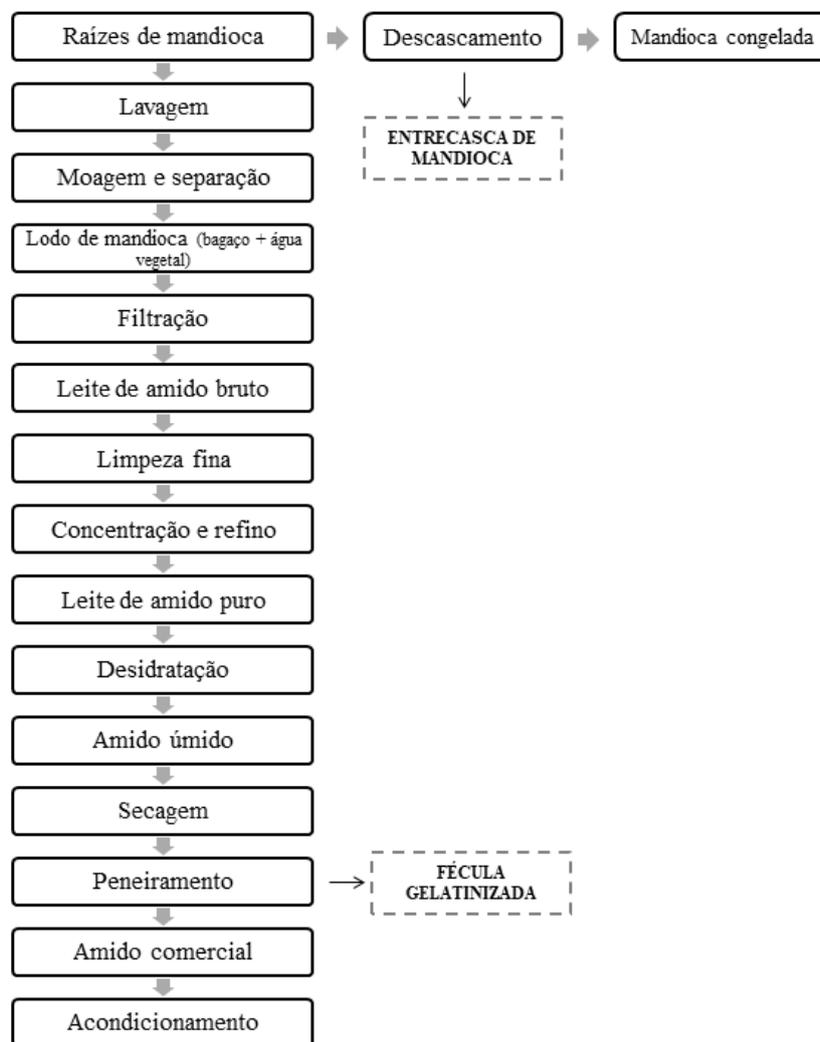


Figura 2.2. Fluxograma simplificado das principais etapas do processo de obtenção da mandioca congelada e do amido de mandioca comercial (polvilho doce) com indicação das etapas de geração dos resíduos entrecasca de mandioca e fécula gelatinizada.

2.1.2 Proteína de soja

A soja, cultivada em todo o mundo e largamente consumida especialmente na Ásia Oriental, contém majoritariamente gordura e proteína em sua composição (20 % de gordura e 35 % de proteína em base seca) (Visakh; Nazarenko, 1998), permitindo a obtenção do óleo e da proteína isolada, respectivamente. A maior parte da soja é aplicada para a obtenção de óleo, restando a soja desengordurada. Este produto apresenta grande quantidade de proteína em sua composição (El-Shemy, 2013), podendo ser aplicado como ração animal e suplemento alimentar (Tian et al., 2018).

Após a remoção do óleo, obtém-se a farinha de soja por processos de moagem até obtenção de um pó fino cujo conteúdo proteico é de cerca de 50 %. A partir de processos de remoção de carboidratos solúveis em água é possível obter a proteína de soja concentrada, que contém por volta de 70 % de proteína e consiste de farinha de soja desengordurada. A proteína isolada de soja é uma forma altamente refinada ou purificada da proteína de soja, com teor mínimo de proteína equivalente a 90 % (base seca), fabricada a partir da farinha de soja desengordurada, da qual são removidos praticamente todos os componentes não proteicos, como gorduras e carboidratos (Tian et al., 2018).

A proteína de soja tem sido bastante aplicada no desenvolvimento de compósitos, especialmente filmes. Entretanto, embora apresente excelente conteúdo nutricional e diversas funcionalidades, devido à sua temperatura de fusão ser muito próxima à de decomposição (aproximadamente 200 °C), esse material apresenta limitações relacionadas ao processamento. Além disso, compósitos desenvolvidos somente com proteína de soja apresentam natureza rígida, porém frágil. Outra limitação com relação à utilização dessa matéria-prima é a elevada suscetibilidade à água, ocasionada pela presença de grupos polares, o que resulta em elevada absorção de umidade, favorecendo a ocorrência de problemas relacionados ao desenvolvimento de micro-organismos que podem prejudicar a utilização comercial desses materiais (Thakur et al., 2016). Embora filmes desenvolvidos à base de proteína de soja possuam propriedades de barreira eficazes à permeação de lipídeos, oxigênio e dióxido de carbono, esses biocompósitos exibem propriedade de barreira ao vapor de água deficiente. A proteína de soja também pode ser transformada em estruturas do tipo espuma; entretanto, para esta finalidade, este polímero geralmente necessita que seja realizada uma blenda com outros polímeros (Tian et al., 2018), uma vez que foi

demonstrado que a proteína isolada de soja nativa possui uma capacidade limitada de formação de espumas (Wagner; Guéguen, 1999).

De modo a contornar tais limitações, diferentes abordagens técnicas capazes de facilitar a preparação dos compósitos e aprimorar as propriedades mecânicas podem ser adotadas (Tian et al., 2018), tais como a realização de combinações com outros polímeros, incorporação de materiais de reforço e aplicação de calor e/ou ajuste de pH (Thakur et al., 2016). Mesmo com algumas limitações, estes materiais, especialmente filmes à base de proteína de soja, têm sido utilizados na indústria de alimentos, sendo a biodegradabilidade e a compostabilidade algumas das principais vantagens desses produtos (Cao et al., 2007).

2.1.3 Látex

O látex, uma dispersão coloidal que se assemelha a uma seiva leitosa, é gerado e extraído da casca esculpida da árvore *Hevea brasiliensis* (Banerjee et al., 2019). O processo de extração do látex da seringueira é denominado de sangria, método no qual um pequeno volume da casca da árvore é removido, permitindo o escoamento da seiva em pequenas canecas fixadas no tronco da árvore. Geralmente, o procedimento é realizado entre seis e oito anos após o plantio da seringueira (AgroLink, 2021). Descoberto no início do século XVI, este polímero apresenta propriedades como flexibilidade e impermeabilidade que o tornam particularmente promissor para o desenvolvimento de biomateriais (Laredo, 2010). Embora a produção de látex tenha crescido nos últimos 10 anos (Leal, 2017), chegando a 13,9 milhões de toneladas em 2018 (IRSG, 2018), o Brasil, que já foi o maior produtor de látex do mundo entre o século XIX e a primeira metade do século XX (Laredo, 2010), atualmente produz cerca de 180 mil toneladas de borracha natural, valor que representa somente 1 % da produção mundial (CropLife Brasil, 2020).

Entre 1879 e 1912 o cultivo da seringueira e a consequente extração do látex se deram na região Amazônica, especialmente em cidades como Belém, no Pará, e Manaus, no Amazonas, fato que colaborou para o desenvolvimento socioeconômico dessa região, que já foi o maior polo de produção e exportação desse produto. No entanto, a partir do contrabando de sementes de seringueira pelos ingleses, que desenvolveram variedades mais resistentes da árvore, observou-se uma mudança nesse cenário, e países como Malásia, Ceilão e Cingapura, que antes eram colônias inglesas,

passaram a cultivar extensivamente as seringueiras, dando início a uma produção intensiva de borracha natural na Ásia, que passou a ser grande concorrente da região Amazônica (CropLife Brasil, 2020). Atualmente, dentre os estados brasileiros com as maiores produções destacam-se São Paulo, que responde por aproximadamente 58 % do total produzido no país, Bahia, contabilizando 15 %, e Mato Grosso, com 7,4 % (Leal, 2017). O restante da demanda mundial continua sendo fornecido por países do sudeste Asiático como Malásia, Indonésia e Tailândia (Laredo, 2010).

Por possuir propriedades semelhantes às da borracha sintética, tais como resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão, fácil adesão em diferentes materiais (tecidos, aço, entre outros), impermeabilidade à passagem de líquidos e gases, e propriedades isolantes (térmica e acústica), a procura e, conseqüentemente, o consumo desta matéria-prima renovável vem crescendo em diversos setores industriais (Rippel; Bragança, 2009), sendo largamente utilizado na indústria de aviação e de pneus, como também na produção de luvas, materiais de uso farmacêutico e cateteres usados em procedimentos cirúrgicos (Vaysse et al., 2012). O látex é um material complexo, tanto no que se refere à sua estrutura, quanto à sua composição. Com relação à estrutura, o látex é uma dispersão coloidal, sendo principalmente formado por partículas de borracha, cuja fração mais abundante, os lutoídeos, que são organelas do tipo lisossomo, e as partículas *Frey-Wyssling*, que são partículas de cor amarelada, com estrutura complexa (Dickenson, 1969) sugerindo que possam desempenhar um papel importante em atividades bioquímicas, sendo possíveis sítios de biossíntese da borracha (Gomez; Hamzah, 1989), estão dispersos no soro citoplasmático (sérum C) (Bottier, 2019), como esquematizado na Figura 2.3.

No que se refere à composição, o látex contém cerca de 60 % de água, 35 % de cis-1,4-poliisopreno e 5 % de moléculas do tipo não-isopreno. Esses não-isoprenos são compostos bioquímicos, incluindo principalmente proteínas, lipídeos, carboidratos e minerais, e são responsáveis por desempenhar um papel decisivo nas propriedades da borracha natural (Bottier, 2019). Devido ao fato do látex ser rico em diversas proteínas, distribuídas de forma não homogênea nas frações do látex, e cujo conteúdo pode variar entre 1 % e 2 %, esta classe de compostos tem sido extensivamente estudada devido à problemas de alergenicidade, especialmente em luvas e instrumentos médicos produzidos a partir desse material (Bottier, 2019).

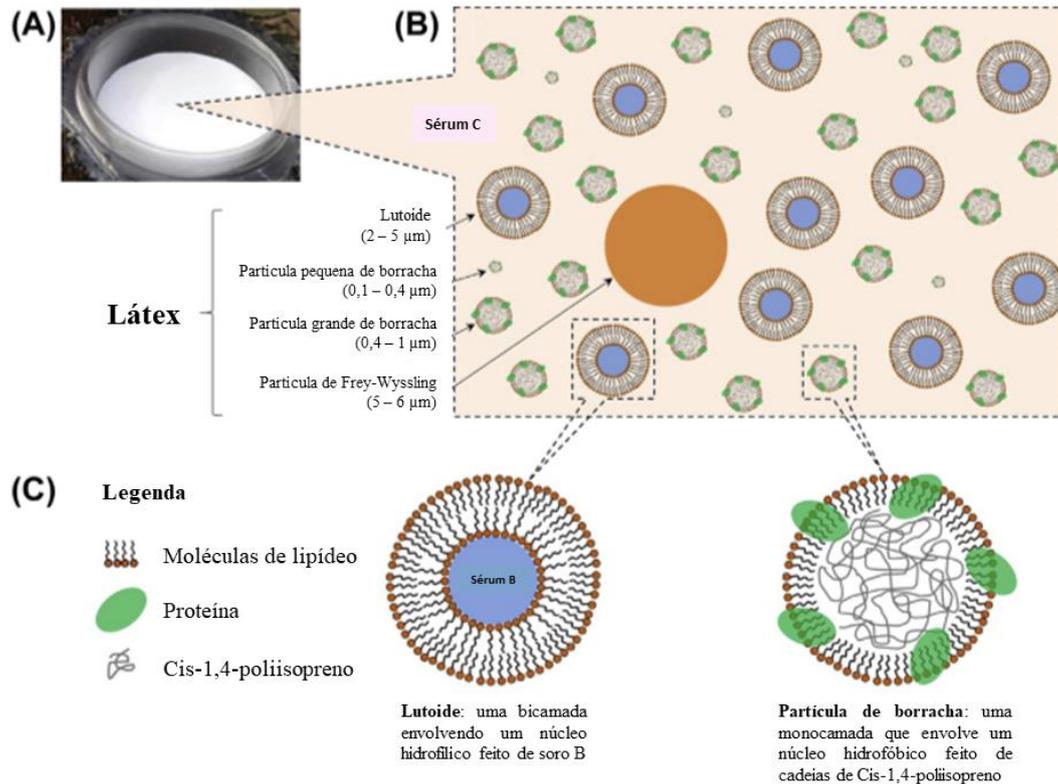


Figura 2.3. Látex de *Hevea brasiliensis* em várias escalas. (A) Imagem de um copo de látex em um campo de seringueira (macro escala). (B) Vista esquemática do látex (meso escala) mostrando lutoídeos, partículas de borracha e partículas de *Frey-Wyssling* dispersas no soro C aquoso. (C) Vistas esquemáticas dos principais constituintes do látex em microescala: uma partícula de lutoídeo e uma de borracha. Os diagramas em (B) e (C) não são desenhados em escala. Fonte: adaptado de Bottier (2019).

Além disso, produtos à base de borracha natural podem atrair e acumular bactérias existentes no ambiente, uma vez que as proteínas podem servir como substrato destes micro-organismos, resultando em processos degradativos que causam mau cheiro (Rose; Steinbuchel, 2005), fato problemático especialmente em aplicações médicas, higiênicas e alimentícias. Dessa forma, duas abordagens podem ser aplicadas para superar esta dificuldade. Uma possibilidade consiste em realizar a remoção das proteínas do látex da borracha natural antes e/ou após o processamento deste material (Mam; Dangtungee, 2019) a partir da utilização de tratamentos ácidos, uma vez que o conteúdo de proteínas extraíveis diminui com a diminuição do pH (Maznah et al., 2008). Outra alternativa consiste na incorporação de agentes antimicrobianos na matriz polimérica (Mam; Dangtungee, 2019). Entretanto, vale ressaltar que a presença de proteínas é de suma importância para a estabilização do látex (Lim; Misni, 2016), contribuindo no seu processo de coagulação (Sussman et al., 2002).

Os lipídeos, compostos hidrofóbicos, são as principais moléculas do tipo não-isopreno presentes na borracha natural. Assim como as proteínas, os lipídeos estão distribuídos de maneira não homogênea nas frações do látex e estão quase totalmente ausentes na fração aquosa do sêrum C (Liengprayoon et al., 2017). O conteúdo lipídico no látex varia de 1 % a 2 % da sua massa total (Liengprayoon et al., 2013; 2017) e compreende várias classes lipídicas, incluindo lipídeos neutros, fosfolipídios e glicolipídeos. Entre os lipídeos totais do látex, os lipídeos neutros são as principais espécies (49 % a 68 %), enquanto os conteúdos de fosfolipídeos e glicolipídeos são aproximadamente semelhantes, variando de 14 % a 26 % e de 18 % a 32 %, respectivamente (Bottier, 2019). O conteúdo total de carboidratos do látex é de 1,5 %, sendo sacarose e glicose alguns dos principais representantes desta categoria de compostos (Low, 1978). O conteúdo mineral total do látex é de aproximadamente 0,5 % (Jacob; D'Auzac; Prevot, 1993). Também conhecido como teor de cinzas, esse valor pode ser influenciado por parâmetros sazonais, por exemplo (Moreno et al., 2005).

O látex recém-extraído (*in natura*) passa por um processo inevitável e espontâneo de coagulação, que ocorre poucas horas após sua extração (Blackley, 1997). Para aplicações nas quais é necessário látex na forma líquida, o material é concentrado, geralmente por centrifugação, e estabilizado. Esta etapa é realizada para facilitar o transporte e prolongar a vida útil do látex antes do seu segundo processamento, que ocorre no local onde será transformado. O conteúdo de borracha do látex concentrado é aumentado para aproximadamente 60 % após a remoção do soro. Os concentrados de látex estão comercialmente disponíveis em dois tipos: de baixa e alta concentração de amônia (Blackley, 1997). A amônia, incorporada em porcentagens de 0,6 a 0,7 % no látex de alto teor, e em porcentagens inferiores a 0,3 % no de baixo teor, é adicionada para aumentar a estabilidade do material, bem como para evitar a proliferação de micro-organismos que podem deteriorá-lo (Sheth; Desai, 2013).

2.2 Cortiça

A cortiça, matéria-prima natural, renovável, sustentável (Pereira, 2007a) e biodegradável (Silva et al., 2005), é obtida da parte externa da casca da árvore do sobreiro (*Quercus suber* L.) (Lequin et al., 2012). Anualmente, mais de 200 mil toneladas de cortiça são produzidas a partir de mais de 2 milhões de hectares de florestas (APCOR, 2018). Os locais de maior concentração dessas florestas são as zonas

climáticas mediterrâneas da Europa Ocidental e do norte da África (Rives et al., 2011), uma vez que as árvores que as compõem necessitam de muita luz solar e uma combinação incomum de baixa pluviosidade e elevada umidade para seu desenvolvimento (Barberis et al., 2003). Dentre os países pertencentes a esta região, Portugal, Espanha e Marrocos despontam como os principais produtores de cortiça da atualidade (APCOR, 2018). Devido às condições climáticas adversas que o Brasil apresenta, a produção de cortiça no país é inexpressiva.

A cortiça apresenta uma estrutura celular alveolar (Lequin et al., 2012) semelhante a um favo de mel (Crouvisier-Urien et al., 2018a), formada por pequenas células fechadas, com formato de prismas hexagonais, empilhadas ordenadamente, formando linhas na direção radial da árvore, com ausência de espaços intercelulares (Pereira et al., 1987), conforme pode ser observado na Figura 2.4. Os componentes que formam a cortiça estão localizados nas faces e nas bordas destas células, formando uma rede tridimensional de uma matriz sólida que circunda as células, que são vazias, preenchidas com ar (Knapic et al., 2016).

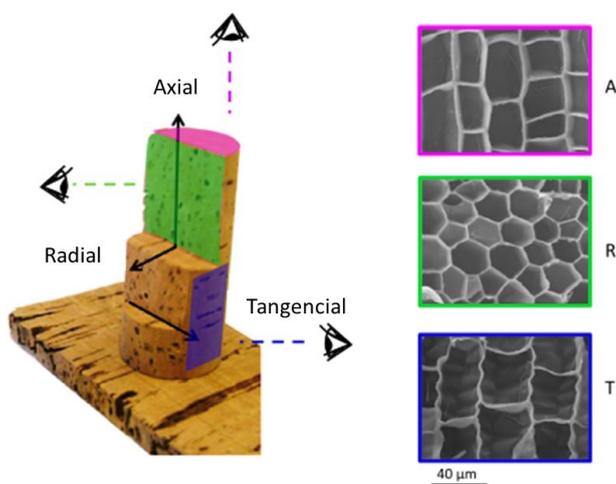


Figura 2.4. Representação das direções radial, axial e tangencial da cortiça, considerando o tronco da árvore e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) correspondentes às seções axial (A), radial (R) e tangencial (T) da cortiça. Fonte: Lagorce-Tachon et al. (2015).

Outra característica das células da cortiça é a ondulação das paredes celulares, especialmente das faces laterais dos prismas. Essas ondulações podem aumentar e tornar a estrutura da célula irregular caso a cortiça seja submetida a tensões angulares durante a fase de crescimento celular (curvatura). Fatores relacionados ao período de crescimento também podem afetar a estrutura das células, sendo que as células

formadas no primeiro período de crescimento (*earlycork*) são geralmente maiores e apresentam paredes mais finas, enquanto células formadas no final do estágio de crescimento (*latecork*) possuem paredes mais espessas e menor altura do prisma (Pereira, 2007a).

Uma peculiaridade da cortiça está relacionada com a sua estrutura anisotrópica, com três principais direções definidas: radial (R), paralela ao diâmetro das árvores; axial (A), na direção vertical das árvores; tangencial (T), perpendicular às outras duas e tangente à circunferência das árvores (Gibson and Ashby, 1988), como detalhado na Figura 2.4. No entanto, a estrutura anisotrópica deixa de ser observada quando são produzidos aglomerados de cortiça, devido à distribuição e orientação aleatória dos grânulos (Gil, 2012).

Outra característica importante é a presença natural de canais lenticulares, que atravessam radialmente as pranchas de cortiça e ligam o meio externo aos tecidos vivos internos, permitindo que ocorram trocas gasosas. Estes canais, cujas seções transversais definem os tamanhos dos poros e a porosidade da cortiça, possuem frequência e dimensões variáveis. Esses fatores são alguns dos responsáveis pela variabilidade estrutural da cortiça e, conseqüentemente, pelas oscilações nas propriedades físico-químicas desse material (Oliveira et al., 2012). A porosidade merece especial destaque devido à sua importância decisiva na qualidade da cortiça (Fortes et al., 2004).

2.2.1 Composição química da cortiça

A composição química da cortiça, que depende das condições de crescimento, da origem geográfica e genética, assim como da idade da árvore (Pereira, 2007a), é principalmente formada por suberina e lignina, além de celulose, hemicelulose, ceras e taninos. O principal componente presente na cortiça é a suberina (cerca de 50 % em massa). Este poliéster, composto por longas cadeias de ácidos graxos e ácidos fenólicos ligados por grupamentos ésteres (Santos et al., 2013), possui caráter hidrofóbico (Gallardo-Chacón; Karbowiak, 2015), atuando como uma camada de proteção (Pereira, 2007a). Por ser o componente estrutural majoritário da parede celular (Pereira; Marques, 1988), a suberina, composto responsável pela baixa permeabilidade à água e a gases da cortiça, e pela resistência desse material quando submetido à soluções ácidas (Groh et al., 2002), não pode ser removida sem que a integridade e o formato da parede celular sejam prejudicados (Pereira; Marques, 1988). A despolimerização tem como

principais produtos ácidos graxos, álcoois graxos e glicerol (Pereira, 2007a), componente que atua como ponte de ligação entre as unidades monoméricas (Graça; Pereira, 2000). Em virtude da sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, a suberina destaca-se como sendo o principal componente responsável pelos baixos índices de capacidade de absorção de líquidos da cortiça, conferindo alta impermeabilidade ao material (Silva et al., 2005).

A lignina é o segundo componente estrutural mais importante da cortiça (Marques; Pereira, 2013), representando cerca de 22 a 27 % da massa do material (Pereira, 1988). A lignina é um polímero aromático (Marques; Pereira, 2013), rígido, com ligações covalentes, conhecido por ser responsável pela resistência à compressão da madeira (Pereira, 1988), sendo formado pela polimerização de 3 álcoois (cumarílico, sinapílico e coniferílico) (Pereira, 2015). Sua presença é determinante para o comportamento mecânico da cortiça, uma vez que é o principal responsável pela rigidez estrutural das células (Marques; Pereira, 2013), sendo também capaz de conferir propriedades isolantes à cortiça (Watkins et al., 2015).

Outros componentes, presentes em menor quantidade, como os polissacarídeos, também exercem influência significativa nas propriedades físicas e químicas da cortiça (Silva et al., 2005). Os monômeros de celulose e hemicelulose, que representam de 9 a 12 % da massa de cortiça (Varea et al., 2001), juntamente com a lignina, são os principais responsáveis pela estrutura de suporte das paredes celulares (Pereira, 1988). Ceras e taninos também estão presentes (10 a 12 % em massa). As ceras contribuem para diminuir a permeabilidade à água da cortiça (Groh et al., 2002), enquanto os taninos, principalmente elagitaninos, como a castalagina, a grandinina, as roburinas A e E, e a vascalagina (Giovannini; Masella, 2012), compostos bioativos da classe dos polifenóis, apresentam propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e antimicrobianas (Carrico et al., 2018). As ceras e os taninos podem conferir propriedades organolépticas ao vinho, mas não estão ligados à estrutura principal e, portanto, podem ser facilmente extraídos (Varea et al., 2001).

A estrutura e a composição química complexa fazem com que a cortiça possua um conjunto único de propriedades como baixa densidade, caráter hidrofóbico, estabilidade química e microbiológica (Pereira, 2007a) e baixa permeabilidade a gases e líquidos (Lequin et al., 2012). Além disso, é resistente à aplicação de tensões e impactos de cisalhamento, apresenta elevada flexibilidade e resistência ao fogo (Crouvisier-Urión

et al., 2018a), é um excelente isolante acústico e térmico, além de ser um material hipoalergênico (Wang et al., 2020).

Devido a esse conjunto de propriedades, a cortiça é amplamente aplicada em diversas áreas (Pereira, 2015). Algumas aplicações podem incluir a adsorção de poluentes da água e do ar (Pintor et al., 2012), o revestimento de pisos (Gil, 2009), a construção de pranchas de revestimento (Silva et al., 2005), a confecção de calçados e o revestimento de submarinos (Gil, 2009). No entanto, a cortiça é principalmente aplicada na produção de rolhas para vedação de vinhos e espumantes (Silva et al., 2005), e mais recentemente, no armazenamento de cervejas *Premium*, azeites de oliva, *whisky*, gin e conhaque. Atualmente, 12 bilhões de rolhas de cortiça são anualmente produzidas em todo o mundo, e cada tonelada de cortiça pode fornecer, em média, 66.700 rolhas (Amorin, 2020).

2.2.2 Processamento da cortiça

Para que a cortiça possa ser aplicada em diferentes setores industriais, especialmente na produção de rolhas, deve-se proceder sua remoção da árvore. A cortiça é removida periodicamente (a cada 9-12 anos) de maneira sustentável, garantindo a manutenção da vitalidade fisiológica do sobreiro (Pereira, 2007a). Quando a árvore atinge 70 cm de perímetro (diâmetro ~ 22 cm) e aproximadamente 1,3 m de altura (Aronson et al., 2009; APCOR, 2020), por volta dos 20 a 25 anos de idade, ocorre o primeiro processo de descortiçamento pela retirada da cortiça virgem (Acácio, 2009). Nesse primeiro descortiçamento o material apresenta fraturas profundas e estrutura não uniforme (Pereira, 2007a), além de elevada dureza, dificultando sua processabilidade (APCOR, 2020), sendo, portanto, considerado impróprio para a produção de rolhas. Por esse motivo, a cortiça virgem é triturada para a produção de aglomerados e produtos para fins decorativos. A cortiça proveniente do segundo descortiçamento, chamada cortiça secundeira (APCOR, 2020), que ocorre cerca de 9 anos após a retirada da cortiça virgem, também apresenta fraturas profundas e ainda não é apropriada para a fabricação de rolhas, sendo aplicada para a produção de aglomerados. Somente a partir do terceiro descortiçamento se obtém a cortiça de reprodução, ou cortiça *amadia*, matéria-prima que será usada pela indústria para a produção de rolhas (Pereira, 2007a). A *amadia* apresenta estrutura regular, com costas e barriga lisas. A partir de então, o sobreiro

fornecerá, a cada 9 anos, cortiça de qualidade adequada por aproximadamente 150 anos (APCOR, 2020).

O descortiçamento é realizado manualmente, normalmente por uma dupla de descortidores que cortam a árvore com um machado que possui um braço de madeira relativamente longo e uma lâmina de corte curva, cuja extremidade pode ser usada como alavanca para a separação das pranchas de cortiça (Pereira, 2007a). Geralmente, o processo de descortiçamento é realizado durante a fase mais ativa do crescimento da cortiça, entre os meses de maio e junho (primavera/verão no hemisfério norte), até o fim de agosto (APCOR, 2020), período que coincide com a maior geração celular, facilitando a separação das camadas de cortiça (Silva et al., 2005). As pranchas de cortiça resultantes dos ciclos de produção de 9 anos apresentam espessura variável e são comercialmente divididas por calibre em 6 faixas: (I) extrafina (pranchas com 22 mm de espessura); (II) fina (22-27 mm); (III) meio padrão (27-32 mm); (IV) padrão (32-40 mm); (V) grossa (40-54 mm) e (VI) extragrossa (54 mm) (Knapic et al., 2016). Após o descortiçamento, inicia-se o processo de fabricação das rolhas naturais, cujas etapas são apresentadas no fluxograma da Figura 2.5.

Neste estágio as pranchas de cortiça, que apresentam aspecto curvilíneo, seguindo a forma do tronco da árvore, são dispostas ao ar livre (Pereira, 2007a), essa etapa é denominada etapa de repouso e estabilização. O tempo de armazenamento pode variar de 6 meses a quase 1 ano (APCOR, 2020) e durante este período ocorre a maturação da cortiça, com consequente perda de umidade (Pereira, 2007a), até sua estabilização (APCOR, 2020). A etapa seguinte consiste na cozedura das pranchas, que são imersas em água fervente por no mínimo 1 hora. Esta etapa tem como principais objetivos limpar, remover substâncias hidrossolúveis, aumentar a densidade e tornar a cortiça mais macia e elástica, devido à expansão do gás contido dentro das células, que proporciona um aumento de até 20 % no volume da cortiça. Além disso, sua estrutura interna se torna mais regular e a microflora é substancialmente reduzida. Essa operação é prescrita pelo Código Internacional das Práticas Rolheiras (APCOR, 2020).

Após a cozedura, a cortiça passa por outra etapa de estabilização, que se estende por um tempo compreendido entre 2 e 3 semanas. Durante este período, cujo objetivo é aplanar as pranchas, a cortiça obtém a consistência necessária para sua transformação em rolhas, além de permitir que o teor de umidade ideal para seu processamento seja atingido, (~ 14 %) (APCOR, 2020). Em seguida, as pranchas são selecionadas

manualmente, sendo divididas em classes com base na espessura, porosidade e aspecto geral, e têm suas arestas aparadas.

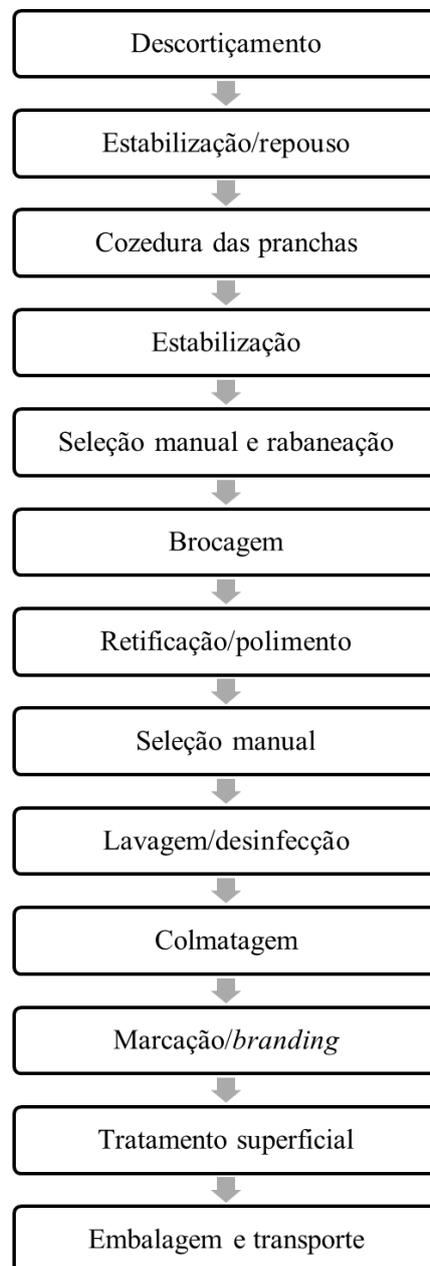


Figura 2.5. Fluxograma simplificado das etapas do processamento da cortiça para a produção de rolhas naturais. Fonte: APCOR (2020).

Depois de aparadas, as pranchas passam pela rabaneação, processo de corte que permite a obtenção de tiras de largura ligeiramente superior ao comprimento da rolha que será fabricada (APCOR, 2020). A rabaneação torna o processo de brocagem facilitado, pois é nesta etapa, que pode ser realizada tanto de forma manual quanto automática, que ocorre a perfuração das tiras de cortiça com auxílio de uma broca para a

obtenção de rolhas com formato cilíndrico, cujas dimensões podem atender as especificações de cada cliente. As aparas obtidas do processo de brocagem são transformadas em material granulado e reaproveitadas na fabricação de outros tipos de rolhas.

A retificação e o polimento são as etapas que permitem atingir as dimensões finais previamente especificadas, assim como a regularização da superfície. Em seguida, as rolhas acabadas são separadas manualmente, ou por controle automatizado, em diferentes classes, de acordo com o aspecto da superfície. Nesta etapa, as rolhas com defeitos são eliminadas. Depois de selecionadas, as rolhas são lavadas com água oxigenada ou ácido peracético para limpeza e desinfecção, no entanto, outras metodologias de assepsia que utilizam micro-ondas ou ozônio também podem ser aplicadas (APCOR, 2020).

Alguns tipos específicos de rolhas podem passar pelo processo de colmatção, que consiste na obstrução dos poros (lenticelas) da superfície da cortiça com uma mistura de pó de cortiça proveniente do processo de retificação das rolhas naturais. Durante a colmatagem, uma cola à base de resina natural e água é aplicada na superfície das rolhas para fixação do pó de cortiça. Este processo é aplicado a fim de melhorar o aspecto visual e o desempenho das rolhas. A última etapa do processo de obtenção das rolhas consiste no “*branding*”, ou seja, aplicação de uma marcação impressa com as informações requisitadas pelo cliente usando tinta, que deve ser de grau alimentício, a fogo ou a laser. Após o *branding*, as rolhas estão prontas para receber o tratamento superficial final com parafina ou silicone, a fim de facilitar sua introdução na garrafa e, posterior extração pelo consumidor final. Finalizada a produção, as rolhas são embaladas em sacos plásticos contendo dióxido de enxofre (SO₂) para inibir o crescimento microbológico, e são então, transportadas até os clientes (APCOR, 2020).

Ao longo do processo produtivo, a indústria transformadora de cortiça em rolhas gera um resíduo sem valor comercial significativo conhecido como pó de cortiça, proveniente de múltiplas etapas do processamento, mas principalmente originado pela etapa de granulação das aparas. Este resíduo inclui partículas muito pequenas, menores que 0,5 mm, e mesmo quando utilizado em aglomerados, sua inclusão somente é possível em pequenas quantidades. Devido ao elevado poder calorífico, atualmente esse resíduo é comumente usado como combustível para queima em fornos na indústria de cortiça ou de materiais cerâmicos (Gil, 1997).

2.2.3 Tipos de rolhas à base de cortiça

Atualmente no mercado existe uma gama variada de rolhas, disponíveis em diferentes calibres e formatos, de forma a se adaptar aos diversos tipos de garrafas. As rolhas à base de cortiça natural são fabricadas a partir de uma peça única de cortiça, por brocagem. Essas rolhas apresentam as propriedades necessárias para a vedação adequada do líquido no interior da garrafa, uma vez que permitem a entrada de pequenas quantidades de oxigênio, proporcionando o envelhecimento correto da bebida, sem ocasionar a sua deterioração (APCOR, 2015). Quando utilizadas para o armazenamento de vinho, esta vedação, se prolongada no tempo, promove a maturação da bebida e sua evolução pela ocorrência de processos físico-químicos entre seus componentes e entre as substâncias que compõem o ambiente interno da garrafa. A evolução gradual do vinho em garrafa ocorre em ambientes com teor de oxigênio suficiente para o adequado envelhecimento das bebidas. A rolha de cortiça proporciona o equilíbrio perfeito e a formação do *bouquet*, conjunto de aromas que caracterizam e conferem personalidade ao vinho, diretamente relacionados com a sua qualidade organoléptica e com as condições em que sua conservação é conduzida (APCOR, 2015).

A partir da utilização de rolhas naturais é possível assegurar a conservação dos vinhos sem que haja interferência na harmonia dos componentes. A rolha de cortiça, devido as suas características de elasticidade, compressibilidade, constituição celular e inocuidade é o um vedante capaz de assegurar este tipo de conservação em qualquer estilo de vinho. Além disso, é capaz de se adaptar adequadamente às irregularidades internas do gargalo, garantindo vedação apropriada, mesmo que o vidro sofra dilatações ou contrações, o que pode acontecer por alterações bruscas da temperatura ambiente, durante o transporte ou armazenamento (APCOR, 2015).

Industrialmente, é recomendada a utilização de rolhas que superem, no mínimo, 6 mm o diâmetro do gargalo da garrafa. Além disso, não é aconselhado comprimir mais do que 33 % do diâmetro da rolha para inseri-la na garrafa, uma vez que a estrutura celular pode ser danificada. As rolhas naturais de cortiça podem ser classificadas em Flor, Extra e Superior, de acordo com critérios visuais. Além das rolhas naturais, existem as rolhas naturais colmatadas, nas quais os poros (lenticelas) são preenchidos com pó de cortiça proveniente das etapas de retificação e polimento das rolhas naturais, e fixados nas lenticelas com cola à base de resina e borracha naturais, de modo a melhorar o aspecto visual e a performance deste tipo de rolha (APCOR, 2015).

Outra classe de rolhas existentes no mercado são as chamadas rolhas técnicas, aplicadas em garrafas de vinhos cujo prazo de consumo é considerado curto, aproximadamente 2 a 3 anos. Estas rolhas são constituídas por um corpo denso de cortiça aglomerada com discos de cortiça natural fixados no seu topo ou em seu topo e fundo (Figura 2.6 a, b, c). Os discos de cortiça são colados na parte superior e/ou inferior da rolha com materiais aglutinantes aprovados para serem aplicados em contato com produtos alimentícios. Estes tipos de rolhas são quimicamente estáveis e mecanicamente resistentes. Além disso, são capazes de manter a concentração necessária de dióxido de enxofre (SO₂) livre na garrafa de modo a evitar o desenvolvimento de aromas desagradáveis no vinho (APCOR, 2015).

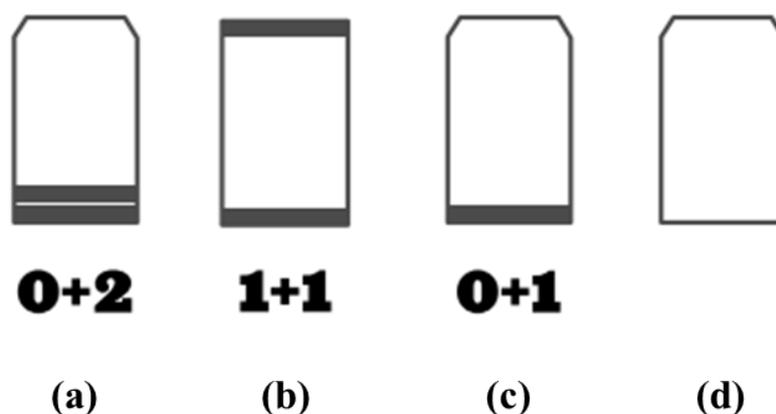


Figura 2.6. Representação esquemática de (a) uma rolha técnica com corpo de aglomerado e 2 discos de cortiça natural em uma das extremidades (0+2), (b) rolha técnica com corpo de aglomerado e 1 disco de cortiça natural em cada extremidade (1+1), (c) rolha técnica com corpo de aglomerado e 1 disco de cortiça natural em uma das extremidades (0+1) e (d) rolha de aglomerado ou micro-aglomerado, sem discos de cortiça natural. Fonte: Adaptado de APCOR (2015).

As rolhas aglomeradas ou micro-aglomeradas (Figura 2.6d) são fabricadas a partir de granulados provenientes de subprodutos do processamento da cortiça gerados na produção de rolhas naturais. O uso desse tipo de rolha assegura vedação perfeita para vinhos que serão consumidos em um prazo máximo de 2 anos. Podem ser produzidas pelos processos de moldagem individual ou extrusão. Em ambos os métodos, e do mesmo modo que para as rolhas técnicas, a substância aglutinadora usada para conectar os granulados de cortiça deve ser aprovada pela Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (ASAE), órgão governamental de Portugal, conforme estabelecido no Regulamento n.º 1935/2004, de 27 de Outubro de 2004, relativo aos materiais e objetos

destinados a entrar em contato com alimentos. As subclasses deste tipo de rolha são definidas de acordo com o calibre do grânulo de cortiça e a densidade final do produto (APCOR, 2015).

As rolhas de *champagne* se destinam à vedação exclusiva de *Champagnes*, vinhos espumantes, vinhos gaseificados e sidras. Essas rolhas podem ser consideradas como integrantes da categoria das rolhas técnicas, pois são produzidas a partir de um corpo de grânulos de cortiça aglomerados, ao qual, em uma das extremidades, são aplicados um, dois ou três discos de cortiça natural selecionada. Em comparação com os outros tipos de rolhas, as rolhas de champagne apresentam maior diâmetro, necessário para suportar as elevadas pressões aplicadas às garrafas de produtos gasosos (APCOR, 2015).

Como mencionado anteriormente, a cortiça é amplamente aplicada no desenvolvimento de rolhas que se destinam à vedação de vinhos e espumantes, e estima-se que 70 % das garrafas de bebidas alcoólicas à base de uva sejam seladas com rolhas à base de cortiça (Lopes et al., 2012), sejam elas rolhas produzidas a partir de uma única peça de cortiça natural, ou com rolhas produzidas a partir de cortiça aglomerada ou micro-aglomerada (Sánchez-González; Pérez-Terrazas, 2018). Diversos estudos demonstram que o tipo de fechamento influencia diretamente nas decisões de compra dos consumidores, que, em geral, acreditam que vinhos selados com rolha de cortiça têm maior qualidade do que os selados com outros tipos de rolhas (Barber et al., 2008), como por exemplo, fechamento usando *screw caps*, que são rolhas de alumínio, e rolhas de plástico, produzidas a partir de polímeros sintéticos.

Um estudo publicado no *International Journal of Hospitality Management* (2018) sobre a percepção dos atributos do vinho em relação ao tipo de vedante permitiu constatar classificações significativamente mais elevadas na aparência, *bouquet*, sabor e qualidade geral para os vinhos cujos consumidores associaram ao fechamento com rolha de cortiça natural em comparação aos vinhos fechados com *screw caps* ou rolhas sintéticas (Reynolds et al., 2018). Outra pesquisa, realizada em 2020, que teve como objetivo analisar como os consumidores suíços e australianos percebem atributos de qualidade de vinhos apontou que vinhos envelhecidos em barricas ou vedados com rolha de cortiça foram considerados de maior qualidade (Staub et al., 2020). A influência de diferentes vedantes na composição de voláteis do vinho branco foi foco do estudo realizado por Oliveira et al. (2020). Os resultados obtidos a partir da análise

sensorial mostraram que vinhos vedados com rolhas de cortiça apresentaram maiores pontuações no que se refere à intensidade, qualidade e equilíbrio do aroma. Por outro lado, vinhos selados com rolhas sintéticas foram descritos com atributos sensoriais oxidativos, menores níveis de SO₂ e maior intensidade de cor.

2.2.4 Porosidade e outros defeitos da cortiça

O número de poros (ou de canais lenticulares) pode ser expresso pelo coeficiente de porosidade (P), que relaciona a área correspondente aos poros como uma porcentagem da área total analisada. Devido à irregularidade do perfil dos canais lenticulares, são efetuadas medidas em diferentes seções de cada amostra, medindo-se a porosidade relativa de uma superfície de 100 cm² para cada seção. Ao final, o valor de P é obtido a partir da média destes valores. Entretanto, a porosidade expressa desta forma não traduz em absoluto a qualidade da cortiça, pois mais do que o número de canais lenticulares, são as dimensões destes canais que mais influenciam na porosidade da cortiça e, portanto, na qualidade final do produto (Natividade, 1950).

Embora duas pranchas de cortiça possam apresentar valores iguais de porosidade, algumas diferenças estruturais podem estar presentes e impactar a produção de rolhas. Por exemplo, uma prancha de cortiça poderia apresentar numerosos canais lenticulares de diâmetros reduzidos; estes pequenos canais prejudicariam em menor intensidade a capacidade vedante da rolha e suas propriedades de permeabilidade ao oxigênio. Outra prancha de cortiça, entretanto, pode apresentar canais lenticulares de grandes dimensões, que, diferentemente do caso anterior, inviabilizariam a produção de rolhas, uma vez que a permeabilidade poderia não ser adequada para preservar a qualidade de bebidas alcoólicas à base de uva, por exemplo. Essa prancha provavelmente seria destinada ao desenvolvimento de produtos de menor qualidade. Por isso, alguns autores sugerem que a porosidade seja expressa por dois números, um relativo ao número de canais lenticulares, e o outro, à sua área em 100 cm². De forma geral, a porosidade da cortiça pode variar de 0,3 % a 6 %, podendo atingir valores de até 30 % (Natividade, 1950), com número de poros que variam de 20 a 200 por 100 cm², com tamanhos e formatos variados. Cortiças cuja porosidade é superior a 10 % são geralmente destinadas à produção de aglomerados (Fortes et al., 2004).

Além da porosidade, que se atingir valores muito altos pode ser encarada como um defeito importante, a cortiça pode apresentar outros problemas relacionados ao seu

processo de crescimento, também influenciados por agentes externos, bióticos ou abióticos (Vieira, 2009). O “verde” é um defeito que ocorre quando a cortiça é exposta a teores de umidade extremamente elevados (400-500 %), que pode ser causado devido à perda de impermeabilidade das células, resultante de anomalias na deposição da suberina, um dos principais componentes presentes na cortiça, nas camadas secundárias das paredes celulares. Outro defeito que a cortiça pode apresentar é denominado “enguiado”, que são sulcos pronunciados que podem causar discontinuidades nas primeiras camadas da cortiça devido ao rápido aumento do diâmetro do tronco e dos ramos onde ocorre o crescimento da cortiça (Fortes et al., 2004). Outro defeito desenvolvido quando há produção de um tecido frouxo de células arredondadas com espaços vazios entre si, cujas paredes nem sempre suberificam é conhecido como “terra” (Graça; Barros; Pereira, 1986).

O “prego” caracteriza cortiças que apresentam relevo muito irregular (Natividade, 1934). Estas cortiças podem apresentar grande dureza, pouca elasticidade e elevada densidade (Natividade, 1950). Além destes, outros defeitos, de origem externa (não relacionados à fisiologia do sobreiro), podem afetar a qualidade da cortiça. Durante sua permanência na árvore, o tecido suberoso pode ser atacado por algumas pragas, como formigas (*Cremastogaster scutellaris*) que constroem galerias extensas e sinuosas no tecido suberoso; a larva da cobrilha-da-cortiça (*Coroebus undatus*) que escava galerias na entrecasca, e o pica-pau (*Dendrocopus minor*), que em perseguição às larvas da cobrilha, perfura as pranchas. Existem ainda alguns fungos que são igualmente prejudiciais e afetam a qualidade organoléptica da cortiça (Fortes et al., 2004).

2.2.5 Compostos associados à perda de qualidade do vinho

Após a remoção da cortiça da árvore, os procedimentos de produção de rolhas incluem etapas de sanitização em água fervente ou vapor e o uso de peróxido de hidrogênio ou ácido peracético para impedir o crescimento de bolores e, posterior desenvolvimento de sabores desagradáveis ao vinho (Vlachos et al., 2007), que podem dominar o seu *bouquet* de aromas (Tarasov et al., 2017). Mesmo após a realização desses procedimentos de desinfecção, aproximadamente 7 % das rolhas de cortiça desenvolvem bolores e, conseqüentemente, podem transferir um odor de mofo ao vinho (Silva Pereira et al., 2000). Os compostos responsáveis por estes desvios sensoriais são

os haloanisóis, em especial os cloroanisóis (Tarasov et al., 2017; Chatonnet et al., 2004).

Nas últimas décadas, o 2,4,6-tricloroanisol (2,4,6-TCA ou TCA), composto que também integra a família dos haloanisóis, tem sido considerado como uma das ameaças mais notórias à sustentabilidade da indústria da cortiça (Apostolou et al., 2014), e conseqüentemente, do vinho. A formação de TCA, identificada como a principal causa de defeitos no vinho já no início dos anos 80 (Buser et al., 1982), geralmente ocorre em condições úmidas devido à presença de fungos filamentosos (Coque et al., 2003), que utilizam biocidas clorofenólicos como precursores e os transformam em TCA e outros cloroanisóis. Outras vias para a formação desta classe de compostos podem incluir reações de cloração e metilação de compostos naturalmente presentes em materiais de cortiça e de madeira (Sefton; Simpson, 2005). Embora a cortiça seja referenciada como a principal fonte de TCA detectada no vinho, os compostos odoríferos que causam possíveis sabores desagradáveis podem também ser originários dos barris de madeira usados para o envelhecimento do vinho e outras estruturas de madeira dos vinhedos (Sefton; Simpson, 2005), como telhados e paletes (Chatonnet et al., 2004).

O TCA é caracterizado por um limiar de percepção extremamente baixo no vinho, que varia de 1,5 a 2 ng/L (Sefton; Simpson, 2005). Para evitar que o vinho seja contaminado por este composto, os fabricantes monitoram seu nível pela quantificação de TCA em rolhas de cortiça ou na água usada durante o processo de cozedura das pranchas antes da produção das rolhas (Peres et al., 2013). A presença desse composto acima das concentrações especificadas pode prejudicar o aroma do vinho, tornando-o inapropriado para consumo, provocando significativas perdas tanto para a indústria de rolhas de cortiça, quanto para as indústrias vitivinícolas (Guedes et al., 2019).

Recentemente, o impacto de outro composto, o 2,4,6-tribromoanisol (TBA), também foi considerado significativo no que diz respeito à detecção de odor mofado e conseqüente perda de qualidade do vinho (Chatonnet et al., 2004), e sua importância provavelmente aumentará no futuro (Tarasov et al., 2017). As evidências concluíram que o TBA pode causar intenso odor de mofo em vinhos em que o teor deste cloroanisol está abaixo de seu limite de detecção. Assim como o TCA, o TBA também é sensorialmente percebido em baixos níveis de concentração, especialmente em amostras de água, e pode fornecer aromas desagradáveis não só em vinhos, mas em outros produtos alimentícios (Malleret; Bruchet; Hennion, 2001).

2.2.6 Permeabilidade de diferentes tipos de rolhas

Devido ao seu conjunto de propriedades, que envolvem flexibilidade, elasticidade, compressibilidade (Prat et al., 2011), impermeabilidade a líquidos e gases, além de ser um material atóxico, possuir capacidade de recuperação dimensional e elevada durabilidade sem perda aparente do desempenho de vedação (Teixeira; Pereira, 2010), a cortiça é um dos materiais mais apropriados para vedação de garrafas de vinho (Prat et al., 2011). Foi verificado que compostos fenólicos e alguns voláteis (Pinto et al., 2019) podem ser naturalmente extraídos das rolhas de cortiça e, conseqüentemente, migrar para o líquido, melhorando o sabor, a cor e a adstringência do vinho durante seu período de maturação e desenvolvimento dentro da garrafa (Hopfer et al., 2012).

O vinho consiste em um suco de uva completa ou parcialmente fermentado por leveduras (Joshi et al., 2017) e, por vezes, envelhecido em barricas de madeira, prática desenvolvida e utilizada para conferir sabor e qualidade específicos à bebida. Um vinho típico contém açúcares, ácidos, álcoois superiores, taninos, aldeídos, ésteres, aminoácidos, minerais, vitaminas, antocianinas, compostos aromatizantes e álcool etílico (Joshi; Kumar, 2011), com conteúdo alcoólico variando de 11 a 16 % (Joshi et al., 2017).

Durante o armazenamento da garrafa a composição do vinho muda gradualmente (Liu et al., 2015), passando de um *flavor* frutado e fermentado para um vinho de caráter mais elaborado (Skouroumounis et al., 2005), até atingir o máximo de sua qualidade sensorial (Liu et al., 2015). Essas mudanças geralmente estão relacionadas à(s) variedade(s) de uva(s) com a(s) qual(is) o vinho é produzido (Casassa et al., 2016), bem como à composição inicial do vinho (Liu et al., 2015), clima, solo, conteúdo de açúcar (°Brix) da uva, manejo vitivinícola e enológico (Casassa et al., 2016), e continuam a evoluir ao longo do tempo, sendo o resultado de várias reações catalisadas por ácidos que ocorrem no vinho durante as etapas de produção e envelhecimento (Skouroumounis et al., 2005; Iland; Gago, 1995). Além disso, condições de armazenamento como temperatura, quantidade de luz, umidade e posição da garrafa são os principais fatores que determinam a evolução do vinho dentro da garrafa (Liu et al., 2015).

Outro fator importante para a qualidade do vinho é o tipo de fechamento escolhido para selar uma garrafa (Hopfer et al., 2012). A rolha atua como a única membrana permeável entre o líquido e o meio ambiente (Lopes et al., 2007),

contribuindo para as propriedades organolépticas do vinho. As mudanças ocorrem de várias maneiras devido à permeação de oxigênio (Hopfer et al., 2012) e à absorção e/ou migração de compostos da rolha para o vinho (Silva et al., 2012). Rolhas com maior permeabilidade ao oxigênio, por exemplo, favorecem a estabilização da cor, e promovem a ocorrência de reações de oxidação de compostos fenólicos e aromáticos (Esteban et al., 2019).

A transferência de oxigênio através da cortiça parece ocorrer principalmente devido à presença dos canais lenticulares que determinam a porosidade da cortiça (Fonseca et al., 2013). No entanto, devido aos problemas associados ao desenvolvimento de compostos como o TCA, que podem transferir odor de mofo ao vinho (Silva Pereira et al., 2000), tampas de rosca (*screw caps*), produzidas à base de alumínio com uma junta interna para garantir a manutenção das propriedades de barreira, foram desenvolvidas nos anos 70 especialmente para reduzir a taxa de permeação de oxigênio em vinhos sensíveis à oxidação. Do mesmo modo, e a fim de expandir o setor econômico nesse ramo de mercado, rolhas à base de polímeros sintéticos, produzidas por processos de moldagem ou por coextrusão, começaram a ser comercializadas no final do século XX (Cahill, 2007).

A escolha do tipo de fechamento tem impacto considerável na oxidação do vinho (Skouroumounis et al., 2005), visto que cada tipo de rolha tem sua permeabilidade intrínseca, uma propriedade que descreve a quantidade de material (gás ou líquido) que flui através de um vedante em direção ao lado oposto. Em muitos tipos de aplicações, permeabilidades mais baixas são preferíveis (Limmer, 2005), enquanto em outros, algum grau de oxigenação contínuo e controlado parece ser benéfico e, portanto, desejado (Atanasova et al., 2002). Esse parece ser o caso do vinho, no qual a permeação de oxigênio desempenha um papel importante, principalmente no vinho tinto (Limmer, 2005), uma vez que as reações fenólicas oxidativas levam ao aprimoramento da cor e à redução da adstringência (Atanasova et al., 2002). Por outro lado, para a produção e o armazenamento de vinho branco, qualquer exposição ao oxigênio pode ser considerada negativa, pois pode causar a perda de aromas frutados e derivados da fermentação e escurecimento acelerado da cor (Oliveira et al., 2002).

As rolhas sintéticas são as barreiras menos efetivas à transferência de oxigênio (He et al., 2013) e permitem que este gás entre na garrafa a uma taxa relativamente alta, enquanto as tampas de rosca (*screw caps*) e as rolhas técnicas à base de cortiça

permitem a passagem de quantidades relativamente baixas de oxigênio (Lopes et al., 2006). Os vinhos selados com rolhas sintéticas apresentam uma tendência a perder os atributos frutados e desenvolver características de produtos oxidados em curtos períodos de armazenamento (Kwiatkowski et al., 2007). Por outro lado, *screw caps* são as rolhas de maior impacto na prevenção da entrada de oxigênio na garrafa (He et al., 2013), e os vinhos selados com esse tipo de fechamento preservam a maioria dos aromas frutados, mantendo os níveis de compostos antioxidantes, não sendo observadas, portanto, alterações na coloração destas bebidas (Kwiatkowski et al., 2007). Ao considerar a cortiça como um material selante, espera-se que o vinho sofra um processo de envelhecimento no interior da garrafa, sem alterações sensoriais negativas (Karbowski et al., 2010), e isso pode ocorrer devido à difusão do oxigênio a uma taxa relativamente baixa (Lopes et al., 2007). Além disso, pesquisas sugerem que os aromas florais e frutados têm maior probabilidade de serem preservados em vinhos selados com rolhas à base de cortiça (Liu et al., 2016).

Vale ressaltar que a deterioração oxidativa do vinho engarrafado é diferente do processo de envelhecimento, sendo principalmente o resultado de reações promovidas pela presença de oxigênio e resulta em alterações de cor, aroma e sabor distintas daquelas produzidas durante o envelhecimento (Skouroumounis et al., 2005). Os compostos primários envolvidos na oxidação do vinho são o oxigênio, que é o iniciador do processo; íons metálicos como Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} que atuam como catalisadores; e os compostos fenólicos, que são os principais substratos oxidáveis, presumivelmente os precursores dos pigmentos formados durante o escurecimento (Ferreira et al., 2002). Mesmo assim, as propriedades de barreira das rolhas aos gases e os mecanismos envolvidos no processo de transferência de massa ainda não são totalmente identificados e definidos. Uma vez que não existe um consenso sobre o desempenho dos fechamentos quanto à barreira à transferência de gases, é bastante complexo prever a quantidade resultante de oxigênio que entra no vinho em função do fechamento usado, e ainda mais complicado avaliar o impacto causado no prazo de validade do vinho (Crouvisier-Urien et al., 2018a).

A cortiça é um material largamente utilizado na produção de rolhas devido ao seu conjunto de propriedades específicas, sendo extremamente eficientes na preservação da qualidade de bebidas como vinhos e *Champagnes*. Entretanto, a exploração intensiva dos sobreiros potencializa seu risco de extinção, e o processo produtivo das rolhas, que

envolve elevada geração de efluentes, além de demanda energética e de pessoal especializado, combinados ao crescimento da produção de bebidas alcoólicas, são fatores limitantes e oportunidades que expõem a necessidade de avaliar o uso de materiais combinados a fim de atingir propriedades específicas, similares às da cortiça, para serem utilizados como vedantes alternativos na indústria de bebidas. Neste cenário, embora as tampas tipo *screw caps* e as rolhas sintéticas sejam bastante difundidas na indústria como materiais alternativos às rolhas de cortiça, constatou-se a falta de informações mais detalhadas na literatura pesquisada sobre as propriedades de barreira desses materiais. Além disso, a origem não biodegradável e possíveis problemas ambientais relacionados ao descarte incorreto desses materiais na natureza impulsiona a necessidade de estudar materiais renováveis e biodegradáveis cuja combinação proporcione a obtenção de biocompósitos do tipo rolha com propriedades semelhantes às da cortiça para uso como vedantes biodegradáveis. Desta forma, a seguir serão descritas as definições e propriedades de materiais compósitos.

2.3 Compósitos à base de biopolímeros

Os biopolímeros têm atraído cada vez mais atenção nos últimos anos, pois representam não somente uma alternativa ao uso de polímeros sintéticos, como também fornecem novas possibilidades de combinações de propriedades para aplicações inovadoras (Sarasini, 2017). Esses materiais podem ser considerados biodegradáveis se forem passíveis de sofrer processo de degradação até seus produtos finais (água, dióxido de carbono, entre outros, como será detalhado em seções seguintes) devido à ação de micro-organismos, durante um determinado período de tempo e em um ambiente específico, e de base biológica (derivado de recursos naturais e renováveis).

Atualmente, os biopolímeros representam cerca de 1 % da produção de plásticos, e embora essa produção ainda seja pequena, tem havido um aumento do interesse na utilização de polímeros de base biológica principalmente devido às restrições do fornecimento de petróleo, além da crescente preocupação e conscientização das pessoas em relação à minimização da liberação de gases do efeito estufa e ao aquecimento global, bem como devido ao aumento de regulamentações ambientais que incentivam o desenvolvimento de novos materiais e processos com reduzida pegada de carbono (Mülhaupt, 2013). Materiais como poli(ácido lático) (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA) como o polihidroxibutirato (PHB) e blendas de amido são exemplos de

polímeros biodegradáveis (biopolímeros) que podem ser transformados em compósitos e aplicados em diversos setores industriais. Atualmente, verifica-se que o maior campo de aplicação comercial desses biopolímeros é o setor de embalagens (European Bioplastics, 2016).

De forma geral, compósitos podem ser entendidos como materiais provenientes da combinação de dois ou mais componentes presentes em fases distintas (matriz polimérica e elementos de reforço, plastificantes, estabilizantes, aglutinantes, compatibilizantes) (Strong, 2008). Nesse contexto, quando polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis (biopolímeros) são aplicados como matrizes no desenvolvimento desses materiais, essas estruturas podem ser denominadas biocompósitos (compósitos à base de biopolímeros) (Mohanty et al., 2000). Entretanto, o conceito de biocompósitos é bastante abrangente, e alguns autores afirmam que o termo pode se referir a: (1) materiais produzidos à base de fibras naturais e polímeros não biodegradáveis derivados de petróleo como PP, PE, entre outros; (2) materiais produzidos com fibras naturais e biopolímeros, como PLA e PHA, que não são provenientes de fontes renováveis; (3) materiais compósitos derivados de biopolímeros e fibras sintéticas, como vidro e carbono; (4) materiais derivados de fibras naturais (obtidas a partir de plantas ou resíduos agroindustriais, por exemplo) e biopolímeros de fontes renováveis como amido e celulose, que são provavelmente os mais ecológicos, muitas vezes denominados *green composites* (Mohanty et al., 2005). No presente trabalho, serão denominados como biocompósitos os materiais desenvolvidos a partir dos biopolímeros amido de mandioca, entrecasca de mandioca, fécula de mandioca gelatinizada (sendo os dois últimos considerados resíduos provenientes do processamento da mandioca), proteína isolada de soja (subproduto do processamento da soja) e látex.

Os biocompósitos vêm ganhando mais atenção, pois são materiais que combinam as propriedades dos polímeros ou biopolímeros e das fibras (naturais ou sintéticas) de maneiras não encontradas na natureza. Muitas vezes a combinação de diferentes matérias-primas pode resultar em materiais leves, mas com alta rigidez, ou com propriedades que podem ser personalizadas para aplicações específicas (Mohanty et al., 2005). Como mencionado, os biocompósitos podem conter como elementos de reforço fibras naturais, incorporadas à matriz com a intenção de proporcionar aumento da resistência e da rigidez dos materiais. A combinação sinérgica dos biopolímeros e

das fibras naturais pode resultar em um material com melhores propriedades, que podem estar relacionadas à sua qualidade e custo, com elevado potencial para diversos tipos de aplicações e perspectivas positivas para atender diferentes setores industriais (Pandey et al., 2015).

2.3.1 Incorporação de fibras naturais em biocompósitos

De maneira geral, as propriedades dos materiais compósitos, além de serem altamente dependentes do polímero utilizado, também estão intimamente ligadas à fonte da fibra natural, principalmente devido às possíveis variações na composição centesimal das mesmas (Pandey et al., 2015). A incorporação de diversos tipos de fibras naturais, tais como cascas de pinhão e de noz-pecã (Engel et al., 2020), engaço de uva (Engel et al., 2019a; 2019b), fibra de cânhamo (Sullins et al., 2017), fibra de bagaço de cana (Vercelheze et al., 2012), fibra de coco (Moura et al., 2019) e fibra de casca de arroz (Kargarzadeh et al., 2017) em matrizes poliméricas para o desenvolvimento de compósitos já foi relatada na literatura. Estes materiais têm sido largamente utilizados devido à sua biodegradabilidade inerente, além da elevada disponibilidade, sendo, portanto, classificados como matérias-primas de baixo custo e elevado potencial, uma vez que podem ser obtidos a partir de resíduos de atividades agroindustriais (Pandey et al., 2015).

A agricultura é um dos setores industriais com maior geração de resíduos. Mais de 1 bilhão de toneladas de alimentos são anualmente desperdiçados (Paritosh et al., 2017) durante as etapas de produção, manuseio, armazenamento, processamento, distribuição ou consumo (Gustavsson et al., 2011). Os métodos mais utilizados para o descarte destes materiais são aterros sanitários e controlados, compostagem ou incineração. Porém, os altos custos de gestão envolvidos desde a coleta até a disposição final, e o impacto ambiental gerado devido à emissão de gases do efeito estufa são preocupações recorrentes associadas ao uso desses métodos (Gil et al., 2015). Com vista neste cenário, a comunidade científica desprende cada vez mais esforços na tentativa de reduzir o descarte de resíduos agroindustriais, propondo técnicas de valorização e de reuso consistentes com a fabricação de novos bioprodutos (Strazzera et al., 2018), uma vez que estes materiais apresentam composição rica em fibras com elevado potencial para serem incorporadas em matrizes poliméricas para produção de biocompósitos.

De acordo com a Organização Internacional para Padronização (do inglês, *International Organization for Standardization*) (ISO, 2012), as fibras podem ser divididas em duas categorias principais: (1) fibras artificiais ou sintéticas (*man-made*), e (2) fibras naturais. As fibras sintéticas podem ser entendidas como materiais passíveis de serem produzidos a partir de fontes fósseis. Esses materiais não renováveis podem implicar na geração de grandes quantidades de resíduos no final do ciclo de vida do produto ao qual são destinados, e requerem longos períodos de tempo para se degradar completamente (Morton; Hearle, 2008), até mesmo quando são dispostos em ambientes adequados. Nos últimos anos, tem havido uma grande preocupação com a substituição de materiais sintéticos por naturais com o objetivo de reduzir o custo, a produção de CO₂ e a dependência de fontes derivadas do petróleo, além de problemas relacionados à reciclagem destes materiais (Ferreira; Cruz; Fangueiro, 2019).

As fibras naturais, por outro lado, apresentam algumas vantagens quando comparadas às artificiais. Elas não só crescem naturalmente (Shahinur; Hasan, 2020), uma vez que podem ser obtidas a partir de lavouras ou atividades agrícolas, ou a partir das respectivas fontes residuais, mas também são abundantes na natureza, possuem baixa densidade, baixo custo, além de serem biodegradáveis (Mohanty; Misra; Drzal, 2001). Em geral, apresentam melhores propriedades de resistência e módulo de elasticidade quando comparadas às fibras não naturais, no entanto, possuem maior capacidade de absorção de água (Gomes, 2015). A seguir, são apresentadas informações referentes ao engaço de uva, resíduo da indústria vitivinícola utilizado como fonte de fibras naturais no presente estudo.

2.3.1.1 Engaço de uva

A estimativa de produção mundial de vinho para o ano de 2020 foi de 260 milhões de hectolitros da bebida, o que representa um aumento de quase 3 milhões de hectolitros (+1 %) em comparação ao observado no ano de 2019. Itália, França e Espanha continuam sendo os principais produtores, responsáveis por 53 % da produção mundial de vinho em 2020. No mesmo ano, o Brasil registrou queda de 5 % na produção em relação a 2019, totalizando 1,9 milhão de hectolitros de vinho produzidos, um dos menores níveis registrados no país desde o início do século (OIV, 2020). Globalmente, estima-se que foram consumidos 234 milhões de hectolitros de vinho em 2020, marcando uma queda de 3 % em relação a 2019. Estados Unidos, França e Itália

lideraram o ranking de maiores consumidores. No Brasil, o consumo de vinho em 2020 foi de 4,3 milhões de hectolitros, representando um aumento de 18,4 % com relação aos dados de 2019 e um recorde de consumo da bebida desde o ano 2000 (OIV, 2020).

A região sul do Brasil é internacionalmente reconhecida por sua elevada produção de vinhos. Em 2020, o Rio Grande do Sul (RS) foi responsável pela produção de mais de 338 milhões de litros da bebida (SISDEVIN, 2020). Ao longo de todo o processo produtivo do vinho, bem como de outros produtos derivados da uva, um grande volume de resíduos é gerado, conforme pode ser observado na Figura 2.7, na qual estão apresentadas as principais etapas envolvidas no processo de vinificação para produção de vinhos brancos e tintos.

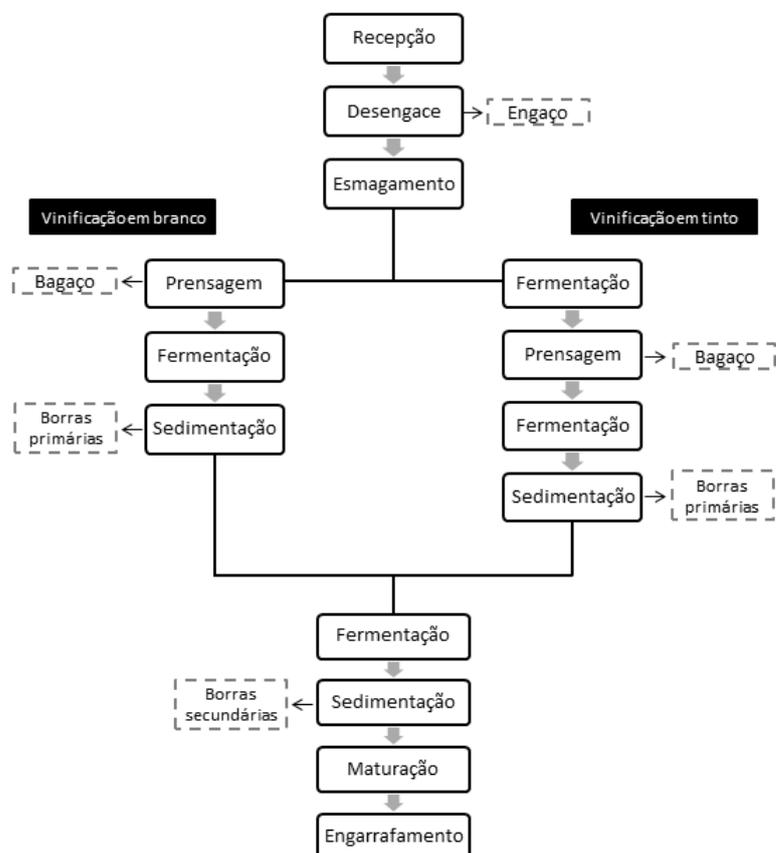


Figura 2.7. Fluxograma simplificado do processo produtivo de vinho (branco e tinto) com indicação dos resíduos gerados em cada etapa. Fonte: Adaptado de Devesa-Rey et al. (2011).

Os principais resíduos sólidos das atividades vitivinícolas são o engaço de uva, o bagaço e as borras (Devesa-Rey et al., 2011). O bagaço, que compreende uma mistura composta pelos caules, sementes e peles de uva, é gerado após as etapas de esmagamento e prensagem (Botelho et al., 2018). As borras compreendem os materiais

acumulados no fundo dos tanques de suco de uva ou de fermentação do vinho, provenientes das etapas de sedimentação (Devesa-Rey et al., 2011).

O engaço (Figura 2.8), gerado no início do processamento da uva, é obtido na etapa de desengace (Garcia-Perez et al., 2010), e é considerado o esqueleto lignocelulósico que pode representar até 8 % da massa total do cacho (González-Centeno et al., 2010). O engaço não participa do processo de vinificação, pois sua presença pode transmitir ao vinho sabores amargos e adstringentes, desagradáveis ao paladar (Ribéreau-Gayon et al., 2000).



Figura 2.8. Ilustração do engaço de um cacho de uva, resíduo obtido a partir da etapa de desengace da indústria vitivinícola.

A origem geográfica, o clima, a época da colheita e a variedade da uva são fatores que afetam diretamente a composição química do engaço (Spigno et al., 2013). Entretanto, os componentes majoritários deste resíduo são celulose, hemicelulose e lignina (Prozil et al., 2012), além de taninos condensados, responsáveis por 50 % do conteúdo fenólico total (Pujol et al., 2013). As proantocianidinas, como também são conhecidos os taninos condensados, são polímeros de flavan-3-ol e/ou flavan-3,4-diol, produtos do metabolismo do fenilpropanol (Heil et al., 2002), que apresentam pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas (Mello; Santos, 2001). Por serem removidos no início do processo produtivo do vinho, os engaços mantêm altos níveis de taninos condensados (Northup et al., 1998), tornando este resíduo uma importante fonte de compostos antioxidantes (González-Centeno et al., 2010). Além disso, esta classe de compostos é conhecida por suas propriedades antimicrobianas (Scalbert, 1991). Já foi comprovado que a presença de taninos inibiu o crescimento de micro-organismos como *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumonia*, *Bacillus anthracis* e *Shigella dysenteriae* (Castro et al., 1999).

Embora o engaço de uva não seja considerado tóxico, seu alto teor de matéria orgânica e a produção sazonal podem contribuir para potencializar problemas de descarte (Spigno et al., 2008), o que justifica a importância do seu reaproveitamento. Algumas possíveis aplicações para o engaço de uva já foram relatadas na literatura. Este resíduo já foi investigado como fonte de celulose e hemicelulose (Spigno et al., 2008), açúcares fermentáveis via tratamento enzimático para produção de biocombustível (Mazzaferro et al., 2011), para obtenção de carbono ativado (Deiana et al., 2009) e na remoção de cafeína de soluções aquosas pelo processo de adsorção (Portinho et al., 2017). Embora recentemente esse material tenha sido incorporado em matrizes poliméricas para o desenvolvimento de biocompósitos destinados à aplicação como embalagens de alimentos (Engel et al., 2019a; 2022), tanto o engaço quanto os demais resíduos (bagaço e borras) são majoritariamente aplicados em processos de compostagem. Devido à presença de potássio na composição química do engaço, esse resíduo pode atuar como fertilizante de solos (Bustamante et al., 2007).

Outras aplicações possíveis incluem a utilização desses resíduos no setor agrônomico, na indústria de cosméticos, assim como para alimentação animal (Toscano et al., 2013). Entretanto, para algumas destas aplicações, tratamentos prévios de condicionamento são requeridos. A maior parte do bagaço é processada para extração de produtos comerciais, como álcoois, taninos e antioxidantes; ele também é aplicado como parte complementar da alimentação de gado, mas apenas em pequenas quantidades, devido ao seu baixo valor nutricional (Bustamante et al., 2008). Porém, o que se observa atualmente, de forma geral, é que o reaproveitamento desses resíduos não está sendo realizado de modo adequado (Alba et al., 2019). Além disso, embora sejam considerados biodegradáveis, quando dispostos no meio ambiente, requerem um determinado tempo para serem completamente mineralizados (Cataneo et al., 2008). Isso pode comprometer a qualidade do solo em virtude do seu acúmulo e, conseqüentemente, causar problemas ambientais relacionados ao desequilíbrio. A fim de prolongar o ciclo de vida e agregar valor, esses materiais podem ser aplicados como matérias-primas para a criação de novos produtos.

No entanto, no que diz respeito à aplicação de fibras naturais no desenvolvimento de biocompósitos, por exemplo, apesar das vantagens, uma das principais dificuldades relacionadas com a utilização destes materiais como reforços em matrizes poliméricas é a baixa compatibilidade entre as fibras e a matriz (Fiore et al.,

2015). Essa falta de compatibilidade ocorre principalmente devido às diferenças de polaridade de cada material (Kim et al., 2007), assim como à elevada capacidade de absorção de água das fibras. Estas características podem resultar na redução da afinidade entre a matriz e a fibra, além de causar alterações dimensionais nas fibras, podendo gerar trincas no compósito final, comprometendo sua performance em relação às propriedades mecânicas (Fiore et al., 2015). Para superar tais limitações diversos tratamentos físicos, químicos e/ou biológicos podem ser aplicados a materiais fibrosos. A seguir serão apresentados e discutidos os principais tratamentos utilizados para promover modificações em fibras naturais, com ênfase para o processo de mercerização, aplicado no presente estudo.

2.4 Tratamentos aplicados às fibras naturais

Vários tratamentos podem ser aplicados para modificar a superfície de fibras naturais. Estes tratamentos proporcionam a quebra de ligações dos átomos de alguns grupos presentes na superfície destes materiais de modo a permitir sua funcionalização, facilitando a adesão na interface fibra/polímero (Kalia et al., 2009). Os métodos físicos, capazes de alterar as propriedades estruturais e superficiais das fibras e, assim, melhorar a ligação mecânica com os polímeros (Fiore et al., 2015), são usados principalmente para separar feixes de fibras naturais em filamentos individuais e modificar a estrutura da superfície das fibras a fim de viabilizar sua posterior aplicação em compósitos. Alguns exemplos destes tratamentos estão relacionados ao uso de plasma, ultrassom, luz UV (Ferreira et al., 2019) e tratamento em autoclave, também conhecido como tratamento térmico (Balla et al., 2019).

O tratamento térmico é uma das maneiras mais tradicionais e úteis de modificação de fibras naturais. Quando as fibras são submetidas ao tratamento térmico usando temperaturas muito acima da temperatura de transição vítrea da lignina (em torno de 140 °C para a lignina Kraft), este composto sofre certo grau de amolecimento e, conseqüentemente, migra para a superfície da fibra. Como o processo de degradação da lignina é iniciado em temperaturas superiores a 200 °C, para que os efeitos do tratamento térmico sejam notados, as fibras devem ser tratadas acima desta temperatura (Shekar; Ramachandra, 2018). Além disso, alguns estudos comprovaram que o tratamento térmico foi capaz de reduzir o teor de umidade e alterar a cristalinidade da celulose presente nas fibras naturais. A cristalinidade da celulose das fibras de sisal, por

exemplo, foi aprimorada por esse tipo de tratamento e foi possível observar, a partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a remoção de impurezas da superfície, resultando em um aumento na resistência das fibras (Rong et al., 2001).

As fibras naturais também podem ser tratadas por vários métodos químicos, como tratamentos com silano, acetilação, benzilação, além de eterificação, esterificação, tratamentos com isocianato e tratamentos com álcalis. Esses tratamentos consistem em reações químicas que ocorrem entre constituintes reativos das fibras naturais e um reagente químico, formando ligações covalentes entre os dois (Khoathane et al., 2015). Entre os tratamentos químicos, o tratamento alcalino, também conhecido como mercerização, é uma das formas mais populares, baratas e ambientalmente amigáveis para melhorar as propriedades mecânicas e interfaciais das fibras naturais, uma vez que este tipo de tratamento não necessita nenhum produto químico orgânico tóxico (Pimenta et al., 2008). As particularidades do processo de mercerização estão detalhadas a seguir, visto que esse tratamento foi utilizado no presente trabalho.

Além dos tratamentos físicos e químicos, micro-organismos como fungos, bactérias e enzimas também podem ser aplicados no tratamento superficial de fibras naturais. Esses métodos biológicos podem modificar a superfície das fibras com baixo consumo de energia e sem necessidade de amplas quantidades de solventes ou produtos químicos perigosos (Ferreira et al., 2019). Os tratamentos enzimáticos, por exemplo, consistem na aplicação de enzimas (hidrolases e oxidoredutases) para remoção de pectina, lignina e hemiceluloses hidrofílicas das fibras em condições mais brandas de processamento (temperaturas inferiores a 100 °C, sob pressão atmosférica, com necessidade de controle de pH, variando entre 4 e 8). Desta forma, seria possível reduzir a hidrofobicidade das fibras, aumentar a adesão entre a fibra e a matriz, melhorando assim suas propriedades mecânicas. Entretanto, os custos inerentes de aquisição e manutenção das enzimas podem tornar estes métodos pouco atrativos (Ferreira et al., 2019).

2.4.1 Mercerização

Em 1850, John Mercer patenteou o processo químico para o tratamento de algodão com uma solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH). O processo se tornou tão popular que foi denominado “mercerização” em homenagem a seu inventor

(Saravanan; Ramachandran, 2007). Em resumo, a mercerização, cujo esquema representativo é apresentado na Figura 2.9, é um tratamento químico em que fibras naturais são imersas em uma solução aquosa de hidróxido de sódio com concentração conhecida, em uma determinada temperatura, por um determinado período de tempo (Faruk et al., 2012), promovendo a ionização dos grupos hidroxila das fibras em alcóxidos (Ferreira et al., 2019). Dessa forma o tratamento é capaz de modificar a superfície das fibras naturais por meio da remoção de certa quantidade de lignina, hemicelulose, cera e óleos que recobrem a superfície externa desses materiais (Faruk et al., 2012). Aumento na rugosidade da superfície e redução da capacidade de absorção de umidade das fibras também podem ser observados (Fiore et al., 2015).



Figura 2.9. Reação esquemática de mercerização de fibras naturais. Fonte: Adaptado de Thakur e Singha (2015).

É importante destacar que, devido às variações na composição química, as condições ideais de mercerização (concentração da solução de NaOH, tempo de imersão e temperatura) podem variar para cada fibra natural (Hashim et al., 2012) e causar resultados diferentes. Foi reportado que o tratamento de fibras de sisal com solução alcalina de concentração 10 % a 30 °C por 1 hora provocou um excesso de deslignificação, tornando as fibras mais fracas (Mishra et al., 2003). Entretanto, quando a mercerização foi realizada à temperatura ambiente, o tratamento resultou em fibras de sisal com maior rugosidade (Sydenstricker et al., 2003). Fibras de coco tratadas com solução de NaOH 10 %, em temperatura ambiente por 4 semanas apresentaram maiores quantidades de lignina, pectina, ácidos graxos e celulose que lixiviaram da estrutura. Possivelmente o tratamento prolongado foi responsável pela perda de resistência das fibras (Gu, 2009). A remoção de componentes não celulósicos menos densos, como hemicelulose e lignina (Vardhini et al., 2016), pode provocar uma maior exposição das moléculas de celulose na superfície das fibras, promovendo uma melhora na adesão desses materiais à matriz polimérica devido ao maior número de possíveis sítios de reação (Gandini, 2009).

No estudo realizado por Fiore et al. (2015) foi constatado que o tratamento alcalino realizado por 48 horas com uma solução 6 % (em massa) de NaOH, em temperatura ambiente, proporcionou a remoção de impurezas da superfície das fibras de

kenaf. Quando incorporadas em compósitos à base de resina epóxi, as fibras tratadas promoveram melhorias nas propriedades mecânicas, sendo que os compósitos exibiram maior módulo de elasticidade do que os materiais desenvolvidos com resina pura. Segundo os autores, este efeito ocorreu provavelmente devido ao aumento da interação e da compatibilidade das fibras com a matriz polimérica (Fiore et al., 2015). Além disso, em outro estudo, a mercerização causou aumento no teor de celulose e diminuição dos teores de hemicelulose, lignina e cera das fibras de *Coccinia grandis* L., o que influenciou diretamente nas propriedades de resistência à tração, no índice de cristalinidade, na estabilidade térmica e na rugosidade das amostras (Senthamaraikannan; Kathiresan, 2018).

A mercerização é considerada um dos tratamentos químicos mais baratos para modificação de fibras naturais, além de ambientalmente amigável (Pimenta et al., 2008). No entanto, vale ressaltar que o processo pode se tornar menos atrativo devido ao custo crescente de produtos químicos, maquinários, mão de obra, controle de efluentes e recuperação de soda cáustica (Karmakar, 1999).

2.4.2 Influência das fibras naturais na biodegradação dos compósitos

Como mencionado anteriormente, a aplicação de tratamentos, sejam eles físicos, químicos e/ou biológicos, às fibras pode ser decisiva, uma vez que promove a compatibilização pelo aumento da adesão entre as fibras e as matrizes poliméricas, melhorando as propriedades mecânicas dos materiais compósitos. Entretanto, em alguns casos, o aumento da hidrofobicidade causada pelo processo de modificação das fibras pode levar a menores índices de absorção de umidade do solo pelo compósito, e, portanto, reduzir a taxa de degradação do material incorporado com fibras naturais modificadas (Rajesh; Prasad; Gupta, 2015). Sendo assim, testes de biodegradabilidade devem ser conduzidos.

A capacidade de biodegradação é uma das características mais atraentes dos biocompósitos. O termo biodegradável se refere a materiais que, quando dispostos corretamente no ambiente, são submetidos à ação de micro-organismos naturalmente presentes no solo, e sob condições adequadas de temperatura, umidade, pH do meio (Vasile et al., 2018) e incidência de luz (Mali; Grossmann; Yamashita, 2010) podem ter sua morfologia e propriedades alteradas (Vasile et al., 2018).

O processo de biodegradação inicia quando bactérias e fungos presentes no solo se desenvolvem na superfície do material e secretam enzimas capazes de quebrar as ligações químicas do polímero, transformando a macromolécula em diversos micro fragmentos (Davis; Song, 2006). O processo pode ocorrer de duas formas, de acordo com a presença ou não de oxigênio. Em condições aeróbicas (presença de O₂) ocorre geração de dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e biomassa. Em contrapartida, em condições anaeróbicas (ausência de O₂), além da geração de dióxido de carbono (CO₂) e compostos inorgânicos ou biomassa, há liberação de metano (CH₄).

Entretanto, como o processo de degradação também depende das propriedades do polímero (Mali; Grossmann; Yamashita, 2010), a resposta de cada biocompósito aos fatores ambientais é diferente. Entre estes fatores, temperatura e umidade são os mais significativos. Quando os biocompósitos são submetidos a uma combinação específica de temperatura e umidade, efeitos adversos mais agressivos nas propriedades destes materiais podem ser observados. Além disso, dispersas na matriz polimérica, as fibras naturais são mais suscetíveis à degradação quando submetidas a altas temperaturas e a elevados teores de umidade. Estes são os principais pontos indicadores de início da biodegradação, seguidos pela interface fibra/matriz e, finalmente, pela matriz polimérica, que exibirá transições de um sólido quebradiço (estágio vítreo) para outro estado cuja mobilidade das cadeias é maior, semelhante à borracha, quando a temperatura de transição vítrea é atingida (John, 2017).

As fibras naturais desempenham um papel importante na biodegradação de biocompósitos. Além de permitir a degradação do material devido à suscetibilidade aos ataques de micro-organismos (John, 2017), sua composição rica em celulose, hemicelulose e lignina (Santos et al., 2012) pode acelerar a taxa de degradação. À medida que o conteúdo de hemicelulose aumenta, a absorção de água e a taxa de biodegradação nas fibras naturais aumentam. Em contrapartida, a lignina é o componente responsável pela fotodegradação, uma vez que é capaz de absorver principalmente a radiação ultravioleta (UV). Desta forma, quando expostos à luz solar, os biocompósitos sofrem alterações superficiais devido à incidência de radiação UV, que promove desbotamento da cor, seguido de perda das propriedades mecânicas (John, 2017).

O efeito do ataque biológico em biocompósitos é geralmente analisado através de testes de enterramento das amostras no solo e testes em biorreatores (John, 2017). No

Brasil, segundo a NBR 154482, para que um material seja considerado biodegradável, no mínimo 90 % do carbono orgânico presente em seus constituintes deve ser convertido em CO₂, água e matéria orgânica no prazo máximo de seis meses. Além disso, a presença dos fragmentos do material original, que devem ser menores que 2 mm, não podem afetar a taxa de germinação e a biomassa produzida por uma planta padrão (ABNT, 2008). Algumas normas e padrões internacionais que também certificam a biodegradação de polímeros são a ISO 17088:2012, a EN 13432:2000, a EN 14995:2006 e a ASTM D6400-12 (Sarasini, 2017). Segundo a norma ASTM D6400-12, um produto de plástico deve demonstrar uma taxa satisfatória de biodegradação, ou seja, 90 % do carbono orgânico em todo o item ou para cada constituinte orgânico que está presente no material em uma concentração maior que 1 % (em base seca) deve ser convertido em dióxido de carbono ao final de 180 dias. Além disso, o produto deve ter concentrações de metais inferiores a 50 % daquelas prescritas para lamas ou adubos no país onde o produto é vendido. A taxa de germinação e a biomassa vegetal dos compostos provenientes da amostra não devem ser inferiores a 90 % para duas espécies de plantas diferentes.

Embora a utilização de biocompósitos se apresente como uma alternativa ambientalmente sustentável aos tradicionais materiais à base de plásticos provenientes de fontes fósseis, a problemática relacionada a esses materiais e às fibras naturais é o seu comportamento degradativo devido aos fatores supracitados (temperatura, umidade, luz solar, ataques microbianos), que podem restringir seu uso na produção de materiais destinados ao uso prolongado. Técnicas para evitar que os biocompósitos desenvolvidos apresentem elevada capacidade de absorção de água podem incluir o tratamento químico das fibras, cujas principais técnicas foram mencionadas na seção 2.3, bem como o revestimento das superfícies dos compósitos com resinas e/ou materiais cerosos (John, 2017).

2.5 Setores industriais com possibilidade de aplicação dos biocompósitos

A produção de materiais à base de polímeros naturais incorporados com fibras naturais provenientes de resíduos da agroindústria que possam ser aplicados como embalagens para alimentos já é bastante reportada na literatura (Machado et al., 2017; Luchese et al., 2018; Perumal et al., 2018; Adel et al., 2019; Engel et al., 2019b; 2020). Estas iniciativas revelam o interesse e a preocupação dos pesquisadores em encontrar

soluções ambientalmente sustentáveis, especialmente no que diz respeito à minimização do tempo de permanência de resíduos plásticos no meio ambiente, uma vez que, como estes itens são rapidamente utilizados e descartados, em virtude da sua biodegradabilidade inerente, não agravam significativamente a problemática da poluição ambiental relacionada à geração desse tipo de lixo plástico.

Entretanto, não somente no setor de embalagens os compósitos incorporados com fibras naturais encontram aplicações. Numerosas inovações foram propostas para estes materiais nos últimos anos em setores distintos, como peças automotivas, componentes estruturais, na indústria de construção (Shalwan; Yousif, 2013), como equipamentos eletrônicos, aeroespaciais, esportivos e recreativos (Mohammed et al., 2015). A aplicação destes materiais em diferentes setores foi possível especialmente devido às propriedades de resistência mecânica, biodegradabilidade, baixo custo de produção, resistência à corrosão e ampla disponibilidade (Shinoj; Visvanathan; Panigrahi, 2010). É importante destacar que, embora seja preferível utilizar compósitos totalmente naturais, ou seja, com fibras e matrizes naturais, por vezes ainda se opta pela incorporação de fibras naturais em matrizes sintéticas, uma vez que algumas matrizes poliméricas biodegradáveis ainda possuem maior custo de comercialização do que os termoplásticos sintéticos convencionais, mesmo que recentemente os custos tenham sido significativamente reduzidos devido ao aumento considerável do interesse e da produção desses materiais (Ray, 2016).

Os compósitos de fibras naturais são altamente relevantes para a sustentabilidade do setor de construções, em aplicações estruturais, uma vez que fornecem materiais sustentáveis, seguros, baratos e leves. Atualmente, esses produtos podem ser encontrados em diversas aplicações, como compósitos de fibra e cimento, cercas, *decks*, revestimentos, portas e janelas. Devido às questões de degradação ambiental, no setor de engenharia civil, as aplicações são limitadas ao desenvolvimento de componentes internos de suporte de carga não críticos (Azwa et al., 2013). A utilização de biocompósitos na indústria de construção é bastante atrativa e está intimamente relacionada ao conceito de *Green Buildings*, sendo que os materiais podem ser divididos em duas categorias: (1) partes estruturais, que incluem pontes e estruturas de telhado; e (2) partes não estruturais, que contemplam itens como janelas, partes externas, painéis e molduras de portas (Uddin, 2013). Um exemplo de peças não estruturais são os painéis de fachada desenvolvidos pela *NetComposites*, estruturas com 4 metros de altura e

2,3 metros de largura, compostas por duas camadas externas de biocompósitos de linho/bioresina e uma camada central de material isolante (Campilho, 2017).

O *Hempcrete* (ou concreto de cânhamo), desenvolvido pela *Hemp Materials* (<http://hempmaterials.com/hempcrete/>), é outro biocompósito que pode ser utilizado na construção de edifícios (Campilho, 2017) e consiste em um material produzido a partir de palha de cânhamo triturada como reforço e uma matriz de cal natural e cimento. O cânhamo é um biomaterial renovável e a cal é um abundante material extraído. O composto resultante é um material isolante extremamente leve que possui cerca de um sétimo da massa do concreto e, portanto, flutua na água (Ray, 2016). Possíveis aplicações do *Hempcrete*, devido às suas propriedades de isolamento, envolvem o preenchimento de estruturas de madeira, e, com a adição de agregado, podem ser usados como lajes de piso. Aplicado em edificações, esse material permite controlar a temperatura e a umidade, possivelmente dispensando a necessidade de equipamentos extras de resfriamento, com a respectiva vantagem de redução de custos energéticos (Campilho, 2017).

Além de aplicações no setor de construção, compósitos reforçados com fibras de kenaf, cânhamo, linho, juta e sisal têm sido utilizados por fabricantes de automóveis, apresentando vantagens relacionadas à redução de peso, redução de custos, minimização dos índices de pegada de carbono e menor dependência de produtos à base de petróleo (Ray, 2016). Entretanto, apesar destas vantagens, aplicações externas e de suporte de carga em veículos ainda são limitadas por fatores relacionados com a não uniformidade nas propriedades das fibras (Holbery; Houston, 2006), que podem mudar de uma colheita para a outra, ou até mesmo entre safras (Campilho, 2017), bem como dificuldades de adesão entre a fibra e a matriz, resistência ultravioleta (UV) e, mais relevante, baixa resistência à umidade (Holbery; Houston, 2006). Mesmo com tais limitações, a indústria automobilística tem despendido grandes esforços para substituir componentes feitos de materiais tradicionais por compostos de fibra natural, principalmente no que diz respeito a peças interiores, por exemplo, encostos, prateleiras, forros de porta-bagagens e forros de portas (Davoovi et al., 2011).

A indústria naval está historicamente associada a compósitos reforçados com vidro (normalmente com matrizes de poliéster), tornando complexo o descarte destes componentes. A substituição dessas peças por compósitos à base de fibras naturais pode, portanto, constituir uma alternativa viável, com impacto ambiental relativamente

baixo. Entretanto, compósitos incorporados com fibras naturais não se comportam bem na presença de água ou em ambientes com elevado teor de umidade, uma vez que, quando submetidos a essas condições, podem ser degradados por hidrólise resultante da absorção de água, causando inchaço, rachaduras e trincas na matriz e descolamento da fibra da matriz (Le Duigou et al., 2011). Assim, estas peças são altamente propensas a perder suas características mecânicas quando em contato com esses ambientes, especialmente se estiverem em contato direto com a água. No entanto, apesar dessas limitações, alguns biocompósitos estão emergindo como produtos nas indústrias marítimas. Barcos de corrida com 50 % de fibras naturais de linho em sua estrutura já podem ser encontrados no mercado, desenvolvidos pela fabricante de adesivos *Huntsman Advanced Materials* (Campilho, 2017). Neste mesmo setor, a empresa *Sustainable Composites* produz caiaques, canoas e pranchas de *surf* ecológicos compostos de fibras naturais de linho como reforço em uma resina também natural, a *EcoComp UV-L* (Campilho, 2017).

Diferente de algumas aplicações supracitadas, a natureza hidrofílica dos biocompósitos é uma grande vantagem em aplicações médicas, pois facilita a compatibilidade com tecidos celulares vivos. Além disso, os compósitos de fibras naturais também excedem os compósitos sintéticos no que diz respeito à biocompatibilidade e biodegradabilidade (Dicker et al., 2014). Os benefícios apresentados pelo uso de biocompósitos em aplicações médicas envolvem maior resistência específica e tenacidade destes materiais, bem como a possibilidade de melhorar a cinética de biodegradação e a permeabilidade celular, a capacidade de integrar fatores de crescimento ou nutrientes nas células compostas e melhor moldabilidade (Lv et al., 2005; Cheung et al., 2008). A aplicação de biocompósitos incorporados com fibras naturais é especialmente atraente na engenharia de tecidos, pois podem atuar como matrizes celulares de suporte nas quais o desenvolvimento e o crescimento das células vivas podem ser viabilizados (Dai et al., 2010).

Devido à resistência de materiais compósitos incorporados com fibras naturais, especialmente a rigidez específica, esses materiais são viáveis para aplicações que se beneficiam da redução de massa dos mesmos, como no caso de aplicações em equipamentos esportivos (Dicker et al., 2014). Para que algumas aplicações sejam possíveis, o uso de compósitos híbridos (que envolvem a combinação de fibras naturais com fibras sintéticas) é uma opção, como no caso de pranchas de *snowboard* feitas de

biocompósitos reforçados com linho, raquetes de tênis reforçadas com 25 % de linho e 75 % de fibras de carbono e quadros de bicicletas reforçados com 80 % de linho e 20 % de fibras de carbono. A escolha comum de linho nessas aplicações está relacionada à capacidade aprimorada de amortecimento de vibrações em comparação com fibras de vidro ou carbono, proporcionando, por exemplo, maior navegabilidade às pranchas de *snowboard*, maior conforto no manuseio e utilização de raquetes e também maior conforto devido à absorção de choques em bicicletas (Campilho, 2017).

Outra aplicação que vem ganhando espaço no mercado como potencial substituto ao EPS são os extrusados de milho, produzidos pela *Eco-Fill* (<https://www.ecofill.com.br/extrusado-de-milho/>), utilizados para garantir proteção e alta resistência a impactos aos mais diferentes tipos de materiais, desde produtos eletrônicos, até peças mais frágeis como produtos de cerâmica, peças de artesanato, cosméticos e vidros. A principal vantagem deste produto, fabricado à base de grãos de milho e água, é sua biodegradabilidade, ou seja, quando em contato com o solo, o material se decompõe devido às alterações climáticas. Se descartado com o lixo comum, não agride o meio ambiente, uma vez que não é tóxico.

Mais recentemente, foi reportado o desenvolvimento de bioplásticos biodegradáveis com diferentes propriedades (resistência à tração, transparência e flexibilidade) a partir das diversas partes do buriti (*Mauritia flexuosa*), uma espécie de palmeira originária da Amazônia, cujas folhas já são extensivamente aplicadas na confecção de artigos como esteiras, tapetes e chapéus. A partir de diferentes partes do fruto (casca, entrecasca e polpa), três materiais biopoliméricos foram obtidos. A partir da casca do fruto, foi possível obter um material resistente, propício para aplicação em revestimentos de pisos e paredes. A entrecasca deu origem a um compósito semelhante ao acrílico. Já a polpa do fruto foi ideal para o desenvolvimento de uma película flexível que pode ser usada na produção de sacolas compostáveis, por exemplo. O projeto foi desenvolvido no Centro Educacional Arteceb, na cidade de Imperatriz, no Estado do Maranhão. A biodegradabilidade dos materiais foi testada, sendo de 15 dias quando os materiais foram imersos em água e até 20 dias se enterrados no solo, sendo que sua presença pode atuar como um fertilizante natural, ajudando na adubação de plantas. Os pesquisadores ainda propõem a utilização da mesma matéria-prima para o desenvolvimento de peles artificiais (<https://ciclovivo.com.br/inovacao/inspiracao/estudante-brasileira-cria-bioplastico-ecologico-feito-de-buriti/>).

Vale ressaltar que no setor de vedantes para garrafas de vinhos e espumantes, por exemplo, além de materiais à base de cortiça, tradicionalmente utilizados, produtos à base de polímeros sintéticos, não biodegradáveis, alumínio ou estanho (*screw caps*) e vidro são aplicados na fabricação de rolhas alternativas à cortiça, deixando uma lacuna nesse mercado no que diz respeito a produtos com uma pegada mais sustentável. Sendo assim, como a utilização de matrizes poliméricas à base de materiais naturais, renováveis e biodegradáveis incorporadas com fibras naturais, transformadas em biocompósitos do tipo vedantes para garrafas de bebidas ainda é um campo de pesquisa carente de resultados, o tema central dessa Tese se mostra atual e de suma importância, uma vez que a literatura disponível é bastante escassa.

2.6 Considerações finais relacionadas ao conteúdo que foi apresentado na Revisão Bibliográfica

Os polímeros naturais, materiais que podem ser obtidos a partir de fontes naturais e renováveis, além de possuírem baixo custo, elevada disponibilidade, facilidade de processamento, biodegradabilidade e compostabilidade, apresentam compatibilidade tanto com outros polímeros quanto com fibras naturais, que podem ser provenientes de resíduos da agroindústria. Tais compostos podem ser aplicados no desenvolvimento de biocompósitos visando aplicações em diversos setores, como no de embalagens para alimentos e bebidas, construção, automobilístico, médico e de artigos esportivos.

A fim de viabilizar sua transformação em rolhas, diversas etapas estão envolvidas no processamento da cortiça, matéria-prima totalmente natural, que devido à sua composição química pode ser entendida como um polímero natural. Além disso, o processamento deste material é caracterizado pela elevada demanda energética e de tempo, gerando quantidades expressivas de efluentes. Após processada, cerca de 30 % desta matéria-prima é transformada em pó de cortiça, produto com baixo valor econômico agregado, sendo geralmente aplicado na fabricação de rolhas técnicas/colmatadas ou queimado para geração de energia, uma vez que possui elevado poder calorífico. Entretanto, o gás gerado durante sua combustão pode contribuir negativamente para a poluição atmosférica. Embora diversas inovações e melhorias tenham sido introduzidas para garantir a qualidade de rolhas produzidas à base de cortiça, como, por exemplo, o uso de câmeras para seleção e classificação, a indústria

rolheira continua sendo um ramo de operações bastante convencional, com partes essenciais dos processos, como verificações visuais finais, realizadas por inspeção e avaliação manual desempenhada por pessoal experiente.

Com vista nestas problemáticas e cientes da grande produção e consumo de vinho ao redor do mundo, com conseqüente necessidade de desenvolver novos produtos economicamente viáveis destinados à vedação desta classe de bebidas, a utilização de diferentes polímeros naturais que possam ser empregados no desenvolvimento de rolhas biodegradáveis e com os quais seja possível obter características semelhantes às aquelas observadas para a cortiça, associada à incorporação de fibras provenientes de resíduos agrícolas, despontam como uma alternativa ambientalmente amigável, uma vez que estes materiais são abundantes na natureza, e, portanto, possuem baixo custo, além de serem biodegradáveis. Na Tabela 2.1 estão apresentadas as principais questões de pesquisa abordadas no presente trabalho, bem como as respectivas produções científicas destinadas a responder tais questionamentos.

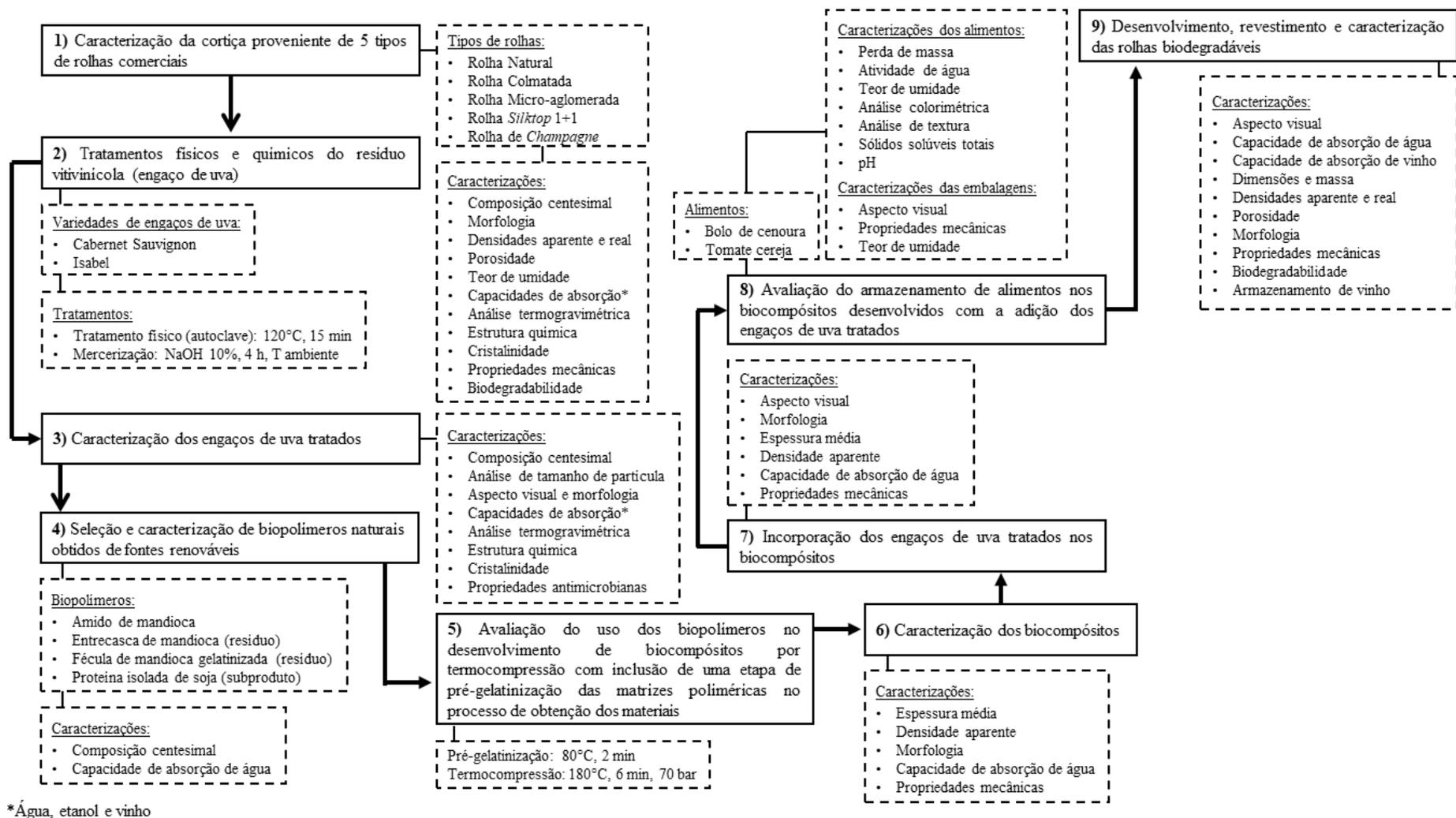
Tabela 2.1. Questões de pesquisa estudadas neste trabalho e respectivos artigos científicos desenvolvidos para tratar cada uma dessas questões.

Questões de pesquisa	Artigos
<p>1. Qual a composição dos principais tipos de rolhas comerciais à base de cortiça?</p> <p>2. Quais são as propriedades físico-químicas, morfológicas, mecânicas, térmicas, e de barreira dessas rolhas? Como é a biodegradabilidade desses materiais?</p>	<p>Artigo 1</p> <p><i>Characterization techniques comparison towards a better understanding of different cork-based stoppers types</i></p> <p>(Publicado – <i>Journal of Food Engineering</i>)</p>
<p>3. Qual o efeito da incorporação de diferentes polímeros biodegradáveis nas propriedades físico-químicas, morfológicas e mecânicas de biocompósito desenvolvidos por termocompressão?</p> <p>4. Qual a influência da inserção de uma etapa de pré-gelatinização das matrizes poliméricas nas propriedades físico-químicas, morfológicas e mecânicas dos biocompósito?</p>	<p>Artigo 2</p> <p><i>How are the properties of biocomposite foams influenced by the substitution of cassava starch for its residual sources?</i></p> <p>(Publicado – <i>Food Hydrocolloids</i>)</p>
<p>5. Quais os principais efeitos causados pela mercerização na composição química, na morfologia e nas propriedades mecânicas de fibras naturais?</p>	<p>Artigo 3</p> <p><i>A review on the mercerization of natural fibers: parameters and effects</i></p> <p>(Submetido – <i>Journal of Materials Engineering and Performance</i>)</p>
<p>6. Quais os efeitos causados pelo tratamento físico (térmico) e químico (mercerização) nas propriedades físico-químicas, morfológicas, microbiológicas e térmicas do engaço de uva?</p>	<p>Artigo 4</p> <p><i>Insights on the properties of physically and chemically treated grape stalks</i></p> <p>(Under review – <i>Sustainable Materials and Technologies</i>)</p>
<p>7. Quais os efeitos causados pela incorporação dos engaços de uva tratados nas propriedades físico-químicas, morfológicas e mecânicas de biocompósitos desenvolvidos à base de polímeros naturais?</p> <p>8. Como as propriedades dos biocompósitos são afetadas durante o armazenamento de alimentos?</p> <p>9. Como as propriedades do bolo de cenoura e dos tomates-cereja são afetadas pelo seu armazenamento em embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de polímeros naturais e engaços de uva tratados?</p>	<p>Artigo 5</p> <p><i>Making the reuse of agro-industrial wastes a reality for starch-based packaging sector: a storage case study of carrot cake and cherry tomatoes</i></p> <p>(Publicado – <i>International Journal of Biological Macromolecules</i>)</p>
<p>10. É possível desenvolver um biocompósito com características e propriedades semelhantes às de uma rolha à base de cortiça?</p> <p>11. Como são as propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, morfológicas, microbiológicas, de barreira e a biodegradabilidade de rolhas biodegradáveis produzidas à base de biopolímeros com incorporação de engaço de uva?</p>	<p>Artigo 6</p> <p><i>Biodegradable stoppers based on agro-industrial residues and latex developed for wine sealing purposes</i></p>

Capítulo 3 - Materiais e métodos

A seguir são apresentadas as metodologias utilizadas nas diferentes etapas do trabalho, que consistiu inicialmente na caracterização de rolhas comerciais à base de cortiça. Em seguida, foram realizados diferentes tratamentos físicos e químicos no engaço de uva, resíduo agroindustrial foco desta pesquisa, bem como as caracterizações físico-químicas e morfológicas dessas amostras. Os biopolímeros avaliados (amido de mandioca, entrecasca de mandioca, fécula de mandioca gelatinizada e proteína isolada de soja) foram caracterizados quanto à composição química e absorção de água, para posteriormente serem aplicados no desenvolvimento de biocompósitos. Além disso, foi realizada a caracterização das propriedades físico-químicas e mecânicas das espumas. A próxima etapa do trabalho consistiu em incorporar os engaços de uva tratados em formulações de biocompósitos e avaliar suas propriedades frente ao armazenamento de diferentes tipos de alimentos, bem como avaliar as propriedades dos alimentos armazenados (bolo de cenoura e tomate-cereja).

A parte final do trabalho consistiu no desenvolvimento de rolhas biodegradáveis utilizando os biopolímeros avaliados anteriormente juntamente com a adição dos engaços de uva tratados e a aplicação de diferentes plastificantes, glicerol ou sorbitol. As propriedades físico-químicas, mecânicas e a biodegradabilidade das rolhas foram avaliadas, bem como a influência do revestimento de óleo mineral nas propriedades das rolhas e o desempenho das amostras frente ao armazenamento de vinho tinto fino seco *Cabernet Sauvignon*. Para melhor entendimento das principais etapas experimentais realizadas no presente trabalho, um fluxograma descritivo está apresentado na Figura 3.1.



*Água, etanol e vinho

Figura 3.1. Fluxograma simplificado com descrição das principais etapas experimentais do presente trabalho.

3.1 Identificação e caracterização das rolhas comerciais

Cinco tipos de rolhas à base de cortiça comercialmente usadas no armazenamento de vinhos e espumantes foram gentilmente doados pela empresa MA Silva Brasil (Garibaldi - RS/Brasil): (1) rolha natural, composta por uma única peça de cortiça; (2) rolha colmatada, também composta por uma única peça de cortiça, cujos poros (lenticelas) são preenchidos com pó de cortiça; (3) rolha micro-aglomerada, obtida pela moldagem de grânulos de cortiça unidos com cola de poliuretano; (4) rolha *silktop* 1+1, composta por um corpo formado por grânulos de cortiça unidos com cola de poliuretano e dois discos de cortiça colados, um em cada extremidade do corpo da rolha; e (5) rolha de *champagne*, formada por dois discos de cortiça juntos em uma das extremidades, sendo que os grânulos de cortiça também são unidos com cola de poliuretano. É possível observar o aspecto visual, assim como as especificações dimensionais de cada tipo de rolha na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Aspecto visual e dimensões características (altura e diâmetro) dos cinco tipos de rolhas à base de cortiça comercialmente utilizadas no envase de vinhos e espumantes, fornecidas pela empresa MA Silva Brasil.

Tipo de rolha		Altura (mm)	Diâmetro (mm)
Natural		45	24
Colmatada		45	24
Micro-aglomerada		44	24
<i>Silktop</i> 1+1		44	23,5
<i>Champagne</i>		48	30,5

Conforme informações do fabricante, todas as rolhas passaram por processo de lavagem com peróxido de hidrogênio e posterior tratamento com ozônio, mas não receberam tratamento final com parafina e óleo de silicone. Além disso, neste trabalho não foram realizados tratamentos adicionais às rolhas anteriormente às análises de caracterização.

3.1.1 Composição centesimal

Para essa caracterização, foram selecionadas cinco rolhas de cada tipo para a obtenção de uma blenda. Os cinco diferentes tipos de rolhas foram conjuntamente submetidos ao processo de trituração (MF10 basic, IKA, Alemanha) e, posteriormente, essa blenda foi usada para a determinação da composição química centesimal média das amostras pelos métodos da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005). O teor de proteína foi determinado pelo método 984.13, o teor de lipídeos pelo método 920.39 e o conteúdo de cinzas pelo método 923.03. A partir do resultado do teor de fibra insolúvel, determinado pelo método de Van Soest (1963) adaptado por Prates (2007), foi possível obter os conteúdos de Fibra em Detergente Ácido (FDA), Fibra em Detergente Neutro (FDN) e lignina. Os conteúdos de celulose e hemicelulose foram então calculados por diferença (Equações 3.1 e 3.2), conforme descrito por Engel et al. (2019a).

$$Celulose (\%) = FDA - lignina \quad (3.1)$$

$$Hemicelulose (\%) = FDN - FDA \quad (3.2)$$

A quantificação do teor de suberina presente em cada tipo de rolha foi realizada, em duplicata, em amostras livres de extrativos, pelo método de despolimerização com solução de metóxido de sódio 50 mM conforme descrito por Pereira (1988) e Araujo et al. (2020). Os resultados são apresentados como a média \pm desvio padrão. As análises foram realizadas pela Quimlabor Jr., empresa júnior vinculada ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1.2 Morfologia

A morfologia das rolhas à base de cortiça foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (TM 3000, Hitachi) com tensão de aceleração de 15 kV. Para cada amostra, foram analisadas três seções: axial (A), tangencial (T) e radial (R). Previamente à análise, as amostras foram secas em estufa com convecção forçada de ar (De Leo, Brasil) a 40 °C por 24 h, cortadas com uma lâmina simples e colocadas em suportes de alumínio (*stubs*) sobre fitas adesivas de carbono. Tratamentos adicionais para facilitar a visualização das amostras não foram necessários.

3.1.3 Densidade aparente

A densidade aparente (ρ_a) das rolhas de cortiça foi determinada pela razão entre a massa (g) e o volume (cm^3) das amostras utilizando duas técnicas diferentes. A massa, para ambas as técnicas, foi obtida em uma balança analítica (M214Ai, Bel Engineering, Itália), e os resultados foram expressos como a média \pm desvio padrão, a partir da análise de 10 amostras de cada tipo de rolha. A primeira técnica consistiu em determinar o volume das rolhas pela Equação 3.3, sendo D o diâmetro e h a altura das rolhas, medidos com o auxílio de um paquímetro digital (PD150, TMX, Brasil), obtendo-se então valores médios de densidade aparente (ρ_{a1}). Para o cálculo da densidade aparente (ρ_{a2}) a partir da segunda técnica, o volume das rolhas foi medido diretamente pelo deslocamento do volume de água contido em uma proveta.

$$\text{Volume (cm}^3\text{)} = \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times h \quad (3.3)$$

3.1.4 Porosidade

A porosidade foi avaliada em duplicata relacionando a densidade aparente (ρ_{a1} e ρ_{a2}), obtida a partir das duas técnicas mencionadas na seção 3.1.3, e a densidade real (ρ_r) das amostras, determinada pela técnica de picnometria utilizando gás hélio (Ultrapyc 5000, Anton Paar, Brasil), pela Equação 3.4, sendo ρ_a a densidade aparente e ρ_r a densidade real. Os experimentos foram realizados pela Anton Paar, empresa localizada em São Paulo (Brasil).

$$\text{Porosidade (\%)} = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) \times 100 \quad (3.4)$$

3.1.5 Teor de umidade

O teor de umidade das rolhas à base de cortiça foi determinado pelo método termogravimétrico 925.09 (AOAC, 2005). As amostras foram pesadas em balança analítica (M214Ai, Bel Engineering, Itália), colocadas em cápsulas de alumínio e dispostas em estufa a 105 °C até atingir uma diferença de massa constante (aprox. 24 h). A análise foi realizada em triplicata para cada tipo de rolha e os resultados foram expressos em base seca.

3.1.6 Capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV)

Os valores de CAA, CAE e CAV das rolhas foram determinados pelo método de Cobb (ABNT, 1999) com modificações. Duas rolhas de cada tipo, previamente pesadas (M214Ai, Bel Engineering, Itália), foram mantidas completamente submersas em 100 mL de água destilada, etanol anidro PA (Dinâmica, Brasil) ou vinho tinto fino seco *Cabernet Sauvignon* (12 % vol.) (Santa Colina, Nova Aliança, Brasil), respectivamente, por períodos especificados (0,5; 1; 4; 8 e 24 h). Em seguida, após cada tempo, o excesso de líquido foi removido com um lenço de papel e as amostras foram pesadas novamente. Os índices de CAA, CAE e CAV foram determinados gravimetricamente e os resultados são apresentados como a média da massa percentual de líquido absorvido por massa inicial da amostra \pm desvio padrão. Esta metodologia, que submeteu as amostras a condições mais severas (rolhas totalmente imersas nos líquidos) que aquelas normalmente utilizadas (somente uma extremidade da rolha em contato com o líquido quando inserida no gargalo da garrafa), foi selecionada com o objetivo de maximizar os resultados das capacidades de absorção e caracterizar a cortiça de maneira geral, não apenas como quando aplicada como rolha.

3.1.7 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) das rolhas à base de cortiça foi realizada em uma termobalança (TA Instruments modelo SDT Q600). As amostras foram aquecidas

de 25 °C a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ sob atmosfera de ar sintético com uma vazão de 100 mL min⁻¹.

3.1.8 Estrutura química

As rolhas à base de cortiça foram cortadas com uma lâmina e analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no modo de reflexão total atenuada (ATR). O teste foi realizado usando um espectrofotômetro (Frontier FT-IR/NIR, Perkin Elmer, EUA) na faixa de frequência de 4000 – 400 cm⁻¹ com média de 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm⁻¹.

3.1.9 Cristalinidade

A cristalinidade das amostras foi avaliada por difração de raios X (DRX) em um difratômetro (X'Pert MPD, Philips, Holanda) com radiação de cobre K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os ensaios foram realizados para ângulos (2θ) variando entre 5 e 80° com velocidade de 0,02° s⁻¹. Para a realização dessa análise, as amostras foram trituradas (MF10 basic, IKA, Alemanha) até obtenção de um pó fino.

3.1.10 Propriedades mecânicas

As rolhas à base de cortiça (em tamanho e formato originais) foram submetidas a um teste de compressão unidirecional em uma máquina de teste universal (INSTRON, 3369) com uma célula de carga de 2 kN. O teste foi realizado avaliando cinco amostras de cada tipo de rolha com velocidade constante de 2 mm s⁻¹ até 23 % de deformação, percentual que corresponde à compressão das rolhas no gargalo (Lagorce-Tachon et al., 2016; Pereira, 2007a). A compressão foi aplicada perpendicularmente ao eixo tangencial das rolhas, sendo obtidos valores de carga compressiva máxima (N), tensão compressiva na carga máxima (MPa) e módulo de Young (MPa).

3.1.11 Biodegradabilidade

A biodegradabilidade das rolhas à base de cortiça foi avaliada por teste qualitativo segundo metodologias descritas por Medina-Jaramillo et al. (2017) e Piñeros-Hernandez et al. (2017) com modificações. O composto orgânico (Caol, Brasil) foi colocado em um recipiente de vidro até altura de 6 cm onde as amostras dos cinco tipos de rolhas foram enterradas. Anteriormente ao início da análise, as rolhas

foram cortadas em 4 pedaços iguais e envoltas em um tecido sintético (tela) a fim de facilitar a manipulação e remoção periódica das amostras. O recipiente contendo as amostras e o composto orgânico foi mantido em temperatura ambiente sob condições aeróbias e, de modo a garantir a umidade do sistema durante todo o experimento, água foi pulverizada uma vez por dia sobre as amostras. A desintegração física e a biodegradação das amostras foram monitoradas por inspeção visual, sendo realizadas coletas e registros fotográficos mensalmente.

3.2 Caracterização do resíduo agroindustrial

Os engaços de uva das variedades *Cabernet Sauvignon* e *Isabel*, gentilmente fornecidos pela Vinícola Salton (Bento Gonçalves, Brasil), foram submetidos a tratamentos físicos e químicos para posterior aplicação no desenvolvimento dos biocompósitos.

3.2.1 Pré-tratamento dos engaços de uva

Os engaços de uva foram pré-tratados de acordo com o método descrito por Engel et al. (2019b) com modificações. Assim que os engaços foram recebidos da vinícola, foram lavados com água destilada e secos em estufa com convecção forçada de ar (De Leo, Brasil) a 40 °C por 24 h. Em seguida, passaram por processo de moagem (MF10 basic, IKA, Alemanha) e foram então armazenados sob temperatura de congelamento (-18 °C) em sacos plásticos previamente aos tratamentos físicos e químicos descritos nas seções 3.2.2 e 3.2.3.

3.2.2 Tratamento físico

Dois tratamentos físicos em autoclave foram realizados no presente estudo. No primeiro, 100 g de uma mistura de engaços *Cabernet Sauvignon* e *Isabel* (50 g de cada variedade de engaço) foram colocados em um recipiente sem água destilada. O recipiente foi coberto com papel alumínio e colocado em uma autoclave vertical (Primatec, CS, Brasil) por 15 min na temperatura de 120 °C. O segundo tratamento consistiu em colocar 100 g da mistura dos engaços de uva em um Becker contendo 1,2 L de água destilada (proporção de 1:12, engaço de uva:água destilada, m/m), coberto com papel alumínio, que foi autoclavado nas mesmas condições descritas anteriormente. Após a retirada da autoclave, os engaços de uva foram drenados,

colocados em bandejas de vidro e secos em estufa com convecção forçada de ar (De Leo, Brasil) na temperatura de 50 °C por 24 h. Os engaços tratados fisicamente foram armazenados em sacos plásticos na temperatura de -18 °C.

3.2.3 Tratamento químico

Os engaços de uva foram submetidos a um tratamento químico alcalino, também conhecido como mercerização. Para tanto, 100 g de cada blenda dos engaços tratados fisicamente (descritos na seção 3.2.2) foram imersos em uma solução 10 % (m/v) de hidróxido de sódio (NaOH) (PA, Dinâmica, Brasil), em temperatura ambiente por 4 h, na proporção de 1:10 (engação de uva:solução alcalina, m/v). Após o tempo de imersão pré-determinado, a mistura de engaços foi lavada com água corrente para remoção da solução de NaOH residual. Após a lavagem, os engaços foram secos em estufa com convecção forçada de ar (De Leo, Brasil) na temperatura de 50 °C por 24 h e armazenados em sacos plásticos a -18 °C até sua utilização. Além disso, uma mistura de engaços de uva *Cabernet Sauvignon* e *Isabel*, sem tratamento físico prévio, foi submetida ao tratamento alcalino nas mesmas condições anteriormente descritas.

Após a realização dos tratamentos físicos e químicos, um total de 6 blendas de engaços de uva tratados foram obtidas, caracterizadas e utilizadas nas etapas subsequentes deste estudo. As amostras foram denominadas conforme segue: (I) ST: engação de uva sem tratamento; (II) M: engação de uva mercerizado; (III) SASM: engação de uva tratado fisicamente, sem imersão em água, não mercerizado; (IV) CASM: engação de uva tratado fisicamente com imersão em água, não mercerizado; (V) SAM: engação de uva tratado fisicamente, sem imersão em água, mercerizado; (VI) CAM: engação de uva tratado fisicamente com imersão em água, mercerizado. Cada tratamento teve seu rendimento calculado de acordo com a Equação 3.5, sendo m_i a massa inicial, antes do tratamento, e m_f a massa final da amostra, após o tratamento, em gramas, respectivamente.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.5)$$

3.2.4 Composição centesimal

A composição química centesimal (conteúdo de umidade, teor de proteínas, lipídeos e cinzas) dos engaços de uva foi determinada pelos métodos da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005). O teor de fibra insolúvel foi determinado conforme descrito na seção 3.1.1, bem como os conteúdos de Fibra em Detergente Ácido (FDA), Fibra em Detergente Neutro (FDN), lignina, celulose e hemicelulose.

3.2.5 Análise do tamanho de partícula

Os engaços de uva foram moídos (MF10 basic, IKA, Alemanha) e selecionados usando uma peneira de 32 *mesh*. As frações que passaram pela peneira tiveram sua distribuição de tamanho de partículas analisada por difração a laser (Cilas, Modelo 1180, França) usando água como agente dispersante. O equipamento utiliza três lasers para cobrir uma ampla faixa analítica de tamanhos variando entre 0,04 e 2.500 μm , com precisão superior a 99 %. A dispersão do tamanho de partícula (SPAN) foi calculada usando a Equação 3.6, sendo que $d_{10\%}$ representa o diâmetro das partículas correspondente a 10 % da distribuição cumulativa; $d_{50\%}$, o diâmetro das partículas correspondente a 50 % da distribuição cumulativa; e $d_{90\%}$, o diâmetro das partículas correspondente a 90 % da distribuição cumulativa. A análise foi realizada em duplicata e os resultados são apresentados como a média \pm desvio-padrão.

$$SPAN = \frac{(d_{90\%} - d_{10\%})}{d_{50\%}} \quad (3.6)$$

3.2.6 Aspecto visual e morfologia

O aspecto visual das amostras foi registrado por fotografias e a morfologia foi analisada em microscópio óptico (Bioptika, Microscópio Metalográfico Série B100, Brasil) no modo de transmitância com magnificação de 10 \times .

As morfologias superficial, longitudinal e transversal dos engaços de uva (no formato e dimensões originais) também foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (TM 3000, Hitachi) com voltagem de aceleração de 15 kV. Previamente à realização da análise, as amostras foram secas a 40 $^{\circ}\text{C}$ por 24 h em estufa

com convecção forçada de ar (De Leo, Brasil), cortadas com lâmina cirúrgica simples e colocadas sobre suportes de alumínio e fixadas com auxílio de fita adesiva de carbono.

3.2.7 Capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV)

Para determinar os valores de CAA, CAE e CAV das blendas de engaços submetidos aos diferentes tratamentos, a metodologia de Vázquez-Ovando et al. (2009) com modificações foi aplicada. Desta forma, 10 mL de água destilada, etanol PA (Dinâmica, Brasil) ou vinho tinto fino seco *Cabernet Sauvignon* (12 % vol.) (Santa Colina, Nova Aliança, Brasil) foram misturados com 2 g de engaço de uva em tubos Falcon. As suspensões foram agitadas por 2 min em um agitador de tubos (AP 56, Phoenix Luferco, Brasil) e, em seguida, os tubos foram centrifugados (K14-4000, Kasvi, Brasil) por 10 min a 4000 rpm, com posterior descarte do sobrenadante e pesagem das amostras úmidas. As análises foram realizadas em duplicata e os valores de CAA, CAE ou CAV foram determinados pela razão entre a massa de líquido no sedimento úmido e a massa inicial da amostra seca.

3.2.8 Análise termogravimétrica, estrutura química e cristalinidade

As análises termogravimétricas, de estrutura química e de cristalinidade dos engaços de uva em pó foram realizadas conforme descritas nas seções 3.1.7, 3.1.8 e 3.1.9, respectivamente. Além disso, a deconvolução espectral, também referenciada como *curve fitting* ou *peak fitting* (Major et al., 2020), da estrutura química dos engaços na região de 900 a 1100 cm^{-1} foi realizada utilizando o próprio software do equipamento de análise (Frontier FT-IR/NIR, Perkin Elmer, EUA). A análise foi realizada com valor de Gama, que define a limitação entre a linha de base e o pico de interesse, equivalente a 2,5 e o comprimento da suavização, aplicado para minimizar o ruído gerado pela limitação da linha, de 70 %. A análise foi conduzida a partir de metodologias descritas na literatura (Batsoulis et al., 2004) e foram realizadas adaptações considerando os equipamentos disponíveis na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.2.9 Propriedades antimicrobianas

Testes qualitativos foram realizados para avaliar as propriedades antimicrobianas dos engaços de uva. Os micro-organismos *Staphylococcus aureus*

(ATCC 25923, gram-positivo) e *Escherichia coli* (ATCC 25922, gram-negativo) foram utilizados nos ensaios. Uma suspensão de cada micro-organismo foi preparada em solução 0,1 % (m/v) de peptona bacteriológica (BD Biosciences, EUA). As suspensões foram homogeneizadas em vórtex (K45-2810, Kasvi, Brasil). Em seguida, 0,1 mL das suspensões dos micro-organismos foram espalhados separadamente em placas de Petri contendo *Plate Count Agar* (PCA) (Merck Millipore, Alemanha) com uma alça de Drigalski. As amostras dos engaços de uva em pó (ST, M, SASM, CASM, SAM e CAM) foram colocadas nas placas de Petri sobre a suspensão microbiana. Em seguida, as placas foram mantidas em incubadora BOD (*Biochemical Oxygen Demand*) (TE381, Tecnal Scientific Equipment, Brasil) na temperatura de 37 °C por 24 h, a fim de avaliar qualitativamente a atividade antimicrobiana em virtude do aparecimento de halo de inibição.

3.3 Caracterização dos polímeros naturais

3.3.1 Materiais

Amido de mandioca comercial (Fritz & Frida, Brasil), proteína isolada de soja comercial (N4 Natural, Brasil), um subproduto obtido a partir do processamento da soja, entrecasca de mandioca (Salvi Alimentos, Brasil), que consiste de um resíduo oriundo do processamento da mandioca quando a mesma é comercializada na forma congelada, e fécula de mandioca gelatinizada (Amidos Pasquini, Brasil), resíduo proveniente do processamento das raízes para obtenção de amido, foram aplicados no desenvolvimento dos biocompósitos juntamente com goma guar (Êxodo Científica, Brasil) para evitar a sedimentação de sólidos, estearato de magnésio (Êxodo Científica, Brasil) como agente desmoldante e sorbitol (Dinâmica, Brasil) como plastificante.

3.3.2 Composição química dos biopolímeros

O teor de amilose do amido de mandioca foi determinado pelo método colorimétrico proposto por Martínez e Cuevas (1989). O conteúdo de umidade, o teor de cinzas e a composição química do amido de mandioca, da proteína isolada de soja, da entrecasca de mandioca e da fécula de mandioca gelatinizada foram determinados por métodos específicos da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005). O teor de fibra insolúvel, os conteúdos de Fibra em Detergente Ácido (FDA), Fibra em

Detergente Neutro (FDN), lignina, celulose e hemicelulose foram obtidos conforme descrito na seção 3.1.1. O teor de amido da entrecasca de mandioca e da fécula de mandioca gelatinizada foram determinados pelo método 043/IV do Instituto Adolfo Lutz (2004).

3.3.3 Capacidade de absorção de água (CAA) dos biopolímeros

A CAA do amido de mandioca, da proteína isolada de soja, da entrecasca de mandioca e da fécula de mandioca gelatinizada foram determinados em duplicata de acordo com a metodologia desenvolvida por Vázquez-Ovando et al. (2009) com modificações, como descrito na seção 3.2.7.

3.4 Testes preliminares de preparação dos biocompósitos

Na Tabela 3.2 estão descritas as formulações utilizadas no preparo dos biocompósitos, especificando a quantidade adicionada de cada componente, bem como a porcentagem que ele representa na mistura. As denominações adotadas para os biocompósitos desenvolvidos neste estudo estão descritas a seguir.

- **A** - espuma à base de amido de mandioca nativo.
- **APG** - espuma à base de amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização.
- **A+APG** - espuma com 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado.
- **A+APG+PIS** - espuma contendo 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado, e 11 % de proteína isolada de soja.
- **APG+PIS** - espuma com 50 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e 50 % de proteína isolada de soja.
- **A+ENT** - espuma com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca.
- **(A+ENT)PG** - espuma com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca submetidos à etapa de pré-gelatinização.
- **FEC** - espuma à base de fécula de mandioca gelatinizada.
- **FECPG** - espuma à base de fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização.

As amostras A, A+ENT e FEC foram preparadas em agitador mecânico (713, Fisatom, Brasil) misturando mecanicamente durante 5 min à 2000 rpm o amido (A), o amido e a entrecasca de mandioca (A+ENT) e a fécula de mandioca (FEC), respectivamente, com os outros ingredientes (goma guar, estearato de magnésio, sorbitol e água destilada) até ser obtida uma pasta homogênea. As amostras APG, APG+PIS, (A+ENT)PG e FECPG foram desenvolvidas de maneira semelhante. Amido (APG), amido e proteína isolada de soja (APG+PIS), amido e entrecasca ((A+ENT)PG), e fécula de mandioca (FECPG), respectivamente, foram misturados mecanicamente (713, Fisatom, Brasil) com os aditivos. Porém, após a mistura dos componentes, essas pastas foram submetidas a uma etapa de pré-gelatinização do amido em banho-maria a 80 °C por 2 min. Em seguida, as pastas finais foram igualmente distribuídas em um molde de metal revestido de Teflon com tampa (100 mm × 25 mm × 3 mm, comprimento × largura × espessura) e colocadas em uma prensa hidráulica aquecida (SL11/20E, Solab, Brasil) a 180 °C, na pressão de 70 bar, por 6 min para promover a expansão térmica.

Para o desenvolvimento das amostras A+APG e A+APG+PIS, uma quantidade fixa de amido (APG) foi mecanicamente misturada com os outros componentes. Essa mistura foi submetida ao processo de pré-gelatinização (80 °C, 2 min). Em seguida, o restante do amido (A) foi incorporado à massa previamente misturada e novamente homogeneizada, seguindo-se o processo de expansão térmica. Antes das caracterizações, todas as amostras foram armazenadas por 7 dias em uma câmara climática sob condições controladas (55 % de umidade relativa, 25 °C).

Anteriormente à expansão térmica, a viscosidade das pastas amiláceas foi analisada em um viscosímetro de bancada (Fungilab, CQA Química). Cada formulação teve sua viscosidade medida na temperatura ambiente, em duplicata, usando *spindle* L4, cujo range de viscosidades varia de 6×10^3 cP (100 rpm) até 2.000×10^3 cP (0,3 rpm). Informações referentes à temperatura e porcentagem de confiabilidade das medições foram registradas.

Tabela 3.2. Formulações aplicadas no desenvolvimento dos biocompósitos.

Biocompósito	A		APG		A+APG		A+APG+PIS		APG+PIS		A+ENT		(A+ENT)PG		FEC		FECPG	
	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%
Amido de mandioca	39,2	45,7	39,2	45,7	59,3	51,2	11,8	17	7,8	12	19,6	18,6	19,6	18,6	-	-	-	-
Proteína Isolada de Soja	-	-	-	-	-	-	7,8	11	7,8	12	-	-	-	-	-	-	-	-
Entrecasca de mandioca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,6	18,6	19,6	18,6	-	-	-	-
Fécula de mandioca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39,2	45,7	39,2	45,7
Estearato de magnésio	1,25	1,5	1,25	1,5	1,25	1	0,625	0,9	0,625	1	1,25	1,2	1,25	1,2	1,25	1,5	1,25	1,5
Goma guar	0,42	0,5	0,42	0,5	0,42	0,4	0,21	0,3	0,21	0,3	0,42	0,4	0,42	0,4	0,42	0,5	0,42	0,5
Sorbitol	5,68	6,6	5,68	6,6	5,68	5	2,84	4	2,84	4,3	5,68	5,4	5,68	5,4	5,68	6,6	5,68	6,6
Água	39,2	45,7	39,2	45,7	49,2	43	46,86	67	46,86	71	58,8	56	58,8	56	39,2	45,7	39,2	45,7
Conteúdo total de amido		46		46		51		17		12		27		27		35		35

Legenda: **A** - espuma à base de amido de mandioca nativo ; **APG** - espuma à base de amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização; **A+APG** - espuma com 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado; **A+APG+PIS** - espuma contendo 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado, e 11 % de proteína isolada de soja; **APG+PIS** - espuma com 50 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e 50 % de proteína isolada de soja; **A+ENT** - espuma com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca; **(A+ENT)PG** - espuma com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca submetidos a etapa de pré-gelatinização; **FEC** - espuma à base de fécula de mandioca gelatinizada; **FECPG** - espuma à base de fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização.

3.5 Caracterização dos biocompósitos

3.5.1 Medições de espessura

A espessura média dos biocompósitos foi obtida com o auxílio de um micrômetro digital (IP 65, Mitutoyo, Japão). Foram realizadas três medidas em diferentes pontos da mesma amostra. Os resultados são apresentados como a média \pm desvio padrão das três medições para 10 amostras diferentes.

3.5.2 Densidade aparente

A densidade aparente das espumas foi calculada pela razão entre a massa (g) e o volume (cm³) utilizando 10 amostras diferentes. A massa das amostras foi obtida em balança analítica (M214Ai, Bel Engineering, Itália) e as dimensões, para posterior cálculo do volume das espumas, foram obtidas usando paquímetro (PD150, TMX, Brasil) e micrômetro digital (IP 65, Mitutoyo, Japão).

3.5.3 Morfologia

A morfologia da seção transversal dos biocompósitos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico (TM 3000, Hitachi) com voltagem de aceleração de 15 kV e magnificações de 30 ou 40 \times .

3.5.4 Capacidade de absorção de água (CAA)

O método de Cobb (ABNT, 1999) com modificações foi aplicado para quantificar a CAA dos biocompósitos, conforme descrito por Engel et al. (2019b). Os tempos de ensaio foram de 1, 10, 20, 30, 60 e 90 min, em triplicata.

3.5.5 Propriedades mecânicas

Os ensaios de flexão dos biocompósitos foram realizados conforme norma ASTM D 790-03 (ASTM, 2003) utilizando o método de flexão em três pontos em um analisador de textura (TA.XT2i, Stable Micro Systems, Reino Unido) com célula de carga de 50 N e separação dos apoios de 4,5 cm. Com os dados obtidos após a deformação das amostras (100 mm \times 25 mm), foi possível determinar os valores de tensão de ruptura, alongação na ruptura e módulo de elasticidade na flexão. Dez amostras de cada formulação foram avaliadas.

3.6 Incorporação dos engaços de uva nos biocompósitos produzidos à base de amido e entrecasca de mandioca

3.6.1 Materiais

Amido de mandioca (Fritz & Frida, Brasil), entrecasca de mandioca (Salvi Alimentos, Brasil), goma guar (Êxodo Científica, Brasil), estearato de magnésio (Êxodo Científica, Brasil), sorbitol (Dinâmica, Brasil) e engaço de uva foram utilizados para o desenvolvimento dos biocompósitos. As amostras de engaço utilizadas nesta etapa do trabalho foram: ST – engaço de uva sem tratamento; M – engaço de uva mercerizado; SASM – engaço de uva tratado fisicamente, sem imersão em água, não mercerizado; SAM – engaço de uva tratado fisicamente, sem imersão em água, mercerizado.

3.6.2 Desenvolvimento dos biocompósitos

Amido de mandioca nativo, entrecasca de mandioca, engaço de uva (exceto para a amostra controle, intitulada A+ENT, sem incorporação de engaço de uva), goma guar, estearato de magnésio, sorbitol e água destilada foram misturados em um recipiente sob agitação mecânica (713, Fisatom, Brasil) por 2,5 min até a obtenção de uma pasta homogênea, que foi distribuída igualmente em um molde metálico revestido de Teflon com tampa (100 mm × 25 mm × 3 mm, comprimento × largura × espessura). O molde foi colocado em uma prensa hidráulica aquecida (SL11 / 20E, Solab, Brasil) a 180 °C, a pressão de 70 bar, por 6 min para expansão térmica das pastas e obtenção dos biocompósitos. Anteriormente à caracterização, as amostras foram armazenadas por 7 dias em uma câmara climática sob condições controladas (55% de umidade relativa, 25 °C). Para cada formulação, o teor de sólidos totais (calculado como a soma da massa de amido de mandioca nativo, entrecasca de mandioca e engaço de uva) foi mantido em um valor constante. A adição de água nas formulações levou em consideração a capacidade de absorção de água (CAA) de cada componente. Os detalhes das formulações são apresentados na Tabela 3.3.

Foram desenvolvidos 5 tipos diferentes de espumas: (I) A+ENT: espuma controle, sem incorporação de engaço de uva; (II) A+ENT+E_{ST}: espuma incorporada com engaço de uva sem tratamento; (III) A+ENT+E_M: espuma incorporada com engaço de uva mercerizado; (IV) A+ENT+E_{SASM}: espuma adicionada com engaço de uva tratado fisicamente sem imersão em água, não mercerizado; (V) A+ENT+E_{SAM}: espuma adicionada com engaço de uva tratado fisicamente sem imersão em água, mercerizado.

Tabela 3.3. Conteúdo percentual de cada componente utilizado nas formulações para o desenvolvimento de biocompósitos à base de polímeros naturais e engaços de uva.

Componente	Espuma controle	Espuma com engaço de uva
	% ¹	% ¹
Amido de mandioca nativo ²	18,6	14,3
Entrecasca de mandioca ³	18,6	14,3
Engaço de uva (ST, M, SASM ou SAM) ⁴	0	7,2
Goma guar	0,4	0,4
Estearato de magnésio	1,2	1,1
Sorbitol	5,4	5,2
Água destilada	55,8	57,4

¹As porcentagens de cada componente foram calculadas levando em consideração a massa total de cada formulação

²Proporção de água na mistura de 1:1, amido de mandioca nativo:água

³Proporção da água na mistura de 1:2, entrecasca de mandioca:água

⁴Proporção de água na mistura de 1:2, engaço de uva:água

3.6.3 Caracterizações dos biocompósitos

O aspecto visual das espumas foi registrado por fotografias. A morfologia da seção transversal foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (TM 3000, Hitachi) com tensão de aceleração de 15 kV e magnificação de 40×. As imagens da superfície das amostras foram registradas em microscópio óptico (B100, Bioptika, Brasil) no modo de refletância, com aumento de 10×. A espessura das espumas foi medida com um micrômetro digital (IP 65, Mitutoyo, Japão), em 3 pontos diferentes da mesma amostra. A densidade aparente foi obtida pela relação entre massa (g) e volume (cm³) das amostras; esses resultados são expressos como as médias ± desvios padrão para 10 amostras. O método de Cobb (ABNT, 1999) com modificações foi aplicado para quantificar a CAA das espumas, conforme descrito em estudos anteriores (Engel et al., 2019a). As análises foram realizadas em triplicata para diferentes tempos de contato (1, 10, 30, 60 e 90 min). Os ensaios de flexão foram realizados testando dez amostras de cada formulação, conforme norma ASTM D 790-03 (ASTM, 2003), utilizando o método de flexão em três pontos em um analisador de textura (TA.XTplus100C, ExtraLab, Brasil) com célula de carga de 100 kg e separação dos apoios de 4,5 cm. Valores de tensão de ruptura, alongação na ruptura e módulo de elasticidade na flexão foram registrados.

3.6.4 Teste de armazenamento de bolo de cenoura e tomate-cereja

Bolo de cenoura comercial e tomate-cereja foram aplicados nos testes de armazenamento. Espumas controle (A+ENT), espumas desenvolvidas com a incorporação de engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e com a incorporação de engaço de uva fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}) foram as amostras de embalagens selecionadas para esses testes. O bolo de cenoura, o tomate-cereja e as embalagens tiveram suas propriedades analisadas no início (dia 0) e no final dos testes, considerando o prazo de validade informado pelo fabricante para cada produto alimentício (4 dias para o bolo de cenoura e 15 dias para os tomates-cereja). O bolo de cenoura e os tomates-cereja (separadamente) foram colocados em cada um dos tipos de embalagens biodegradáveis e cobertos com um filme de poli(cloreto de vinila) (PVC) comercial (Lusafilm R105). Todos os experimentos foram conduzidos em condições ambiente (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % UR) como realizado em estabelecimentos comerciais. Além disso, foram avaliadas as propriedades do bolo de cenoura e dos tomates-cereja armazenados em embalagens tradicionalmente utilizadas por supermercados e outros estabelecimentos que comercializam esses tipos de produtos alimentícios.

3.6.5 Avaliação dos parâmetros de qualidade do bolo de cenoura comercial

3.6.5.1 Perda de massa

A massa das amostras de bolo foi registrada antes e após o armazenamento com o auxílio de uma balança analítica (M214Ai, Bel Engineering, Itália) em triplicata. Com os dados obtidos, o percentual de perda de massa foi calculado por diferença.

3.6.5.2 Atividade de água (a_w) e teor de umidade

A a_w das amostras foi medida por um analisador de atividade de água (LabMaster a_w , Novasina, Suíça). O teor de umidade foi determinado gravimetricamente pelo método 925.09 da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005). Os experimentos para determinar a a_w foram realizados em duplicata e os de teor de umidade, em triplicata.

3.6.5.3 Análise colorimétrica

A análise da cor das amostras de bolo de cenoura foi realizada em um colorímetro (ColorQuest XE, Hunter Laboratory, USA) utilizando iluminante padrão

D_{65} , ângulo de observação de 10° e refletância como modo de observação. Os parâmetros colorimétricos foram medidos utilizando a escala CIELab*, que envolve três grandezas para o cálculo do parâmetro colorimétrico (ΔE), sendo L^* a coordenada que representa a luminosidade das amostras e pode variar de 0 (preto) a 100 (branco); a coordenada de cromaticidade a^* , que pode assumir valores negativos (verde) e positivos (vermelho); e a coordenada de cromaticidade b^* , que também pode variar de valores negativos (azul) a positivos (amarelo). Os experimentos foram realizados em duplicata e a diferença total de cor (ΔE) foi calculada usando a Equação 3.7. As medições realizadas no dia 0 foram usadas como valores padrão.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.7)$$

Sendo:

$$\Delta L^* = (L^*_{amostra} - L^*_{padrão})$$

$$\Delta a^* = (a^*_{amostra} - a^*_{padrão})$$

$$\Delta b^* = (b^*_{amostra} - b^*_{padrão})$$

3.6.5.4 Análise de textura

A dureza das amostras de fatias de bolo (espessura de 15 mm) foi avaliada pelo modo de compressão usando uma probe cilíndrica P/75 ($\varnothing = 75$ mm) com velocidade de teste de 1 mm/s e distância de compressão de 60 %, conforme descrito por Janjarasskul et al. (2016), em um analisador de textura (TA.XTplus100C, ExtraLab, Brasil). O teste foi realizado em 5 amostras, sendo obtidos resultados de dureza (N).

3.6.6 Avaliação dos parâmetros de qualidade dos tomates-cereja

3.6.6.1 Perda de massa e análise colorimétrica

A perda de massa e os parâmetros de cor dos tomates-cereja foram avaliados em duplicata conforme descrito nas seções 3.6.5.1 e 3.6.5.3. Para a análise de perda de massa, que foi conduzida em conjuntos de 6 amostras, foram utilizados tomates inteiros, enquanto para a análise dos parâmetros de cor, os tomates foram processados até

obtenção de um suco com o auxílio de um liquidificador doméstico (Philips Walita, Brasil).

3.6.6.2 Sólidos solúveis totais (SST)

O teor de SST do suco dos tomates-cereja foi medido com auxílio de um refratômetro portátil (SZJ-A SZJ-B). Os testes foram realizados em duplicata e os resultados foram expressos em °Brix.

3.6.6.3 pH

As medições de pH do suco dos tomates-cereja, obtido com o auxílio de um liquidificador, foram realizadas em um pHmetro digital (DM-22, Digimed, Brasil) em duplicata por imersão direta do eletrodo no suco.

3.6.6.4 Firmeza

A firmeza dos tomates-cereja (5 amostras) foi medida por testes de penetração usando uma probe cilíndrica P/2 ($\varnothing = 2$ mm) em um analisador de textura (TA.XTplus100C, ExtraLab, Brasil) até o rompimento da pele das amostras, permitindo coletar dados referentes à força máxima de compressão (N). As análises foram realizadas com 2 mm/s de velocidade pré-teste, velocidade de teste de 1 mm/s, 5 mm/s de velocidade pós-teste e 5 mm de distância de penetração, conforme especificado na literatura (Paulsen et al., 2019).

3.6.7 Avaliação das propriedades das embalagens biodegradáveis aplicadas no armazenamento dos alimentos

O aspecto visual das embalagens foi registrado em fotografias. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de flexão, em 5 amostras, conforme descrito na seção 3.6.3. O teor de umidade, avaliado em duplicata, foi determinado gravimetricamente conforme descrito na seção 3.6.5.2. Todos os experimentos foram realizados no início e no final dos experimentos, respectivamente no dia 0 e nos dias 4 (para as amostras aplicadas no armazenamento de bolo) e 15 (para as amostras aplicadas no armazenamento de tomate-cereja).

3.8 Análise estatística

Os resultados das análises foram estatisticamente avaliados pelo teste de Tukey (teste de comparação de médias) com nível de confiança de 95 % ($p \leq 0,05$), utilizando o software Statistica[®] versão 10.

Capítulo 4 - Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho e uma breve discussão acerca da caracterização das rolhas comerciais à base de cortiça. Em seguida, os tratamentos físicos e químicos, assim como seus efeitos nas propriedades dos engaços de uva, são avaliados e discutidos. São apresentados os resultados obtidos quanto aos biocompósitos desenvolvidos à base de polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis e suas respectivas propriedades, bem como os resultados oriundos da incorporação dos engaços de uva tratados às formulações dos biocompósitos e o desempenho dessas amostras em testes para avaliar a qualidade do armazenamento de alimentos como bolo de cenoura e tomates-cereja. O capítulo termina com a exposição dos resultados observados quanto ao desenvolvimento das rolhas biodegradáveis e suas características físico-químicas e mecânicas. Também são apresentados os principais resultados obtidos no teste de aplicação das rolhas para conservação de vinho.

4.1 Caracterização das rolhas comerciais

De forma geral, a maioria dos estudos disponíveis na literatura está focada na determinação das propriedades da cortiça como matéria-prima. A fim de preencher a lacuna de informações relacionadas à avaliação das propriedades da cortiça especificamente quando este material é utilizado para a fabricação de rolhas, a primeira parte do presente estudo foi dedicada à avaliação das propriedades físico-químicas, térmicas, mecânicas, morfológicas e a biodegradabilidade de 5 tipos diferentes de rolhas comerciais produzidas à base de cortiça.

4.1.1 Composição centesimal

A composição centesimal da cortiça é bastante difundida na literatura, no entanto, geralmente é restrita a informações sobre compostos extraíveis (em água, etanol e diclorometano), além de suberina, lignina, glicerol e mono ou polissacarídeos (Pereira, 1988; Pereira, 2013). Além disso, sabe-se que os componentes presentes na cortiça estão bem associados entre si e que uma metodologia padrão dos procedimentos analíticos não é mundialmente adotada, resultando em diferentes abordagens metodológicas que dificultam a determinação de forma abrangente dos componentes químicos da cortiça. Desta forma, os resultados obtidos por diferentes autores podem

apresentar diferenças consideráveis e a atenção aos detalhes experimentais é requerida (Pereira, 2007a). Por isso, neste estudo, uma abordagem diferente da análise da composição química da cortiça proveniente das rolhas produzidas à base desse material foi realizada, utilizando alguns métodos de caracterização não específicos, de forma a contribuir para o conhecimento dessa matéria-prima, facilitando a sua compreensão, além de comparar os resultados com dados adquiridos por outras metodologias.

Conforme apresentado na Tabela 4.1, as rolhas apresentaram um teor de cinzas (1,3 %) semelhante ao observado para a cortiça virgem analisada por Ferreira et al. (2016) e para cortiça proveniente da rolha natural estudada por Branco et al. (2020). Os resultados foram superiores aos observados para a cortiça de reprodução do trabalho de Ferreira et al. (2016). As técnicas aplicadas para obter o teor de cinzas dos materiais muitas vezes envolvem o uso de métodos termogravimétricos, com o uso de altas temperaturas. No presente estudo, por exemplo, foram aplicadas temperaturas de 600 °C, enquanto nos estudos referidos, a temperatura de 525 °C foi aplicada na incineração da cortiça. Normalmente, o conteúdo de materiais inorgânicos na cortiça é inferior a 3% (Pereira, 1988) e pode variar dependendo da idade da árvore e de outros fatores. Os resultados desse estudo mostram que diferentes metodologias catalogadas para a caracterização do teor de cinzas podem ser eficientes e fornecer resultados confiáveis para a análise da cortiça. A cortiça virgem não é aplicada na fabricação de rolhas devido às características inerentes deste material, que não são adequadas para o setor industrial. Inclusive, pode-se observar que, com o tempo e com a remoção contínua da cortiça das árvores, há uma tendência ao aumento do teor de cinzas nesse material, uma vez que a cortiça virgem de diferentes locais, analisada por Pereira (1988), apresentou teor de cinzas que variou de 0,5 % a 0,9 %.

O teor de proteínas observado na cortiça foi de 4,5 %. Até o momento, quase nenhum estudo relacionado ao estudo do conteúdo proteico dessa matéria-prima foi encontrado na literatura. Isso pode ser devido à falta de uma metodologia específica para a análise deste componente na cortiça. Cunha et al. (2020), utilizando um método de análise baseado na determinação do teor de proteína na biomassa proposto pelo *National Renewable Energy Laboratory* do Departamento de Energia dos Estados Unidos (Hames et al., 2008), encontraram teor de proteína de 3,2 %, ligeiramente inferior ao observado no presente estudo. As proteínas da cortiça podem estar presentes como resposta ao estresse celular, um mecanismo de defesa ativado quando as células

são expostas a uma situação adversa. A resposta ao estresse pode ser induzida por alguns eventos celulares normais no desenvolvimento embrionário, divisão celular, diferenciação e morte celular programada (Morange, 1997). Para a maioria das árvores perenes lenhosas, com o tempo, a periderme substitui a epiderme, fornecendo proteção contra radiação e perda de água, além de uma barreira contra o desenvolvimento de doenças. Na periderme da cortiça, ocorre a produção de células que se tornam impermeáveis e resistentes à degradação enzimática devido à camada de suberina que se deposita na superfície antes da sua morte programada (Kolattukudy, 1984). Assim, as proteínas presentes na composição química da cortiça podem estar associadas a estes eventos. Os valores apresentados na Tabela 4.1 indicam que diferentes técnicas permitem avaliar o teor proteico da cortiça. Além disso, esse resultado pode depender de características como localização geográfica e idade da árvore, entre outros fatores ambientais.

Foi possível observar a presença de poucos compostos apolares na cortiça proveniente dos diferentes tipos de rolhas avaliadas no presente trabalho (2,3 %). Esta classe de compostos, que inclui lipídeos e ceras, é solúvel em diclorometano e representa aproximadamente metade do total de compostos extraíveis da cortiça (Pereira, 1988). Além disso, estes compostos podem estar associados à suberina (Sitte, 1962), sendo responsáveis pela impermeabilidade e baixa capacidade de absorção de água da cortiça (Pereira, 1988). Diante disso, é possível observar que a metodologia aplicada no presente estudo para obtenção do teor de lipídeos parece não ser adequada, uma vez que quantificou somente os lipídeos “livres”, ou seja, os lipídeos que não estão associados a outros componentes, subestimando os resultados.

A cortiça estabelece uma barreira protetora entre a árvore e o ambiente externo, restringindo a perda de água e controlando o transporte de gases. Essas funções estão parcialmente associadas à presença da suberina, o principal componente das paredes celulares da cortiça (Pereira, 2007b), um poliéster complexo constituído por ácidos graxos polifuncionais de cadeia longa e glicerol (Graça, 2015), os quais podem estar associados à lignina e, em menor grau, à celulose e à hemicelulose (Pereira, 2013). A análise dos diferentes tipos de rolhas do presente estudo revelou diferentes teores de suberina. As rolhas natural e colmatada apresentaram os menores teores de suberina (13,3 % e 14 %, respectivamente), seguidas da micro-aglomerada (18 %), *silktop* 1+1 (22 %) e de *champagne*, que apresentou maior teor de suberina (24,6 %).

Tabela 4.1. Composição química das rolhas comerciais à base de cortiça (natural, colmatada, micro-aglomerada, *silktop* e *champagne*) e comparação com resultados obtidos por diferentes metodologias.

Componente	Conteúdo (%) (base seca)	Metodologia	Referência
Cinzas	1,3	AOAC 942.05	Este estudo
	1,12	Incineração a 525 °C <i>overnight</i>	Ferreira et al. (2016)
	1,0 ± 0,0	Tappi T 211 om-93	Branco et al. (2020)
Proteína	4,5	AOAC 984.13, usando um fator de conversão de nitrogênio em proteína de 6,25	Este estudo
	3,2 ± 0,1	Determinação do conteúdo de proteína em biomassa pelo método descrito no Procedimento Analítico de Laboratório (LAP), usando um fator de conversão de nitrogênio em proteína de 6,25	Cunha et al. (2020)
Lipídeos	2,3	AOAC 920.39, usando extração Soxhlet	Este estudo
Suberina	Natural: 13,3 ± 0,8 ^b Colmatada: 14 ± 1 ^b Micro-aglomerada: 18 ± 4 ^{ab} <i>Silktop</i> 1+1: 22 ± 2 ^{ab} <i>Champagne</i> : 24,6 ± 0,4 ^a	Despolimerização do material livre de extrativos usando metóxido de sódio	Este estudo
	38,1	Determinado em material livre de extrativos usando metanólise para despolimerização	Ferreira et al. (2016)
	39,4 ± 1,7	Determinado em material livre de extrativos usando metanólise para despolimerização	Pereira (1988)
	42,8 ± 6,2	Determinado em material livre de extrativos usando metanólise para despolimerização	Pereira (2013)

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias do conteúdo de suberina (teste de Tukey).

N.D. - A metodologia utilizada não foi descrita em detalhes pelos autores.

Quando disponibilizados, os valores de desvio padrão dos resultados das análises realizadas pelos pesquisadores referenciados foram incluídos.

*Holocelulose: hemicelulose + celulose.

Tabela 4.1. Continuação.

Componente	Conteúdo (%) (base seca)	Metodologia	Referência
Celulose	3,4	Obtido pela diferença do teor de fibra insolúvel determinado pelo método de Van Soest (1963) adaptado por Prates (2007)	Este estudo
	7,8 ± 2,1	Obtido pelo método ácido fenol-sulfúrico	Cunha et al. (2020)
	17,2 ± 0,2	Método de Kürschner e Hoffer	Branco et al. (2020)
Hemicelulose	6,2	Obtido pela diferença do teor de fibra insolúvel determinado pelo método de Van Soest (1963) adaptado por Prates (2007)	Este estudo
	10,6 ± 3,1	N.D.	Cunha et al. (2020)
	6,6 ± 0,1	Obtido pela diferença do teor de holocelulose (hemicelulose + celulose) determinado pelo isolamento de xilana usando solução de KOH a 10 %	Branco et al. (2020)

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias do conteúdo de suberina (teste de Tukey).

N.D. - A metodologia utilizada não foi descrita em detalhes pelos autores.

Quando disponibilizados, os valores de desvio padrão dos resultados das análises realizadas pelos pesquisadores referenciados foram incluídos.

Estes resultados sugerem que as rolhas de *champagne* apresentam qualidade superior, assim como a cortiça utilizada na sua produção. Os valores obtidos foram inferiores aos observados por outros estudos, conforme apresentado na Tabela 4.1, mesmo aplicando a mesma metodologia de análise. No entanto, é importante destacar que o intervalo de variação relacionado à composição química da cortiça é bastante amplo, nomeadamente no que se refere ao teor de suberina e lignina, e depende não só da origem geográfica, mas também da idade da árvore, se a cortiça é virgem ou de reprodução, origem genética e condições de crescimento (Pereira, 2013). Portanto, mesmo quando técnicas similares de análise são aplicadas, resultados diferentes podem ser observados, uma vez que diversos fatores influenciam a composição desses materiais.

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.1 e comparando com os valores reportados em outros estudos, é possível verificar que o método aplicado para a obtenção do teor de lignina parece não ser adequado. Devido à forte associação da lignina com outros componentes, a metodologia escolhida pode não ter quantificado isoladamente a lignina e, provavelmente, forneceu resultados superestimados. Possivelmente este é o motivo pelo qual a cortiça apresentou 72 % de lignina na sua composição. Para obter resultados confiáveis é necessário remover a suberina do material que será quantificado para então determinar o teor de lignina. A hemicelulose e a celulose, componentes estruturais, representam 6,2 % e 3,4 % da composição da cortiça, respetivamente. Na madeira, estes componentes representam até 80 % dos componentes estruturais da parede celular, mas na cortiça têm uma importância muito inferior e correspondem a cerca de 20 % do material (Pereira, 2007a). Em comparação com outras pesquisas, os resultados relacionados aos conteúdos de lignina e celulose apresentados nesse estudo tiveram valores superestimados e subestimados, respectivamente, pelas técnicas de análise escolhidas.

4.1.2 Morfologia

A cortiça pode ser morfológicamente descrita como um tecido homogêneo de células de paredes finas, regularmente dispostas, revelando uma estrutura alveolar (Gibson, 2005) sem espaços vazios entre células contíguas, que são, portanto, unidades fechadas (Fialho et al., 2001). As células presentes na cortiça podem ser aproximadas à estrutura de prismas retangulares, que são poliedros de base regular dispostos em

colunas paralelas na direção radial da árvore, conferindo uma aparência similar a uma parede de tijolos (Silva et al., 2005).

As micrografias das rolhas natural e colmatada (Figura 4.1a-f) apresentam a estrutura interna organizada nas três seções analisadas (axial, radial e tangencial). Este comportamento pode ter sido observado devido à presença de pedaços inteiros de cortiça que compõem esses tipos de rolhas. Estruturas equivalentes foram relatadas por Pereira, Rosa e Fortes (1987), Gibson (2005), Silva et al. (2005), Vilela et al. (2013), Fernandes et al. (2015) e Pereira (2015).

A morfologia das rolhas produzidas a partir de aglomerados de cortiça (micro-aglomerada, *silktop* 1+1 e *champagne*) é diferente daquela observada para as rolhas dos tipos natural e colmatada, sendo que a organização celular observada anteriormente é parcialmente perdida. É possível ver regiões em que o processo de moldagem por compressão dos aglomerados de cortiça induz à compressão das células, especificamente nas Figuras 4.1g, i, j, l, n, semelhante ao comportamento descrito por Menager et al. (2019).

Apesar das diferenças morfológicas observadas entre os diferentes tipos de rolhas analisadas (Figura 4.1), é possível observar que as células da cortiça estão dispostas próximas umas das outras e apresentam interior aparentemente vazio (Baptista; Vaz, 1993), sendo capazes de preservar sua forma mesmo quando comprimidas (células rompidas não são visíveis), como acontece no processo de formação das rolhas micro-aglomeradas, *silktop* 1+1 e de *champagne*. Além disso, essas células apresentam em seu interior um gás semelhante ao ar, que desempenha um papel importante nas propriedades da cortiça (Baptista; Vaz, 1993). A presença deste gás, capaz de expandir durante o processo de ebulição aplicado no início do processamento das pranchas de cortiça, ajuda a criar a estrutura celular uniforme (Silva et al., 2005).

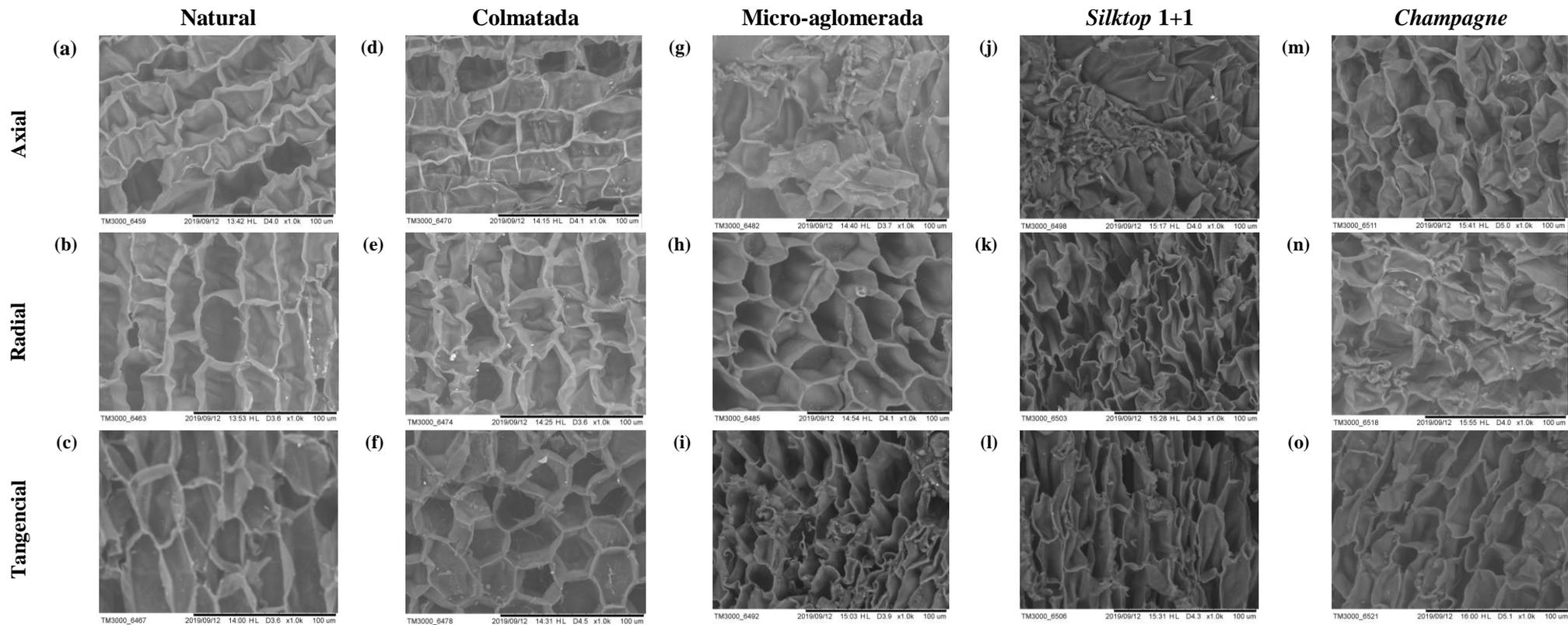


Figura 4.1. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das seções axial, radial e tangencial da rolha natural (a), (b) e (c); rolha colmatada (d), (e) e (f); rolha micro-aglomerada (g), (h) e (i); rolha *silktop* 1+1 (j), (k) e (l) e rolha de *champagne* (m), (n) e (o). Ampliação de 1000×, tensão de aceleração de 15 kV.

4.1.3 Densidade aparente e porosidade

Os resultados de densidade aparente das rolhas comerciais produzidas à base de cortiça são apresentados na Tabela 4.3. Foi possível observar que, de forma geral, a densidade aparente (ρ_a) calculada a partir do volume obtido pela imersão das amostras em água (volume real) (ρ_{a2}) foi maior que a ρ_a obtida a partir do volume calculado utilizando as dimensões das rolhas (ρ_{a1}) (valores apresentados na Tabela 4.2). Entretanto, houve diferença significativa somente entre os valores de ρ_{a1} e ρ_{a2} para a amostra micro-aglomerada (letras maiúsculas diferentes na mesma linha).

Tabela 4.2. Medidas dimensionais (diâmetro e altura), massa e volume dos diferentes tipos de rolhas comerciais produzidas à base de cortiça.

Amostra	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Massa (g)	Volume calculado (cm ³)	Volume real* (cm ³)
Natural	25,1 ± 0,1	45,0 ± 0,4	3,8 ± 0,5	22,3 ± 0,2 ^a	21,5 ± 0,5 ^b
Colmatada	25,1 ± 0,1	45,2 ± 0,4	4,5 ± 0,6	22,4 ± 0,3 ^a	21,5 ± 0,5 ^b
Micro-aglomerada	23,9 ± 0,1	43,3 ± 0,2	5,7 ± 0,2	19,5 ± 0,2 ^a	18,3 ± 0,6 ^b
<i>Silktop</i> 1+1	23,5 ± 0,1	44,4 ± 0,1	5,1 ± 0,1	19,2 ± 0,2 ^a	18,7 ± 0,6 ^b
<i>Champagne</i>	29,99 ± 0,05	48,0 ± 0,1	9,2 ± 0,3	33,9 ± 0,2 ^a	34 ± 1 ^a

*Volume da rolha obtido a partir do volume de água deslocado dentro de uma proveta
Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

Essa também foi a amostra que apresentou os maiores valores de ρ_a , tanto para ρ_{a1} quanto para ρ_{a2} (0,29 e 0,32 g cm⁻³, respectivamente). Isso pode ter ocorrido porque as rolhas micro-aglomeradas são formadas por micropartículas de cortiça (com tamanhos que podem variar entre 0,5 mm e 1,0 mm) compactadas e unidas com cola de poliuretano (cuja massa específica média varia entre 1,2 e 1,7 g cm⁻³), que é aplicada para formatar a rolha e preencher os vazios entre os grânulos de cortiça (Moreira et al., 2015), fato que pode ter colaborado para o aumento na densidade aparente desta amostra. Além disso, as maiores densidades aparentes das rolhas micro-aglomerada, *silktop* 1+1 e de *champagne* podem estar relacionadas à morfologia dessas amostras.

Pelas micrografias (Figura 4.1g-o) é possível observar que as amostras com os maiores valores de ρ_a apresentam maior número de células por unidade de área.

O fato de ρ_{a2} apresentar resultados levemente superiores aos de ρ_{a1} pode estar relacionado à metodologia aplicada na obtenção do volume das amostras. Para o cálculo de ρ_{a2} , o volume das amostras foi medido pelo deslocamento da água em uma proveta graduada, enquanto para ρ_{a1} , o volume foi calculado a partir das dimensões das amostras (Tabela 4.2). Essa diferença pode ter causado uma superestimação do valor de ρ_{a1} , uma vez que a técnica de medição aplicada não leva em consideração a porosidade do material. Como os volumes obtidos a partir da técnica de deslocamento da água foram levemente menores, os valores calculados de ρ_{a2} foram maiores, no entanto, essas diferenças foram insuficientes para causar alterações significativas entre ρ_{a1} e ρ_{a2} (exceto para a amostra micro-aglomerada).

A rolha natural, produzida a partir de uma única peça de cortiça cortada no formato da rolha, apresentou as menores ρ_a (0,17 e 0,177 g cm⁻³) e ρ_r (densidade real) (0,19 g cm⁻³), além de porosidades iguais a 12 % e 9 %, valores relativamente baixos quando comparados aos das amostras colmatada, *silktop* 1+1 e de *champagne*. Também foi possível verificar que o pó de cortiça introduzido nos canais lenticulares da rolha colmatada causou aumento nos valores de ρ_a em comparação com os observados para a amostra natural. Independente da técnica de determinação usada, ρ_{a1} e ρ_{a2} da amostra colmatada foram superiores aos valores encontrados para a rolha natural, entretanto, somente foi observada diferença significativa entre os valores de ρ_{a1} das amostras natural e colmatada (letras minúsculas em negrito diferentes na mesma coluna). As rolhas compostas por um corpo de cortiça aglomerada e discos de cortiça posicionados nas extremidades (amostras *silktop* 1+1 e de *champagne*) apresentaram as menores diferenças entre os valores de ρ_{a1} e ρ_{a2} , não sendo possível observar diferenças significativas entre eles. Portanto, de forma geral, pode-se concluir que, embora a obtenção do volume das amostras a partir do deslocamento de água em uma proveta não seja muito preciso e não tenha sido possível obter valores com tantas casas decimais quando pelo cálculo desta grandeza, o método de medição do volume das amostras não se mostrou um fator significativo no cálculo da ρ_a , provavelmente porque não foi possível anular completamente o efeito dos canais lenticulares internos da cortiça, uma vez que os mesmos podem não estar todos interligados.

Tabela 4.3. Densidades aparentes (ρ_a), densidade real (ρ_r) e porosidades dos diferentes tipos de rolhas produzidas à base de cortiça.

Amostra	ρ_{a1} (g cm⁻³)	ρ_{a2} (g cm⁻³)	ρ_r (g cm⁻³)	Porosidade 1* (%)	Porosidade 2** (%)
Natural	0,17 ± 0,02 ^{Ad}	0,177 ± 0,004 ^{Ab}	0,19 ± 0,02 ^c	12 ± 3 ^{Iα}	9 ± 6 ^{Iα}
Colmatada	0,20 ± 0,03 ^{Ac}	0,21 ± 0,04 ^{Ab}	0,23 ± 0,01 ^{bc}	11 ± 4 ^{Iα}	17 ± 12 ^{Iα}
Micro-aglomerada	0,29 ± 0,01 ^{Ba}	0,32 ± 0,02 ^{Aa}	0,299 ± 0,001 ^{ab}	1,3 ± 0,8 ^{Iα}	2,8 ± 0,4 ^{Iα}
<i>Silktop 1+1</i>	0,26 ± 0,01 ^{Ab}	0,267 ± 0,003 ^{Aa}	0,32 ± 0,02 ^a	18 ± 8 ^{Iα}	17 ± 6 ^{Iα}
<i>Champagne</i>	0,27 ± 0,01 ^{Ab}	0,27 ± 0,01 ^{Aa}	0,32 ± 0,03 ^a	14 ± 8 ^{Iα}	11 ± 5 ^{Iα}

*Os valores de Porosidade 1 foram calculados a partir dos valores de ρ_{a1}

**Os valores de Porosidade 2 foram calculados a partir dos valores de ρ_{a2}

Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias das densidades aparentes (ρ_{a1} e ρ_{a2}) (teste de Tukey).

Números romanos diferentes na mesma linha indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias das porosidades 1 e 2 (teste de Tukey).

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias das densidades (teste de Tukey).

Letras gregas diferentes na mesma coluna indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias de cada uma das porosidades (teste de Tukey).

No estudo realizado por González-Hernández et al. (2014) sobre a qualidade de rolhas de cortiça com base na porosidade, densidade e elasticidade, foram apresentados resultados semelhantes aos observados no presente estudo. Diferentes categorias de rolhas naturais analisadas apresentaram valores médios de ρ_a variando de 0,17 a 0,21 g cm⁻³. Outros pesquisadores relataram que a ρ_a de rolhas naturais, que pode variar de 0,12 e 0,22 g cm⁻³, provavelmente está relacionada à heterogeneidade da matéria-prima (Demertzi et al., 2016). Esta heterogeneidade pode estar relacionada com o tamanho das células, a espessura da parede celular, a densidade real e a porosidade da cortiça (Rosa; Fortes, 1988).

A porosidade é um importante parâmetro de qualidade para a comercialização de rolhas de cortiça. Rolhas de boa qualidade geralmente têm poucos e pequenos poros, enquanto as de baixa qualidade apresentam maior área transversal dos canais lenticulares (Pereira et al., 1996). Normalmente, rolhas mais densas apresentam menor porosidade, menos células por unidade de área e menor altura do prisma celular. No entanto, a diferença na espessura da parede celular e a presença de células mais lignificadas nos limites dos canais lenticulares podem tornar rolhas com maior porosidade, mais densas (Anjos et al., 2014).

Os resultados de porosidade das rolhas comerciais à base de cortiça podem ter sido influenciados pelos fatores supracitados, visto que as rolhas menos densas (amostra natural) apresentaram porosidades relativamente baixas (12 % e 9 %, Tabela 4.3), enquanto rolhas mais densas, como a amostra *silktop* 1+1, apresentaram os maiores valores de porosidade (18 % e 17 %), indicando que a cortiça aplicada no desenvolvimento dos diferentes tipos de rolhas analisadas no presente estudo provavelmente provém de diferentes árvores e de diferentes estágios de descortiçamento, ou seja, possuem diferentes qualidades, como também foi evidenciado pelos resultados relacionados aos teores de suberina das rolhas, fatores que podem explicar as diferenças observadas nos resultados de porosidade.

Conforme mencionado na seção 3.1.4, para o cálculo da porosidade (Equação 3.4) são considerados valores de densidade aparente (ρ_a) e de densidade real (ρ_r). Desta forma, dois valores de porosidade foram apresentados no presente estudo, um obtido a partir de ρ_{a1} e outro com ρ_{a2} , enquanto ρ_r foi obtida pela técnica de picnometria usando gás hélio. Não foram observadas diferenças significativas entre os valores de porosidade (Porosidade 1 e 2) para as amostras à base de cortiça avaliadas

nesse estudo. Isso pode ter ocorrido devido a limitações inerentes à técnica de medição aplicada, que embora tenha fornecido valores coerentes, uma vez que a amostra micro-aglomerada apresentou as menores porosidades (1,3 % e 2,8 %), forneceu elevados valores de desvios padrão que podem ter ocorrido devido às densidades aparentes.

Estudos relacionados à porosidade da cortiça são escassos na literatura, e os métodos de avaliação geralmente envolvem técnicas de elevado custo, como a análise por imagem, reportada no estudo de González-Hernández et al. (2014). No presente estudo, uma metodologia diferente para analisar essa propriedade foi proposta, sendo possível concluir que a porosidade das rolhas, calculada a partir da Equação 3.4 (considerando as densidades aparente e real), foi semelhante à observada para as rolhas de Qualidades 1, 2 e 3 avaliadas por González-Hernández et al. (2014) (porosidades variando entre 1,7 % e 23 %). Esses resultados indicam que não apenas a técnica de medição aplicada, mas também a qualidade e a variabilidade intrínseca da cortiça podem influenciar os valores de porosidade.

Também é importante destacar que os critérios para a classificação da qualidade das rolhas de cortiça, que incluem parâmetros de porosidade, possuem certa subjetividade, uma vez que não existem padrões específicos definidos pela indústria da cortiça ou pelos consumidores (Pereira, 2007a). A classificação é geralmente baseada em amostras de referência que apresentam uma determinada faixa de variação de qualidade das rolhas que é aceita pelo cliente (Lopes; Pereira, 2000). Quando técnicas de imagem são usadas para medir a forma dos canais lenticulares (poros), os resultados da porosidade podem não ser representativos para aquele material, pois esses canais aparecem com diferentes aspectos nas distintas seções. Nas seções axial e radial, os canais parecem alongados e retangulares, enquanto na seção tangencial eles possuem uma forma circular a elíptica (Oliveira; Knapic; Pereira, 2015). A técnica aplicada para medição da densidade real, determinante no valor final da porosidade das amostras, pode ter apresentado algumas limitações, influenciando os resultados. Se todos os canais lenticulares não estiverem interna e externamente conectados, o gás não terá livre passagem para penetrar todos os espaços vazios da amostra, resultando em um valor de porosidade menor (subestimado).

4.1.4 Teor de umidade, capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV)

A cortiça passa por algumas alterações no teor de umidade durante seu ciclo de vida. Logo após a colheita, a cortiça apresenta um teor de umidade de 40 % (Costa; Pereira, 2013), enquanto o teor médio de umidade das pranchas de cortiça é de 25 % (Pereira, 2007a). Contudo, o controle de qualidade industrial para utilização das rolhas de cortiça em garrafas de vinhos e espumantes exige que o teor de umidade esteja entre 4 % e 9 % (Anjos et al., 2014). Foi possível observar que as rolhas à base de cortiça testadas apresentaram um teor de umidade dentro da faixa estipulada industrialmente, variando de 5 % a 6 %, e os valores não apresentaram diferença significativa entre si (Tabela 4.4). Esta homogeneidade entre os resultados pode sugerir a eficiência dos processos de pré-secagem e secagem utilizados no processo de produção de rolhas à base de cortiça. A umidade das rolhas de cortiça analisadas por González-Hernández et al. (2014) ficou em torno de 6 %, o mesmo relatado por Demertzi et al. (2016), valores semelhantes aos apresentados na Tabela 4.4. Além disso, o controle do teor de umidade pode ser entendido como uma ferramenta complementar para garantir a qualidade das rolhas de cortiça, uma vez que, em ambientes de menor umidade, o desenvolvimento de fungos se torna menos favorável. Assim, a probabilidade de formação de compostos como o TCA é reduzida.

Tabela 4.4. Teor de umidade das rolhas comerciais à base de cortiça.

Amostra	Teor de umidade (%)
Natural	6,3 ± 0,7 ^a
Colmatada	6 ± 1 ^a
Micro-aglomerada	5,1 ± 0,1 ^a
<i>Silktop</i> 1+1	5,7 ± 0,1 ^a
<i>Champagne</i>	5,1 ± 0,1 ^a

Letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença estatística significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

A cortiça é conhecida como um material hidrofóbico, capaz de absorver óleos (Gil, 2015), hidrocarbonetos, solventes orgânicos e produtos com base nesses tipos de compostos (como por exemplo, gasolina, agentes de limpeza ou tintas base à base de solventes) (CorkSorb, 2020), entretanto, não possui afinidade pela água (Gil, 2015).

Esse comportamento foi confirmado pela comparação entre os resultados de CAA, CAE e CAV. Em geral, um aumento no tempo de contato causou um aumento nas capacidades de absorção de água, etanol e vinho, como pode ser observado na Tabela 4.5. Na maioria dos tempos e amostras analisados, a CAE foi maior que a CAA, e os resultados para a CAA e para a CAV foram semelhantes, uma vez que o vinho contém maiores teores de água em sua composição que etanol. Além disso, a rolha natural apresentou maiores capacidades de absorção em todos os tempos avaliados, independentemente do composto aplicado na análise (água, etanol ou vinho).

Tabela 4.5. Capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV) dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça.

Amostra	CAA (%)				
	0,5 h	1 h	4 h	8 h	24 h
Natural	10 ± 3 ^{bA}	13 ± 5 ^{bA}	20 ± 5 ^{abA}	17 ± 2 ^{abA}	34 ± 7 ^{aA}
Colmatada	2,1 ± 0,3 ^{cB}	2,6 ± 0,3 ^{bcB}	4,6 ± 0,7 ^{bcB}	6,9 ± 0,2 ^{abBC}	10 ± 2 ^{aB}
Micro-aglomerada	3,5 ± 0,2 ^{dAB}	4,1 ± 0,3 ^{dB}	6,8 ± 0,5 ^{cB}	9,4 ± 0,1 ^{bBC}	12,01 ± 0,50 ^{aB}
<i>Silktop</i> 1+1	4,2 ± 0,7 ^{cAB}	5 ± 1 ^{bcAB}	9 ± 1 ^{bcB}	12 ± 2 ^{abAB}	16 ± 3 ^{aB}
<i>Champagne</i>	2,4 ± 0,3 ^{cB}	2,9 ± 0,5 ^{cB}	4,3 ± 0,6 ^{bcB}	5,9 ± 0,1 ^{bc}	9 ± 1 ^{aB}

Amostra	CAE* (%)				
	0,5 h	1 h	4 h	8 h	24 h
Natural	23 ± 3 ^{bA}	26 ± 3 ^{abA}	29 ± 3 ^{abA}	23 ± 11 ^{bA}	48 ± 2 ^{aA}
Colmatada	6,30 ± 0,02 ^{aB}	7,5 ± 0,6 ^{aB}	11 ± 2 ^{aB}	16 ± 5 ^{aA}	21 ± 6 ^{aB}
Micro-aglomerada	3,7 ± 0,6 ^{bB}	4,7 ± 0,7 ^{bB}	8 ± 1 ^{bB}	9,2 ± 0,3 ^{bA}	18 ± 3 ^{aB}
<i>Silktop</i> 1+1	4,6 ± 0,6 ^{cB}	5,1 ± 0,7 ^{bcB}	7,3 ± 0,6 ^{bB}	7,1 ± 0,6 ^{bA}	14,4 ± 0,7 ^{aB}
<i>Champagne</i>	5 ± 2 ^{aB}	7 ± 2 ^{aB}	10 ± 4 ^{aB}	11 ± 1 ^{aA}	27 ± 13 ^{aAB}

Amostra	CAV** (%)				
	0,5 h	1 h	4 h	8 h	24 h
Natural	9 ± 2 ^{cA}	10 ± 1 ^{cA}	16 ± 3 ^{bcA}	23 ± 2 ^{abA}	27 ± 2 ^{aA}
Colmatada	1,84 ± 0,01 ^{bB}	2,2 ± 0,1 ^{bB}	3,9 ± 0,3 ^{bB}	5,0 ± 0,3 ^{bB}	11 ± 2 ^{aB}
Micro-aglomerada	2,3 ± 0,2 ^{dB}	3,0 ± 0,3 ^{cdB}	4,3 ± 0,3 ^{bcB}	5,0 ± 0,2 ^{bB}	8,9 ± 0,6 ^{aB}
<i>Silktop</i> 1+1	5,6 ± 0,2 ^{cB}	4,1 ± 0,3 ^{cB}	6,3 ± 0,3 ^{bB}	6,9 ± 0,4 ^{bB}	12 ± 7 ^{aB}
<i>Champagne</i>	4 ± 1 ^{aB}	4,2 ± 0,8 ^{aB}	5 ± 1 ^{aB}	9 ± 4 ^{aB}	12 ± 3 ^{aB}

*Etanol anidro PA

**Vinho tinto fino *Cabernet Sauvignon* (12 % vol.)

Letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey) para uma determinada amostra em tempos de imersão diferentes.

Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey) para o mesmo tempo de imersão, considerando amostras diferentes.

Estes resultados podem ter ocorrido devido à morfologia da superfície das rolhas. A amostra natural apresentou superfície mais irregular (Figura 4.2a), com mais canais internos aparentes já na superfície, nos quais os líquidos poderiam penetrar com mais facilidade, diferentemente das rolhas colmatada, micro-aglomerada, *silktop* 1+1 e de *champagne*, que contém pó de cortiça na superfície ou foram formadas por grânulos de cortiça unidos por cola de poliuretano, que se apresentam como barreiras à sorção de líquidos. Além disso, pelas imagens de MEV (Figura 4.1), também é possível observar uma organização celular semelhante para as rolhas micro-aglomerada, *silktop* 1+1 e de *champagne*, o que pode ter contribuído para os menores valores de capacidade de absorção destas amostras devido à minimização de caminhos livres disponíveis.

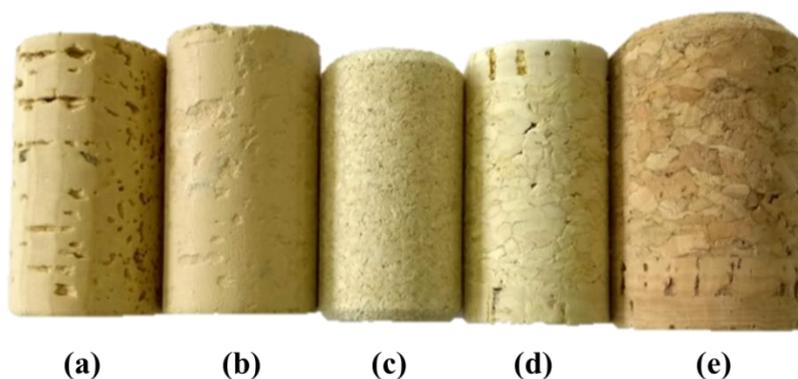


Figura 4.2. Imagem da superfície lateral das rolhas comerciais à base de cortiça avaliadas no presente estudo: (a) rolha natural, (b) colmatada, (c) micro-aglomerada, (d) *silktop* 1+1 e (e) de *champagne*.

No estudo realizado por González-Adrados et al. (2008) referente à absorção de vinho em rolhas naturais e do tipo 1+1, observou-se que a absorção foi maior nas rolhas naturais do que no tipo 1+1. Além disso, a absorção tendeu a aumentar quanto maior foi o tempo de experimento. Esses resultados são consistentes com os observados no presente estudo. Os autores supracitados afirmam que a menor absorção de vinho observada nas rolhas de cortiça do tipo 1+1 pode ter sido atribuída à constituição destas amostras. Nesse caso, o líquido encontra rapidamente uma barreira formada pela cola usada para fixar os discos de cortiça nas extremidades do corpo da rolha, bem como usada para unir os grânulos de cortiça que formam o corpo da amostra (González-Adrados et al., 2008).

Informações relacionadas aos índices de capacidade de absorção de líquidos da cortiça são escassas na literatura, uma vez que o processo de sorção/difusão nesse material ocorre lentamente (Rosa; Fortes, 1993). Além disso, não existe metodologia padrão para a realização desse tipo de análise. No presente estudo, o método de Cobb (ABNT, 1999) com modificações, técnica frequentemente aplicada para caracterização de papel, foi aplicado. Nesta metodologia, a amostra é totalmente imersa no líquido. No estudo de González-Adrados et al. (2008) a capacidade de absorção foi avaliada com as amostras inseridas nos gargalos das garrafas, as quais foram armazenadas na posição horizontal. Consequentemente, a área amostral em contato com o líquido foi menor.

É importante ressaltar que cada metodologia apresenta limitações intrínsecas. No método de Cobb há elevada variabilidade, comprovada pelos altos desvios padrão de algumas amostras. Outra diferença entre as metodologias foi o tempo de análise, variando de 0,5 a 24 h no presente estudo, enquanto no estudo de González-Adrados et al. (2008), o tempo foi de 3 a 24 meses. No entanto, foi possível observar que a CAV para a rolha natural, após 24 h de imersão (27 %, Tabela 4.5), foi a mesma que a observada por González-Adrados et al. (2008) para 12 meses de experimento (28 %). Em relação à amostra do tipo 1+1, a CAV após 24 h de imersão foi igual a 12 % (Tabela 4.5), enquanto González-Adrados et al. (2008) relataram CAV de 10 % após 6 meses. Estes resultados sugerem que a cortiça pode ter um nível de saturação de líquidos absorvíveis, e que essa saturação é alcançada nas primeiras horas de contato entre o líquido e a cortiça, uma vez que resultados semelhantes de capacidade de absorção foram observados em ambos os estudos, para tempos de análise bastante diferentes.

4.1.5 Análise termogravimétrica

A degradação térmica dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça é mostrada na Figura 4.3. Pelas curvas apresentadas no TGA e no DTGA, é possível observar que todas as amostras apresentaram um primeiro estágio de perda de massa, em torno de 50 °C, devido à presença de água na forma de umidade absorvida ou água combinada (Kabir et al., 2013) que é evaporada. Esta perda de massa não foi pronunciada, uma vez que as rolhas à base de cortiça já apresentavam baixo teor de umidade.

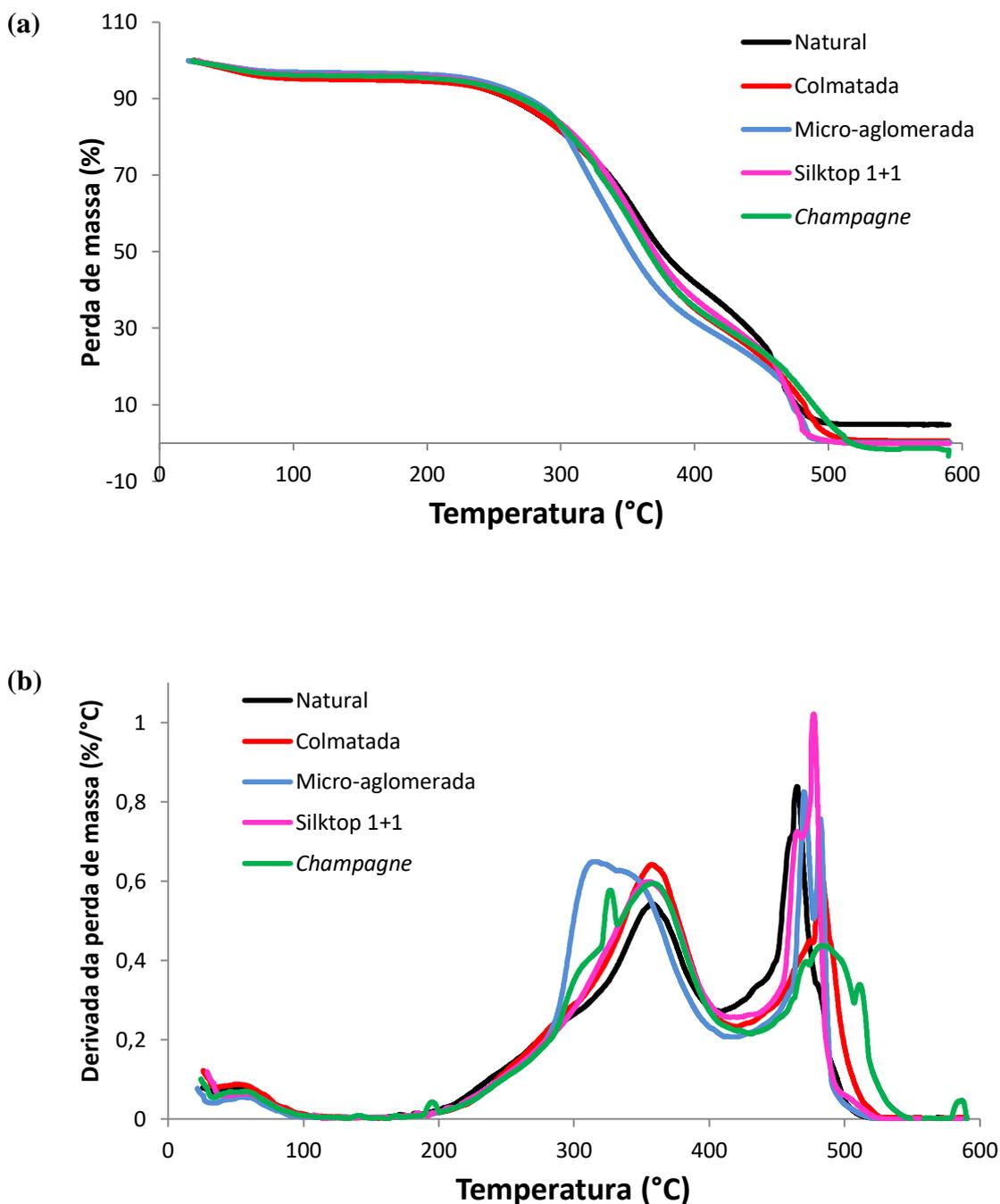


Figura 4.3. Comportamento termogravimétrico: (a) TGA e (b) DTGA dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça.

Os polissacarídeos presentes na cortiça são componentes sensíveis ao calor. As hemiceluloses, que possuem menor estabilidade térmica que a celulose e a lignina, iniciam sua degradação em aproximadamente 180 °C (Nguyen et al., 1981); a celulose é consideravelmente degradada em temperaturas próximas a 200 °C, (Pereira, 1992). Contudo, a hemicelulose e a celulose estão presentes em pequenas quantidades nas

rolhas à base de cortiça (6,2 % e 3,4 %, respectivamente). Por esse motivo, nessa faixa de temperaturas, existem somente pequenas perdas de massa. A suberina, um componente mais resistente ao calor, tem sua degradação iniciada em uma faixa de temperatura de aproximadamente 250 a 300 °C (Pereira, 1992).

É possível observar que o DTGA da rolha natural apresentou a menor altura de pico nesta faixa de temperatura e isso pode estar relacionado ao menor teor de suberina presente nesta amostra ($13,3 \pm 0,8$ %, Tabela 4.1). Outro componente que se decompõe em uma faixa de temperatura mais ampla, em torno de 200 °C a 500 °C, é a lignina (Brebú and Vasile, 2010). Como pode ser visto na Figura 4.3, há uma perda de massa mais pronunciada em torno de 300 °C, similar ao que foi observado para grânulos de cortiça expandida (Marques et al., 2020).

A lignina apresenta uma série de estágios de perda de massa à medida que a temperatura aumenta. O primeiro, na temperatura entre 100 e 180 °C, no qual ocorre a eliminação da umidade; em seguida, aparecem dois amplos picos exotérmicos, o primeiro variando entre 280 °C e 390 °C e o segundo, em temperaturas mais altas, com um pico em torno de 420 °C e uma cauda longa além de 450 °C (Goldstein, 2018), como pode ser observado na Figura 4.3. A perda de massa da cortiça é significativa em temperaturas superiores a 200 °C e aumenta rapidamente em temperaturas ainda mais altas, até que restem apenas compostos inorgânicos em temperaturas acima de 450 °C (Pereira, 1992).

Analisando o DTGA das amostras (Figura 4.3b), pode-se observar que a degradação térmica e as perdas de massa mais pronunciadas da amostra micro-aglomerada iniciam em torno de 300 °C, enquanto para as demais amostras essa temperatura foi ligeiramente superior, cerca de 350 °C. Isso pode ter ocorrido devido à presença da cola de poliuretano, cuja degradação térmica ocorre a 300 °C, com um estágio de perda de massa secundário a 350 °C (Marques et al., 2009). Essa cola foi usada no processo de fabricação de alguns dos tipos de rolhas avaliadas nesse estudo, sendo provavelmente aplicada em maiores quantidades na rolha micro-aglomerada, uma vez que essa amostra é formada por microgrânulos de cortiça. Além disso, a rolha de *champanhe* apresentou um pico de degradação de intensidade mais baixa que as outras amostras a 480 °C, o que pode indicar que essa amostra contém quantidades menores de compostos inorgânicos em sua composição.

Observando os resultados mostrados na Figura 4.3, é evidente que as rolhas à base de cortiça apresentam alta estabilidade térmica, com temperaturas iniciais de degradação mais altas que aquelas normalmente aplicadas nos processos de transformação das pranchas de cortiça, bem como nas condições de armazenamento aplicadas, não prejudicando sua utilização como seladoras de garrafas de vinho e espumantes, por exemplo. Para facilitar a visualização do perfil térmico individual das amostras, no Apêndice A são apresentados os termogramas das amostras natural, colmatada, micro-aglomerada, *silktop* 1+1 e de *champagne*, separadamente.

4.1.6 Estrutura química

Na Figura 4.4 estão apresentados os espectros de FTIR-ATR das rolhas à base de cortiça avaliadas nesse estudo. Todos os espectros apresentaram uma banda entre 3600 e 3000 cm^{-1} atribuída à vibração dos grupamentos O–H (Bellamy, 1975). Esta banda de baixa intensidade pode ser atribuída ao baixo teor de umidade presente nas amostras, comprovada pela análise do teor de umidade, cujo valor máximo foi de $6,3 \pm 0,7 \%$ (Tabela 4.4).

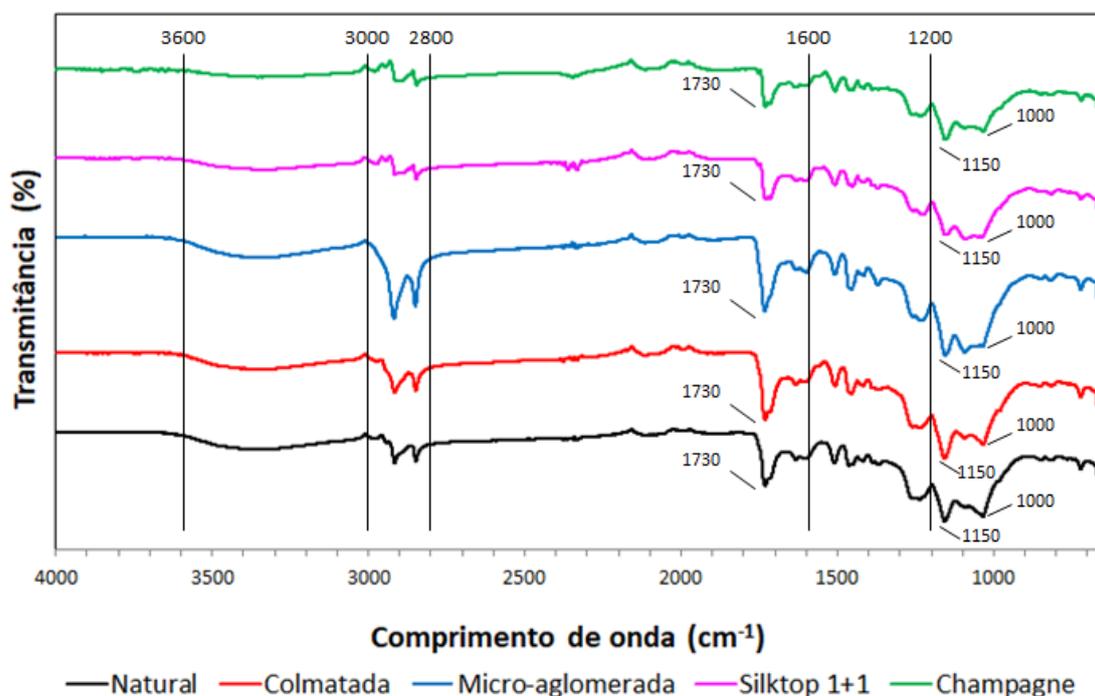


Figura 4.4. Espectros de FTIR-ATR das rolhas à base de cortiça.

Além disso, os espectros apresentaram bandas características de suberina na faixa de 3000 a 2800 cm^{-1} , correspondente à vibração assimétrica e simétrica dos grupamentos C–H nas cadeias olefínicas, além de uma banda intensa em torno de 1730 cm^{-1} , correspondente ao grupamento carbonila (C=O) presente em ácidos e ésteres alifáticos. A banda em torno de 1150 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupamento C–O–C do grupo éster, também da suberina. As bandas presentes entre 1600 e 1200 cm^{-1} podem estar relacionadas ao teor de lignina e foram semelhantes em todos os espectros. As bandas presentes em torno de 1000 cm^{-1} podem corresponder à ligação C–O, características da celulose e hemiceluloses, polissacarídeos que fazem parte da composição química da cortiça (Pereira, 2007a; b).

As bandas observadas nas rolhas de cortiça analisadas neste estudo estão de acordo com as relatadas por Lopes et al. (2000) e Lopes et al. (2001) que determinaram as características de absorção no infravermelho dos componentes primários da cortiça, sendo estes: suberina (2921, 2852, 1737, 1242, 1158 e 724 cm^{-1}), lignina (1511, 855 e 819 cm^{-1}) e polissacarídeos, como celulose e hemicelulose (1092 e 1034 cm^{-1}), muito semelhantes aos observados no presente estudo.

Estruturalmente, a única diferença entre as rolhas natural e colmatada ocorre devido à presença de pó de cortiça nas lenticelas da amostra colmatada. Além disso, a rolha natural apresentou a menor densidade aparente entre as amostras (Tabela 4.3). Assim, semelhanças entre as propriedades destas amostras eram esperadas. Essas similaridades podem ser confirmadas nos perfis dos espectros das amostras natural e colmatada apresentados na Figura 4.4, sendo observadas apenas algumas bandas de menor intensidade para a rolha natural (cujo teor de suberina foi inferior ao da amostra colmatada). O espectro da rolha micro-aglomerada apresentou bandas de suberina de maior intensidade (3000 a 2800 cm^{-1}), o que pode ter sido causado pela maior quantidade de cortiça necessária para produzir esse tipo de rolha, provocando a maior densidade aparente desta amostra (conforme relatado na Tabela 4.3). As amostras *silktop* 1+1 e de *champagne*, produzidas a partir de cortiça aglomerada, apresentaram espectros semelhantes, com bandas de intensidades similares. Essas amostras também não apresentaram diferenças significativas nas densidades aparentes, corroborando as observações do FTIR. As bandas de maior intensidade observadas para a rolha micro-aglomerada na faixa de 3000 a 2800 cm^{-1} e em torno de 1730 cm^{-1} , provenientes do alongamento das cadeias de –CH de hidrocarbonetos, e do alongamento de cadeias de

-C=O de uretano e ureia, respectivamente, podem ter sido causados pela presença da cola de poliuretano (Tao et al., 2018).

4.1.7 Cristalinidade

Os padrões de DRX das rolhas à base de cortiça avaliadas neste estudo podem ser visualizados na Figura 4.5. Praticamente não há informações na literatura sobre os padrões de cristalinidade de diferentes tipos de rolhas à base de cortiça. É possível observar que todas as amostras apresentaram padrões de cristalinidade semelhantes ao de um material amorfo, com apenas um pico em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$, mais intenso para as amostras micro-aglomerada, *silktop* 1+1 e de *champagne*. Este pico mais intenso pode ter ocorrido devido à presença da cola de poliuretano nessas amostras, uma vez que, como foi relatado por Tao et al. (2018), adesivos à base de poliuretano podem apresentar picos de difração em torno de 2θ entre 22° e 24° , sugerindo um padrão semicristalino.

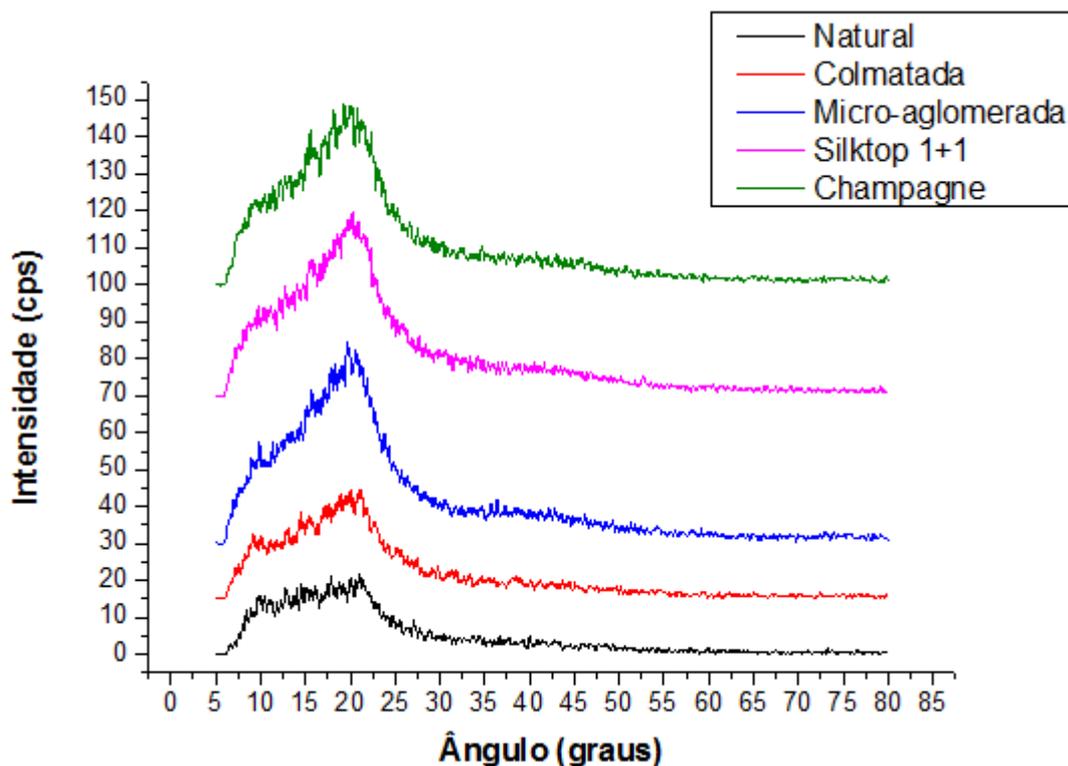


Figura 4.5. Perfis de cristalinidade dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça avaliados pela técnica de DRX.

Este padrão de cristalinidade, observado para as rolhas à base de cortiça, também foi relatado no estudo de Wang et al. (2020), com um pico acentuado encontrado em $2\theta = 20^\circ$, podendo ser, de acordo com os autores, um indicativo da presença de suberina na cortiça. Entretanto, segundo Sousa et al. (2016), somente misturas ricas em suberina em alguns compostos específicos são capazes de formar domínios cristalinos. Como apresentado na Tabela 4.1, as rolhas à base de cortiça avaliadas apresentaram teores de suberina variando de 13,3 a 24,6 %, valores que podem ter sido baixos para formar os supracitados domínios cristalinos. Além disso, o pico observado também pode ser atribuído à cristalinidade residual da celulose, uma vez que este é um dos componentes presentes nas paredes celulares da cortiça (Mulinari et al., 2009; Vercelheze et al., 2012).

4.1.8 Propriedades mecânicas

Embora as propriedades mecânicas de pranchas de cortiça já tenham sido estudadas, o conhecimento do comportamento mecânico de diferentes tipos de rolhas à base de cortiça ainda é escasso na literatura. Além disso, no presente estudo, a análise mecânica foi realizada simulando o comportamento mecânico das rolhas dentro do gargalo de uma garrafa. Os resultados apresentados na Tabela 4.6 permitem observar que houve diferenças significativas entre as rolhas micro-aglomerada e de *champagne* no que se refere ao parâmetro de carga compressiva máxima.

Tabela 4.6. Propriedades mecânicas dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça.

Amostra	Carga compressiva máxima (N)	Tensão de compressão na carga máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Natural	1215 ± 71 ^{abc}	2,5 ± 0,1 ^b	27 ± 3 ^a
Colmatada	1192 ± 389 ^{bc}	2,4 ± 0,7 ^b	21 ± 6 ^{ab}
Micro-aglomerada	1066 ± 36 ^c	2,4 ± 0,1 ^b	18 ± 1 ^b
<i>Silktop 1+1</i>	1435 ± 113 ^{ab}	3,3 ± 0,3 ^a	26 ± 3 ^a
<i>Champagne</i>	1556 ± 70 ^a	2,2 ± 0,1 ^b	18 ± 2 ^b

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

Observando os valores obtidos, foi possível evidenciar que a rolha micro-aglomerada exigiu a menor força de compressão para atingir a tensão previamente

estipulada de 23 % (valor correspondente à compressão das rolhas no gargalo). Esse valor está de acordo com o módulo de Young (módulo de elasticidade) observado para a amostra micro-aglomerada (18 MPa), que foi o menor entre as amostras analisadas, demonstrando que esta rolha é a menos rígida dentre as amostras avaliadas. Esse resultado indica que, provavelmente, essa amostra seria inserida no gargalo com maior facilidade que as outras. É possível que, devido aos microgrânulos de cortiça, seja necessária uma quantidade maior de cola para formatar essa rolha, fato que pode ter contribuído para sua maior elasticidade. A mesma carga compressiva foi necessária para deformar as amostras *silktop* 1+1 e de *champagne*. Esse resultado pode ter sido observado devido à semelhança do formato estrutural destas amostras, que possuem discos de cortiça colados nas extremidades.

Para o parâmetro de tensão de compressão, somente a rolha do tipo *silktop* 1+1 (3,3 MPa) apresentou diferença significativa em comparação às demais, indicando que esta amostra apresentou maior resistência ao ser comprimida. Considerando a morfologia desse tipo de rolha, a maior tensão de compressão pode ter sido causada devido aos discos de cortiça posicionados nas duas extremidades dessa rolha, o que pode ter criado uma força igual e equilibrada contra a compressão no sentido radial (da parte externa em direção ao ponto central), diferentemente da rolha de *champagne*, que possui os dois discos em apenas uma extremidade. A partir dos resultados apresentados, observa-se que a cortiça aglomerada é menos rígida que a cortiça natural, como também foi relatado por Crouvisier-Urien et al. (2018a), e essa diferença foi percebida especialmente entre os resultados do módulo de Young das amostras natural, micro-aglomerada e de *champagne*.

Esses resultados também indicam que o processo de aglomeração aumenta a elasticidade da cortiça e que a elasticidade pode ter sido influenciada pela cola usada como adesivo aplicado para formatar as rolhas e, provavelmente, pelo tamanho e distribuição de tamanhos dos grânulos. No estudo de Crouvisier-Urien et al. (2018a) foi verificado que o uso de partículas de cortiça menores na produção de selantes para garrafas pode provocar uma redução na rigidez da rolha. Esse comportamento foi observado ao comparar os valores de Módulo de Young, parâmetro que informa o grau de rigidez dos materiais (Pelissari et al., 2011), das rolhas micro-aglomerada (18 ± 1 MPa) e *silktop* 1+1 (26 ± 3 MPa), ambas produzidas com grânulos de cortiça ao invés de pedaços inteiros. Esses resultados podem ter sido causados devido aos grânulos

de cortiça menores que geralmente são aplicados na produção de rolhas micro-aglomeradas quando comparados aos utilizados para formatar rolhas do tipo *silktop* 1+1 e de *champagne*. Assim, é possível afirmar que, para avaliar as propriedades mecânicas de rolhas à base de cortiça, tanto o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas de cortiça, como o tipo de adesivo (se usado) e sua quantidade devem ser avaliados (Crouvisier-Urien et al., 2018a). Cumpre mencionar que os resultados relacionados à caracterização das rolhas à base de cortiça estão contemplados em um artigo publicado no *Journal of Food Engineering*.

4.1.9 Biodegradabilidade

Na Figura 4.6 estão apresentados os resultados do teste de biodegradabilidade das rolhas à base de cortiça. Pode-se observar que, até o quarto mês de análise, as amostras não apresentaram mudanças significativas nas suas estruturas. As amostras apenas exibiram alterações marcantes na coloração e isso ocorreu devido ao contato direto com a terra. Entre o 4º e 12º meses de análise as amostras começaram a apresentar sutis modificações morfológicas. A amostra micro-aglomerada apresentou pequenos buracos em sua estrutura, enquanto a amostra *silktop* 1+1 apresentou aspecto curvado, mais acentuado no 12º mês de análise. Os resultados da análise de biodegradação mostraram que a rolha natural apresentou a evolução mais lenta entre as amostras avaliadas, especialmente nos 12 primeiros meses. A partir do 20º mês de experimento foi possível notar que todas as amostras apresentaram estruturas mais porosas e com rachaduras mais abundantes e profundas, comprovando a lenta, mas gradual biodegradação.

O estudo do comportamento de biodegradação de rolhas à base de cortiça é escasso na literatura e a bibliografia disponível sobre esse assunto não inclui informações a respeito dos mecanismos de decomposição química e biológica, sendo também desconhecidas a taxa de biodegradabilidade e as condições ótimas para a biodegradação da cortiça. No entanto, podemos inferir que a biodegradação da cortiça está fortemente interligada à sua composição química (Da Silva, 2009), majoritariamente composta por suberina, lignina e celulose (Pereira, 2007a; b). Deve-se considerar também que, quando as rolhas são descartadas após o uso, o material pode apresentar vestígios do produto envasado (vinho, *champagne*, óleo), e esse pode ser outro fator que influenciará no processo de biodegradação.

Mês	Tipo de rolha à base de cortiça				
	Natural	Colmatada	Micro-aglomerada	Silktop 1+1	Champagne
0					
4					
12					
15					
20					
22					
24					
28					
30					

Figura 4.6. Fotografias obtidas a partir do teste de biodegradabilidade em solo, revelando o aspecto visual dos diferentes tipos de rolhas à base de cortiça em diferentes períodos de tempo.

Além disso, embora seja um material de origem 100 % natural, não se pode afirmar que a cortiça não causará impactos negativos ao ambiente se descartada de forma imprudente na natureza. No entanto, a análise do ciclo de vida, que permite avaliar potenciais impactos ambientais associados a um produto, processo ou serviço através do estudo da energia, materiais relevantes e emissões associadas aos mesmos, mostra que rolhas à base de cortiça, cujas opções de fim de vida geralmente incluem incineração ou deposição em aterro, impactam o meio ambiente de maneira menos agressiva que rolhas produzidas a partir de materiais sintéticos (Da Silva, 2009).

Da Silva (2009) identificou sete categorias relacionadas a problemas ambientais possivelmente causados pelo descarte de rolhas: (1) aquecimento global, (2) acidificação, (3) eutrofização, (4) formação de oxidantes fotoquímicos, (5) consumo de recursos não renováveis, (6) toxicidade humana e (7) geração de resíduos. Portanto, a busca por materiais alternativos e biodegradáveis que possam ser transformados e empregados como vedantes para vinhos, por exemplo, é justificável e deve ser incentivada, a fim de encontrar uma combinação adequada das propriedades requeridas.

Devido à pandemia de Covid-19 e a suspensão das atividades presenciais na Universidade Federal do Rio Grande do Sul entre 2020 e 2021, não foi possível realizar o acompanhamento mensal da biodegradação das amostras, e por isso existem lacunas na apresentação desses resultados. Entretanto, as principais alterações relacionadas à biodegradação das rolhas à base de cortiça foram abordadas e registradas nas fotografias exibidas na Figura 4.6. A partir dessas imagens é possível concluir que, embora a cortiça seja um material natural, seu processo degradativo é lento e pode, portanto, impactar negativamente o ambiente, especialmente se grandes quantidades forem descartadas. Desta forma, observou-se que as rolhas de cortiça não atenderam aos requisitos da NBR 154482, norma brasileira regulamentadora da biodegradabilidade de materiais, uma vez que não apresentaram transformação de no mínimo 90 % de seu carbono orgânico em CO₂, água e matéria orgânica no prazo máximo de 6 meses, como exigido pela referida norma.

4.2 Caracterização do engaçó de uva

Devido à grande disponibilidade de resíduos produzidos por atividades relacionadas à indústria vitivinícola no Estado do Rio Grande do Sul (RS), bem como à

interessante composição química desses resíduos, o presente estudo propôs a valorização do engaço de uva a partir da sua incorporação em biocompósitos, além de avaliar os efeitos causados por métodos de modificação físicos e químicos nas propriedades físico-químicas desse resíduo.

4.2.1 Rendimento e composição centesimal

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.7, é possível observar que as amostras submetidas à mercerização (amostras M, SAM e CAM) apresentaram os menores rendimentos (50 %, 72 % e 58 %, respectivamente). Nestes casos, os menores rendimentos podem ter ocorrido devido à remoção de componentes que cobrem a superfície externa da parede celular das fibras (Mohanty et al., 2001). Por outro lado, pode-se observar que os tratamentos físicos (tratamentos térmicos) impostos aos engaços de uva, diferentemente dos tratamentos químicos, podem não ter sido suficientes para causar a remoção de componentes presentes na superfície dos engaços de uva, uma vez que as amostras SASM e CASM apresentaram rendimentos iguais a 100 %. Isso pode ter ocorrido porque o tratamento físico aplicado às fibras foi muito brando (baixa temperatura e/ou pouco tempo). Considerando apenas o rendimento do processo, os melhores tratamentos seriam aqueles em que os engaços de uva foram autoclavados (tratamento físico), com ou sem a imersão em água (amostras SASM e CASM).

Na Tabela 4.7 também são apresentados os resultados das análises da composição química centesimal das amostras. Foi possível notar que o teor de umidade dos engaços de uva se manteve relativamente constante, sendo mais elevado somente para a amostra tratada fisicamente com imersão em água (CASM), chegando a 23 %. Este resultado pode ser decorrente da sorção de água causada pelo contato direto dos engaços com a água e/ou devido às condições de secagem (50 °C, 24 h) após o tratamento físico. Comparando os teores de umidade das amostras SASM e SAM pode-se observar que a mercerização dos engaços de uva previamente tratados sem imersão em água não provocou alterações expressivas no teor de umidade, cujo valor passou de 8 % (amostra SASM) para 11 % (amostra SAM).

Tabela 4.7. Rendimento e composição química centesimal dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).

	ST	M	SASM	CASM	SAM	CAM
Rendimento (%)	/	50	100	100	72	58
Componente	Conteúdo (%) (base seca)					
Umidade	12	10	8	23	11	11
Cinzas	6,5	30	7	3	35	33
Proteína	6	5	5	5	5	4
Lipídeos	0,5	0,1	0,6	0,6	0,2	0,2
Carboidratos*	37	12,9	37,4	25,4	11,8	8,8
Fibra insolúvel	38	42	42	43	37	43
Lignina	15	9	19	18	10	12
Celulose	17	22	15	16	19	22
Hemicelulose	6	11	8	9	8	9

*Calculado por diferença: Carboidratos (%) = 100 - (% umidade + % cinzas + % proteína + % lipídeos + % fibras)

Entretanto, no caso das amostras CASM e CAM, é possível observar que houve uma diminuição acentuada do teor de umidade entre a amostra previamente fisicamente tratada com imersão em água e a amostra posteriormente mercerizada. O teor de umidade que era de 23 % (amostra CASM) passou para 11 % (amostra CAM). Isto pode ter ocorrido, pois no processo de mercerização ocorre o contato de produtos químicos com as fibras, o que causa reações com as moléculas de água e, conseqüentemente, a remoção de compostos da estrutura das fibras (Kabir et al., 2012). Esse tipo de tratamento também pode aumentar a resistência à umidade das fibras devido à redução de grupos hidrofílicos (John and Anandjiwala, 2008).

As amostras mercerizadas (M, SAM e CAM) apresentaram teores de cinzas consideravelmente superiores aos apresentados pelas amostras somente fisicamente tratadas (tanto sem, quanto com imersão em água) (amostras SASM e CASM) quanto pela amostra sem tratamento prévio (ST). O aumento no teor de cinzas apresentado pelas fibras naturais devido à mercerização também foi observado para as fibras de *Coccinia grandis*. L, mercerizadas com uma solução de NaOH 5 % por 45 min em

temperatura de 30 °C (SenthamaraiKannan; Kathiresan, 2018). O aumento da porcentagem de cinzas das amostras mercerizadas pode ter ocorrido devido à redução de substâncias amorfas como a lignina (Saravanakumar et al., 2014), como observado na Tabela 4.7. O teor de proteína das amostras de engaço de uva não sofreu alterações expressivas frente aos diferentes tratamentos.

Em estudos prévios realizados por Engel et al. (2019a), engaço de uva *Cabernet Sauvignon* foi incorporado em biocompósitos à base de amido de mandioca. No estudo, os autores relataram a presença de 0,6 % de lipídeos na composição química do engaço, valor similar ao observado para a amostra sem tratamento (ST), de acordo com a Tabela 4.7. Observou-se que os tratamentos físicos não promoveram modificações no teor de lipídeos das amostras analisadas no presente estudo, pois tanto a amostra fisicamente tratada imersa em água quanto a amostra não imersa em água apresentaram conteúdo lipídico igual a 0,6 % (amostras CASM e SASM). Entretanto, a aplicação de um tratamento químico, neste caso a mercerização, provocou redução do conteúdo lipídico dos engaços. Após a mercerização o teor de lipídeos foi de 0,1 % para a amostra M e de 0,2 % para as amostras SAM e CAM.

Além da redução no teor de lipídeos, as amostras mercerizadas apresentaram diminuição no teor de lignina. Esse resultado era esperado, uma vez que o tratamento alcalino modifica a superfície das fibras a partir da remoção de certa quantidade de componentes não celulósicos como lignina e hemicelulose (Vardhini et al., 2016), cera e óleos que recobrem a superfície externa das fibras naturais (Faruk et al., 2012). Estudos sugerem que a solução de NaOH penetra na fibra e solubiliza materiais de baixa massa molar, como lipídeos e lignina, expondo a celulose (SenthamaraiKannan; Kathiresan, 2018), cujo teor de fato aumentou após a mercerização, tanto para a amostra M, quanto para as amostras SAM e CAM (Tabela 4.7). A maior exposição das moléculas de celulose pode aumentar o número de possíveis sítios reacionais e, conseqüentemente, ocasionar uma melhora na adesão das fibras quando incorporadas em matrizes poliméricas (Gandini, 2009).

Embora possa ocorrer certo grau de solubilização das hemiceluloses em meios alcalinos (Teli e Jadhav, 2017), os teores de hemicelulose dos engaços avaliados aparentemente permaneceram inalterados após a mercerização, sendo possível observar apenas um leve aumento para a amostra M. Possivelmente, as condições do tratamento alcalino aplicadas não tenham sido suficientemente intensas para proporcionar

mudanças significativas na composição dos engaos de uva, uma vez que a eficácia deste tipo de tratamento depende da concentração da solução e do tipo de álcali utilizado no processo, do tempo de tratamento, da temperatura (Fiore et al., 2015) e do tipo de fibra. Portanto, diferentes modificações podem ser observadas utilizando distintas condições de tratamento.

4.2.2 Aspecto visual, morfologia e análise do tamanho de partícula

Na Figura 4.7 são apresentados o aspecto visual e a morfologia das amostras de engaos de uva avaliadas nesse estudo. Diferenças relacionadas à cor das amostras são visualmente perceptíveis; é possível observar que o processo de mercerização causou escurecimento das amostras M, SAM e CAM (Figura 4.7b, e, f). Após a realização da mercerização, seguida por uma etapa de secagem, as amostras apresentaram aspecto queimado. Além disso, a partir das imagens obtidas com auxílio do microscópio óptico (ampliação de 10×), é possível observar que o engao CASM apresentou maior assimetria entre as amostras (Figura 4.7d).

No entanto, como as imagens do microscópio representam apenas uma pequena parcela do total de partículas, e devido às evidentes diferenças dimensionais observadas, uma análise granulométrica foi realizada. Os resultados do tamanho das partículas das amostras, medidos por difração a laser, são apresentados na Tabela 4.8. Embora o diâmetro médio das amostras de engao de uva tenha variado de 232 μm (amostra ST) a 452 μm (amostra M), não foi possível observar diferenças significativas entre esses resultados. Esse resultado revela a elevada variabilidade de tamanhos das amostras, como mostrado na Figura 4.7, corroborado pelos elevados desvios padrão e valores de SPAN da análise do tamanho das partículas (Tabela 4.8).

No que diz respeito aos valores de SPAN, que são indicativos da amplitude da distribuição granulométrica (polidispersidade amostral) (Teeranachaideekul et al., 2007), os resultados variaram de 2,8 (amostra CASM, com a distribuição mais estreita de tamanhos de partícula) a 7,1 (amostra CAM, com a distribuição mais larga de tamanhos de partícula, como pode ser observado no Apêndice B). Assim como para os valores do diâmetro médio das amostras, os valores de SPAN também não apresentaram diferenças significativas.

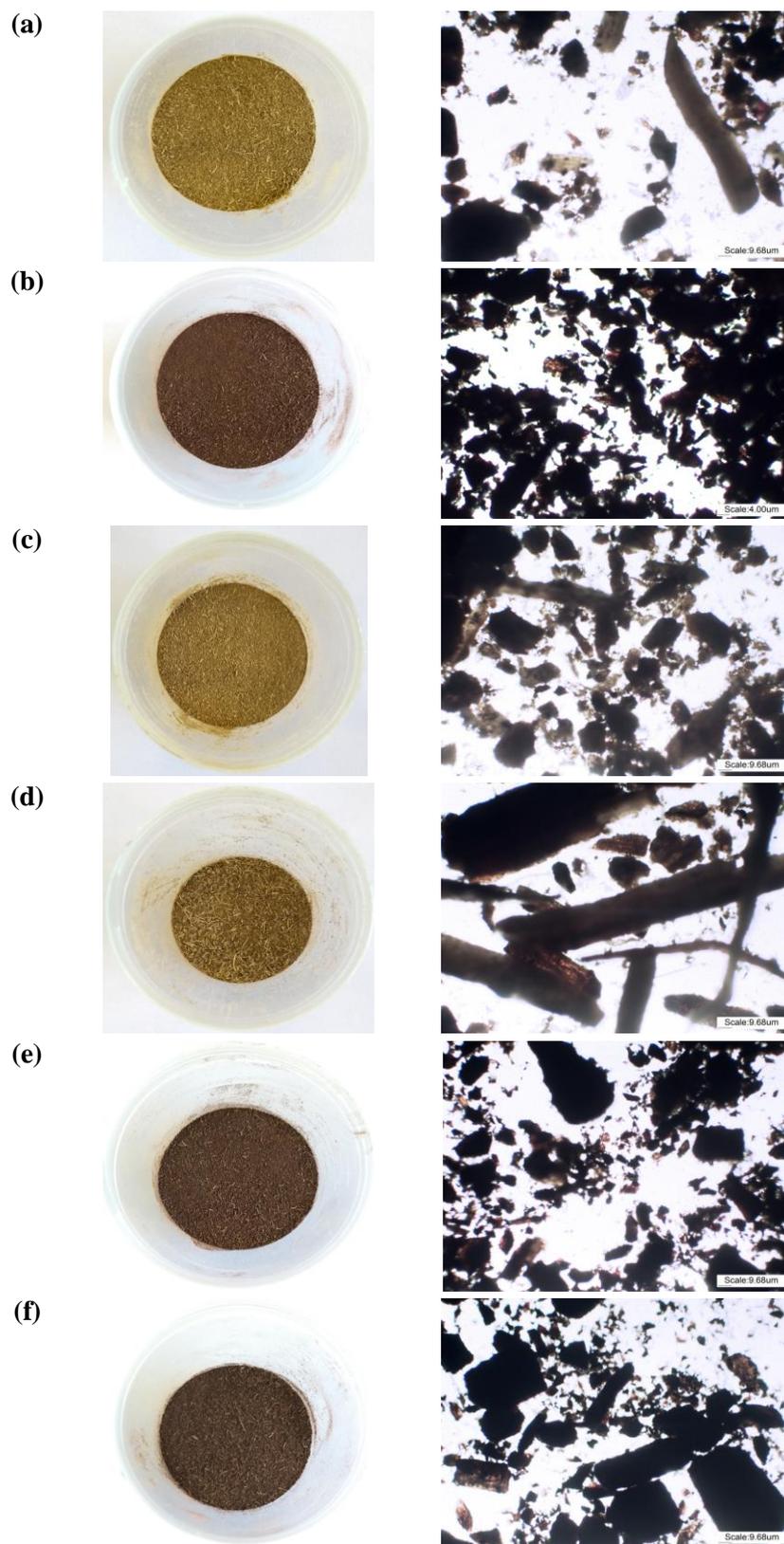


Figura 4.7. Aspecto visual e morfologia (ampliação de 10 \times , modo transmitância) dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM).

Vale ressaltar que maiores dificuldades nas etapas de trituração e peneiramento dos engaços de uva foram observadas para a amostra CASM, e as partículas obtidas não apresentaram formato arredondado como as demais (Figura 4.7d), o que pode ter prejudicado a análise e causado alguma discrepância nos resultados observados. A não ocorrência de diferenças significativas entre os valores de diâmetro médio e SPAN dos engaços de uva pode ter sido causada pela estrutura assimétrica e disforme das partículas, resultando em valores de desvio padrão bastante elevados em alguns casos.

Tabela 4.8. Análise granulométrica dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).

Amostra	$d_{10\%}$ (μm)	$d_{50\%}$ (μm)	$d_{90\%}$ (μm)	Diâmetro médio (μm)	SPAN
ST	11 ± 2^b	159 ± 41^a	570 ± 69^c	232 ± 42^a	$3,6 \pm 0,5^a$
M	25 ± 2^a	307 ± 96^a	1058 ± 32^a	452 ± 20^a	4 ± 1^a
SASM	$9,44 \pm 0,01^b$	146 ± 6^a	645 ± 29^{bc}	243 ± 16^a	$4,36 \pm 0,01^a$
CASM	31 ± 1^a	292 ± 51^a	852 ± 8^{abc}	380 ± 29^a	$2,8 \pm 0,5^a$
SAM	27 ± 8^a	300 ± 282^a	925 ± 95^{ab}	406 ± 152^a	5 ± 4^a
CAM	$21,7 \pm 0,5^{ab}$	167 ± 8^a	998 ± 166^a	365 ± 33^a	$7,1 \pm 0,8^a$

$d_{10\%}$ representa o diâmetro de partícula correspondente a 10 % da distribuição cumulativa; $d_{50\%}$, o diâmetro de partícula correspondente a 50 % da distribuição cumulativa; e $d_{90\%}$, o diâmetro de partícula correspondente a 90 % da distribuição cumulativa. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam que houve diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

4.2.3 Morfologia

Na Figura 4.8 são exibidas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície, da seção longitudinal e da seção transversal dos engaços de uva avaliados nesse estudo. As amostras que não foram tratadas por álcalis (Figura 4.8a, c, d) apresentam impurezas em suas superfícies, como também foi relatado no estudo realizado por Fiore et al. (2015). Uma das modificações causadas pelo tratamento alcalino foi o aumento da rugosidade da superfície das amostras mercerizadas (Figura 4.8b, e, f).

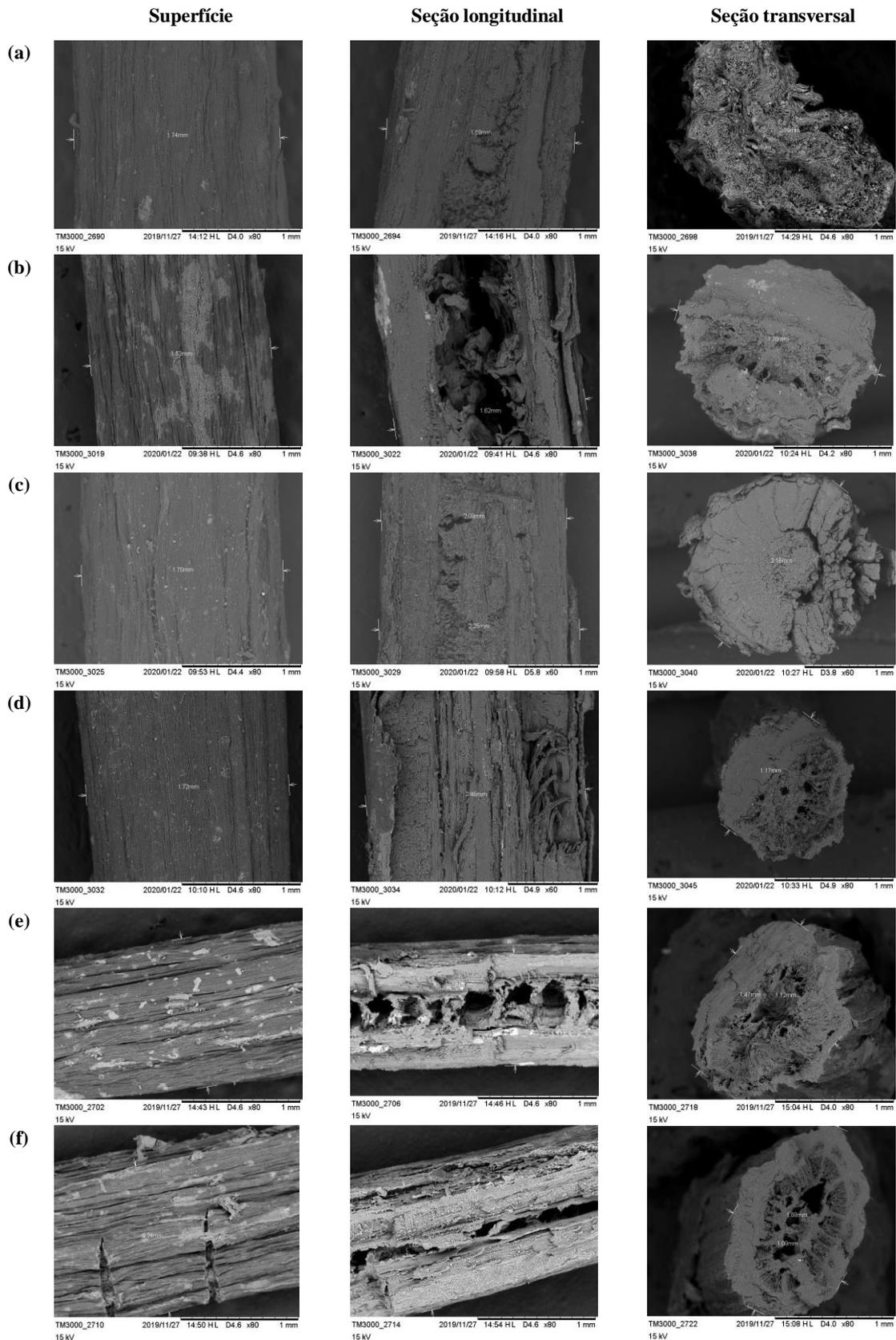


Figura 4.8. Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM). Ampliação de 80×, tensão de aceleração de 15 kV.

Esse fenômeno pode estar relacionado à ruptura de ligações de hidrogênio na estrutura da rede (Agrawal et al., 2000), além da remoção de componentes como lignina, substâncias cerosas e óleos naturais que cobrem a superfície externa da parede celular da fibra, como foi comprovado pela análise da composição química dos engaços SAM e CAM, descrita anteriormente na seção 4.2.1. A remoção de tais componentes não celulósicos da superfície da fibra pode proporcionar a exposição das fibrilas e o consequente aumento da disponibilidade de grupamentos hidroxila (Chaitanya; Singh, 2016), resultando em uma superfície mais áspera (Mohanty; Misra; Drzal, 2001). Este aumento da rugosidade das fibras pode melhorar a adesão na interface entre a fibra e o polímero (Kalia et al., 2009) e, posteriormente, causar melhorias nas propriedades mecânicas do compósito. A amostra que não sofreu nenhum tipo de tratamento (amostra ST, Figura 4.8a), juntamente com as tratadas fisicamente (amostras SASM e CASM, Figura 4.8c, d, respectivamente), apresentaram superfícies mais lisas, sem rachaduras evidentes.

Resultados semelhantes foram observados por Borsoi et al. (2019), que mercerizaram engaços de uva da variedade *Vitis vinifera* L. com uma solução 10 % de NaOH por 1,5 h a 50 °C. Os autores observaram que o tratamento químico influenciou significativamente a morfologia das amostras. Foi observada a remoção de ceras e componentes não celulósicos da superfície da fibra, o que aumentou sua rugosidade e diminuiu seu diâmetro, comprovando a capacidade de remoção destes componentes pela utilização de agentes químicos (Collazo-Bigliardi; Ortega-Toro; Boix, 2018).

Modificações significativas ocorreram no interior das amostras mercerizadas. Como pode ser visto nas imagens das seções longitudinais e transversais, o interior das amostras M, SAM e CAM tornou-se oco (Figura 4.8b, e, f), além disso, todos os tratamentos resultaram em estruturas transversais uniformes, com formato mais definido e circular, enquanto a seção transversal da amostra sem tratamento apresentou aspecto mais achatado. As amostras quimicamente tratadas apresentaram morfologia semelhante à observada para fibras de coco mercerizadas (Silva et al., 2000), sendo possível observar lacunas na parte central.

Os resultados sugerem que o lúmen central, conforme esquematizado na Figura 4.9, foi danificado pelo processo de mercerização (John; Anandjiwala, 2008). Além disso, a amostra tratada fisicamente imersa em água e, posteriormente tratada quimicamente (amostra CAM, Figura 4.8f), apresentou danos mais intensos, com

maiores rachaduras visíveis na seção transversal. Esse comportamento pode ter sido ocasionado pela combinação dos dois tratamentos: primeiro a imersão das fibras em água quente e, em seguida, em uma solução 10 % de NaOH por 4 h. O tempo de imersão dos engaços de uva na solução alcalina aplicada neste estudo pode ser a razão pela qual a superfície dessa amostra (CAM) apresentou maiores modificações em comparação com as demais.

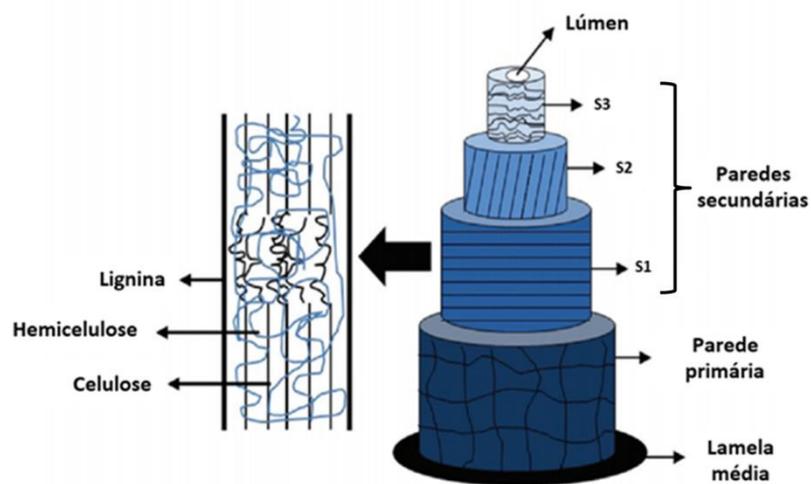


Figura 4.9. Representação esquemática da estrutura de uma fibra natural: lamela média, parede primária, S1 – parede secundária externa, S2 – parede secundária média e S3 – parede secundária interna e lúmen. Fonte: Silva et al. (2009), adaptado de Pereira et al. (2015).

4.2.4 Capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV)

A análise da CAA de fibras naturais é um parâmetro importante a ser avaliado, pois informa o conteúdo aproximado de água que deverá ser incorporado à matriz polimérica a fim de otimizar a processabilidade do material durante o desenvolvimento de compósitos. É importante destacar, no entanto, que embora seja relatado na literatura que a mercerização possa melhorar a resistência à umidade das fibras (Fiore et al., 2015; Hashim et al., 2012), a maioria dos estudos relacionados ao tratamento de fibras com álcalis não apresenta dados sobre essa propriedade. Na Tabela 4.9 estão apresentados os resultados obtidos para a análise de CAA dos engaços de uva avaliados no presente estudo. É possível observar que a realização do tratamento químico (mercerização) não promoveu alterações na capacidade de absorção do engaço de uva, uma vez que os

valores de CAA das amostras ST e M não apresentaram diferença significativa. Isso pode ter acontecido devido à baixa concentração da solução alcalina (10 % m/v) e/ou ao relativamente curto tempo de imersão (4 h) usados para mercerização das amostras. Essas condições provavelmente foram insuficientes para causar modificações significativas na CAA das fibras. A combinação dos tratamentos (físico + químico) também não causou alterações significativas na CAA dos engaços de uva, uma vez que as amostras SAM e CAM apresentaram CAA estatisticamente iguais entre si e iguais às das amostras ST e M.

Tabela 4.9. Capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de etanol (CAE) e capacidade de absorção de vinho (CAV) dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).

Amostra	CAA (g água/g amostra seca)	CAE* (g etanol/g amostra seca)	CAV** (g vinho/g amostra seca)
ST	2,94 ± 0,02 ^{bA}	1,15 ± 0,01 ^{bC}	2,57 ± 0,04 ^{bB}
M	3,163 ± 0,002 ^{bA}	0,74 ± 0,01 ^{cC}	2,6 ± 0,1 ^{bB}
SASM	2,2 ± 0,1 ^{cA}	1,2 ± 0,1 ^{bB}	2,08 ± 0,05 ^{cA}
CASM	3,9 ± 0,1 ^{aA}	1,57 ± 0,02 ^{aC}	3,61 ± 0,01 ^{aB}
SAM	3,1 ± 0,1 ^{bA}	0,73 ± 0,04 ^{cC}	2,56 ± 0,02 ^{bB}
CAM	3,02 ± 0,05 ^{bA}	0,72 ± 0,01 ^{cC}	2,6 ± 0,1 ^{bB}

*Etanol anidro PA

**Vinho tinto fino seco *Cabernet Sauvignon* (12 % vol.)

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam que houve diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam que houve diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

As alterações mais expressivas na CAA foram observadas apenas para os engaços de uva tratados fisicamente (amostras SASM e CASM). Quando os engaços não tiveram contato direto com a água, a CAA diminuiu significativamente até um valor mínimo e os engaços absorveram 2,2 g de água por g de amostra seca (amostra SASM). No entanto, quando os engaços foram fisicamente tratados imersos em água, a CAA máxima foi obtida e as fibras foram capazes de absorver 3,9 g de água por g de amostra seca (amostra CASM). Vale ressaltar a semelhança observada entre as composições

químicas das amostras SASM e CASM, com diferenças apenas relacionadas ao teor de cinzas, e principalmente, ao teor de umidade (8 % para a amostra SASM e 23 % para a amostra CASM, como mostrado na Tabela 4.7). Isso pode ter influenciado os resultados e comprovado a maior hidrofiliabilidade da amostra CASM.

No estudo realizado por Silva et al. (2020), fibras comerciais de eucalipto foram termicamente tratadas à 140, 170, 200 e 230 °C. Os autores observaram que as diferentes temperaturas empregadas no tratamento não influenciaram a absorção de água das fibras, que foram estatisticamente iguais à da amostra controle. No entanto, foi reportado que o tratamento térmico realizado em temperaturas mais elevadas (200 e 230 °C) pode ter causado a degradação de componentes hidrofílicos das fibras, como hemiceluloses, o que poderia causar uma redução na absorção de água. Ao compararmos as condições do trabalho supracitado com as do presente estudo, pode-se perceber que as temperaturas aplicadas no tratamento térmico dos engaços de uva foram inferiores (120 °C). Além disso, como observado na Tabela 4.7, a composição de hemiceluloses permaneceu praticamente inalterada entre as amostras SASM e SAM, e entre as amostras CASM e CAM. Portanto, não é possível explicar o aumento na CAA das amostras mercerizadas a partir do conteúdo de hemicelulose.

Um dos possíveis fatores que podem ter contribuído para o aumento da CAA observada para a amostra SAM (física e quimicamente tratada) é a redução no conteúdo de lipídeos desta amostra quando comparado à amostra SASM (apenas tratada fisicamente). Devido à diminuição no conteúdo de componentes hidrofóbicos, maiores quantidades de água podem ter se ligado à superfície das fibras da amostra SAM. Entretanto, este comportamento não foi observado entre as amostras CASM e CAM, sendo observada uma redução na CAA para a amostra CAM. Além disso, de acordo com as microscopias das seções longitudinais e transversais, apresentadas na Figura 4.8, era esperado que as amostras mercerizadas (M, SAM e CAM) apresentassem maiores valores de CAA, uma vez que possuem estrutura interna oca, com maior área superficial disponível para ocorrência de ligações com moléculas de água, fato que também não foi observado, pois tanto a amostra M quanto as amostras SAM e CAM apresentaram CAA estatisticamente iguais à da amostra ST.

Alguns autores afirmam que o teor de água adsorvida na madeira pode estar diretamente ligado ao ambiente no qual a amostra está situada: quando o material está situado em um ambiente úmido (como no caso da amostra SASM), ou diretamente

imerso em água (como no caso da amostra CASM) (Gao et al., 2018). Até o presente momento, esta hipótese é apresentada como a principal causa de diferença significativa da CAA das amostras SASM e CASM, que exibiram respectivamente o menor e o maior valor de CAA.

Como um dos objetivos do presente trabalho é incorporar o engajo de uva em matrizes poliméricas aplicadas no desenvolvimento de vedantes biodegradáveis, análises referentes à CAE e à CAV foram realizadas, visto que estes biocompósitos poderão entrar em contato direto com o vinho, bebida cuja composição alcoólica pode variar de 8,5 % a 14 % (vinho de mesa). O etanol é o segundo componente majoritário desta bebida, sendo a água o primeiro (Dagli, 2018). Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 4.9, observa-se que as amostras submetidas ao tratamento químico (mercerização) (amostras M, SAM e CAM) apresentaram os menores valores de CAE. Além disso, o tratamento físico aplicado previamente à mercerização não causou diferenças significativas na propriedade em análise, uma vez que as amostras M, SAM e CAM apresentaram CAE estatisticamente iguais. Não foram observadas diferenças significativas na CAE entre as amostras ST e SASM, provando que o tratamento físico das amostras sem a imersão em água foi bastante brande e, portanto, não provocou alterações na polaridade do engajo de uva. Assim como observado na análise da CAA, a amostra CASM apresentou a maior CAE.

A CAV dos engajos de uva apresentou comportamento semelhante ao observado para a CAA, o que era esperado, uma vez que a água é o componente presente em maior quantidade no vinho, sendo observadas diferenças significativas somente entre as amostras SASM e CASM. O fato de a amostra CASM ter apresentado as maiores capacidade de absorção, tanto para água, quanto para etanol e vinho, pode ter ocorrido devido ao tratamento físico com imersão direta dos engajos de uva em água quente por 15 min, a 120 °C. Este tratamento pode ter proporcionado a quebra de algumas cadeias, com conseqüente formação de radicais e criação de grupos polares na superfície das fibras, aumentando a capacidade de absorção, como reportado no estudo conduzido por Giordano e Campos (2009). Esses autores aplicaram outro tipo de tratamento físico, com descarga corona, em fibras de algodão. Após o tratamento físico, a posterior mercerização das amostras, cujo esquema reacional é mostrado na Figura 4.10, pode ter sido ineficiente e, portanto, alterações na hidrofobicidade das fibras não puderam ser observadas. Além disso, embora o vinho seja majoritariamente

composto por água, foi possível observar que somente para a amostra SASM não houve diferença significativa entre a CAA e a CAV.

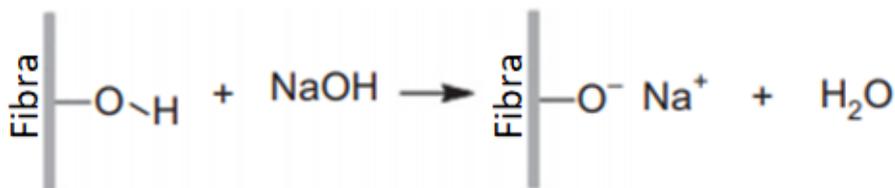


Figura 4.10. Mecanismo de tratamento alcalino de fibras naturais. Fonte: Adaptado de Ferreira, Cruz e Fangueiro (2019).

Devido à remoção de lipídeos, uma maior afinidade das fibras com a água seria esperada. Entretanto, a substituição de hidroxilas por íons sódio, decorrentes do tratamento alcalino, pode ter proporcionado um aumento na hidrofobicidade das fibras. Dessa forma, observa-se que os resultados finais não são previsíveis, visto que eles dependem da interação entre diversos fatores, como a presença de diferentes compostos nas fibras, assim como das condições de tratamento aplicadas.

4.2.5 Análise termogravimétrica

A partir dos termogramas apresentados na Figura 4.11 é possível observar que todas as amostras de engaço de uva apresentaram um primeiro estágio de perda de massa devido à presença de água fracamente ligada à superfície das partículas e na forma de água adsorvida (Collazo-Bigliardi; Ortega-Toro; Boix, 2018) que foi evaporada em torno de 60 °C. Devido ao maior teor de umidade da amostra CASM (23 %), que pode ter sido causado pelo contato direto da amostra com a água durante o tratamento físico, foi observada uma perda de massa mais pronunciada nesta amostra, em torno de 20 %. O TGA das amostras não mercerizadas (ST, SASM e CASM) mostra que a decomposição ocorre em dois estágios principais, enquanto para as amostras mercerizadas (M, SAM e CAM), a decomposição ocorre em apenas um estágio principal.

Mesmo apresentando comportamentos termogravimétricos diferentes, todas as amostras iniciaram a degradação mais intensa em uma faixa de temperatura que variou entre 200 °C e 300 °C, caracterizada pela perda de hemicelulose e pelo estágio inicial da degradação da lignina (Teli; Jadhav, 2017). Além disso, é possível observar que o

processo de mercerização causou a degradação destes componentes em temperaturas menores (em torno de 260 °C), enquanto nas demais amostras a degradação começou em torno de 300 °C, mostrando, portanto, a maior estabilidade térmica das amostras não mercerizadas. Comportamento semelhante foi relatado para a piaçava amazônica (*Leopoldinia piassaba*) mercerizada, que apresentou temperaturas de decomposição mais baixas quando comparada às fibras não tratadas (Rebello et al., 2019). A menor estabilidade térmica das amostras mercerizadas pode ter sido causada pela remoção de materiais orgânicos, como lignina, substâncias cerosas e óleos naturais (Zimmermann et al., 2014), como evidenciado pela composição química apresentada na seção 4.2.1.

A celulose é o componente de maior resistência térmica do grupo dos carboidratos, decompondo-se em temperaturas superiores a 350 °C (Collazo-Bigliardi; Ortega-Toro; Boix, 2018). Sua decomposição pode ser observada, para as amostras mercerizadas, em torno de 330 °C, enquanto para as não mercerizadas esse estágio ocorreu em torno de 400 °C, comprovando a elevada estabilidade térmica. Como a lignina apresenta uma estrutura complexa, contendo anéis aromáticos com diversas terminações e estrutura reticulada, sua degradação ocorre lentamente dentro de uma ampla faixa de temperatura (Jia et al., 2020). Segundo Aboyade et al. (2011) e Luangkiattikhun et al. (2008) a degradação da lignina pode ocorrer de 180 a 900 °C. Como mostrado na Figura 4.11, acima de 330 °C são observadas algumas das principais diferenças entre os termogramas. Após os estágios finais de degradação da celulose e da lignina, as amostras mercerizadas (M, SAM e CAM) foram rapidamente transformadas em resíduo carbonáceo (cinzas), enquanto as não mercerizadas (ST, SASM e CASM) apresentaram um estágio adicional de degradação, em torno de 460 °C.

As amostras M, SAM e CAM (mercerizadas) apresentaram maiores porcentagens de compostos inorgânicos residuais, 37 % para a amostra M, 41 % para a amostra SAM e 36 % para a amostra CAM. Os produtos finais da degradação das fibras consistem em resíduos e impurezas não degradados, além de resíduos remanescentes do tratamento químico das fibras com NaOH (Borsoi et al., 2019). Estes resultados são consistentes com o teor de cinzas observado para as amostras mercerizadas, conforme relatado na seção 4.2.1. Quanto à mercerização dos engaços de uva *Vitis vinifera* L, avaliada por Borsoi et al. (2019), também foi observado que a estabilidade térmica das fibras diminuiu após o tratamento alcalino, e que essa redução foi atribuída à remoção

de fragmentos de lignina de baixa massa molar que se degradam em uma faixa de temperatura mais baixa (Collazo-Bigliardi; Ortega-Toro; Boix, 2018).

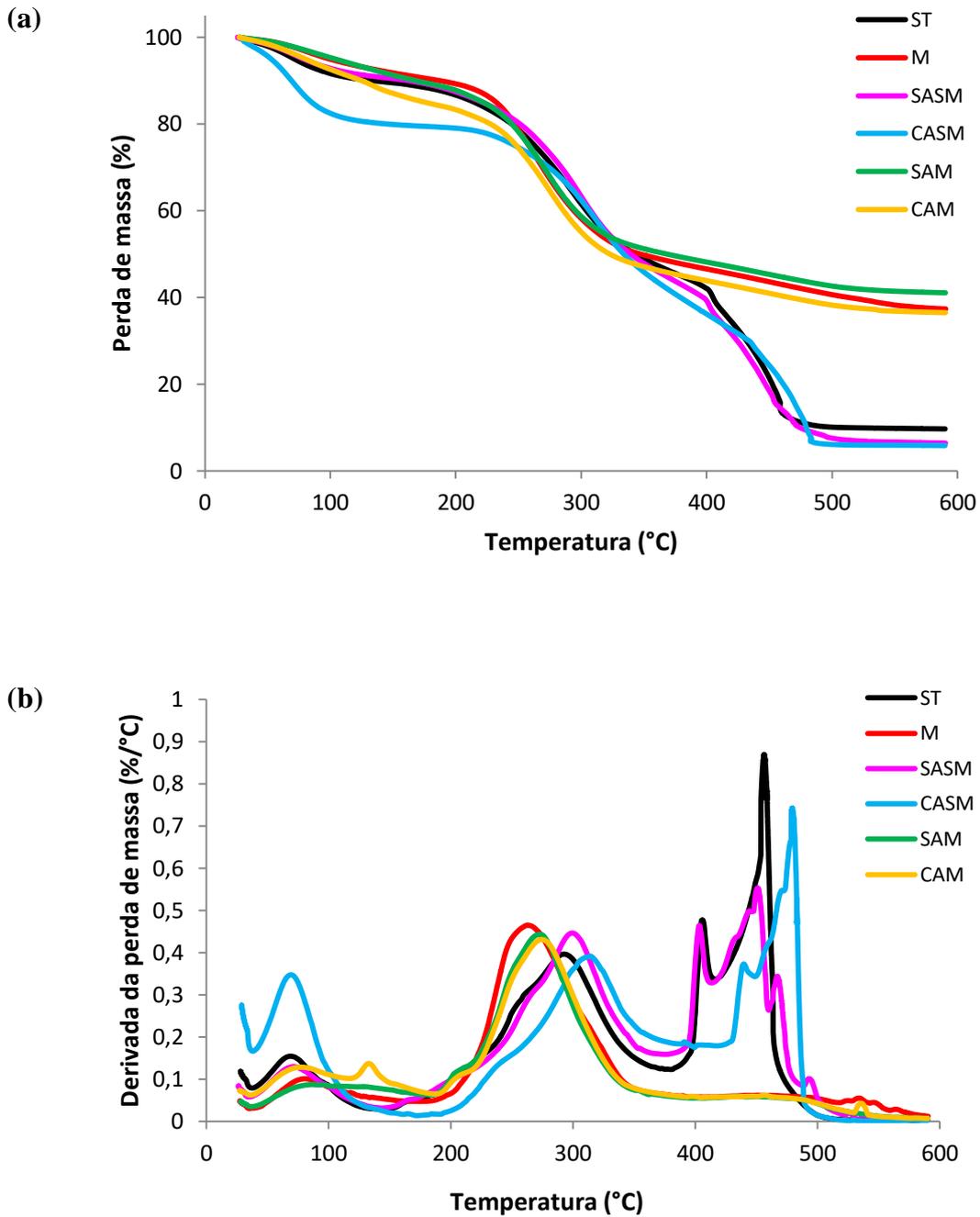


Figura 4.11. Comportamento termogravimétrico: (a) TGA e (b) DTGA dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).

Em geral, foi possível observar que os termogramas das amostras tratadas fisicamente apresentaram leve deslocamento à direita quando comparados ao da amostra ST, indicando, portanto, um aumento da estabilidade térmica das mesmas, pequeno para a amostra SASM, e um pouco mais acentuado para a amostra CASM. Por outro lado, o tratamento químico diminuiu a estabilidade térmica dos engaços de uva. Os termogramas das amostras M, SAM e CAM foram deslocados para a esquerda em relação à amostra ST. Apesar das diferenças encontradas, pode-se observar que as amostras de engaço de uva avaliadas no presente estudo apresentam possibilidade de incorporação em matrizes poliméricas para obtenção de biocompósitos, uma vez que suportam processamentos em temperaturas elevadas (em torno de 200 °C), geralmente aplicadas no processo de termocompressão, sem apresentar degradação térmica dos seus componentes químicos majoritários.

4.2.6 Estrutura química

Os espectros de FTIR dos engaços de uva são mostrados na Figura 4.12. É possível observar que o espectro da amostra ST apresentou bandas características semelhantes às observadas para o engaço de uva *Cabernet Sauvignon* analisado por Engel et al. (2019b). No entanto, ao compararmos os espectros das demais amostras com o da amostra ST, é possível observar um aumento na intensidade das bandas para as amostras SASM, CASM, SAM e CAM, a exceção da amostra M, que apresentou redução na intensidade de absorção das bandas, provavelmente ocasionado pela não aplicação do tratamento físico nessa amostra.

Na faixa de 3600 a 3000 cm^{-1} observa-se a banda característica da vibração do alongamento O–H dos grupos hidroxila nas moléculas de celulose (Borsoi et al., 2019). A remoção de ligações de hidrogênio na rede é uma mudança importante esperada como resultado da mercerização e foi evidenciada pela redução da intensidade da banda de O–H em torno de 3300 cm^{-1} (Teli; Jadhav, 2017), especificamente para a amostra M, conforme o esquema reacional do tratamento alcalino (Figura 4.10). Além disso, contrariamente, foi verificado que essas bandas foram intensificadas pelo tratamento físico para as amostras SASM, CASM, SAM e CAM.

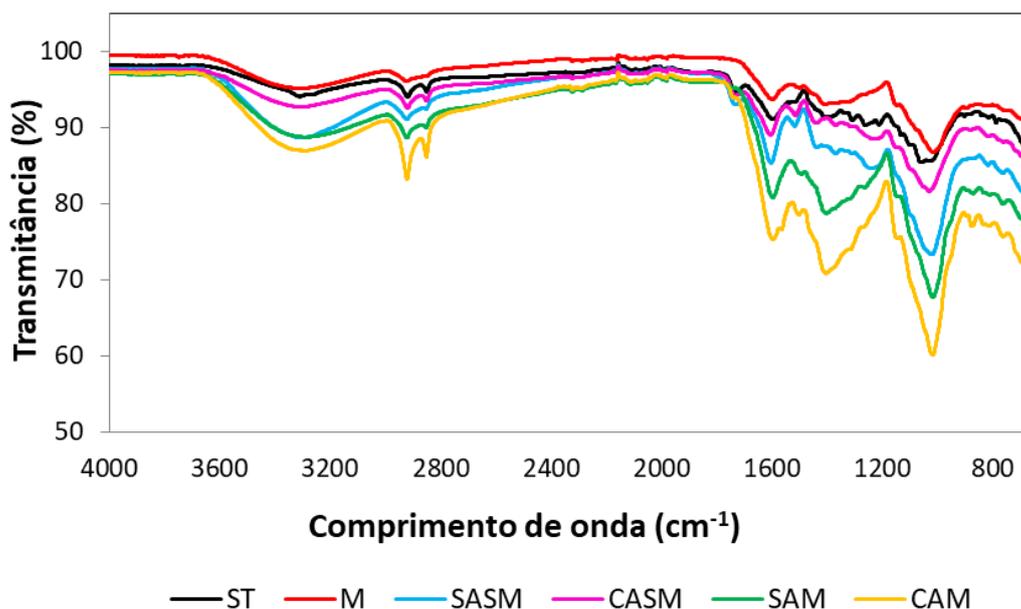


Figura 4.12. Espectros de FTIR-ATR dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).

Em torno de 2900 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , estão presentes duas bandas relacionadas à presença de pectinas, ceras e ésteres (Sánchez; Patiño; Cárdenas, 2020). A primeira corresponde à vibração do alongamento $-\text{CH}_3$ dos grupos alquil nas ligações alifáticas de celulose, lignina e hemicelulose (Borsoi et al., 2019); a segunda pode estar relacionada ao alongamento simétrico do grupamento $-\text{CH}_2$ (Sun et al., 2005); essas bandas quase desaparecem no espectro da amostra M. A banda em 1600 cm^{-1} pode estar relacionada ao grupamento $-\text{OH}$ da água adsorvida (Lojewska et al., 2005) e/ou associada à vibração do alongamento $\text{C}-\text{C}$ dos anéis aromáticos presentes na lignina (Borsoi et al., 2019).

As amostras SAM e CAM apresentaram uma banda em 1400 cm^{-1} que pode estar relacionada à flexão simétrica do grupamento $-\text{CH}_2$ presente na celulose (Borsoi et al., 2019). A banda em 1000 cm^{-1} , menos intensa para as amostras ST e M, pode estar associada ao alongamento do grupamento $\text{C}-\text{O}$ e às vibrações de deformação dos grupamentos $\text{C}-\text{H}$ da celulose (Borsoi et al., 2019). A existência e o aumento da intensidade das bandas de absorção características, especialmente para as amostras SAM e CAM, podem indicar que a celulose não foi removida pelo tratamento alcalino (Wang et al., 2018) e que o tratamento físico pode auxiliar na exposição deste

componente. Os resultados da deconvolução espectral das amostras de engaço de uva na região de 900 a 1100 cm^{-1} são apresentados no Apêndice C.

4.2.7 Cristalinidade

A celulose presente nas fibras naturais possui uma estrutura cristalina diferente da observada para a hemicelulose e a lignina, que apresentam natureza amorfa (Naili et al., 2017) e, portanto, não afetam a cristalinidade das fibras naturais (Frollini et al., 2013). O tratamento das fibras com hidróxido de sódio (NaOH) é capaz de modificar a estrutura molecular celulósica, alterando sua orientação cristalina altamente compactada, a fim de formar uma região amorfa (John; Anandjiwala, 2008). Na Figura 4.13 estão apresentados os padrões de DRX dos engaços de uva avaliados nesse estudo.

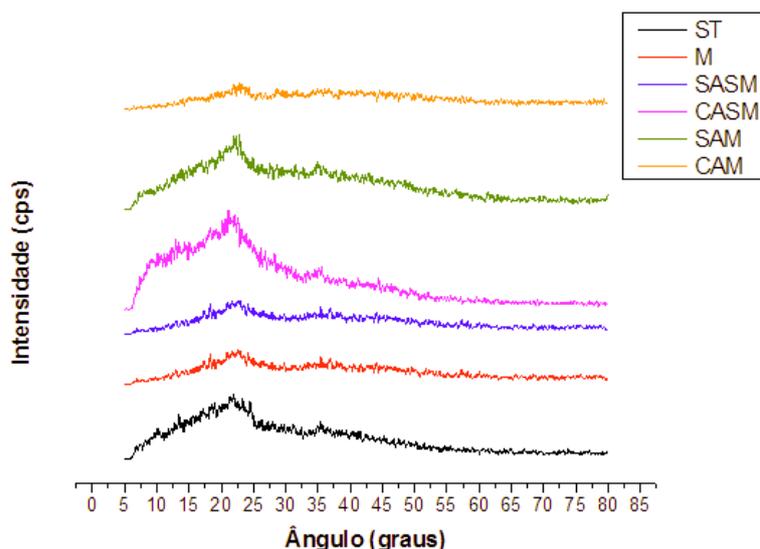


Figura 4.13. Medições de cristalinidade pela técnica de DRX dos engaços de uva sem tratamento (ST), mercerizados (M), não imersos em água, não mercerizados (SASM), imersos em água, não mercerizados (CASM), não imersos em água, mercerizados (SAM) e imersos em água, mercerizados (CAM).

Os engaços que não foram submetidos a nenhum tipo de tratamento (amostra ST), apresentaram um padrão de DRX semelhante ao dos engaços de uva *Cabernet Sauvignon* analisados por Engel et al. (2019b), com apenas um pico de baixa intensidade em torno de $2\theta = 22^\circ$, que pode estar relacionado à cristalinidade da celulose (Vercelheze et al., 2012). Não foi possível estabelecer um padrão de comportamento em relação à cristalinidade das demais amostras, uma vez que foi

observado que as amostras M, SASM e CAM apresentaram um padrão amorfo quase completo; a amostra SAM apresentou um padrão de DRX semelhante ao da amostra ST, enquanto a amostra CASM pareceu ter sua cristalinidade aumentada.

O aumento da cristalinidade que a amostra CASM apresentou pode ter sido causado devido ao tratamento físico empregado, que pode ter promovido uma nova configuração da celulose, apresentando cadeias de fibras mais bem compactadas (Wang; Qiao; Sun, 2018). É importante destacar que, dependendo da intensidade do tratamento alcalino (concentração da solução, tempo e temperatura empregados), a mercerização pode aumentar ou diminuir a cristalinidade da celulose (Kabir et al., 2012), fato que, em combinação com os tratamentos físicos aplicados aos engaços de uva, podem ter causado estes resultados.

Além disso, o tipo de fibra também pode desempenhar um papel importante na cristalinidade. Diferentes comportamentos foram observados no estudo realizado por Borsoi et al. (2019) sobre os efeitos do tratamento alcalino (solução 10 % de NaOH, 1,5 h, 50 °C) nos engaços de uva *Vitis vinifera* L. e na erva-mate (*Ilex paraguariensis* St Hil). Os autores observaram uma diminuição da cristalinidade dos engaços que pode estar relacionada a um impedimento à cristalização (Wang et al., 2018), causando, portanto, uma redução dos cristalitos, bem como uma redução de grupos hidroxila livres, responsáveis pelas ligações de hidrogênio (Buson et al., 2018). Por outro lado, a cristalinidade da erva-mate aumentou. Isso pode ter ocorrido devido a um aumento na quantidade de celulose devido à remoção parcial de lignina e hemicelulose após o tratamento alcalino (Wang; Qiao; Sun, 2018).

4.2.8 Propriedades antimicrobianas

A incorporação de resíduos agroindustriais, que por vezes apresentam em sua composição compostos bioativos, em matrizes biopoliméricas para produção de compósitos é uma alternativa ambientalmente amigável capaz de reduzir os riscos ambientais possivelmente causados pelo descarte incorreto destes materiais na natureza (Anastasiadi et al., 2009). Sabe-se que as uvas são particularmente ricas em polifenóis bioativos, especialmente flavonóides, estilbenos e ácidos fenólicos. Alguns desses polifenóis são extraídos e terminam por fazer parte da composição do vinho, mas a maioria permanece nos resíduos da vinificação, como bagaço, sementes e engaços (Torres et al., 2002). No entanto, os resíduos da indústria da uva são tradicionalmente

destinados para ração animal (Arvanitoyannis; Ladas; Mavromatis, 2006) ou usados como fertilizantes em solos (Bustamante et al., 2007), embora a atividade inibitória de extratos de uva e sementes já tenha sido comprovada contra uma variedade de micro-organismos (Baydar; Ozkan; Sagdic, 2004) e relacionada com o conteúdo de polifenóis (Arvanitoyannis; Ladas; Mavromatis, 2006).

Ao analisar os engaços de uva, foi possível observar que todas as amostras (ST, M, SASM, CASM, SAM e CAM) apresentaram atividade antimicrobiana frente ao *S. aureus* ATCC 25923, confirmada pela presença de halo de inibição, sendo que a amostra não imersa em água, não mercerizada (amostra SASM, Figura 4.14c) apresentou o maior halo de inibição. A atividade antimicrobiana observada nos engaços de uva pode ser atribuída à presença de polifenóis, que são metabólitos secundários produzidos durante o processo de crescimento da planta e/ou em resposta ao estresse ambiental (Arvanitoyannis; Ladas; Mavromatis, 2006). A partir desses resultados, é possível concluir que o tratamento térmico e/ou o tratamento químico não afetaram a capacidade inibitória desses compostos, pelo contrário, aparentemente os tratamentos melhoraram a capacidade de inibição do crescimento microbiano de bactérias gram-positivas. Com relação à *E. coli* ATCC 25922, nenhuma amostra de engaço de uva apresentou atividade antimicrobiana frente a esse micro-organismo uma vez que não foi observada a presença de halos de inibição nas imagens apresentadas na Figura 4.15. Esses resultados podem estar relacionados às diferentes estruturas celulares dos micro-organismos envolvidos no estudo.

Uma das principais diferenças referentes a bactérias gram-positivas e negativas é a espessura da camada de peptidoglicano, unidade básica da parede celular desta classe de micro-organismos, que confere rigidez mecânica à célula, além de proteger a membrana citoplasmática. Em bactérias gram-positivas, como o *S. aureus*, uma espessa camada de peptidoglicano combinado com ácido teicóico constitui a estrutura básica da parede celular.

Em contrapartida, bactérias gram-negativas, como a *E. coli*, possuem estrutura mais complexa, com uma camada mais fina de peptidoglicano próxima à membrana citoplasmática, além de uma membrana externa constituída majoritariamente por lipopolissacarídeos. Esta camada resultante fornece, portanto, uma eficaz barreira capaz de restringir a absorção de biocidas (Russell, 2001). Sendo assim, pelos resultados observados nas Figuras 4.14 e 4.15, foi possível comprovar a maior suscetibilidade do

S. aureus frente à ação dos compostos antimicrobianos presentes na composição química dos engaços de uva, e a maior resistência da *E. coli*.

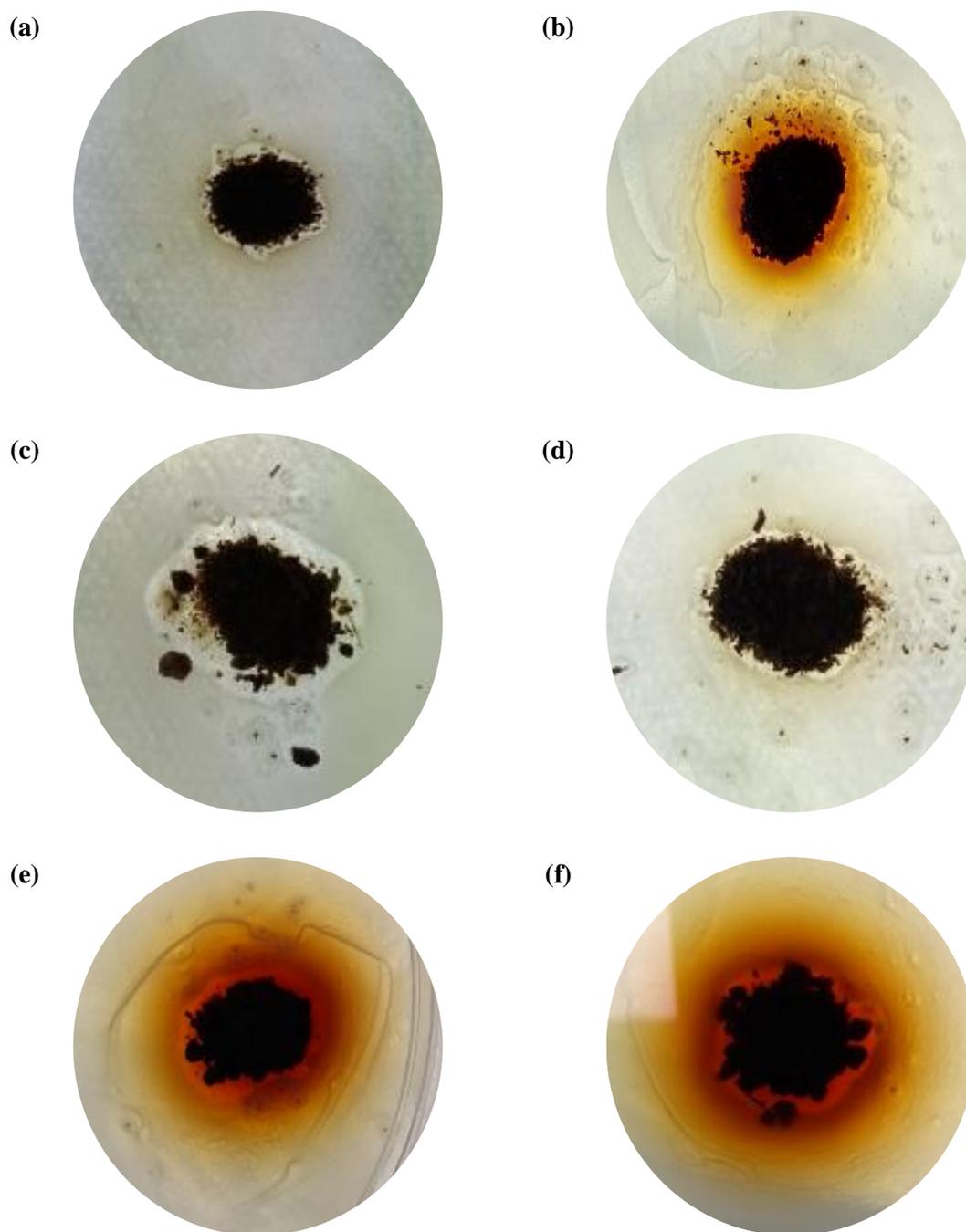


Figura 4.14. Fotografias dos ensaios de atividade antimicrobiana dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM) contra o *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.

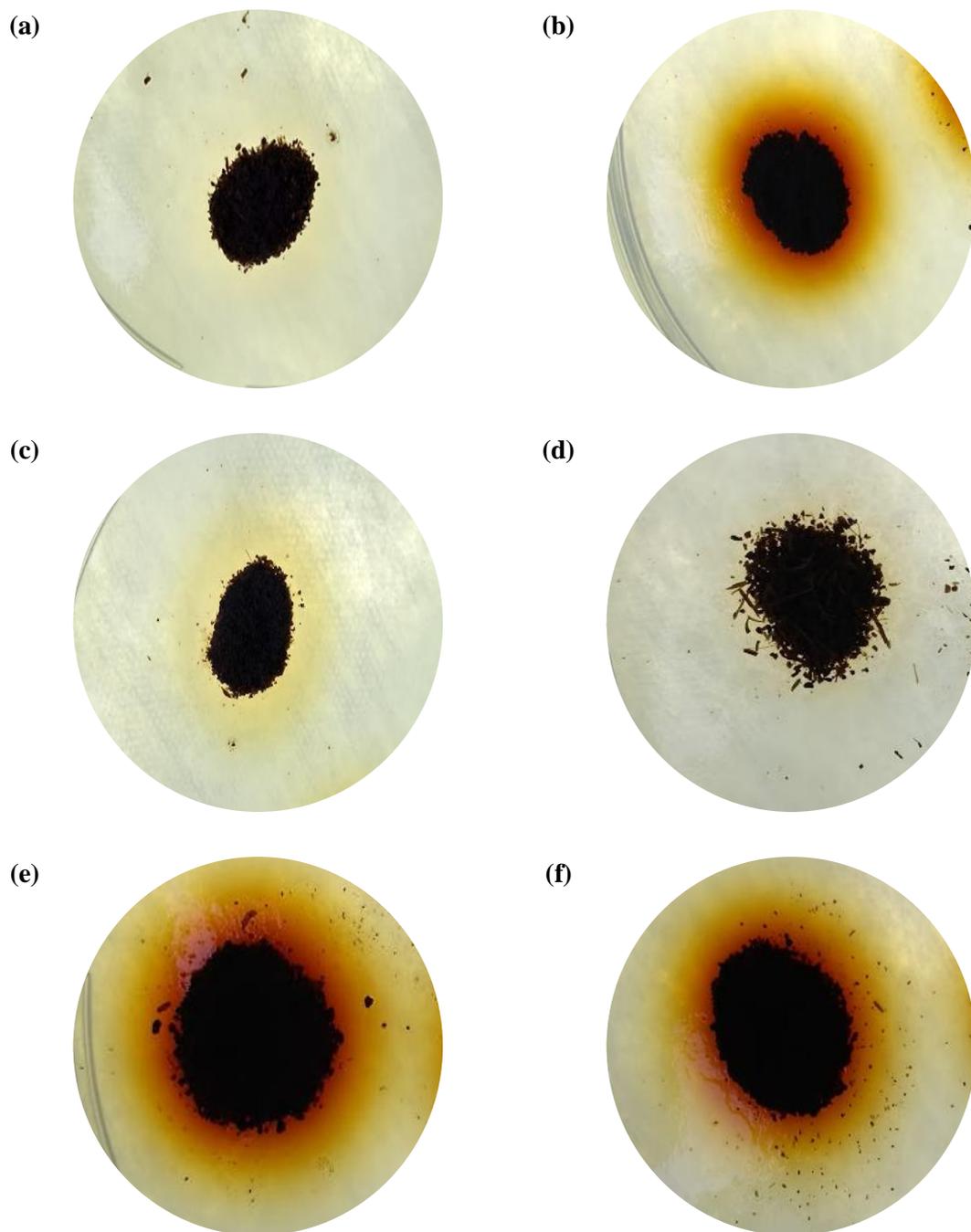


Figura 4.15. Fotografias dos ensaios de atividade antimicrobiana dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM) contra a *Escherichia coli* ATCC 25922.

4.3 Caracterização dos polímeros naturais

Nas seções a seguir são apresentados os resultados observados para a caracterização dos polímeros biodegradáveis aplicados nessa pesquisa (amido, entrecasca e fécula de mandioca e proteína isolada de soja), bem como as propriedades observadas para os biocompósitos desenvolvidos a partir dos mesmos.

4.3.1 Composição química

A industrialização da mandioca (*Manihot esculenta*), que resulta muitas vezes na obtenção de amido purificado, também envolve a geração de resíduos como casca e bagaço. A casca é o resíduo da pré-limpeza da raiz que chega à indústria, compreendendo casca (composta de casca rachada), entrecasca (entre a camada cortical e o cilindro central) e pontas de mandioca (Michelan et al., 2006). Esses resíduos, embora bastante utilizados para alimentação animal, são ricos em fibras e amido residual (Leaes et al., 2013), fatores que podem tornar tais materiais atrativos para serem incorporados na produção de biocompósitos. A composição química das matérias-primas utilizadas nesse trabalho está apresentada na Tabela 4.10.

É possível observar que o teor de umidade do amido de mandioca, dos resíduos à base de mandioca (entrecasca e fécula gelatinizada) e da proteína isolada de soja variou de 7,5 % a 13 %. Alguns estudos demonstram que farinhas com teor de umidade inferior a 14 % apresentam maior resistência ao crescimento microbiano durante o armazenamento e, portanto, apresentam condições de processamento adequadas (Hayma, 2003). As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento dos biocompósitos avaliados nesse estudo apresentaram resultados dentro do limite mencionado.

O teor de cinzas da fécula de mandioca gelatinizada foi bastante similar ao observado para o amido de mandioca nativo, 0,1 % e 0,15 %, respectivamente. Esta similaridade se deve ao fato da fécula ser um subproduto obtido durante o processamento das raízes da mandioca para a produção de amido comercial, como evidenciado na Figura 2.2. Por outro lado, a entrecasca de mandioca apresentou conteúdo de cinzas superior, igual a 4,5 %. Vale destacar que informações referentes à entrecasca de mandioca, que representa a parte branca que fica entre a casca marrom e a raiz da mandioca, são escassas na literatura, uma vez que este resíduo é geralmente removido juntamente com a casca.

Tabela 4.10. Composição química dos biopolímeros aplicados no desenvolvimento dos biocompósitos: amido de mandioca, entrecasca de mandioca, fécula de mandioca gelatinizada e proteína isolada de soja.

Matéria-prima	Amido de mandioca	Proteína isolada de soja	Entrecasca de mandioca	Fécula de mandioca gelatinizada
Componente	Conteúdo (%) (base seca)			
Umidade	11	8,1	7,5	13
Cinzas	0,15	4,9	4,5	0,1
Proteína	-	79,2	6,5	0,4
Lipídeos	-	0,5	2	0
Carboidratos*	-	7,3	56,5	86,5
Fibra insolúvel	-	0	23	0
Lignina	-	0	1	0
Celulose	-	0	5	0
Hemicelulose	-	0	17	0
Conteúdo de amido	100	0	47	77
Teor de amilose	29	0	-	31

*Calculado por diferença: Carboidratos (%) = 100 - (% umidade + % cinzas + % proteína + % lipídeos + % fibras)

Entretanto, foram relatados na literatura valores de 3 % de cinzas na entrecasca (Embrapa, 2005), valor relativamente inferior ao relatado no presente estudo. Essas diferenças podem estar relacionadas às quantidades de casca marrom que podem estar misturadas com a entrecasca e acabam afetando a composição química do resíduo. O teor de cinzas presente na proteína isolada de soja utilizada nessa pesquisa (4,9 %) foi similar ao observado no estudo conduzido por L'Hocine et al. (2006), que avaliaram a composição e as propriedades funcionais de diferentes proteínas isoladas de soja e relataram valores na faixa de 2,5 % a 4,5 %.

Segundo Ojo et al. (2017), o amido de mandioca apresenta baixo teor de proteína, menor que 1 %, como foi observado para a fécula de mandioca gelatinizada (0,4 %). Este baixo valor proteico é esperado, uma vez que o teor de proteína da polpa de mandioca crua também é bastante baixo e varia de 1 % a 3 % (Salcedo et al., 2010). A entrecasca de mandioca, entretanto, apresentou 6,5 % de conteúdo proteico, valor ligeiramente superior ao observado para a farinha de casca de mandioca (quase 4 %)

avaliada por Souto et al. (2017). É relatado na literatura que a proteína isolada de soja pode conter até 90 % de proteína em sua composição, uma vez que é obtida por extração com álcali a partir da farinha de soja desengordurada (Saenghirunwattana et al., 2014), sendo a característica mais marcante desse biopolímero. No presente estudo, a proteína isolada de soja apresentou elevado teor proteico, chegando próximo à 80 %, enquanto o teor lipídico do material foi baixo, 0,5 %.

Como pode ser observado na Tabela 4.10, e a partir das informações disponibilizadas por outros pesquisadores, produtos amiláceos apresentam baixos conteúdos lipídicos, variando de 0,3 % para o amido de mandioca (Ojo et al., 2017), até 2 % para a entrecasca (Tabela 4.10), valor semelhante ao relatado no estudo de avaliação da composição centesimal de subprodutos da mandioca realizado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) (EMBRAPA, 2005). Na composição química da fécula gelatinizada não foi detectada a presença de lipídeos.

Carboidratos representam quase 90 % da composição química do amido de mandioca (Ojo et al., 2017), considerado uma das fontes mais importantes de carboidratos na dieta humana (Pereira; Leonel, 2014) e fonte básica de energia para grande parcela da população mundial (Englyst et al., 1992). Os carboidratos também estão largamente presentes nos resíduos sólidos da mandioca, cujos teores foram iguais a 56,5 % e 86,5 % para a entrecasca de mandioca e para a fécula de mandioca gelatinizada, respectivamente. O elevado teor de fibra insolúvel na entrecasca (23 %) pode estar relacionado à presença de partes de casca de mandioca (porção marrom) nesta fração residual. Devido ao elevado teor proteico da proteína isolada de soja, o teor de carboidratos do material foi relativamente baixo, apenas 7,3 %.

Tanto a entrecasca quanto a fécula apresentam em suas composições elevados teores de amido residual e, conseqüentemente, amilose. A fécula apresentou 77 % de amido residual e teor de amilose (31 %) similar ao observado para o amido de mandioca. Enquanto o teor de amido residual da entrecasca foi de 47 %, valor relativamente inferior ao observado para as frações residuais (fécula e entrecasca) avaliadas na pesquisa realizada pela Embrapa (2005), cujo conteúdo de amido residual foi de 58 %.

4.3.2 Capacidade de absorção de água (CAA)

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.11 foi possível observar diferenças significativas nas CAA das matérias-primas destinadas ao desenvolvimento dos biocompósitos. A proteína isolada de soja apresentou a maior CAA e absorveu 4,89 g de água por g de amostra seca. Produtos comerciais à base de proteína têm uma ampla gama de capacidade de absorção de água, e os grânulos de proteína desidratada insolúvel podem reidratar e ligar até 4 vezes a sua massa em água (Ma, 2015). Este comportamento foi corroborado pelos resultados apresentados na Tabela 4.11. Devido ao fato de apresentar baixa resistência e alta absorção de umidade (confirmada pelos resultados de CAA da proteína isolada de soja), a aplicação de proteína de soja no desenvolvimento de materiais plásticos é limitada (Liu et al., 2005).

Tabela 4.11. Capacidade de absorção de água (CAA) do amido de mandioca, da entrecasca de mandioca, da fécula de mandioca gelatinizada e da proteína isolada de soja.

Matéria-prima	CAA (g água/g amostra seca)
Amido de mandioca	0,659 ± 0,002 ^c
Proteína isolada de soja	4,89 ± 0,01 ^a
Entrecasca de mandioca	2,3 ± 0,2 ^b
Fécula de mandioca gelatinizada	0,76 ± 0,01 ^c

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam que houve diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

Foi possível observar diferenças significativas entre os valores de CAA dos materiais derivados da mandioca (amido, entrecasca de mandioca e fécula gelatinizada). A entrecasca de mandioca apresentou CAA significativamente superior àquelas observadas para o amido de mandioca e para a fécula gelatinizada. Enquanto a entrecasca de mandioca absorveu 2,3 g de água por g de amostra seca, o amido de mandioca e a fécula absorveram cerca de 0,7 g de água por g de amostra seca. A composição química destas matérias-primas e o fato de serem provenientes de diferentes partes da raiz da mandioca podem ser a causa destas diferenças. Além disso, farinhas que apresentam alta capacidade de absorção de água provavelmente possuem mais constituintes hidrofílicos, como polissacarídeos (Aremu et al., 2009), entre eles

celulose e hemicelulose. Este fato pode ser corroborado pela composição química da entrecasca de mandioca (5 % de celulose, 17 % de hemicelulose) apresentada na Tabela 4.10. Esses resultados permitem inferir que ao comparar os subprodutos, a fécula gelatinizada possui características mais semelhantes ao amido de mandioca, demonstrando seu alto potencial para aplicação no setor de embalagens. Além disso, a CAA dos biopolímeros pode estar relacionada ao teor de proteína, que é muito elevado para a proteína isolada de soja, seguida da entrecasca de mandioca e, por fim, pelo amido de mandioca e fécula gelatinizada.

4.4 Caracterização dos biocompósitos

Um dos principais objetivos relacionados ao desenvolvimento dos compósitos à base de polímeros naturais, cujas caracterizações são apresentadas nesta seção, concentrou-se em avaliar a influência da adição de uma etapa de pré-gelatinização das pastas amiláceas na metodologia de obtenção das espumas, e, conseqüentemente, estudar o impacto dessa modificação nas propriedades dos biocompósitos. O amido pré-gelatinizado é constituído pelo amido que passou por um processo de aquecimento até a gelatinização antes do processo de termocompressão da pasta. A principal consequência da pré-gelatinização do amido é a destruição de sua estrutura granular, resultando em fragmentação granular completa, e perda das propriedades de birrefringência. Este tratamento, portanto, poderia proporcionar aumento da solubilidade, da capacidade de dilatação e da dispersão do amido em água fria. Entretanto, sua funcionalidade depende das condições de aquecimento (tempo, temperatura), secagem e da fonte de amido (Ashogbon; Akintayo, 2014). Devido à capacidade de formação de pastas, na indústria de alimentos, diferentes tipos de amido são aplicados como espessantes em produtos instantâneos, como sopas, sobremesas e alimentos infantis (Majzoobi et al., 2011).

Vale ressaltar que o objetivo em relação ao desenvolvimento de biocompósitos a partir de diferentes matérias-primas naturais e adição de engaços de uva tratados consiste na avaliação das suas propriedades. De acordo com os resultados e os conhecimentos adquiridos foi possível coletar informações, transformar e adaptar as formulações para, então, desenvolver rolhas biodegradáveis para serem testadas como vedantes para bebidas (vinhos e espumantes). Está é uma proposta de materiais alternativos para substituição parcial de rolhas à base de cortiça.

4.4.1 Aspecto visual, espessura, densidade aparente e morfologia

Na Figura 4.16 é apresentado o aspecto visual dos biocompósitos. É possível observar que a etapa de pré-gelatinização, incluída na metodologia de desenvolvimento de algumas amostras, promoveu alterações na superfície dos biocompósitos, que apresentaram maiores irregularidades e buracos, como pode ser observado para as amostras APG, (A+ENT)PG e FECPG. Estes defeitos possivelmente ocorreram devido à maior viscosidade dessas pastas amiláceas (Tabela 4.12) após o processo de pré-gelatinização, causando maior dificuldade para sua manipulação e a redução da capacidade de expansão.

Tabela 4.12. Viscosidade, temperatura e porcentagem de confiabilidade das medidas das pastas amiláceas empregadas no desenvolvimento dos biocompósitos à base de amido de mandioca, entrecasca de mandioca, fécula de mandioca gelatinizada e proteína isolada de soja. As medidas foram realizadas em viscosímetro de bancada com *spindle* L4.

Formulação	Viscosidade (cP)	Temperatura (°C)	Confiabilidade (%)
A	39.282 ± 791 ^d	23 ± 1 ^{ab}	79 ± 2
APG	67.766 ± 16.247 ^d	27 ± 2 ^a	86 ± 7
A+APG	122.688 ± 34.726 ^{cd}	25 ± 1 ^{ab}	98 ± 0
A+APG+PIS	484.619 ± 1.591 ^b	22 ± 1 ^b	85 ± 2
APG+PIS	248.468 ± 14.231 ^c	23 ± 1 ^{ab}	80 ± 1
A+ENT	408.565 ± 90.923 ^b	22 ± 1 ^b	95 ± 2
(A+ENT)PG	991.153 ± 61.279 ^a	24,9 ± 0,2 ^{ab}	91 ± 6
FEC	48.992 ± 7.554 ^d	21,7 ± 0,2 ^b	90 ± 2
FECPG	103.148 ± 29.357 ^{cd}	23,5 ± 1 ^{ab}	82 ± 1

Legenda: A – pasta à base de amido de mandioca nativo; APG – pasta à base de amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização; A+APG – pasta com 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado; A+APG+PIS – pasta contendo 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado, e 11 % de proteína isolada de soja; APG+PIS – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e 50 % de proteína isolada de soja; A+ENT – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca; (A+ENT)PG – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca submetidos a etapa de pré-gelatinização; FEC – pasta à base de fécula de mandioca gelatinizada; FECPG – pasta à base de fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam que houve diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

A etapa de pré-gelatinização também parece ter causado mudanças na morfologia interna dos biocompósitos, como pode ser observado na Figura 4.17 para as amostras desenvolvidas exclusivamente com amido de mandioca (amostras APG e A+APG, Figura 4.17b, c), e incorporada com entrecasca de mandioca (amostra (A+ENT)PG, Figura 4.17g). As amostras APG e A+APG apresentaram interiores com menos vazios internos quando comparadas com a amostra A, o que pode ter causado impacto nos resultados relacionados à resistência mecânica dessas amostras.

As amostras desenvolvidas com proteína isolada de soja apresentaram estruturas internas com os maiores vazios (Figura 4.17d, e). Essas estruturas podem ter sido formadas devido aos maiores teores de água dessas formulações (67 % e 71 %, respectivamente), uma vez que a proteína isolada de soja apresentou a maior CAA entre as matérias-primas avaliadas (Tabela 4.11). Assim, maior quantidade de bolhas de vapor podem ter sido formadas durante o processo de termocompressão, sendo liberadas mais facilmente das matrizes poliméricas (Pornsuksomboon et al., 2016), fazendo com que a estrutura interna dessas amostras se tornasse mais frágil, impactando tanto as propriedades mecânicas quanto a densidade aparente das mesmas.

A composição química da entrecasca de mandioca pode ter sido responsável pela mudança de cor observada nas amostras desenvolvidas com a sua incorporação (amostras A+ENT e (A+ENT)PG, Figura 4.16f, g) devido à ocorrência de reações químicas, como a caramelização e/ou a reação de Maillard, que podem ter ocorrido. A caramelização é uma reação de escurecimento não enzimático de açúcares que ocorre em temperaturas acima de 120 °C, dando origem a pigmentos mais escuros (Kocadağlı; Gökmen, 2018). A presença da entrecasca de mandioca na formulação das amostras A+ENT e (A+ENT)PG pode ter sido a causa de seu aspecto visual mais escuro, uma vez que essa matéria-prima possui baixo conteúdo proteico (6,5 %) e 56,5 % de carboidratos. Além disso, a presença de elevado conteúdo de fibras nessa matéria-prima (23 %, Tabela 4.10) pode ter contribuído para os maiores valores de viscosidade das pastas amiláceas desenvolvidas com entrecasca, como pode ser observado na Tabela 4.12.

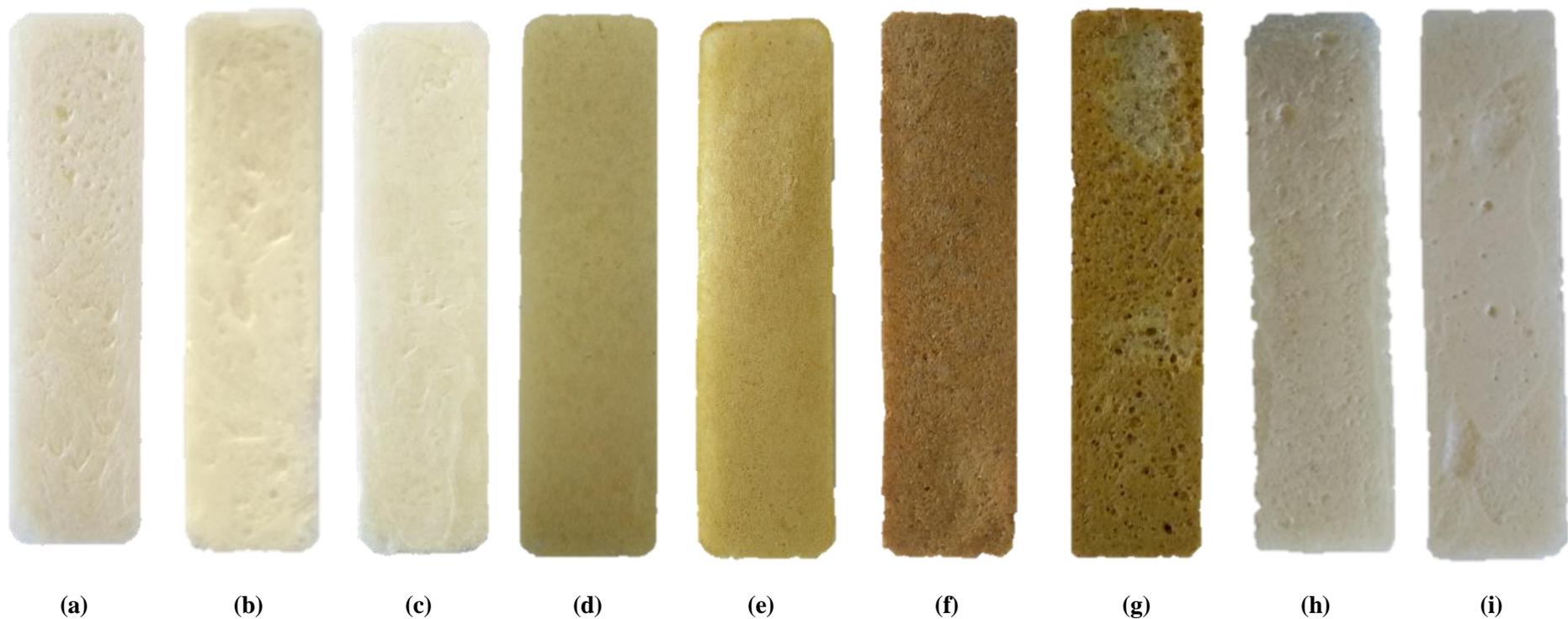


Figura 4.16. Aspecto visual dos biocompósitos produzidos à base de (a) amido de mandioca nativo (A), (b) amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização (APG), (c) amido de mandioca nativo e amido de mandioca nativo pré-gelatinizado (A+APG), (d) amido de mandioca nativo, amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e proteína isolada de soja (A+APG+PIS), (e) amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e proteína isolada de soja (APG+PIS), (f) amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT), (g) amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca submetidos à etapa de pré-gelatinização (A+ENT)PG, (h) fécula de mandioca gelatinizada (FEC) e (i) fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização (FECPG) produzidos por termocompressão à 180 °C, 70 bar e 6 min.

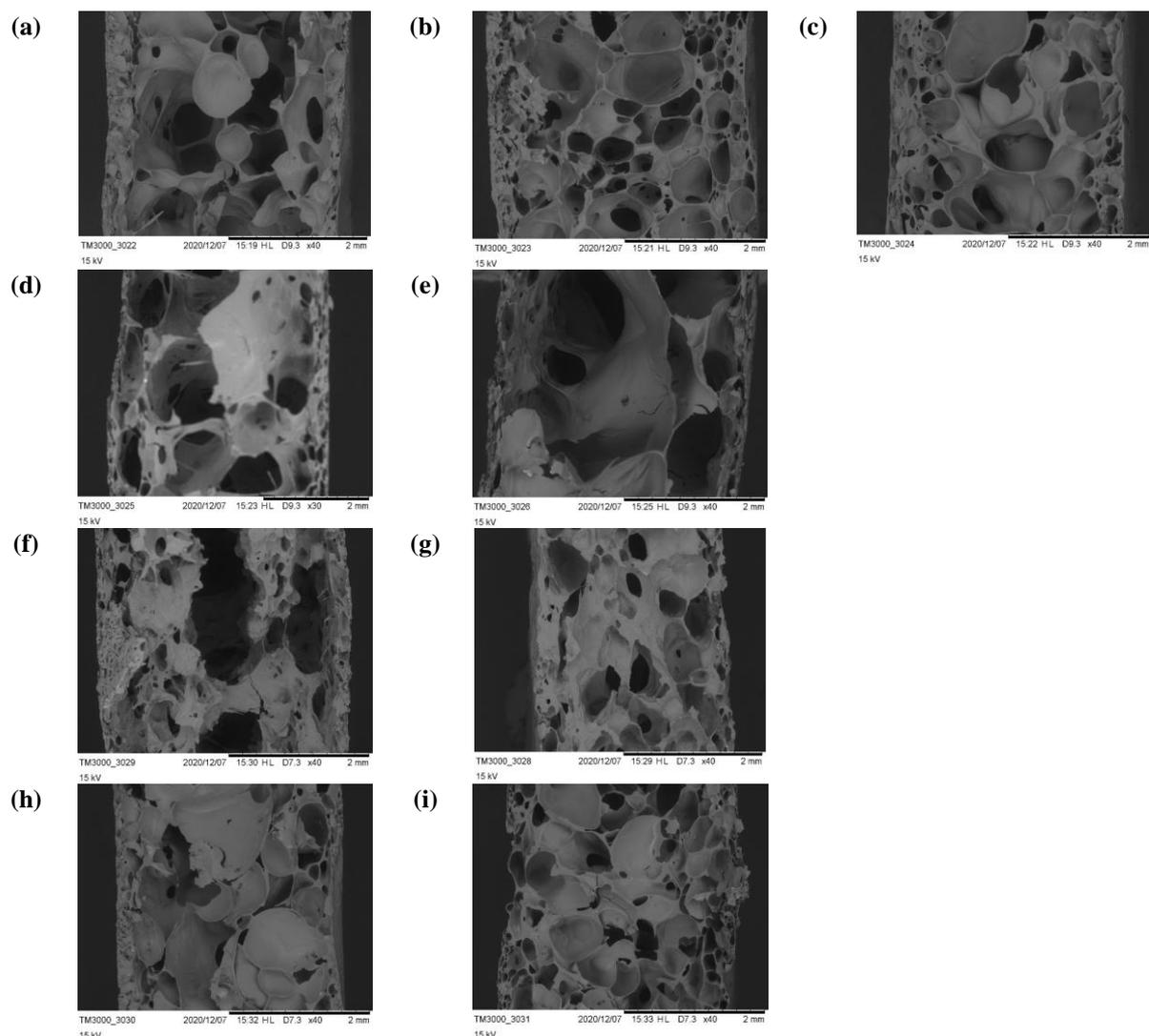


Figura 4.17. Morfologia da seção transversal dos biocompósitos produzidos à base de (a) amido de mandioca nativo (A), (b) amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização (APG), (c) amido de mandioca nativo e amido de mandioca nativo pré-gelatinizado (A+APG), (d) amido de mandioca nativo, amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e proteína isolada de soja (A+APG+PIS), (e) amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e proteína isolada de soja (APG+PIS), (f) amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT), (g) amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca submetidos à etapa de pré-gelatinização ((A+ENT)PG), (h) fécula de mandioca gelatinizada (FEC) e (i) fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização (FECPG). Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com voltagem de aceleração de 15 kV e magnificações de 30 ou 40 \times .

A etapa de pré-gelatinização causou modificações expressivas na viscosidade das pastas. Embora somente tenham sido observados aumentos significativos para as viscosidades dos pares de amostras A+APG+PIS/APG+PIS e A+ENT/(A+ENT)PG, em alguns casos, mesmo tendo sido registrados valores duas vezes superiores para as viscosidades das pastas pré-gelatinizadas, não houve diferenças estatísticas devido aos

elevados valores de desvio padrão, uma vez que a análise de viscosidade é bastante sensível à fatores como temperatura e umidade relativa do ambiente durante a realização das medições.

As amostras A+APG+PIS e APG+PIS apresentaram aparência amarelada, característica da matéria-prima que foi aplicada em seu desenvolvimento (proteína isolada de soja). Embora a proteína isolada de soja apresente altos níveis de proteína (aproximadamente 80 %, Tabela 4.10) em sua composição, devido à falta de carboidratos, as espumas produzidas com a incorporação desta matéria-prima não desenvolveram tão intensamente produtos de cor característicos da reação de Maillard (Mohanty; Misra; Drzal, 2005), reação semelhante à caramelização, em que uma série de complexas reações químicas entre aminoácidos, peptídeos ou proteínas que contêm grupos amino livres e compostos carbonílicos (açúcares) produzem uma variedade de produtos que geram sabor e cor (Wei et al. 2019), cuja intensidade é influenciada pela proporção de grupos amino e carbonila livres, temperatura e tempo (Yu et al., 2017).

A espessura dos biocompósitos variou de 2,9 mm a 3,4 mm, como apresentado na Tabela 4.13. Todas as espumas desenvolvidas no estudo apresentaram espessura superior à do EPS. Pelos resultados, somente foi possível observar diferenças significativas entre a espessura da amostra A+APG (amostra com a maior espessura) e as amostras A+APG+PIS, APG+PIS, A+ENT e (A+ENT)PG. Não foi possível estabelecer correlação quanto ao uso de um polímero específico ou a aplicação da etapa de pré-gelatinização e um aumento/diminuição da espessura das espumas. No entanto, foi possível concluir que os maiores valores de espessura dos biocompósitos foram obtidos para as formulações com maiores teores de amido. Este resultado pode estar diretamente relacionado à propriedade termoplástica de expansão dessa matéria-prima (Engel et al., 2014).

No estudo realizado por Stoffel (2015), no qual espumas com diferentes concentrações de amido de mandioca e água foram desenvolvidas, embora não tenham sido observadas diferenças estatísticas entre a espessura das amostras, a espuma com maior teor de amido (55 %), e, conseqüentemente, menor teor de água (45 %), apresentou maior espessura. Esse comportamento também foi observado no presente estudo para a amostra A+APG, cuja formulação é composta pelo maior teor de amido (51 %) e o menor conteúdo de água (43 %). Desta forma, pode-se perceber que as sutis diferenças observadas para a espessura dos biocompósitos desenvolvidos e avaliados

nesse estudo estão relacionadas em maior escala ao conteúdo total de sólidos de cada formulação. Quanto maior o teor de sólidos, maior a quantidade de pasta necessária na etapa de termocompressão para obter amostras inteiras, contínuas e padronizadas (todas as amostras têm as dimensões fixas do molde), como também foi mencionado por Machado et al. (2017).

Tabela 4.13. Porcentagem de amido das formulações, medições de espessura e densidade aparente dos biocompósitos. A amostra comercial de Isopor[®] (EPS) também foi analisada para fins de comparação.

Amostra	% de amido*	Espessura (mm)	Densidade aparente (g/cm³)
A	46	3,2 ± 0,1 ^{ab}	0,021 ± 0,001 ^{cd}
APG	46	3,2 ± 0,1 ^{ab}	0,028 ± 0,003 ^{ab}
A+APG	51	3,4 ± 0,3 ^a	0,024 ± 0,002 ^{bc}
A+APG+PIS	17	3,0 ± 0,4 ^b	0,012 ± 0,001 ^c
APG+PIS	12	3,01 ± 0,07 ^b	0,013 ± 0,002 ^c
A+ENT	27	3,1 ± 0,2 ^b	0,03 ± 0,01 ^a
(A+ENT)PG	27	2,9 ± 0,3 ^b	0,03 ± 0,01 ^a
FEC	35	3,2 ± 0,1 ^{ab}	0,016 ± 0,001 ^{de}
FECPG	35	3,3 ± 0,1 ^{ab}	0,019 ± 0,002 ^{cde}
EPS	-	2,8 ± 0,3	0,031 ± 0,003

Legenda: A – pasta à base de amido de mandioca nativo; APG – pasta à base de amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização; A+APG – pasta com 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado; A+APG+PIS – pasta contendo 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado, e 11 % de proteína isolada de soja; APG+PIS – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e 50 % de proteína isolada de soja; A+ENT – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca; (A+ENT)PG – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca submetidos a etapa de pré-gelatinização; FEC – pasta à base de fécula de mandioca gelatinizada; FECPG – pasta à base de fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam que houve diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

*Calculado a partir das quantidades de cada componente (Tabela 3.2) e do teor de amido (Tabela 4.10).

Por outro lado, a densidade aparente parece ser mais suscetível ao tipo de polímero aplicado no desenvolvimento dos biocompósitos. Foi possível observar que, mesmo com grandes vazios presentes na estrutura interna, as amostras desenvolvidas com entrecasca de mandioca apresentaram os maiores valores de densidade aparente (0,03 g cm⁻³), amostras denominadas A+ENT e (A+ENT)PG. Uma das principais características da entrecasca de mandioca refere-se ao teor de fibra insolúvel (23 %)

presente em sua composição, com destaque para o teor de hemicelulose (17 %), conforme apresentado na Tabela 4.10. A hemicelulose, um polímero com grande número de ramificações em sua estrutura (Malha, 2013), que apresenta caráter hidrofílico (John; Anandjiwala, 2008), poderia facilmente se interconectar com as moléculas de água disponíveis nas formulações. Assim, a água ligada não estaria totalmente livre para ser eliminada na forma de vapor durante o processo de termoformação dos biocompósitos, contribuindo para o aumento da densidade aparente. O teor de hemicelulose também pode ter contribuído no resultado de CAA da entrecasca de mandioca (2,3 g de água absorvida por g de amostra desidratada, conforme Tabela 4.11).

Para avaliar o efeito da etapa de pré-gelatinização, os pares de amostras A+ENT e (A+ENT)PG, FEC e FECPG foram comparados, não sendo possível observar alterações significativas na densidade aparente. No entanto, analisando as espumas produzidas apenas com amido de mandioca (amostras A e APG) foi possível verificar um efeito significativo na densidade aparente promovida pela etapa de pré-gelatinização da matriz polimérica. Houve um aumento significativo na densidade aparente da amostra APG ($0,028 \text{ g cm}^{-3}$) em comparação com a amostra A ($0,021 \text{ g cm}^{-3}$). Esse efeito pode ter sido causado pela redução da capacidade de expansão apresentada pela formulação pré-gelatinizada (APG), que é inversamente proporcional à densidade (Meng et al., 2019). Após a etapa de pré-gelatinização, as moléculas de amido podem ter sido retrogradadas, sofrendo posterior reaproximação devido ao resfriamento da pasta, pela formação de ligações intermoleculares de hidrogênio, com a consequente formação de novas zonas cristalinas pela expulsão de água residual presente entre as moléculas (Zieba et al., 2011). Este fenômeno pode ter influenciado o aumento da viscosidade, dificultando a expansão da pasta durante o processo de termocompressão.

Outra possibilidade para os maiores valores de densidade aparente da amostra APG, comentada por Shogren et al. (1998), está relacionada à formação de complexos entre a amilose e os lipídeos presentes no amido durante os processos de aquecimento das pastas, que atuam como um agente de reticulação, aumentando a resistência ao intumescimento dos grânulos. Na presença de proteínas, a formação dos complexos entre amilose e lipídeos pode ser acelerada, e os complexos amilose-lipídeo-proteína podem alterar a gelatinização, a viscosidade e a expansão das pastas (Wang et al., 2020), fator que pode ter sido determinante nas propriedades das amostras

desenvolvidas com entrecasca de mandioca (teor proteico de 6,5 %), que apresentaram elevadas densidades aparentes.

Como mencionado anteriormente, a composição da formulação parece ter apresentado maior influência na densidade aparente dos biocompósitos. As amostras produzidas com incorporação de proteína isolada de soja (amostras A+APG+PIS e APG+PIS) apresentaram as menores densidades aparentes, $0,012 \text{ g cm}^{-3}$ e $0,013 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente. Para a fabricação dessas espumas foram necessárias consideráveis quantidades de água, estabelecidas com base nos valores de CAA dos polímeros (Tabela 4.11). Quanto maior o teor de água utilizado na formulação, maior a quantidade de vapor produzido no interior do molde durante o processo de termocompressão. Quanto maior a quantidade de vapor, maiores são os vazios criados no biocompósito, afetando diretamente os valores de densidade aparente (Andersen; Hodson, 1998).

Curiosamente, as amostras com adição de fécula gelatinizada também apresentaram baixas densidades aparentes ($0,016 \text{ g cm}^{-3}$ e $0,019 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente para as amostras FEC e FECPG), significativamente iguais às observadas para as amostras incorporadas com proteína isolada de soja, embora a composição química e a CAA dessa matéria-prima (fécula gelatinizada) sejam semelhantes às do amido de mandioca. No entanto, apesar das amostras produzidas com fécula gelatinizada terem apresentado baixas densidades aparentes, suas estruturas internas apresentaram uniformidade, tanto para a formulação pré-gelatinizada quanto para a não pré-gelatinizada, como pode ser observado na Figura 4.17h, i. Este resultado pode ser um indício de que as amostras com fécula de mandioca gelatinizada apresentaram poros menores, mas em maior número, resultando em uma estrutura aparentemente mais homogênea e menos densa.

4.4.2 Capacidade de absorção de água (CAA) dos biocompósitos

Os resultados completos da análise de CAA dos biocompósitos são apresentados na Tabela 4.14. É possível observar que, para 1 min de contato das espumas com a água, a amostra APG+PIS apresentou os maiores valores de CAA (70 %), seguida pela amostra A+APG+PIS, que apresentou CAA de 49 %. Devido aos valores de CAA muito mais altos apresentados pelas amostras contendo proteína isolada de soja (para todos os tempos avaliados), esses resultados não foram levados em consideração na análise estatística apresentada na Figura 4.18. Desta forma, diferenças estatísticas

aparentemente sutis entre os resultados de CAA das outras amostras puderam ser avaliadas e estão apresentadas na Figura 4.18. Assim, foi possível observar que, para as amostras produzidas apenas com amido de mandioca, a etapa de pré-gelatinização da matriz polimérica promoveu uma redução significativa da CAA dos biocompósitos, uma vez que a amostra APG apresentou CAA de 17 %, e as amostras A e A+APG, CAA iguais a 26 % e 28 %, respectivamente, após 1 min de contato.

As amostras A+ENT e (A+ENT)PG apresentaram 14 % e 12,5 % de CAA, respectivamente. Estes valores foram estatisticamente iguais ao observado para a amostra APG. Portanto, para as amostras incorporadas de entrecasca de mandioca, a pré-gelatinização não promoveu alterações significativas na CAA, como também foi observado para as amostras à base de fécula de mandioca (amostras FEC e FECPG). No entanto, as amostras FEC e FECPG apresentaram CAA superiores, ambas 25 %, valor semelhante aos observados para as amostras A e A+APG. Este resultado indica que a composição do biopolímero pode afetar a CAA dos biocompósitos em maior escala.

Com o aumento do tempo de contato houve um aumento na CAA para todos os biocompósitos. Entretanto, para 10 min, é possível observar que as amostras desenvolvidas com incorporação de entrecasca de mandioca (A+ENT e (A+ENT)PG) apresentaram os menores valores de CAA (43 % e 45 %, respectivamente), estatisticamente diferentes dos resultados observados para as amostras produzidas com fécula de mandioca (amostras FEC e FECPG). Além disso, as diferenças observadas após 1 min de análise para as amostras A, APG e A+APG não foram mais observadas, e os resultados da CAA destas amostras foram semelhantes entre si (60 %, 62 % e 68 %, respectivamente). Até 30 min de contato com a água, as amostras com entrecasca de mandioca (A+ENT e (A+ENT)PG) apresentaram as menores CAA, não havendo diferença significativa relacionada à etapa de pré-gelatinização.

Tabela 4.14. Capacidade de absorção de água (CAA) dos biocompósitos para diferentes períodos de contato e análise estatística completa.

Biocompósito	CAA (%)					
	1 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min
A	26 ± 3 ^b	60 ± 13 ^b	87 ± 15 ^b	131 ± 17 ^{bcd}	184 ± 28 ^{bc}	452 ± 59 ^b
APG	17 ± 1 ^b	62 ± 7 ^b	113 ± 15 ^b	129 ± 21 ^{bcd}	520 ± 88 ^a	529 ± 92 ^{ab}
A+APG	28 ± 4 ^b	68 ± 14 ^b	115 ± 28 ^b	175 ± 42 ^{bc}	203 ± 50 ^{bc}	196 ± 2 ^{cd}
A+APG+PIS	49 ± 19 ^{ab}	361 ± 174 ^a	380 ± 176 ^a	530 ± 53 ^a	/	/
APG+PIS	70 ± 35 ^a	366 ± 21 ^a	540 ± 43 ^a	557 ± 58 ^a	/	/
A+ENT	14 ± 3 ^b	43 ± 4 ^b	62 ± 12 ^b	87 ± 5 ^{cd}	67 ± 3 ^c	84 ± 14 ^d
(A+ENT)PG	12.5 ± 0,6 ^b	45 ± 5 ^b	50 ± 9 ^b	68 ± 25 ^d	271 ± 34 ^b	278 ± 22 ^c
FEC	25 ± 3 ^b	91 ± 15 ^b	172 ± 62 ^b	192 ± 21 ^b	291 ± 9 ^b	664 ± 69 ^a
FECPG	25 ± 2 ^b	85 ± 26 ^b	109 ± 13 ^b	229 ± 38 ^b	254 ± 60 ^b	257 ± 31 ^c

Legenda: A – pasta à base de amido de mandioca nativo; APG – pasta à base de amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização; A+APG – pasta com 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado; A+APG+PIS – pasta contendo 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado, e 11 % de proteína isolada de soja; APG+PIS – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e 50 % de proteína isolada de soja; A+ENT – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca; (A+ENT)PG – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca submetidos a etapa de pré-gelatinização; FEC – pasta à base de fécula de mandioca gelatinizada; FECPG – pasta à base de fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

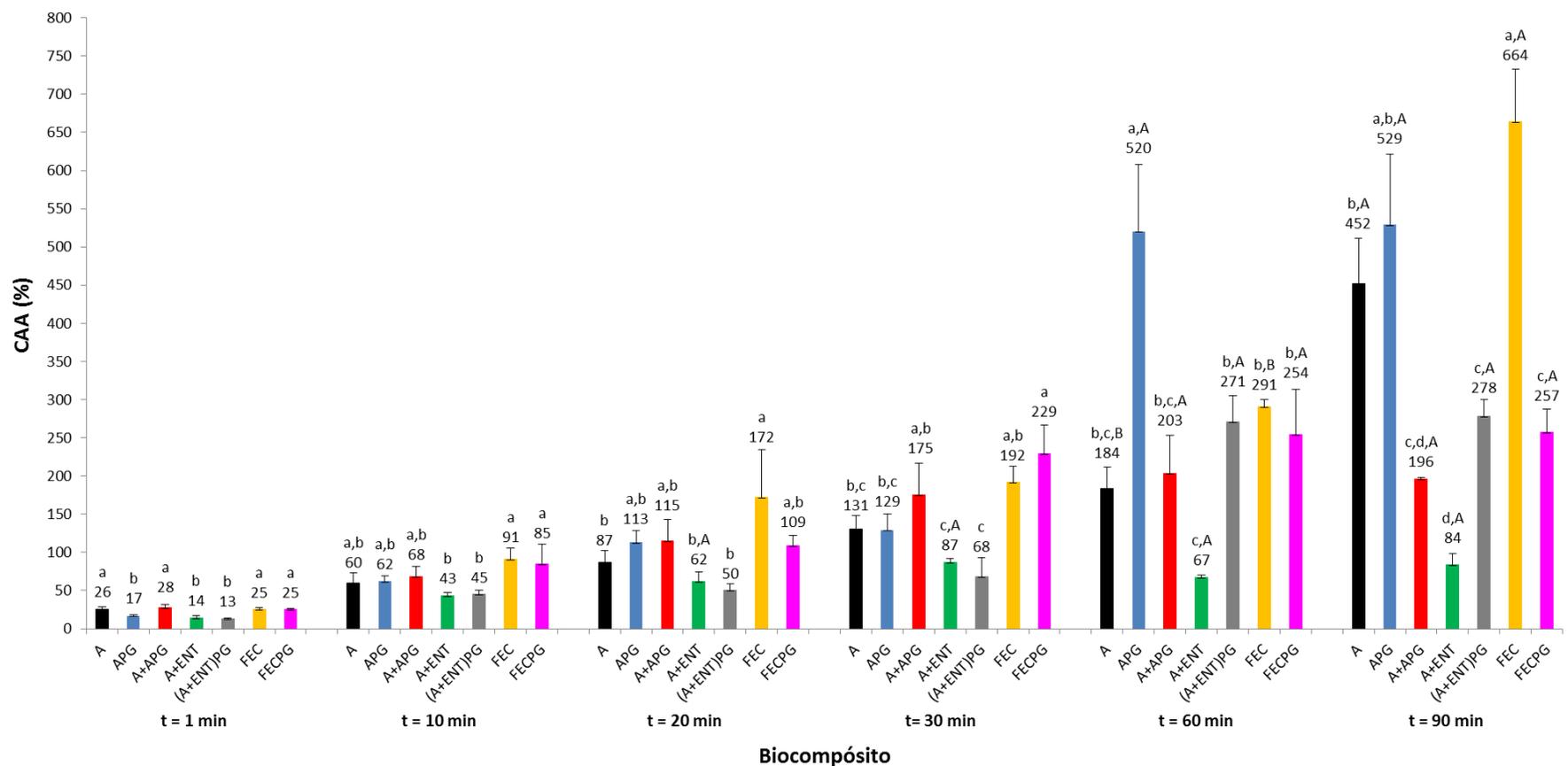


Figura 4.18. Capacidade de absorção de água (CAA) dos biocompósitos à base de amido de mandioca nativo (A), amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização (APG), amido de mandioca nativo e amido de mandioca nativo pré-gelatinizado (A+APG), amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT), amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca submetidos à etapa de pré-gelatinização ((A+ENT)PG), fécula de mandioca gelatinizada (FEC) e fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização (FECPG) em diferentes períodos de contato. Letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey entre a CAA das amostras para cada tempo. Letras maiúsculas diferentes indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey para a mesma amostra em tempos diferentes (a análise foi realizada apenas entre 60 e 90 min).

Entretanto, quando tempos de contato mais longos foram aplicados (60 e 90 min), notou-se uma alteração no comportamento de absorção dessas amostras. O biocompósito cuja matriz passou pelo processo de pré-gelatinização (amostra (A+ENT)PG) apresentou valores de CAA estatisticamente superiores, 271 % e 278 %, respectivamente, para 60 e 90 min, enquanto a amostra A+ENT apresentou CAA igual a 67 % e 84 %, também para 60 e 90 min, respectivamente. Como pode ser observado na Tabela 4.14, não foram apresentados os resultados das CAA para 60 e 90 min das amostras com proteína isolada de soja (A+APG+PIS e APG+PIS), uma vez que as amostras foram completamente solubilizadas na água, não sendo possível retirá-las em sua integridade do líquido.

Ao analisar os resultados da CAA para 60 e 90 min (Figura 4.18), é possível notar indícios de que a etapa de pré-gelatinização da matriz polimérica facilitou o alcance de um equilíbrio de absorção das amostras, uma vez que não foi possível observar diferenças significativas entre os resultados das CAA para 60 e 90 min para as amostras APG, A+APG, (A+ENT)PG e FECPG (letras maiúsculas iguais). Além disso, a partir dos resultados apresentados na Figura 4.18, foi possível perceber que o tipo de polímero aplicado no desenvolvimento dos biocompósitos parece ter mais influência nos valores de CAA do que a etapa de pré-gelatinização. Dentre os diferentes polímeros aplicados nesse estudo, a entrecasca de mandioca não pré-gelatinizada (amostra A+ENT) apresentou os menores valores de CAA mesmo para 90 min de contato com a água. Além disso, esta amostra parece ter alcançado o equilíbrio de absorção antes das outras. Por isso, uma análise estatística dos valores de CAA variando entre os tempos 20 e 90 min foi conduzida, e foi confirmado que o equilíbrio foi alcançado após 20 min de contato com a água (letras maiúsculas iguais).

4.4.3 Propriedades mecânicas

Na Tabela 4.15 estão apresentados os resultados da análise das propriedades mecânicas de flexão dos biocompósitos desenvolvidos. É possível observar que as espumas produzidas com amido de mandioca pré-gelatinizado (amostras APG e A+APG) apresentaram as maiores tensões de ruptura (4,5 e 5 MPa, respectivamente). Os grânulos de amido, quando aquecidos na presença de água, incham e se transformam em uma pasta. Com isso, a estrutura do grânulo entra em colapso devido ao derretimento dos cristalitos, causando o desenrolamento das duplas hélices e a quebra

de ligações de hidrogênio, caracterizando o fenômeno da gelatinização do amido. Após o resfriamento da pasta, as cadeias de amido desagregadas retornam gradualmente a uma formação mais ordenada que difere daquela inicialmente observada em grânulos nativos (Wang; Copeland, 2013). Estas etapas prévias de gelatinização e resfriamento que as pastas de amido sofreram anteriormente à sua expansão para formação dos biocompósitos podem ter sido responsáveis pela maior resistência observada para as referidas amostras.

Tabela 4.15. Propriedades mecânicas de flexão dos biocompósitos desenvolvidos no estudo e do poliestireno expandido (EPS).

Biocompósito	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
A	3,3 ± 0,9 ^{bc}	1,2 ± 0,3 ^{cd}	293 ± 49 ^d
APG	4,5 ± 0,6 ^a	1,3 ± 0,2 ^{bc}	417 ± 41 ^a
A+APG	5 ± 1 ^a	2,0 ± 0,5 ^a	333 ± 86 ^{bc}
A+APG+PIS	2,8 ± 0,5 ^{bcd}	1,4 ± 0,3 ^{bc}	172 ± 32 ^e
APG+PIS	0,9 ± 0,3 ^e	0,7 ± 0,2 ^{de}	160 ± 11 ^e
A+ENT	2,6 ± 0,5 ^{cd}	0,7 ± 0,1 ^e	384 ± 73 ^{ab}
(A+ENT)PG	1,8 ± 0,6 ^{de}	0,8 ± 0,2 ^{de}	231 ± 60 ^{de}
FEC	3,2 ± 0,6 ^{bc}	1,6 ± 0,4 ^{ab}	238 ± 31 ^{de}
FECPG	4 ± 1 ^{ab}	1,5 ± 0,2 ^{bc}	301 ± 51 ^{cd}
EPS	2,8 ± 0,2	6 ± 1	23 ± 3

Legenda: A – pasta à base de amido de mandioca nativo; APG – pasta à base de amido de mandioca nativo submetido ao processo de pré-gelatinização; A+APG – pasta com 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado; A+APG+PIS – pasta contendo 33 % de amido de mandioca nativo e 66 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado, e 11 % de proteína isolada de soja; APG+PIS – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo pré-gelatinizado e 50 % de proteína isolada de soja; A+ENT – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca; (A+ENT)PG – pasta com 50 % de amido de mandioca nativo e 50 % de entrecasca de mandioca submetidos a etapa de pré-gelatinização; FEC – pasta à base de fécula de mandioca gelatinizada; FECPG – pasta à base de fécula de mandioca gelatinizada submetida à etapa de pré-gelatinização.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam que houve diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

O efeito da etapa de pré-gelatinização das pastas de amido pode ser evidenciado se uma comparação direta entre as amostras A e APG é realizada. Essas formulações possuem em suas composições 46 % de amido, mas somente a amostra APG foi pré-gelatinizada. Assim, é possível verificar que as diferenças significativas nas tensões de

ruptura das amostras em questão estão relacionadas à mudança na metodologia de obtenção dos biocompósitos. Entretanto, esse resultado apenas foi observado para as amostras desenvolvidas à base de amido de mandioca, uma vez que para os pares de amostras A+ENT, (A+ENT)PG, e FEC, FECPG a etapa de pré-gelatinização das pastas não provocou alterações significativas na propriedade analisada. De fato, nesses casos, o tipo de polímero aplicado no desenvolvimento dos biocompósitos e o teor de amido presente nas formulações (Tabela 4.13) influenciaram mais diretamente a resistência mecânica das espumas.

A maior tensão de ruptura, observada para a amostra A+APG (5 MPa) pode ter sido causada devido à adição de quantidade extra de amido à formulação após a etapa de pré-gelatinização. Essas moléculas de amido podem ter interagido com a água remanescente na formulação, uma vez que o amido tem uma alta afinidade com a água devido aos seus numerosos grupos hidroxila livres no monômero α -glicose, a unidade da molécula de amido que forma ligações de hidrogênio com a umidade circundante (Shogren et al., 1998). Desta forma, a viscosidade, bem como a capacidade de expansão da pasta, foi modificada, promovendo aumento da densidade e, conseqüentemente, maior resistência.

De modo geral, a partir dos resultados apresentados até o momento, pode-se observar que a incorporação de proteína isolada de soja em formulações para obtenção de espumas não se apresenta como uma alternativa viável. Os biocompósitos obtidos, além de possuírem baixas densidades e elevadas CAA, apresentaram baixa resistência mecânica, representada por baixos valores de tensão de ruptura e módulo de elasticidade (0,9 MPa e 160 MPa, respectivamente, para a amostra APG+PIS). Adicionalmente, apresentaram baixa elasticidade (0,7 % de alongação, amostra APG+PIS). Estes resultados podem estar relacionados com a majoritária composição proteica desta matéria-prima, além dos baixos conteúdos de amido dessas formulações (17% e 12 %, respectivamente para as amostras A+APG+PIS e APG+PIS). A maior fragilidade dessas amostras pode ser confirmada pelas morfologias apresentadas na Figura 4.17d-e, que evidenciaram a presença de vazios internos maiores, bem como baixos valores de densidade aparente (Tabela 4.13). Os conjuntos de propriedades obtidos para as amostras com proteína isolada de soja podem estar relacionados aos elevados teores de proteínas dessas formulações, que podem restringir a disponibilidade de água para os

grânulos e enfraquecer as interações entre o amido e a água, prejudicando tanto a gelatinização quanto a capacidade de expansão das pastas (Yang et al., 2019).

O amido possui capacidade de formação de gel, e as características dos géis formados, além de impactarem nas propriedades dos biocompósitos, variam de acordo com o conteúdo de amilose e amilopectina no amido. A amilose forma géis mais resistentes e filmes mais fortes, enquanto a fração de amilopectina tende a formar géis mais flexíveis e filmes mais fracos (Hoover, 2001). Ainda, variações nas propriedades de gelificação têm sido associadas à proporção relativa de diferentes constituintes na formulação, como proteínas, lipídeos e carboidratos (Chau; Cheung, 1998), sendo baixo nas formulações com proteína isolada de soja, no que se refere principalmente aos conteúdos de lipídeos e carboidratos. Essa composição química menos diversificada (quase 80 % de proteína) da proteína isolada de soja pode ter sido um fator determinante para o baixo desempenho das amostras A+APG+PIS e APG+PIS, que apresentaram elevada fragilidade, baixa densidade aparente, morfologia com grandes vazios internos e elevada CAA.

A principal dificuldade atrelada ao desenvolvimento de biocompósitos para uso como embalagens de alimentos (como substitutos parciais de bandejas de EPS, por exemplo) está relacionada com a obtenção de amostras com baixa CAA e com uma combinação adequada de propriedades mecânicas. Comparando os resultados dos biocompósitos aos observados para o EPS, usado como referência comercial para esse setor de produtos, embora valores de tensão de ruptura semelhantes e ainda maiores tenham sido observados no presente estudo, não foi possível reproduzir a elevada flexibilidade do polímero sintético (aproximadamente 6 %) utilizando materiais naturais. A elongação máxima foi observada para a amostra A+APG (2 %), que também apresentou a maior tensão na ruptura (5 MPa) e alto módulo de elasticidade (333 MPa). Isso pode ter sido causado pelo alto teor de amido desta formulação (51 %) e sua intrínseca afinidade pela água. Após serem desenvolvidas, as amostras continuaram absorvendo a umidade do ambiente, fator que promove maior flexibilidade aos biocompósitos, mesmo quando armazenados em câmaras com condições controladas (55 % de umidade relativa, 25 °C). Conforme observado para os resultados da tensão na ruptura, a etapa de pré-gelatinização não parece influenciar diretamente a elongação dos biocompósitos.

O módulo de elasticidade é indicativo da rigidez de um material. Quanto maior o módulo, maior a rigidez do biocompósito (Pelissari; Yamashita; Grossmann, 2011). A amostra desenvolvida apenas com amido de mandioca pré-gelatinizado (amostra APG) apresentou maior rigidez (417 MPa), possivelmente relacionada a sua morfologia uniforme e com vazios internos menos evidentes (Figura 4.17c). Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.15, é possível observar que essa propriedade foi afetada pela etapa de pré-gelatinização, sendo observadas diferenças significativas entre as amostras A, APG e A+APG, e entre as amostras A+ENT e (A+ENT)PG. Além disso, o tipo de polímero aplicado no desenvolvimento dos biocompósitos e o teor de amido presente na formulação também afetaram os resultados de rigidez. Os resultados referentes à caracterização dos polímeros naturais, bem como às propriedades dos biocompósitos produzidos, estão publicados em um artigo na revista *Food Hydrocolloids*.

4.5 Caracterização dos biocompósitos desenvolvidos à base de amido de mandioca, entrecasca de mandioca e engaços de uva

A partir das caracterizações dos biopolímeros e dos resultados observados para as propriedades dos biocompósitos, foi possível selecionar as matérias-primas a serem utilizadas na continuação da pesquisa no que se refere ao desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis com conjunto adequado de propriedades para aplicação como embalagens para alimentos e, em seguida, avaliar sua aplicabilidade como material vedante para líquidos. Sendo assim, inicialmente, foram desenvolvidas espumas à base de amido e entrecasca de mandioca, com a incorporação de engaços de uva tratados, cujos resultados já foram previamente discutidos, para desta forma avaliar suas propriedades e seu potencial como embalagens para alimentos. Os resultados das análises são apresentados nas próximas seções.

4.5.1 Aspecto visual e morfologia

O aspecto visual das espumas é apresentado na Figura 4.19. É possível observar que a incorporação dos engaços de uva causou mudanças na coloração das amostras. A espuma incorporada com engaço de uva sem nenhum tratamento prévio (amostra A+ENT+E_{ST}, Figura 4.19b) apresentou aspecto superficial aparentemente mais irregular.

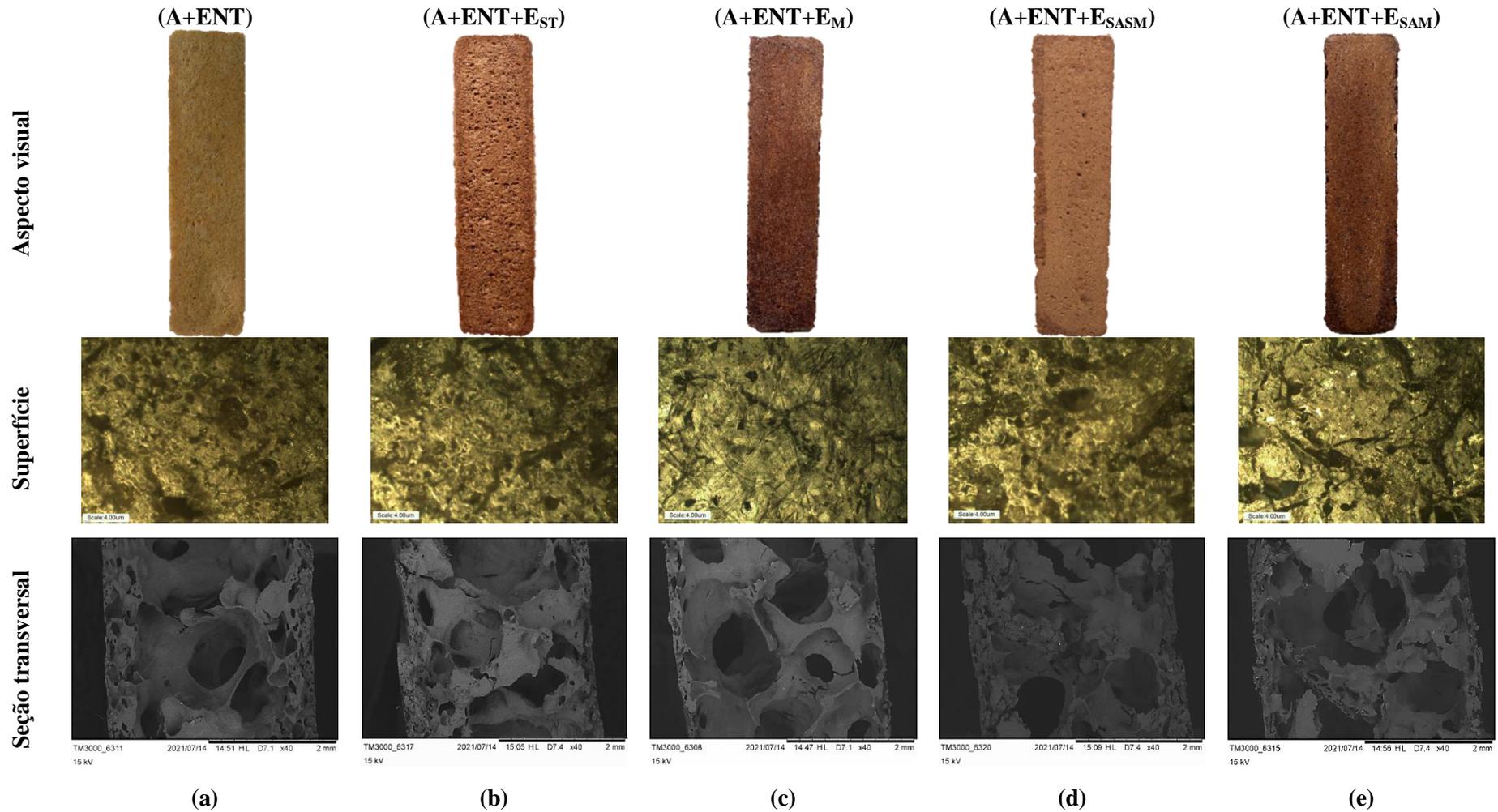


Figura 4.19. Aspecto visual e microscopias da superfície (magnificação: 10 ×) e da seção transversal (magnificação: 40 ×) dos biocompósitos produzidos à base de amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (a) sem incorporação de engaço de uva (A+ENT), e com incorporação de engaço de uva (b) sem tratamento (A+ENT+E_{ST}), (c) mercerizado (A+ENT+E_M), (d) tratado fisicamente sem imersão em água, não mercerizado (A+ENT+E_{SASM}), e (e) tratado fisicamente sem imersão em água, mercerizado (A+ENT+E_{SAM}).

As imagens de MEV foram semelhantes para todas as espumas analisadas, e partículas de engajo de uva não foram detectadas nas imagens. Pela Figura 4.19 é possível afirmar que os componentes da mistura apresentaram elevada compatibilidade, uma vez que foram obtidas espumas homogêneas, com poucas irregularidades superficiais; além disso, não foi observada separação de fases entre os componentes da formulação. As imagens da seção transversal dos biocompósitos mostram que todas as amostras apresentaram uma estrutura característica do tipo sanduíche, frequentemente observada em materiais à base de amido termoplástico obtido pelo processo de termocompressão. Esta morfologia é caracterizada por paredes externas compostas por uma estrutura celular mais densa e fechada, enquanto seu interior apresenta células maiores, com poros maiores (Soykeabkaew et al., 2015). É possível notar que a amostra A+ENT+E_{SAM} (Figura 4.19e) apresentou mais irregularidades nas imagens da superfície, diferente das demais, que apresentaram superfícies mais homogêneas.

4.5.2 Espessura, densidade aparente e propriedades mecânicas

A espessura dos biocompósitos, exibidas na Tabela 4.16, variou de 2,8 mm para a amostra A+ENT+E_{ST} a 3,29 mm para a amostra A+ENT+E_M. Foi possível estabelecer uma correlação direta entre as medições de espessura, que podem estar relacionadas à capacidade de expansão da matriz polimérica, e a densidade aparente. As amostras contendo os engajos de uva não tratados (A+ENT+E_{ST}) apresentaram os menores índices de capacidade de expansão e, portanto, os maiores valores de densidade aparente, enquanto as espumas incorporadas com engajos de uva mercerizados apresentaram menores valores de densidade aparente.

Tabela 4.16. Espessura média e densidade aparente das espumas desenvolvidas à base de amido e entrecasca de mandioca (A+ENT) e engajo de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}), mercerizado (A+ENT+E_M), tratado fisicamente sem imersão em água (A+ENT+E_{SASM}) e tratado fisicamente sem imersão em água, mercerizado (A+ENT+E_{SAM}).

Amostra	Espessura média (mm)	Densidade aparente (g cm ⁻³)
A+ENT	3,1 ± 0,2 ^a	0,03 ± 0,01 ^d
A+ENT+E _{ST}	2,8 ± 0,4 ^b	0,4 ± 0,7 ^a
A+ENT+E _M	3,29 ± 0,06 ^a	0,23 ± 0,02 ^{b,c}
A+ENT+E _{SASM}	3,19 ± 0,02 ^a	0,26 ± 0,03 ^b
A+ENT+E _{SAM}	3,27 ± 0,02 ^a	0,19 ± 0,01 ^c

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

Este resultado possivelmente está associado ao impacto do processo de mercerização, que remove certas quantidades de hemicelulose, lignina, ceras, óleos e impurezas da superfície da fibra, provocando redução na sua densidade (Obi Reddy et al., 2012). A incorporação de engaos de uva mercerizados na matriz dos biocompósitos reduziu significativamente a resistência das espumas, enquanto a adição de engaos de uva não mercerizados aumentou a tensão na ruptura das amostras (Tabela 4.17). O prolongado tempo de tratamento (4 h) pode ter modificado mais extensamente os engaos de uva mercerizados. Quando comparadas à amostra controle (A+ENT), as espumas que apresentaram aumento significativo na flexibilidade (A+ENT+E_{ST} e A+ENT+E_M) tiveram seu módulo de elasticidade (parâmetro relacionado com a rigidez das amostras) significativamente reduzido, principalmente a amostra A+ENT+E_M, que apresentou módulo de elasticidade igual a 88 MPa (Tabela 4.17).

Tabela 4.17. Propriedades mecânicas dos biocompósitos desenvolvidos à base de amido de mandioca nativo, entrecasca de mandioca (A+ENT) e engajo de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}), mercerizado (A+ENT+E_M), tratado fisicamente sem imersão em água (A+ENT+E_{SASM}) e tratado fisicamente sem imersão em água, mercerizado (A+ENT+E_{SAM}).

Amostra	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
A+ENT	1,9 ± 0,3 ^b	0,6 ± 0,1 ^c	282 ± 38 ^a
A+ENT+E_{ST}	2,1 ± 0,3 ^{ab}	1,4 ± 0,2 ^a	162 ± 26 ^b
A+ENT+E_M	1,2 ± 0,3 ^c	1,4 ± 0,2 ^a	88 ± 16 ^c
A+ENT+E_{SASM}	2,5 ± 0,3 ^a	0,9 ± 0,2 ^b	248 ± 47 ^a
A+ENT+E_{SAM}	1,2 ± 0,1 ^c	0,7 ± 0,1 ^c	154 ± 27 ^b

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam presença de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

4.5.3 Capacidade de absorção de água (CAA)

Os resultados das medidas de CAA das amostras estão apresentados na Figura 4.20, sendo possível perceber que em curtos tempos de análise (até 30 min), a incorporação de engajo de uva provocou uma redução na CAA de todas as amostras quando comparadas a amostra controle (sem adição de fibras, A+ENT). Esse efeito pode ter ocorrido devido à substituição parcial dos componentes amiláceos (amido de mandioca e entrecasca) da formulação controle, que possuem maior caráter hidrofílico, pelo engajo de uva (mantendo o teor de sólidos totais em um valor constante). Porém,

para tempos de análise mais longos (60 e 90 min) a incorporação de engaços de uva mercerizados promoveu um aumento da CAA das amostras A+ENT+E_M e A+ENT+E_{SAM}. Isso pode ter ocorrido devido aos danos internos e microvazios dos engaços, criados pelo tratamento químico, conforme mostrado nas micrografias (Figura 4.8) que somente foram preenchidos com água após determinado tempo de realização do experimento.

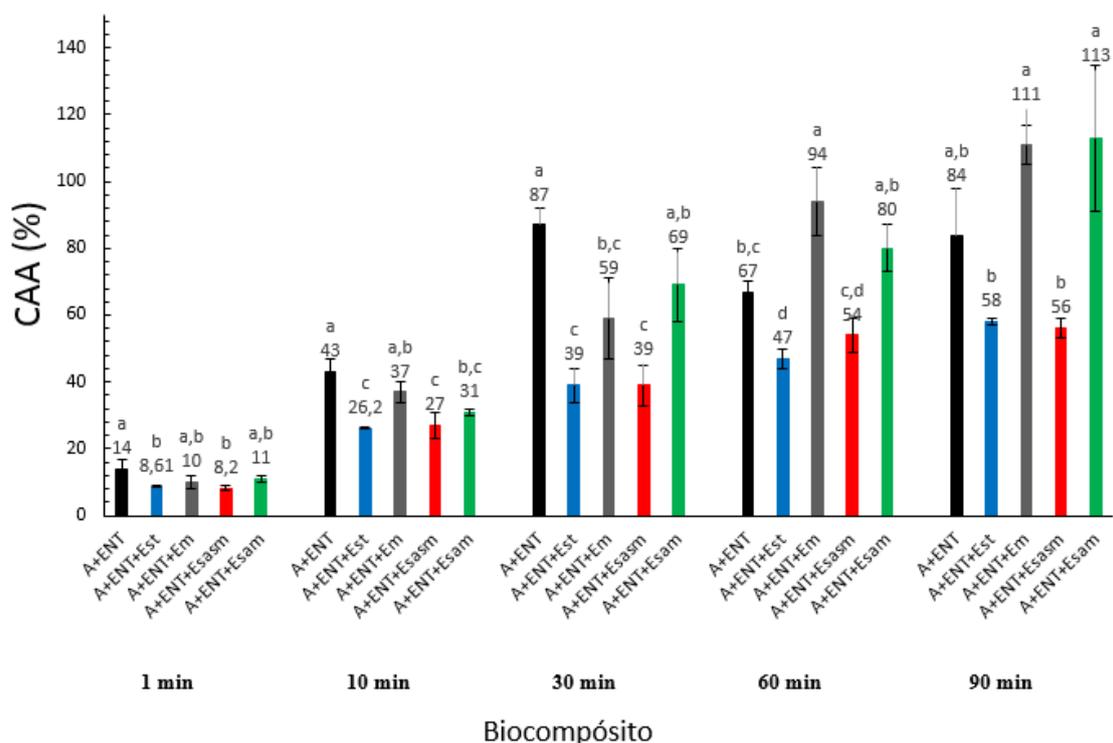


Figura 4.20. Capacidade de absorção de água (CAA) dos biocompósitos desenvolvidos à base de amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT) com incorporação de engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}), mercerizado (A+ENT+E_M), tratado fisicamente sem imersão em água, não mercerizado (A+ENT+E_{SASM}) e tratado fisicamente sem imersão em água, mercerizado (A+ENT+E_{SAM}) nos tempos de análise de 1, 10, 30, 60 e 90 minutos. Letras minúsculas diferentes para cada tempo de análise indicam presença de diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey).

Embalagens para alimentos desenvolvidas a partir de plásticos sintéticos comercialmente utilizadas, como as bandejas de EPS, apresentam baixa CAA e, conforme demonstrado por Engel et al. (2019b), baixo teor de umidade (inferior a 3 %). Em geral, quanto menor a afinidade de um material com a água, melhor será seu desempenho quando aplicado como embalagem para alimentos, pois permite que a

qualidade sensorial do produto seja mantida por mais tempo. Portanto, considerando que os biocompósitos A+ENT+E_{ST} e A+ENT+E_{SASM} apresentaram os menores índices de afinidade com a água, representada por baixos valores de CAA em todos os tempos avaliados, além de um conjunto desejável de propriedades mecânicas, como maior resistência e flexibilidade adequada (Tabela 4.17), essas amostras, juntamente com a amostra controle (A+ENT), foram selecionadas para os testes de aplicabilidade para o armazenamento de bolo de cenoura comercial e tomate-cereja.

4.5.4 Testes de aplicação dos biocompósitos no armazenamento de alimentos

4.5.4.1 Bolo de cenoura comercial

Na Figura 4.21 é apresentado o aspecto visual das embalagens e dos bolos de cenoura antes e após armazenamento por 4 dias. É possível perceber uma marcação sutil gerada pela interação do bolo com a embalagem em virtude do contato direto (Figura 4.21j, k, l). No entanto, não houve modificação visualmente perceptível da aparência das embalagens do início ao fim do experimento; as amostras de bolo também mantiveram sua aparência original, indicando o elevado potencial de utilização dessas embalagens. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.18, a perda de massa do bolo variou de 5,5 % a 6,2 % para as amostras armazenadas nas embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido de mandioca, entrecasca de mandioca e engaço de uva. Independentemente do tipo de embalagem biodegradável aplicada no armazenamento, não houve diferenças significativas na porcentagem de perda de massa do bolo.

A perda de massa do bolo armazenado nas embalagens tradicionalmente utilizadas em supermercados e outros estabelecimentos de venda de alimentos (Figura 4.22a) foi significativamente menor do que a observada para as amostras armazenadas nas diferentes embalagens biodegradáveis testadas. No entanto, não foram observadas alterações significativas na atividade de água (a_w) das amostras de bolo durante o armazenamento por 4 dias nos diferentes tipos de embalagens, sendo possível inferir que o uso da embalagem biodegradável não aumentou a susceptibilidade ao desenvolvimento de micro-organismos no bolo de cenoura, preservando a qualidade sensorial desse alimento. Resultados semelhantes foram relatados para o pão de ló armazenado em embalagens ativas (dotadas de captador de O₂ e emissor de etanol), que

também não apresentaram diminuição significativa da a_w ao longo do tempo (Janjarasskul et al., 2016).

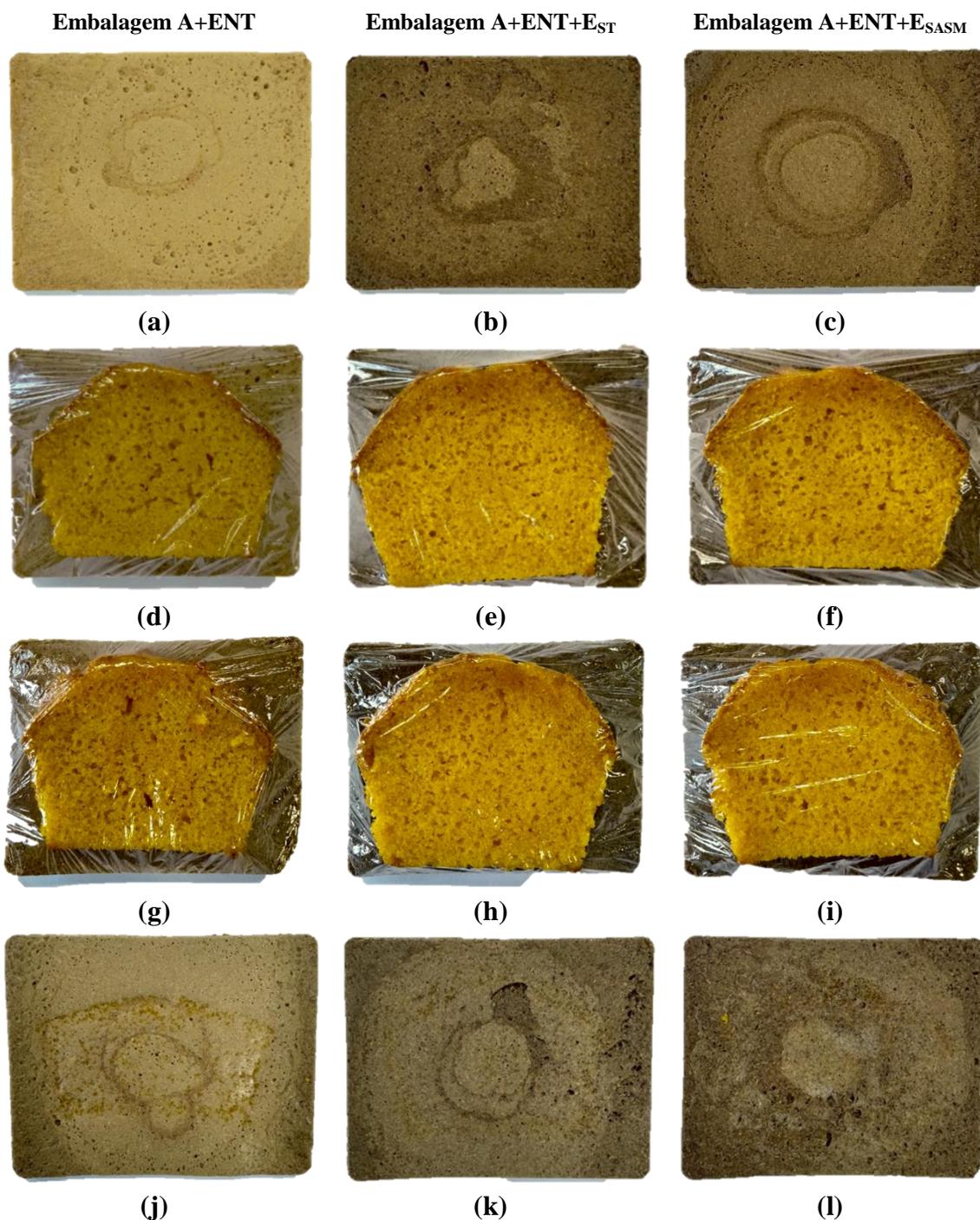


Figura 4.21. Aspecto visual das embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT) com a incorporação de engajo de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}) e do bolo de cenoura antes (a-f) e depois (g-l) do armazenamento por 4 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % de umidade relativa).

Tabela 4.18. Avaliação da qualidade do bolo de cenoura comercial antes e após armazenamento em embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido e entrecasca de mandioca (A+ENT) com incorporação de engajo de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}), e em embalagem de supermercado, por 4 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % umidade relativa).

	Amostra de bolo	Perda de massa (%)	a _w	Teor de umidade (%)	ΔE*	Dureza (N)
Dia 0	Controle	-	0,860 ± 0,010 ^a	25,1 ± 0,3 ^a	0	152 ± 8 ^d
	A+ENT	5,5 ± 0,3 ^a	0,840 ± 0,030 ^a	21,8 ± 0,5 ^b	1,3 ± 0,1 ^c	246 ± 18 ^{bc}
Dia 4	A+ENT+E _{ST}	5,9 ± 0,3 ^a	0,850 ± 0,010 ^a	22 ± 1 ^b	2,6 ± 0,1 ^b	287 ± 12 ^a
	A+ENT+E _{SASM}	6,2 ± 0,3 ^a	0,863 ± 0,004 ^a	23 ± 1 ^{ab}	3,9 ± 0,3 ^a	258 ± 16 ^{ab}
	Embalagem do supermercado	2,3 ± 0,8 ^b	0,874 ± 0,001 ^a	25,0 ± 0,4 ^a	1,1 ± 0,4 ^c	212 ± 32 ^c

*Diferença total de cor

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p ≤ 0,05) entre as médias (teste de Tukey).

Tabela 4.19. Teor de umidade e propriedades mecânicas das embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido e entrecasca de mandioca (A+ENT) com incorporação de engajo de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}) aplicadas no armazenamento de bolo de cenoura comercial por 4 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % umidade relativa).

	Amostra da embalagem	Teor de umidade (%)	Propriedades mecânicas		
			Tensão de ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
Dia 0	A+ENT	3,8 ± 0,4 ^b	3,4 ± 0,5 ^a	0,81 ± 0,07 ^c	359 ± 26 ^a
	A+ENT+E _{ST}	4 ± 1 ^b	2,9 ± 0,5 ^a	1,09 ± 0,06 ^c	369 ± 27 ^a
	A+ENT+E _{SASM}	3,2 ± 0,1 ^b	3,2 ± 0,8 ^a	0,99 ± 0,08 ^c	404 ± 67 ^a
Dia 4	A+ENT	18,7 ± 0,3 ^a	0,35 ± 0,06 ^b	8,8 ± 0,3 ^a	5 ± 1 ^b
	A+ENT+E _{ST}	20 ± 1 ^a	0,53 ± 0,04 ^b	7,6 ± 0,5 ^b	8 ± 1 ^b
	A+ENT+E _{SASM}	18,9 ± 0,4 ^a	0,58 ± 0,06 ^b	8,6 ± 0,4 ^a	8 ± 1 ^b

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p ≤ 0,05) entre as médias (teste de Tukey).



Figura 4.22. Embalagens de supermercado utilizadas para o armazenamento de (a) bolo de cenoura e (b) tomate-cereja.

As amostras de bolo armazenadas nas embalagens biodegradáveis A+ENT, A+ENT+E_{ST} e A+ENT+E_{SASM} tiveram redução significativa de umidade (13 %, 12 % e 8 %, respectivamente) após 4 dias. Porém, vale ressaltar que não houve redução significativa do teor de umidade após o armazenamento das amostras de bolo de cenoura na embalagem A+ENT+E_{SASM} (redução de 8,4 % em relação ao teor de umidade das amostras no dia 0), bem como nas embalagens de supermercado (redução de 0,5 % em comparação com o teor de umidade das amostras no dia 0). Os parâmetros de cor, resumidos no valor de diferença total de cor (ΔE), foram alterados ao longo do experimento, variando entre 1,3 e 3,9. No entanto, é importante ressaltar que todos os valores de ΔE foram inferiores a 5,0. Para esse tipo de amostra a diferença total de cor é detectável pelo olho humano somente quando os valores de ΔE são maiores que 5,0 (Melgosa et al., 2001). Este resultado pode ser responsável por afetar positivamente a experiência sensorial dos consumidores. O detalhamento e os resultados completos da análise colorimétrica podem ser encontrados no Apêndice D.

Todas as amostras de bolo de cenoura apresentaram aumento significativo dos valores de dureza ao longo do tempo, que podem ser atribuídos à redução do teor de umidade e perda de massa, eventos comuns observados durante o armazenamento de alimentos perecíveis. Esse efeito também foi relatado por outros pesquisadores, como Janjarasskul et al. (2016) que analisaram o armazenamento de pão de ló. As amostras de bolo armazenadas na embalagem A+ENT e nas embalagens de supermercado apresentaram menores aumentos de dureza. O aumento da dureza do bolo em relação à amostra original foi de aproximadamente 62 % e 40 %, respectivamente para os bolos armazenados nas supracitadas embalagens. Na Tabela 4.19 são apresentadas as propriedades dos diferentes tipos de embalagens biodegradáveis antes e após o armazenamento do bolo de cenoura por 4 dias. A transferência de umidade do bolo de

cenoura para o material da embalagem promove o aumento significativo do teor de umidade das embalagens desenvolvidas nesse estudo.

Outro fator relacionado com o aumento do teor de umidade está diretamente associado à absorção de umidade ambiente pelas embalagens, uma vez que elas possuem componentes amiláceos com elevada hidrofiliabilidade, conforme destacado anteriormente. Embora o aumento no teor de umidade das embalagens tenha sido bastante pronunciado, não houve detecção visual de crescimento de fungos durante o tempo de vida de prateleira do bolo, conforme indicado na embalagem (4 dias). Os percentuais de flexibilidade de todas as amostras foram significativamente aumentados (atingindo 8,8 % para a amostra A+ENT) à custa de uma perda, também significativa, de resistência e rigidez, que foram menores para a amostra A+ENT (0,35 MPa e 5 MPa, respectivamente).

4.5.4.2 Tomate-cereja *in natura*

Na Figura 4.23 são apresentados os aspectos visuais das embalagens biodegradáveis antes (Figura 4.23a-f) e após (Figura 4.23g-l) o armazenamento dos tomates-cereja. Não foram detectadas alterações visuais pronunciadas nas embalagens nem nos tomates. Além disso, não foi detectado o desenvolvimento de fungos nos materiais durante os 15 dias de experimento. É possível notar que, embora a perda de massa tenha sido mais pronunciada para os tomates armazenados nas embalagens de supermercado, à base de tereftalato de polietileno (Figura 4.22b), cerca de 7 % (Tabela 4.20), não houve diferenças significativas entre a perda de massa dos tomates armazenados nas embalagens testadas.

Além disso, esses resultados foram inferiores aos observados por Aragüez et al. (2020), que estudaram o armazenamento de tomate-cereja em embalagens ativas desenvolvidas com farinha de triticale (cereal oriundo do cruzamento do trigo com o centeio) e observaram valores de perda de massa em torno de 16 % após 20 dias de armazenamento. Vale ressaltar que a perda de massa é um evento natural causado principalmente pela perda de água devido aos processos de transpiração e respiração dos frutos (Aragüez et al., 2020). Não houve alterações significativas no pH dos tomates desde o início até o final dos experimentos e, portanto, não foram observadas diferenças estatísticas no pH dos tomates armazenados nos diferentes tipos de embalagens testados (biodegradáveis ou não).

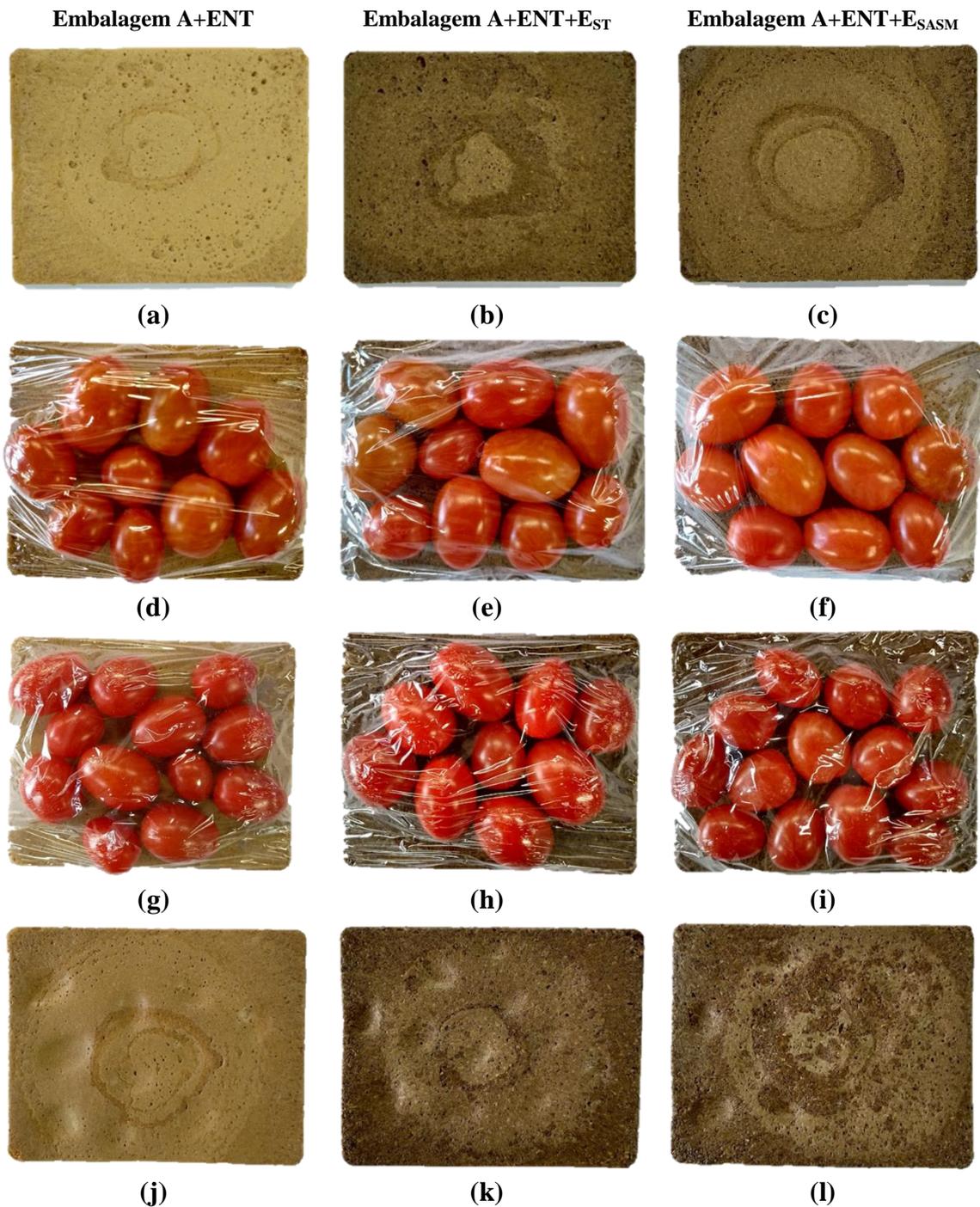


Figura 4.23. Aspecto visual das embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido de mandioca nativo e entrecasca de mandioca (A+ENT) com a incorporação de engaço de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}) e dos tomates-cereja antes (a-f) e depois (g-l) do armazenamento por 15 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % de umidade relativa).

Tabela 4.20. Avaliação da qualidade dos tomates-cereja antes e após armazenamento em embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido e entrecasca de mandioca (A+ENT) com incorporação de engaçó de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}), e em embalagem do supermercado, por 15 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % umidade relativa).

	Amostra de tomate	Perda de massa (%)	pH	Sólidos solúveis totais (°Brix)	ΔE*	Firmeza (N)
Dia 0	Controle	-	3,9 ± 0,1 ^a	6,7 ± 0,4 ^a	0	5,4 ± 0,7 ^a
Dia 15	A+ENT	6,6 ± 0,2 ^a	4,02 ± 0,04 ^a	4,6 ± 0,2 ^b	6,4 ± 0,4 ^a	5,3 ± 0,3 ^a
	A+ENT+E _{ST}	6,37 ± 0,03 ^a	4,06 ± 0,01 ^a	6,5 ± 0,5 ^b	7 ± 2 ^a	4,8 ± 0,4 ^{ab}
	A+ENT+E _{SASM}	6,8 ± 0,3 ^a	4,03 ± 0,01 ^a	6,3 ± 0,3 ^{ab}	6,4 ± 0,7 ^a	4,4 ± 0,5 ^b
	Embalagem do supermercado	7,2 ± 0,7 ^a	4,05 ± 0,04 ^a	6,05 ± 0,07 ^a	6,3 ± 0,6 ^a	3,5 ± 0,3 ^c

*Diferença total de cor

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p ≤ 0,05) entre as médias (teste de Tukey).

Tabela 4.21. Teor de umidade e propriedades mecânicas das embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido e entrecasca de mandioca (A+ENT) com incorporação de engaçó de uva sem tratamento (A+ENT+E_{ST}) e fisicamente tratado (A+ENT+E_{SASM}) aplicadas no armazenamento de tomates-cereja por 15 dias (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % umidade relativa).

	Amostra da embalagem	Teor de umidade (%)	Propriedades mecânicas		
			Tensão de ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
Dia 0	A+ENT	3,8 ± 0,4 ^b	3,4 ± 0,5 ^a	0,81 ± 0,07 ^c	359 ± 26 ^a
	A+ENT+E _{ST}	4 ± 1 ^b	2,9 ± 0,5 ^a	1,09 ± 0,06 ^c	369 ± 27 ^a
	A+ENT+E _{SASM}	3,2 ± 0,1 ^b	3,2 ± 0,8 ^a	0,99 ± 0,08 ^c	404 ± 67 ^a
Dia 15	A+ENT	17,8 ± 0,2 ^a	0,24 ± 0,02 ^b	8,1 ± 0,9 ^{ab}	4,4 ± 0,4 ^b
	A+ENT+E _{ST}	18,64 ± 0,05 ^a	0,5 ± 0,1 ^b	7,8 ± 0,9 ^b	9 ± 2 ^b
	A+ENT+E _{SASM}	19,1 ± 0,2 ^a	0,37 ± 0,05 ^b	9,2 ± 0,6 ^a	5,5 ± 0,7 ^b

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (p ≤ 0,05) entre as médias (teste de Tukey).

O teor de sólidos solúveis totais (SST) dos tomates-cereja armazenados na embalagem A+ENT+E_{SASM}, assim como na embalagem de supermercado, não foi alterado ao longo do tempo. Segundo a literatura, o tomate deve apresentar valores de SST, em °Brix, variando entre 5,5 e 9,5, e valores de pH na faixa de 4 a 4,5 (Aragüez et al., 2020) para consumo *in natura*. Os tomates armazenados na embalagem do supermercado atenderam a esses requisitos. As embalagens A+ENT+E_{ST} e A+ENT+E_{SASM} também foram capazes de armazenar com sucesso os tomates, apresentando valores de pH e SST dentro das faixas de exigência do mercado.

Após os 15 dias de armazenamento todas as amostras de tomate apresentaram valores de ΔE superiores a 5, o que significa que para todas as amostras as alterações de cor foram detectáveis pelo olho humano (Melgosa et al., 2001), indicando que houve um aumento na intensidade da cor vermelha, caracterizada por um aumento no parâmetro a^* (dados apresentados no Apêndice D), devido ao amadurecimento dos frutos. Além disso, não foram observadas diferenças significativas de cor entre os tomates armazenados nos diferentes tipos de embalagens.

Uma das principais características de qualidade do tomate-cereja é a firmeza. Esse parâmetro está altamente associado à aceitação do produto pelo consumidor e diretamente relacionado ao seu prazo de validade (Aragüez et al., 2020). Durante o armazenamento, como pode ser observado pelos resultados apresentados na Tabela 4.20, os tomates amoleceram e, conseqüentemente, os valores de firmeza diminuíram. As amostras armazenadas nas embalagens de supermercado foram as que apresentaram a maior redução nesse parâmetro, resultando nos menores valores de firmeza (3,5 N, redução de 35 %) dentre todas as amostras testadas. Notavelmente, os tomates armazenados nas embalagens A+ENT e A+ENT+E_{ST} não apresentaram alterações significativas de firmeza em comparação com os tomates no dia 0. Também é importante destacar que os tomates armazenados na embalagem A+ENT apresentaram redução de firmeza inferior a 2 %, ou seja, seu frescor foi garantido nesta embalagem biodegradável durante o prazo de validade do produto, conforme indicação do fabricante na embalagem comercial (15 dias).

Em relação às propriedades das embalagens, apresentadas na Tabela 4.21, é possível observar que, assim como para as amostras aplicadas no armazenamento do bolo de cenoura, as embalagens biodegradáveis utilizadas para armazenar os tomates-

cereja também apresentaram aumento no teor de umidade. No entanto, neste caso, o aumento de umidade provavelmente foi causado pela perda de água durante os processos de transpiração e respiração dos tomates (Aragüez et al., 2020), conforme citado anteriormente, sendo, portanto, absorvida pelas embalagens biodegradáveis. Mesmo assim, não foi observado crescimento aparente de fungos no sistema (tomate + embalagem) ao longo dos 15 dias de experimento realizado em condições ambiente (17 ± 2 °C; 64 ± 8 % UR) a fim de simular as condições de comercialização comumente usadas em estabelecimentos comerciais. Com relação às propriedades mecânicas das embalagens testadas, observou-se o mesmo comportamento descrito para o armazenamento das amostras de bolo de cenoura, com queda abrupta da resistência e rigidez das embalagens biodegradáveis e aumento acentuado da elasticidade. Os resultados relacionados ao desenvolvimento dos biocompósitos à base de polímeros naturais incorporados com engaços de uva tratados, bem como as informações referentes à utilização desses materiais frente ao armazenamento de bolo de cenoura e tomate-cereja, além das propriedades dos alimentos e das embalagens antes e depois do armazenamento estão publicados em um artigo na *International Journal of Biological Macromolecules*.

Capítulo 5 – Considerações Finais

O descarte incorreto de materiais plásticos no meio ambiente é responsável por agravar o já crítico problema de poluição ambiental. Neste contexto, a substituição de polímeros sintéticos por matérias-primas naturais e renováveis com características biodegradáveis no desenvolvimento de biocompósitos se apresenta como uma alternativa ambientalmente amigável. No setor de embalagens estes materiais têm sido frequentemente transformados em filmes, bandejas e sacolas, ou seja, principalmente itens com vida útil curta e de uso único. Entretanto, a substituição de materiais tradicionalmente usados em determinadas aplicações, sejam eles sintéticos (obtidos de fontes fósseis) ou naturais, por biodegradáveis requer a realização de diversos estudos para avaliação das propriedades dos materiais, envolvendo vantagens e limitações. Como um dos objetivos principais do presente estudo consistiu no desenvolvimento de biocompósitos com aplicação como rolhas para armazenamento de vinhos e espumantes, inicialmente foi realizada a caracterização do material mais aplicado para esta função: a cortiça.

Sendo assim, as propriedades físico-químicas, morfológicas, térmicas e mecânicas de cinco tipos de rolhas comerciais à base de cortiça foram avaliadas utilizando técnicas por vezes alternativas, não encontradas na literatura até o momento, uma vez que muitas informações sobre esse campo de conhecimento ainda não foram totalmente elucidadas. A cortiça, um material natural, apresenta alta flexibilidade e, portanto, elevada capacidade de recuperação dimensional, hidrofobicidade, além de baixas densidade e permeabilidade, características que a tornam uma excelente alternativa para a produção de rolhas seladoras de garrafas de vinho e espumante. A qualidade de uma rolha pode ser avaliada por vários fatores, sendo a porosidade um deles. Para as rolhas avaliadas nesse estudo houve um valor máximo de 18 % para a porosidade (amostra *silktop* 1+1). Além disso, foi possível notar que, para algumas amostras, a técnica aplicada para obter os resultados de densidade aparente promoveu mudanças nos valores de porosidade, revelando que a técnica aplicada pode influenciar expressivamente esses resultados.

Uma das vantagens mais importantes do uso da cortiça como selante para produtos líquidos é a sua hidrofobicidade, comprovada pelas baixas CAA e CAV, cujos valores máximos foram de 34 % e 27 % após 24 horas, respectivamente, ambos para a amostra natural, produzida a partir de um único pedaço de cortiça cortada no formato da

rolha. Observou-se uma maior afinidade da cortiça com o etanol, uma vez que os resultados da CAE foram, em geral, superiores à CAA e à CAV. A estrutura celular já conhecida da cortiça, semelhante a um favo de mel, foi detectada pelas imagens de MEV, especialmente para as amostras natural e colmatada. Além disso, as imagens mostraram que o processo de aglomeração, usado para fabricar as rolhas micro-aglomerada, *silktop 1+1* e de *champanhe*, é capaz de promover alterações dessa estrutura uma vez organizada, para uma morfologia mais comprimida. É importante destacar, no entanto, que o processo de produção não causou a ruptura das células da cortiça.

O processo de aglomeração também foi responsável pelo aumento da flexibilidade das rolhas, especialmente para as amostras constituídas por aglomerados de cortiça, como as rolhas micro-aglomerada e de *champanhe*. Esse comportamento pode ser explicado, em parte, devido à cola aplicada para manter os grânulos de cortiça aglomerados nesses tipos de rolhas. A estabilidade térmica da cortiça foi evidenciada pelo TGA e pelo DTGA, que mostraram que a degradação térmica é mais pronunciada em temperaturas acima de 300 °C, e isso pode ser parcialmente atribuído à sua composição.

Embora seja um material antigo com propriedades ideais para ser usado como vedante para bebidas por sua elevada capacidade de preservação das qualidades sensoriais e organolépticas, o processo envolvido na transformação de pranchas de cortiça em rolhas exige tempo prolongado e requer muita energia, com etapas não mecanizadas, que demandam experiência e conhecimento humano, inerentemente suscetíveis a falhas. Portanto, é muito importante conhecer e entender as propriedades da cortiça, a fim de desenvolver novos materiais com propriedades semelhantes. Além disso, a utilização de resíduos provenientes de atividades vitivinícolas, como o engaço de uva, no desenvolvimento de compósitos biodegradáveis pode servir como aporte de fibras naturais, componentes conhecidos por suas propriedades de reforço em matrizes poliméricas, além de agregar valor devido à sua composição, rica em taninos, compostos com propriedades antimicrobianas.

Entretanto, devido a diferenças de polaridade entre a matriz polimérica e as fibras, problemas de compatibilidade entre estes materiais podem impactar negativamente o desempenho mecânico dos biocompósitos. Como alternativa, tratamentos físicos, químicos e/ou biológicos podem ser aplicados às fibras de modo a

aumentar sua adesão aos biopolímeros. A remoção de lipídeos e lignina, além do aumento no teor de celulose, foram observados como os principais resultados em relação à mercerização dos engaços de uva, e o tratamento físico não promoveu alterações substanciais na composição química desse resíduo. Além disso, enquanto o tratamento alcalino provocou alterações na morfologia dos engaços de uva, que se tornaram ocos e com superfícies mais rugosas, e com reduzida estabilidade térmica, o tratamento térmico alterou significativamente a CAA das fibras. Nenhum dos tratamentos inativou os compostos antimicrobianos naturalmente presentes no engaço, uma vez que para os experimentos realizados com *S. aureus* todas as amostras avaliadas apresentaram halo de inibição. Portanto, esses achados mostram que os tratamentos físicos e químicos são opções viáveis e ecologicamente corretas para promover modificações físico-químicas no engaço de uva, melhorando potencialmente suas propriedades e tornando-os adequados como material renovável de reforço para serem incorporados em matrizes poliméricas visando o desenvolvimento de biocompósitos com potencial aplicação como embalagens biodegradáveis para o setor alimentício.

Com relação aos biocompósitos desenvolvidos a partir dos diferentes polímeros naturais avaliados no presente estudo, observou-se que as propriedades das amostras foram mais influenciadas pela composição química e CAA dos polímeros. Além disso, constatou-se que, aparentemente, a porcentagem de amido presente nas formulações tem maior influência nas propriedades dos materiais que a etapa de pré-gelatinização incorporada na metodologia de desenvolvimento de algumas espumas. A utilização de proteína isolada de soja não se mostrou uma alternativa viável, uma vez que os biocompósitos produzidos apresentaram desempenho mecânico pobre e elevada fragilidade, bem como elevada CAA.

Os biocompósitos produzidos somente com amido de mandioca pré-gelatinizado, embora mecanicamente mais resistentes e mais flexíveis, apresentaram elevados valores de CAA, diferentemente daqueles produzidos com incorporação de entrecasca de mandioca (resíduo do processamento das raízes), que apresentaram os menores índices de CAA, mesmo após 90 min de contato com a água. As amostras desenvolvidas com fécula (resíduo obtido quando a mandioca é utilizada para a produção de amido) cujo processo envolveu a etapa de pré-gelatinização, embora tenham apresentado maior CAA em comparação com as amostras incorporadas com entrecasca de mandioca, apresentaram menores índices de CAA quando comparadas às

amostras desenvolvidas somente com amido pré-gelatinizado para tempos mais longos de experimento (60 e 90 min). Assim, frente aos resultados, pode-se concluir que os resíduos em questão (entrecasca e fécula de mandioca) são potenciais matérias-primas para a confecção de embalagens descartáveis e de uso único aplicadas para o acondicionamento de alimentos de baixo teor de umidade.

Sendo assim, embalagens à base de amido e entrecasca de mandioca, incorporadas com engaços de uva tratados, foram produzidas e, devido ao desempenho mecânico que estes biocompósitos apresentaram, além de reduzida CAA, sua performance no armazenamento de diferentes tipos de alimento foi avaliado. Os resultados do presente estudo permitem afirmar que as embalagens biodegradáveis desenvolvidas podem ser aplicadas no armazenamento de bolo de cenoura. Foi comprovado que as propriedades do bolo armazenado nas embalagens biodegradáveis não foram significativamente diferentes das observadas para as amostras armazenadas na embalagem tradicionalmente utilizada em supermercados quanto à redução do teor de umidade e aumento da dureza, mostrando que a qualidade do alimento em questão foi preservada.

Além disso, foi possível comprovar que as embalagens desenvolvidas nesse estudo são mais adequadas para o armazenamento de tomates-cereja que as embalagens plásticas utilizadas atualmente em estabelecimentos comerciais. Os tomates armazenados nos biocompósitos apresentaram menor perda de massa que os mantidos na embalagem sintética, além de não apresentarem alterações significativas de pH ao longo do período de armazenamento. Porém, o resultado mais promissor está relacionado à menor perda de firmeza dos frutos armazenados nas embalagens biodegradáveis, mostrando que o frescor do produto pode ser prolongado quando esse tipo de material para armazenamento for utilizado.

Referências bibliográficas

ABENOJAR, J.; BARBOSA, A. Q.; BALLESTEROS, Y.; DEL REAL, J. C.; DA SILVA, L. F. M.; MARTÍNEZ, M. A. Effect of surface treatments on natural cork: Surface energy, adhesion, and acoustic insulation. **Wood Science and Technology**, v. 48, p. 207 – 224, 2014.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR NM-ISO 535:1999. Papel e cartão - Determinação da capacidade de absorção de água - Método de Cobb**. 1999.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15448-2:2008. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 2: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio**. 2008.

ABOYADE, A. O.; HUGO, T. J.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; STAHL, R.; KNOETZE, J. H.; GÖRGENS, J. F. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 517, n. 1-2, p. 81 – 89, 2011.

ABRAPEX. **Associação Brasileira do Poliestireno Expandido**, 2017.

ACÁCIO, V. **The dynamics of cork oak systems in Portugal: the role of ecological and land use factors**. Tese. Wageningen University, Wageningen - NL, 2009.

ADEL, A. M.; IBRAHIM, A. A.; EL-SHAFEI, A. M.; AL-SHEMY, M. T. Inclusion complex of clove oil with chitosan/ β -cyclodextrin citrate/oxidized nanocellulose biocomposite for active food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, 2019.

AGRAWAL, R.; SAXENA, N. S.; SHARMA, K. B.; THOMAS, S.; SREEKALA, M. S. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. **Materials Science and Engineering**, v. A277, p. 77 – 82, 2000.

AGROLINK. Senar-MT auxilia produtores na extração de látex de seringueiras. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/noticias/senar-mt-auxilia-produtores-na-extracao-de-latex-de-seringueiras_445752.html. 2021.

ALBA, D. F.; CAMPIGOTTO, G.; CAZAROTTO, C. J.; SANTOS, D. S.; GEBERT, R. R.; REIS, J. H.; SOUZA, C. F.; BALDISSERA, M. D.; GINDRI, A. L.; KEMPKA, A. P.; PALMER, E. A.; VEDOVATTO, M.; SILVA, A. S. Use of grape residue flour in

lactating dairy sheep in heat stress: Effects on health, milk production and quality. **Journal of Thermal Biology**, v. 82, p. 197 – 205, 2019.

AMARAL, M. A.; BORSCHIVER, S.; MORGADO, C. R. V. Analysis of the bioplastics segment: technological forecasting in “green plastics”, PHA and PLA. **Engevista**, v. 21, n. 2, p. 228 - 241, 2019.

AMORIN. **How many stoppers are produced annually?** Disponível em https://www.amorim.com/en/why610_cork/myths-and-facts/Howmany-stoppers-are-produced-annually/109/392/#collapse1738. 2020.

AMORIM, F. V.; PADILHA, R. J. R.; VINHAS, G. M.; LUIZ, M. R.; DE SOUZA, N. C.; DE ALMEIDA, Y. M. B. Development of hydrophobic polyurethane/castor oil biocomposites with agroindustrial residues for sorption of oils and organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 581, p. 442 – 4541, 2021.

ANASTASIADI, M.; CHORIANOPOULOS, N. G.; NYCHAS, G.-J. E.; HAROUTOUNIAN, S. A. Antilisterial Activities of Polyphenol-Rich Extracts of Grapes and Vinification Byproducts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 457 – 463, 2009.

ANDERSEN, P. J.; HODSON, S. K. **Systems for molding articles which include a hinged starch bound cellular matrix**. US 5.705.203, 1998.

ANJOS, O.; RODRIGUES, C.; MORAIS, J.; PEREIRA, H. Effect of density on the compression behaviour of cork. **Materials & Design**, v. 53, p. 1089 – 1096, 2014.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18 ed.; Maryland: AOAC, 2005.

APCOR. Associação Portuguesa da Cortiça. **Manual Técnico – Rolhas. Cultura, natureza, futuro**. Disponível em: https://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2016/01/ManualRolhas_PT_VF.pdf. 2015.

APCOR. Associação Portuguesa da Cortiça. **Yearbook 2017/2018**. Disponível em: <https://www.apcor.pt/>. 2018.

APCOR. Associação Portuguesa da Cortiça. Disponível em: <http://apcor.pt>. 2020.

APOSTOLOU, T.; PASCUAL, N.; MARCO, M.-P.; MOSCHOS, A.; PETROPOULOS, A.; KALTSAS, G.; KINTZIOS, S. Extraction-less, rapid assay for

the direct detection of 2,4,6-trichloroanisole (TCA) in cork samples. **Talanta**, v. 125, p. 336 – 340, 2014.

ARAGÜEZ, L.; COLOMBO, A.; BORNEO, R.; AGUIRRE, A. Active packaging from triticale flour films for prolonging storage life of cherry tomato. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 25, 100520, 2020.

ARAUJO, E. S.; MOTA, G. S.; LORENÇO, M. S.; ZIDANES, U. L.; SILVA, L. R.; SILVA, E. P.; FERREIRA, V. R. F.; CARDOSO, M. G.; MORI, F. A. Characterization and valorization of the bark of *Myrcia eximia* DC. trees from the Amazon rainforest as a source of phenolic compounds. **Holzforschung**, 2020.

AREMU, M. O. JR.; BASU, S. K.; GYAR, S. D.; GOYAL, A.; BHOWMIK, P. K.; DATTA, B. S. Proximate Composition and Functional Properties of Mushroom Flours from *Ganoderma spp.*, *Omphalotus olearius* (DC.) Sing. and *Hebeloma mesophaeum* (Pers.) Quél. Used in Nasarawa State, Nigeria. **Malaysian Journal of Nutrition**, v. 15, n. 2, p. 233 - 341, 2009.

ARONSON, J.; PEREIRA, J. S.; PAUSAS, J. G. Cork Oak Woodlands on the Edge - Ecology, Adaptive Management, and Restoration. **Society for Ecological Restoration International**, Island Press, Washington, 2009.

ARVANITTOYANNIS, I. S.; LADAS, D.; MAVROMATIS, A. Potential uses and applications of treated wine waste: a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, p. 475 – 487, 2006.

ASHOGBON, A. O.; AKINTAYO, E. T. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. **Starch/Stärke**, v. 66, p. 41 – 57, 2014.

ASHOK, A.; MATHEW, M.; REJEESH, C. R. Innovative Value Chain Development of Modified Starch for a Sustainable Environment: A Review. **International Journal of Polymer Science and Engineering**, v. 2, n. 1, p. 20 – 32, 2016.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **D790-03-Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulation Materials (D 790 - 03)**, p. 1 – 11, 2003.

ATANASOVA, V.; FULCRAND, H.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. **Analytica Chimica Acta**, v. 458, p. 15 – 27, 2002.

AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In: Belgacem M. N.; Gandini A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Oxford: Elsevier, 2008.

AZEVEDO, J.; FERNANDES, I.; LOPES, P.; ROSEIRA, I.; CABRAL, M.; MATEUS, N.; FREITAS, V. Migration of phenolic compounds from different cork stoppers to wine model solutions: antioxidant and biological relevance. **European Food Research and Technology**, v. 239, p. 951 – 960, 2014.

AZWA, Z. N.; YOUSIF, B. F.; MANALO, A. C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**, v. 47, p. 424 – 442, 2013.

BALLA, V. K.; KATE, K. H.; SATYAVOLU, J.; SINGH, P.; TADIMETI, J. G. D. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects. **Composites Part B**, v. 174, 2019.

BANERJEE, S. L.; POTLURI, P.; SINGHA, N. K. Antimicrobial cotton fibre coated with UV cured colloidal natural rubber latex: A sustainable material. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 566, p. 176-187, 2019.

BAPTISTA, A. P. M.; VAZ, M. C. Comparative wear testing of flooring materials. **Wear**, v. 162–164, p. 990 – 995, 1993.

BARBER, N.; MEAGHER, M.; KOLYESNIKOVA, N. A new twist on tradition: Selling the experience to U.S. Wine consumers. **Journal of Culinary Science & Technology**, 6, 325–342, 2008.

BARBERIS, A.; DETTORI, S.; FILIGHEDDU, M. R. Management problems in Mediterranean cork oak forests: post-fire recovery. **Journal of Arid Environments**, v. 54, n. 3, p. 565 – 569, 2003.

BASTOS, C. R. **Embalagens compostáveis: uma estratégia para a redução de impacto ambiental**. Dissertação (Mestrado em Metrologia). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

BATSOULIS, A. N.; NACOS, M. K.; PAPPAS, C. S.; TARANTILIS, P. A.; MAVROMOUSTAKOS, T.; POLISSIOU, M. G. Determination of Uronic Acids in Isolated Hemicelluloses from Kenaf Using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) and the Curve-Fitting Deconvolution Method. **Applied Spectroscopy**, v. 58, n. 2, p. 199 – 202, 2004.

BAYDAR, N. G.; OZKAN, G.; SAGDIC, O. Total phenolic contents and antibacterial activities of grape (*Vitis vinifera* L.) extracts. **Food Control**, v. 15, p. 335 – 339, 2004.

BELLAMY, L. J. **The Infra-Red Spectra of Complex Molecules**. Chapman and Hall, London, 1975.

BERTOLINI, A. **Starches: characterization, properties, and applications**. Boca Raton, FL: CRC Press. 2010.

BHATIA, S. **Natural Polymer Drug Delivery Systems: Nanoparticles, Plants, and Algae**. 1^a ed., Springer International Publishing, Switzerland, 2016.

BLACKLEY, D. C. **Polymer Latices - Science and technology, Volume 2: Types of latices**. 2nd ed., Chapman and Hall, 1997.

BORSOI, C.; DAHLEM JÚNIOR, M. A.; BELTRAMI, L. V. R.; HANSEN, B.; ZATTERA, A. J.; CATTO, A. L. Effects of alkaline treatment and kinetic analysis of agroindustrial residues from grape stalks and yerba mate fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2019.

BOTELHO, R. V.; BENNEMANN, G. D.; TORRES, Y. R.; SATO, A. J. Potential for Use of the Residues of the Wine Industry in Human Nutrition and as Agricultural Input. In: **Grapes and Wines - Advances in Production, Processing, Analysis and Valorization**. 2018.

BOTTIER, C. Biochemical composition of *Hevea brasiliensis* latex: A focus on the protein, lipid, carbohydrate and mineral contents. **Advances in Botanical Research**, v. 93, 2019.

BRANCO, D. G.; CAMPOS, J. R.; CABRITA, L.; EVTUGUIN, D. V. Structural Features of Macromolecular Components of Cork from *Quercus Suber* L. **Holzforschung**, v. 74, n. 6, p. 625–633, 2020.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, p. 353 – 363, 2010.

BREUNINGER, W. F.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Tapioca/Cassava Starch. In *Starch*, 3^a ed., 541–568, 2009.

BUSER, H. R.; ZANIER, C.; TANNER, H. Identification of 2,4,6-Trichloroanisole as a Potent Compound Causing Cork Taint in Wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 30, p. 359 – 362, 1982.

BUSON, R. F.; MELO, L. F. L.; OLIVEIRA, M. N.; RANGEL, G. A. V. P.; DEUS, E. P. Physical and mechanical characterization of surface treated bamboo fibers. **Science and Technology of Materials**, v. 30, n. 2, p. 67 – 73, 2018.

BUSTAMANTE, M. A.; PÉREZ-MURCIA, M. D.; PAREDES, C.; MORAL, R.; PÉREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J. Short-term carbon and nitrogen mineralisation in soil amended with winery and distillery organic wastes. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 17, p. 3269–3277, 2007.

BUSTAMANTE, M. A.; MORAL, R.; PAREDES, C.; PÉREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J.; PÉREZ-MURCIA, M. D. Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. **Waste Management**, v. 28, p. 372 – 380, 2008.

CAHILL, J. **Advances in Synthetic Closure Technology January 29, 2007**. Supreme Corq LLC, 2007.

CAMPILHO, R. D. S. G. Recent innovations in biocomposite products. In **Biocomposites for High-Performance Applications, Current Barriers and Future Needs Towards Industrial Development**, p. 275 – 306, 2017.

CAO, N.; FU, Y.; HE, J. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1153 – 1162, 2007.

CARGILL. O amido e suas propriedades para o setor alimentício. **Food Ingredients Brasil**, n. 35, 2015.

CARRIÇO, C.; RIBEIRO, H. M.; MARTO, J. Converting cork by-products to ecofriendly cork bioactive ingredients: Novel pharmaceutical and cosmetics applications. **Industrial Crops & Products**, v. 125, p. 72 – 84, 2018.

CASASSA, L. F.; BOLCATO, E. A.; SARI, S. E.; FANZONE, M. L.; JOFRÉ, V. P. Combined effect of prefermentative cold soak and SO₂ additions in Barbera D'Asti and

Malbec wines: Anthocyanin composition, chromatic and sensory properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 66, p. 134 – 142, 2016.

CASTRO, H. G.; CASALI, V. W. D.; BARBOSA, L. C. A.; CECON, P. R. Rendimento de Tanino em Dois Acessos de Carqueja (*Baccharis myriocephala* D. C.) em diferentes épocas de colheita em Viçosa - MG. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, p. 29–33, 1999.

CATANEO, C. B.; CALIARI, V.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. Antioxidant activity and phenolic content of agricultural by-products from wine production. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 29, n. 1, p. 93 - 102, 2008.

CEPEA. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Produção e consumo de fécula de mandioca no Brasil**. 2020.

CHAITANYA, S.; SINGH, I. Novel aloe vera fiber reinforced biodegradable composites development and characterization. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, p. 1 – 13, 2016.

CHATONNET, P.; BONNET, S.; BOUTOU, S.; LABADIE, M.-D. Identification and Responsibility of 2,4,6-Tribromoanisole in Musty, Corked Odors in Wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 1255 – 1262, 2004.

CHAU, C. F.; CHEUNG, P. C. K. Functional properties of flours prepared from three Chinese indigenous legume seeds. **Food Chemistry**, v. 61, n. 4, p. 429 - 433, 1998.

CHEN, G.-Q. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio-and materials industry. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 2434 – 2446, 2009.

CHEN, G.-Q.; WU, Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. **Biomaterials**, v. 26, p. 6565 – 6578, 2005.

CHEUNG, H.-Y.; LAU, K.-T.; TAO, X.-M.; HUI, D. A potential material for tissue engineering: Silkworm silk/PLA biocomposite. **Composites: Part B**, v. 39, p. 1026 – 1033, 2008.

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; BOIX, A. C. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 191, p. 205 – 215, 2018.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Análise mensal – Mandioca (Fevereiro de 2018)**. 2018.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Análise mensal – Mandioca (Novembro de 2021)**. 2021.

COQUE, J. J. R.; ALVAREZ-RODRÍGUEZ, M. L.; LARRIBA, G. Characterization of an inducible chlorophenol O-methyltransferase from *Trichoderma longibrachiatum* involved in the formation of chloroanisoles and determination of its role in cork taint of wines. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, p. 5089 – 5095, 2003.

CORKSORB. **Sustainable absorbents**. Disponível em <https://www.corksorb.com/faq/>. 2020.

COSTA, A.; PEREIRA, H. Drying kinetics of cork planks in a cork pile in the field. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, p. 14 – 22, 2013.

CROPLIFE BRASIL. Tudo sobre o Látex: da seringueira até a borracha natural. Disponível em: <https://croplifebrasil.org/noticias/fonte-de-latex-a-seringueira-e-uma-planta-de-alto-valor-para-a-industria/>. 2020.

CROUVISIER-URION, K.; BELLAT, J.-P.; GOUGEON, R. D.; KARBOWIAK, T. Mechanical properties of agglomerated cork stoppers for sparkling wines: Influence of adhesive and cork particle size. **Composite Structures**, v. 203, p. 789 – 796, 2018a.

CROUVISIER-URION, K.; BELLAT, J.-P.; GOUGEON, R. D.; KARBOWIAK, T. Gas transfer through wine closures: A critical review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 78, p. 255-269, 2018b.

CUNHA, M.; LOURENÇO, A.; BARREIROS, S.; PAIVA, A.; SIMÕES, P. Valorization of Cork Using Subcritical Water. **Molecules**, v. 25, n. 20, 2020.

DA SILVA, R. P. M. **Avaliação do Ciclo de Vida Da Rolha de Cortiça Natural**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2009.

DAGLI, F. J. G. **Desenvolvimento de um procedimento micro-QuEChERS para determinação de pesticidas em vinhos**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

DAI, W.; KAWAZOE, N.; LIN, X.; DONG, J.; CHEN, G. The influence of structural design of PLGA/collagen hybrid scaffolds in cartilage tissue engineering. **Biomaterials**, v. 31, p. 2141 – 2152, 2010.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 2, p. 147 – 161, 2006.

DAVOOVI, M. M.; SAPUAN, S. M.; AHMAD, D.; AIDY, A.; KHALINA, A.; JONOBI, M. Concept selection of car bumper beam with developed hybrid bio-composite material. **Materials and Design**, v. 32, p. 4857 – 4865, 2011.

DE LEMOS, A. L.; MAUSS, C. J.; SANTANA, R. M. C. Characterization of natural fibers: Wood, sugarcane and babassu for use in biocomposites. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 51, n. 7-8, p. 711 – 718, 2017.

DE GUAMÁ, F. F. M. C.; COSTA, R. V. A.; ROCHA, H. L.; ISENSEE, F. V.; FUTURO, L. L. Lixo Plástico - De Sua Produção Até a Madeira Plástica. **Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, 2008.

DEIANA, A. C.; SARDELLA, M. F.; SILVA, H.; AMAYA, A.; TANCREDI, N. Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 13–19, 2009.

DEMERTZI, M.; SILVA, R. P.; NETO, B.; DIAS, A. C.; ARROJA, L. Cork stoppers supply chain: Potential scenarios for environmental impact reduction. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 1985 – 1994, 2016.

DEVESA-REY, R.; VECINO, X.; VARELA-ALENDE, J. L.; BARRAL, M. T.; CRUZ, J. M.; MOLDES, A. B. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. **Waste Management**, v. 31, n. 11, p. 2327–2335, 2011.

DÍAZ, A.; DINI, C.; VIÑA, S. Z.; GARCÍA, M. A. Technological properties of sour cassava starches: Effect of fermentation and drying processes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 93, p. 116 – 123, 2018.

DICKENSON, P. B. Electron Microscopical Studies of Latex Vessel System of *Hevea Brasiliensis*. **Journal of the Rubber Research Institute of Malaysia**, v. 21, n. 4, p. 543 – 559, 1969.

DICKER, M. P.M.; DUCKWORTH, P. F.; BAKER, A. B.; FRANCOIS, G.; HAZZARD, M. K.; WEAVER, P. M. Green Composites: A review of material attributes and complementary applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 56, p. 280 – 289, 2014.

DOUZALS, J. P.; MARECHAL, P. A.; COQUILLE, J. C.; GERVAIS, P. Microscopic Study of Starch Gelatinization under High Hydrostatic Pressure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1403 – 1408, 1996.

DUFOUR, D.; LARSONNEUR, S.; ALARCÓN, F.; BRABET, C.; CHUZEL, G. **Improving the bread-making potential of cassava sour starch**. In D. Dufour, G. M. O'Brien, and R. Best (Vol. Eds.), Cassava flour and starch: Progress in research and development: Vol 271, (pp. 409–). Cali, Colombia: CIAT, 1996.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Cassava: Its Polymer, Fiber, Composite, and Application. **Polymer Composites**, p. 555 – 570, 2017.

EL-SHEMY, H. **Soybean Bio-Active Compounds**. IntechOpen Limited, London, 2013.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial: processamento da mandioca**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 115p, 2003.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Subprodutos da mandioca - composição dos resíduos sólidos**. 2005.

ENGEL, M. O.; REATEGUI, D. R.; SANTANA, R. M. C. **Biocompósitos de amido termoplástico expandido reforçado com casca de soja**. 21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 09 a 13 de Novembro de 2014, Cuiabá, MT, Brasil.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of a Cassava Starch-Based Foam Incorporated with Grape Stalks Using an Experimental Design. **Journal of Polymers and the Environment**, 2019a.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, 2019b.

ENGEL, J. B.; GINITY, M. M.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C.; SPADA, J. C. Reuse of Different Agroindustrial Wastes: Pinhão and Pecan Nutshells Incorporated into Biocomposites Using Thermocompression. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, p. 1431 – 1440, 2020.

ENGEL, J. B.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C. How are the properties of biocomposite foams influenced by the substitution of cassava starch for its residual sources? **Food Hydrocolloids**, v. 118, 106790, 2021.

ENGEL, J. B.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C. Making the reuse of agro-industrial wastes a reality for starch-based packaging sector: A storage case study of carrot cake and cherry tomatoes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 206, p. 740 – 749, 2022.

ENGLYST, H. N.; KINGMAN, S. M.; CUMMINGS, J. H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 46, p. 33 – 50, 1992.

ESTEBAN, M. L. G.; UBEDA, C.; HEREDIA, F. J.; CATANIA, A. A.; ASSOF, M. V.; FANZONE, M. L.; JOFRE, V. P. Impact of closure type and storage temperature on chemical and sensory composition of Malbec wines (Mendoza, Argentina) during aging in bottle. **Food Research International**, v. 125, 2019.

EUROPEAN BIOPLASTICS (WWW Document). Disponível em: <http://www.european-bioplastics.org>. 2016.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Save and grow cassava - a guide to sustainable production intensification**. Disponível em: <https://reliefweb.int/report/world/save-and-grow-cassava-guide-sustainable-production-intensification>. 2013.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H.-P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1552 – 1596, 2012.

FERNANDES, E. M.; CORRELO, V. M.; MANO, J. F.; REIS, R. L. Cork-polymer biocomposites: Mechanical, structural and thermal properties. **Materials & Design**, v. 82, p. 282 – 289, 2015.

FERREIRA, A. C. S.; PINHO, P. G.; RODRIGUES, P.; HOGG, T. Kinetics of Oxidative Degradation of White Wines and How They Are Affected by Selected

Technological Parameters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 5919 – 5924, 2002.

FERREIRA, J.; MIRANDA, I.; UMUT, S.; PEREIRA, H. Chemical and Cellular Features of Virgin and Reproduction Cork from *Quercus Variabilis*. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 638–648, 2016.

FERREIRA, D. P.; CRUZ, J.; FANGUEIRO, R. Chapter 1 - Surface modification of natural fibers in polymer composites. In **Green Composites for Automotive Applications**. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, p. 3-41, 2019.

FIALHO, C.; LOPES, F.; PEREIRA, H. The effect of cork removal on the radial growth and phenology of young cork oak trees. **Forest Ecology and Management**, v. 141, p. 251 – 258, 2001.

FIORE, V.; DI BELLA, G.; VALENZA, A. The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 68, p. 14 – 21, 2015.

FONSECA, A. L.; BRAZINHA, C.; PEREIRA, H.; CRESPO, J. G.; TEODORO, O. M. N. D. Permeability of Cork for Water and Ethanol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 9672 – 9679, 2013.

FORATO, L. A. Estudo de métodos de aumento de resolução de espectros de FTIR para análise de estruturas secundárias de proteínas. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 146-150.

FORTES, M.A.; ROSA, M.E.; PEREIRA, H. **A Cortiça**. IST Press. Lisboa, 2004.

FRANCO, T. S.; AMEZCUA, R. M. J.; RODRÌGUEZ, A. V.; ENRIQUEZ, S. G.; URQUÍZA, M. R.; MIJARES, E. M.; DE MUNIZ, G. B. Carboxymethyl and Nanofibrillated Cellulose as Additives on the Preparation of Chitosan Biocomposites: Their Influence Over Films Characteristics. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 2, p. 676 – 6881, 2020.

FROLLINI, E.; BARTOLUCCI, N.; SISTI, L.; CELLI, A. Poly(butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 160 – 169, 2013.

GALLARDO-CHACÓN, J.-J.; KARBOWIAK, T. Sorption of 4-ethylphenol and 4-ethylguaiacol by suberin from cork. **Food Chemistry**, v. 181, p. 222 – 226, 2015.

GANDINI, A. Natural fibre surface modification and characterization. In: **Natural fibre reinforced polymer composites: from macro to nanoscale**. Old City Publishing Inc; p. 14 – 46, 2009.

GAO, Y.; XU, K.; PENG, H.; JIANG, J.; ZHAO, R.; LU, J. Effect of Heat Treatment on Water Absorption of Chinese fir Using TD-NMR. **Applied Sciences**, v. 9, n. 78, p. 1 – 14, 2018.

GARCIA-PEREZ, J. V.; GARCÍA-ALVARADO, M. A.; CARCEL, J. A.; MULET, A. Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): Influence of drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 1, p. 49–58, 2010.

GIBSON, L. J. Biomechanics of cellular solids. **Journal of Biomechanics**, v. 38, p. 77 – 399, 2005.

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. **Cellular Solids. Structure and Properties**, Pergamon Press, Oxford, 1988.

GIL, L. Cork powder waste: an overview. **Biomass and Bioenergy**, v. 13, n. 1 e 2, p. 59 – 61, 1997.

GIL, L. Cork composites: A review. **Materials**, v. 2, p. 776 – 789, 2009.

GIL, L. **A cortiça como material de construção - Manual Técnico**. Edição: APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça, 2012.

GIL, L. New cork-based materials and applications. **Materials**, v. 8, p. 625 – 637, 2015.

GIL, A.; SILES, J. A.; SERRANO, A.; MARTÍN, M. A. Mixture optimization of anaerobic co-digestion of tomato and cucumber waste. **Environmental Technology**, v. 36, n. 20, p. 2628 – 2636, 2015.

GIORDANO, J. B.; CAMPOS, J. S. C. **Aumento de absorção de água em tecidos de algodão tratados com descarga corona**. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, de 13 a 17 de outubro de 2009.

GIOVANNINI, C.; MASELLA, R. Role of polyphenols in cell death control. **Nutritional Neuroscience**, v. 15, n. 3, p. 134 – 150, 2012.

GODDEN, P.; FRANCIS, L.; FIELD, J.; GISHEN, M.; COULTER, A.; VALENTE, P.; HOJ, P.; ROBINSON, E. Wine bottle closures: Physical characteristics and effect on

composition and sensory properties of a Semillon wine I. Performance up to 20 months post-bottling. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 7, p. 64 – 105, 2001.

GOLDSTEIN, I. S. **Organic Chemicals From Biomass**. 1^a ed. CRC Press, Boca Raton, 2018.

GOMES, M. A. **Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras de folhas de abacaxizeiro (palf)**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro, 2015.

GOMEZ, J. B.; HAMZAH, S. *Frey-Wyssling* complex in *Hevea* latex – inuqueness of the organelle. **Journal of Rubber Research**, n. 4, p. 75 – 85, 1989.

GONZÁLEZ-ADRADOS, J. R.; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, F.; DE CECA, J. L. G.; CÁCERES-ESTEBAN, M. J.; GARCÍA-VALLEJO, M. C. Wine absorption by cork stoppers. **Spanish Journal of Agricultural Research**, v. 6, p. 645 – 649, 2008.

GONZÁLEZ-CENTENO, M. R.; ROSSELLÓ, C.; SIMAL, S.; GARAU, M. C.; LÓPEZ, F.; FEMENIA, A. Physico-chemical properties of cell wall materials obtained from ten grape varieties and their byproducts: Grape pomaces and stems. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 10, p. 1580–1586, 2010.

GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, F.; GONZÁLEZ-ADRADOS, J. R. L.; DE CECA, J. G.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, M. Quality grading of cork stoppers based on porosity, density and elasticity. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 72, p. 149 – 156, 2014.

GRAÇA, J. Suberin: the biopolyester at the frontier of plants. **Frontiers in Chemistry**, v. 3, p. 1 – 11, 2015.

GRAÇA, J.; BARROS, L.; PEREIRA, H. **Optimização do Ciclo Industrial da Cortiça – A preparação da cortiça**. Departamento de Engenharia Florestal. ISA. 1986.

GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Methanolysis of Bark Suberins: Analysis of Glycerol and Acid Monomers. **Phytochemical Analysis**, v. 11, p. 45 – 51, 2000.

GROH, B.; HÜBNER, C.; LENDZIAN, K. J. Water and oxygen permeance of phellements isolated from trees: the role of waxes and lenticels. **Planta**, v. 215, p. 794 – 80, 2002.

GU, H. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. **Materials and Design**, v. 30, n. 9, p. 3931 – 3934, 2009.

GUEDES, P.; MATEUS, E. P.; FERNANDES, J. P.; RIBEIRO, A. B. Electro-technologies for the removal of 2,4,6-trichloroanisole from naturally contaminated cork discs: Reactor design and proof of concept. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 80 – 88, 2019.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1 – 25, 2015.

GUSTAVSSON, J.; CEDERBERG, C.; SONESSON, U.; VAN OTTERDIJK, R.; MEYBECK, A. **Global food losses and FW: Extent, causes and prevention**. FAO, Rome, 2011.

HAMES, H; SCARLATA, C.; SLUITER, A. **Determination of Protein Content in Biomass**. Laboratory Analytical Procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory - U.S. Department of Energy. Technical Report NREL/TP-510-42625, 2008.

HAYMA, J. **The storage of tropical agricultural products**. 4^a ed. STOAS Digigrafi, Wageningen, the Netherlands, 2003.

HASHIM, M. Y.; ROSLAN, M. N.; AMIN, A. M.; MUJAHID, A.; ZAIDI, A. Mercerization treatment parameter effect on natural fibre reinforced polymer matrix composite: a brief review. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 6, p. 1382 – 1388, 2012.

HASSAN, M. M.; TUCKER, N.; LE GUEN, M. J. Thermal, mechanical and viscoelastic properties of citric acid-crosslinked starch/cellulose composite foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, 2019.

HE, J.; ZHOU, Q.; PECK, J.; SOLES, R.; QIAN, M. C. The effect of wine closures on volatile sulfur and other compounds during post-bottle ageing. **Flavour and Gragrance Journal**, v. 28, p. 118 – 128, 2013.

HEIL, M.; BAUMANN, B.; ANDARY, C.; LINSENMAIR, K. E.; MCKEY, D. Extraction and quantification of ‘condensed tannins’ as a measure of plant anti-

herbivore defence? Revisiting an old problem. **Naturwissenschaften**, v. 89, n. 11, p. 519–524, 2002.

HERNANDEZ, R.; SELKE, S. E. M.; CULTLER, J. **Plastics packaging: properties, processing, applications, regulations**. Munich, Germany: Hanser Gardner Publications. 2000.

HERNIOU-JULIEN, C.; MENDIETA, J. R.; GUTIÉRREZ, T. J. Characterization of biodegradable/non-compostable films made from cellulose acetate/corn starch blends processed under reactive extrusion conditions. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 67 – 79, 2019.

HOLBERY, J.; HOUSTON, D. Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications. **JOM**, v. 58, p. 80 – 86, 2006.

HOPFER, H.; EBELER, S. E.; HEYMANN, H. The Combined Effects of Storage Temperature and Packaging Type on the Sensory and Chemical Properties of Chardonnay. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 10743 – 10754, 2012.

HOOVER, R. Compositions, molecular structure, and physiochemical properties of tuber and root starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253–267, 2001.

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 364, p. 2115 – 2126, 2009.

INGRAO, C.; TRICASE, C.; CHOLEWA-WÓJCIK, A.; KAWECKA, A.; RANA, R.; SIRACUSA V. Polylactic acid trays for fresh-food packaging: a carbon footprint assessment, **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 385–398, 2015.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Fourth edition. Método 43: Amido**. 2004.

IRSG. International Rubber Study Group. **Quarterly Statistics by the International Rubber Study Group**, 2018.

ISO. International Organization for Standardization. **TR 11827:2012 Textiles - Composition testing - Identification of fibers**. 2012.

JACOB, J.-L.; D'AUZAC, J.; PREVÔT, J.-C. The Composition of Natural Latex from *Hevea brasiliensis*. **Clinical Reviews in Allergy**, v. 11, 1993.

JANJARASSKUL, T.; TANANUWONG, K.; KONGPENSOOK, V.; TANTRATIAN, S.; KOKPOL, S. Shelf life extension of sponge cake by active packaging as an alternative to direct addition of chemical preservatives. **LWT - Food Science and Technology**, v.72, p. 166–174, 2016.

JHA, P. Effect of plasticizer and antimicrobial agents on functional properties of bionanocomposite films based on corn starch-chitosan for food packaging applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 160, p. 571 – 582, 2020.

JIA, C.; CHEN, J.; LIANG, J.; SONG, S.; LIU, K.; JIANG, A.; WANG, Q. Pyrolysis characteristics and kinetic analysis of rice husk. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, p. 577 – 587, 2020.

JOHN, M. J. Environmental degradation in biocomposites. In **Biocomposites for High-Performance Applications**, Current Barriers and Future Needs Towards Industrial Development, p. 181-194, 2017.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites. **Polymer Composites**, p. 187 – 207, 2008.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica:UNESP, São Paulo, 2013.

JOSHI, V. K.; KUMAR, V. Importance, Nutritive Value, Role, Present Status and Future Strategies in Fruit Wines in India. In: **Bio-processing of foods**, First ed. Asiatech Publishers, INC. New Delhi, 2011.

JOSHI, V. K.; PANESAR, P. S.; RANA, V. S.; KAUR, S. Science and technology of fruit wines: an overview. **Science and Technology of Fruit Wine Production**, p. 1 – 72, 2017.

JUODEIKIENE, G.; VIDMANTIENE, D.; BASINSKIENE, L.; CERNAUSKAS, D.; BARTKIENE, E.; CIZEIKIENE, D. Green metrics for sustainability of biobased lactic acid from starchy biomass vs chemical synthesis, **Catalysis Today**, v. 239, p. 11–16, 2015.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites: Part B**, v. 43, p. 2883 – 2892, 2012.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Effects of chemical treatments on hemp fibre structure. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 13 – 23, 2013.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites—A Review. **Polymer Engineering and Science**, p. 1253 – 1272, 2009.

KARBOWIAK, T.; GOUGEON, R. D.; ALINC, J.-B.; BRACHAIS, L.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; CHASSAGNE, D. Wine Oxidation and the Role of Cork. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 50, p. 20 – 52, 2010.

KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD, I. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. **Composites Science and Technology**, v. 151, p. 147 – 155, 2017.

KARMAKAR, S. R. Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles. In **Textile Science and Technology**. Elsevier, 1999.

KHOATHANE, M. C., SADIKU, E. R., AGWUNCHA, C. S. Surface modification of natural fiber composites and their potential applications. In: **Surface modification of biopolymers**. John Wiley & Sons, Inc., p. 370 – 400, 2015.

KIM, H.-S.; LEE, B.-H.; CHOI, S.-W.; KIM, S.; KIM, H.-J. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1473 – 1482, 2007.

KNAPIC, S.; OLIVEIRA, V.; MACHADO, J. S.; PEREIRA, H. Cork as a building material: a review. **European Journal of Wood and Wood Products**, 2016.

KOCADAĞLI, T., GÖKMEN, V. Caramelization in Foods: A Food Quality and Safety Perspective - Reference Module in Food Science. In. **Encyclopedia of Food Chemistry**, p. 18-29, 2018.

KOLATTUKUDY, P. E. Biochemistry and function of cutin and suberin. **Canadian Journal of Botany**, v. 62, p. 2918 – 2933, 1984.

- KWIATKOWSKI, M. J.; SKOUROUMOUNIS, G. K.; LATTEY, K. A.; WATERS, E. J. The impact of closures, including screw cap with three different headspace volumes, on the composition, colour and sensory properties of a *Cabernet Sauvignon* wine during two years' storage. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 13, p. 81 – 94, 2007.
- LAGORCE-TACHON, A.; KARBOWIAK, T.; CHAMPION, D.; GOUGEON, R. D.; BELLAT, J. P. Mechanical properties of cork: Effect of hydration. **Materials & Design**, v. 82, p. 148 – 154, 2015.
- LAGORCE-TACHON, A.; KARBOWIAK, T.; CHAMPION, D.; GOUGEON, R. D.; BELLAT, J. P. How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 4227–4237, 2016.
- LAREDO, G. **A retomada da borracha natural**. Revista Globo Rural. Nº 296, junho de 2010. Disponível em: <http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC4490971641,00.html>.
- LE DUGOU, A.; DEUX, J. M.; DAVIES, P.; BAILEY, C. Protection of Flax/PLLA Biocomposites from Seawater Ageing by External Layers of PLLA. **International Journal of Polymer Science**, v. 2011, p. 1 – 8, 2011.
- LEAES, E. X.; ZIMMERMANN, E.; SOUZA, M.; RAMON, A. P.; MEZADRI, E. T.; DAL PRÁ, V.; TERRA, L. M.; MAZUTTI, M. A. Ultrasound-assisted enzymatic hydrolysis of cassava waste to obtain fermentable sugars. **Biosystems Engineering**, v. 115, p. 1 – 6, 2013.
- LEAL, S. T. **A heveicultura na mesorregião leste do estado de Mato grosso do Sul: aspectos técnicos e econômicos**. Tese de Doutorado em Agronomia. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2017.
- LEQUIN, S.; CHASSAGNE, D.; KARBOWIAK, T.; SIMON, J. M.; PAULIN, C.; BELLAT, J. P. Diffusion of Oxygen in Cork. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 3348 – 3356, 2012.
- L'HOCINE, L.; BOYE, J. I.; ARCAND, Y. Composition and Functional Properties of Soy Protein Isolates Prepared Using Alternative Defatting and Extraction Procedures. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 71, n. 3, p. 137 – 145, 2006.

LIENGPRAYOON, S.; CHAIYUT, J.; SRIROTH, K.; BONFILS, F.; SAINTE-BEUVE, J.; DUBREUCQ, E.; VAYSSE, L. Lipid compositions of latex and sheet rubber from *Hevea brasiliensis* depend on clonal origin. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, p. 1021 – 1031, 2013.

LIENGPRAYOON, S.; VAYSSE, L.; JANTARASUNTHORN, S.; WADEESIRISAK, K.; CHAIYUT, J.; SRISOMBOON, S.; MUSIGAMART, N.; ROYTRAKUL, S.; BONFILS, F.; CHAR, C.; BOTTIER, C. Fractionation of *Hevea brasiliensis* latex by centrifugation: (i) a comprehensive description of the biochemical composition of the 4 centrifugation fractions. **International Rubber Conference**, Jakarta, 2017.

LIM, H. M.; MISNI, M. Colloidal and Rheological Properties of Natural Rubber Latex Concentrate. **Applied Rheology**, n. 26, p. 1 – 10, 2016.

LIMMER, A. **Do corks breathe? On the origin of SLO**. Aust. N. Z., Grapegrower Winemaker, Issue 497, p. 89 – 98, 2005.

LIU, Z. **Edible films and coatings from starch**. Elsevier Ltd, 2005.

LIU, W.; MISRA, M.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K. ‘Green’ composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation. **Polymer**, v. 46, p. 2710 – 2721, 2005.

LIU, N.; SONG, Y.-Y.; DANG, G.-F.; YE, D.-Q.; GONG, X.; LIU, Y.-L. Effect of Wine Closures on the Aroma Properties of Chardonnay Wines after Four Years of Storage. **South African Journal for Enology and Viticulture**, v. 36, n. 3, p. 296 – 303, 2015.

LIU, D.; XING, R.-R.; LI, Z.; YANG, D.-M.; PAN, Q.-H. Evolution of volatile compounds, aroma attributes, and sensory perception in bottle-aged red wines and their correlation. **European Food Research and Technology**, 2016.

LOJEWSKA, J.; MISKOWIEC, P.; LOJEWSKI, T.; PRONIEWICZ, L. M. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 512 – 520, 2005.

LOPES, M. H.; NETO, C. P.; BARROS, A. S.; RUTLEDGE, D.; DELGADILLO, I.; GIL, A. M. Quantitation of aliphatic suberin in *Quercus suber* L. Cork by FTIR spectroscopy and solid-state ¹³C-NMR spectroscopy. **Biopolymers - Biospectroscopy Section**, v. 57, p. 344 – 351, 2000.

- LOPES, F.; PEREIRA, H. Definition of quality classes for champagne cork stoppers in the high quality range. **Wood Science and Technology**, v. 34, p. 3 – 10, 2000.
- LOPES, M. H.; BARROS, A. S.; NETO, C. P.; RUTLEDGE, D.; DELGADILLO, I.; GIL, A. M. Variability of cork from portuguese quercus suber studied by solid-state ¹³C-NMR and FTIR spectroscopies. **Biopolymers - Biospectroscopy Section**, v. 62, p. 268 – 277, 2001.
- LOPES, P.; SAUCIER, C.; TEISSEDRE, P.-L.; GLORIES, Y. Impact of Storage Position on Oxygen Ingress through Different Closures into Wine Bottles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 6741 – 6746, 2006.
- LOPES, P.; SAUCIER, C.; TEISSEDRE, P.-L.; GLORIES, Y. Main Routes of Oxygen Ingress through Different Closures into Wine Bottles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5167 – 5170, 2007.
- LOPES, P.; ROSEIRA, I.; CABRAL, M.; SAUCIER, C.; DARRIET, P.; PIERRE-LOUIS, T.; DUBOURDIEU, D. Impact of different closures on intrinsic sensory wine quality and consumer preferences. **Wine Viticulture Journal**, p. 34 – 41, 2012.
- LOPEZ-GIL, A.; SILVA-BELLUCCI, F.; VELASCO, D.; ARDANUY, M.; RODRIGUEZPEREZ, M. A. Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 194–205, 2015.
- LOW, F. C. Distribution and concentration of major soluble carbohydrates in Hevea latex: the effects of ethephon stimulation and the possible role of these carbohydrates in latex flow. **Journal of the Rubber Research Institute of Malaysia**, v. 26, p. 21 – 32, 1978.
- LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 986 – 997, 2008.
- LUCHESE, C. L., ABDALLA, V. F.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Evaluation of blueberry residue incorporated cassava starch film as pH indicator in different simulants and foodstuffs. **Food Hydrocolloids**, v. 82, p. 209 – 218, 2018.

- LUCHESE, C. L., RODRIGUES, R. B.; TESSARO, I. C. Cassava starch-processing residue utilization for packaging development. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 183, p. 2238 – 2247, 2021.
- LUEF, K. P.; STELZER, F.; WIESBROCK, F. Poly (hydroxy alcanoate)s in medical applications. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 29, p. 287 – 297, 2015.
- LUYT, A. S.; MALIK, S. S. Can Biodegradable Plastics Solve Plastic Solid Waste Accumulation? **Plastics to Energy - Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications - Plastics Design Library**, p. 403-423, 2019.
- LV, Q.; FENG, Q.; HU, K.; CUI, F. Three-dimensional fibroin/collagen scaffolds derived from aqueous solution and the use for HepG2 culture. **Polymer**, v. 46, p. 12662 – 12669, 2005.
- MA, C.-Y. Barley, rice and maize processing: Soybean - Soy Concentrates and Isolates. **Reference Module in Food Sciences**, p. 1 – 6, 2015.
- MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 115–121, 2017.
- MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. Study of interactions between cassava starch and peanut skin on biodegradable foams. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 1343 - 1353, 2020.
- MAJOR, G. H.; FAIRLEY, N.; SHERWOOD, P. M. A.; LINFORD, M. R.; TERRY, J.; FERNANDEZ, V.; ARTYUSHKOVA, K. Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 38, n. 6, p. 1 – 23, 2020.
- MAJZOBI, M.; RADI, M.; FARAHNAKY, A.; JAMALIAN, J.; TONGDANG, T.; MESBAHI, Gh. Physicochemical Properties of Pre-gelatinized Wheat Starch Produced by a Twin Drum Drier. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 13, p. 193 - 202, 2011.
- MALHA, M. **Polymere Thermoplastique Renforce Par Des Fibres De Doum**. Soutenu. Agdal: Univ Mohammed V; 2013.

- MALLERET, L.; BRUCHET, A.; HENNION, M.-C. Picogram Determination of “Earthy-Musty” Odorous Compounds in Water Using Modified Closed Loop Stripping Analysis and Large Volume Injection GC/MS. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 7, p. 1485-1490, 2001.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137 - 156, 2010.
- MAM, K.; DANGTUNGEE, R. Effects of silver nanoparticles on physical and antibacterial properties of natural rubber latex foam. **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 1914 – 1920, 2019.
- MARINHO, V. A. D.; PEREIRA, C. A. B.; VITORINO, M. B. C.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/ thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166 – 172, 2017.
- MARQUES, J. L. S.; BORBA, L. C.; AMICO, S. C.; FORTE, M. M. C. **Thermal Properties of Castor Oil-based Polyurethane Nanocomposite Adhesives Polyurethane**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu - PR, 2009.
- MARQUES, A. V.; PEREIRA, H. Lignin monomeric composition of corks from the barks of *Betula pendula*, *Quercus suber* and *Quercus cerris* determined by Py–GC–MS/FID. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 88 – 94, 2013.
- MARQUES, B.; TADEU, A.; ANTÓNIO, J.; ALMEIDA, J.; DE BRITO, J. Mechanical, thermal and acoustic behaviour of polymer-based composite materials produced with rice husk and expanded cork by-products. **Construction and Building Materials**, v. 239, p. 1 – 20, 2020.
- MARSH, K.; BUGUSU, B. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 3, 2007.
- MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz**. 3a. ed. Cali: Guía de estudio, 1989.

MAZNAH, K. S.; BAHARIN, A.; HANAFI, I.; AZHAR, M. E.; HAKIM, M. H. M. R. Effect of acid treatment on extractable protein content, crosslink density and tensile properties of natural rubber latex films. **Polymer Testing**, v. 27, p. 823 – 826, 2008.

MAZZAFERRO, L. S.; CUÑA, M. M.; BRECCIA, J. D. Production of xylo-oligosaccharides by chemoenzymatic treatment of agricultural by-products. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 5050– 5061, 2011.

MEDINA-JARAMILLO, C.; OCHOA-YEPES, O.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 187–194, 2017.

MELGOSA, M.; PÉREZ, M. M.; YEBRA, A.; HUERTAS, R.; HITTA, E. (2001). Algunas reflexiones y recientes recomendaciones internacionales sobre evaluación de diferencias de color. **Óptica Pura Aplicada**, v. 34, p. 1-10, 2001.

MELLO, J. P. C.; SANTOS, S. C. Em **Farmacognosia: da planta ao medicamento**; Simões, C. M. O.; Schenckel, E. P., orgs.; Ed. UFSC: Porto Alegre; 3a ed., 2001.

MENAGER, C.; GUIGO, N.; WU, X.; VINCENT, L.; SBIRRAZZUOLI, N. ‘Green’ composites prepared from polyfurfuryl alcohol and cork residues: Thermal and mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 124, p. 1 – 8, 2019.

MENG, L.; LIU, H.; YU, L.; DUAN, Q.; CHEN, L.; LIU, F.; SHAO, Z.; SHI, K.; LIN, X. How water acting as both blowing agent and plasticizer effect on starch-based foam. **Industrial Crops & Products**, v. 134, p. 43 – 49, 2019.

MICHELAN, A. C.; SCAPINELLO, C.; FURLAN, A. C.; MARTINS, E. N.; DE FARIA, H. G.; ANDREAZZI, M. A. Utilização da casca de mandioca desidratada na alimentação de coelhos. **Acta Scientiarum Animal Sciences**, v. 28, n. 1, p. 31 - 37, 2006.

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; PARIJA, S. Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1377 – 1385, 2003.

MOHAMMED, L.; ANSARI, M. N. M.; PUA, G.; JAWAID, M.; ISLAM, M. S. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications. **International Journal of Polymer Science**, p. 1 – 15, 2015.

- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276/277, p. 1–24, 2000.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. **Composite Interfaces**, v. 8, n. 5, p. 313 - 343, 2001.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. 1^a ed., Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2005.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In. Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. 1^a ed., Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2005.
- MORANGE, M. Development control of heat shock and chaperone gene expression. **CLMS Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 53, p. 78 – 79, 1997.
- MOREIRA, L.; COSTA, V. A. F.; DA SILVA, F. N. Effect of moisture content on curing kinetics of agglomerate cork. **Materials & Design**, v. 82, p. 312 – 316, 2015.
- MORENO, R. M. B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C. Technological properties of latex and natural rubber of *Hevea brasiliensis* clones. **Scientia Agricola** (Piracicaba, Brazil), v.62, n.2, p.122-126, 2005.
- MORTON, W. E.; HEARLE, J. W. S. **Physical properties of textile fibres**. 4^a ed. Woodhead Publishing in Textiles: Number 68. Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute, Cambridge, England, 2008.
- MOURA, E. A. B. The Potential of Micro- and Nano-sized Fillers Extracted from Agroindustry Residues as Reinforcements of Thermoplastic-Based Biocomposites—A Review. **Minerals, Metals and Materials Series**, p. 89 – 100, 2019.
- MOURA, A. S.; DEMORI, R.; LEÃO, R. M.; FRANKENBERG, C. L. C.; SANTANA, R. M. C. The influence of the coconut fiber treated as reinforcement in PHB (polyhydroxybutyrate) composites. **Materials Today Communications**, v. 18, p. 191 – 198, 2019.

- MOUSTAFA, H.; YOUSSEF, A. M.; DARWISH, N. A.; ABOU-KAndil, A. I. Eco-friendly polymer composites for green packaging: future vision and challenges. **Composites Part B: Engineering**, v. 172, p. 16–25, 2019.
- MÜLHAUPT, R. Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 214, p. 159 – 174, 2013.
- MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 317 – 321, 2009.
- NAILI, H.; JELIDI, A.; LIMAM, O.; KHIARI, R. Extraction process optimization of *Juncus* plant fibers for its use in a green composite. **Industrial Crops & Products**, v. 107, p. 172 – 183, 2017.
- NATIVIDADE, J. V. **Cortiças – Contribuição para o estudo do melhoramento da qualidade**. Publ. Direcção dos Serviços Florestais e Aquícolas, I (1). Lisboa, 1934.
- NATIVIDADE, J. V. **Subericultura. Direcção geral das Florestas**. Lisboa, p. 387, 1950.
- NGUYEN, T.; ZAVARIN, E.; BARRALL, E. M. Thermal Analysis of Lignocellulosic Materials Part I - Unmodified Materials. **Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry**, v. 20, p. 1 – 65, 1981.
- NORTH, E. J.; HALDEN, R. U. Plastics and environmental health: The road ahead. **Reviews on Environmental Health**, v. 28, n. 1, p. 1–8, 2013.
- NORTHUP, R. R.; DAHLGREN, R. A.; MCCOLL, J. G. Polyphenols as regulators of plantlitter-soil interactions in northern California s pygmy forest: A positive feedback ? **Biogeochemistry**, v. 42, p. 189–220, 1998.
- OBI REDDY, K.; SHUKLA, M.; UMA MAHESWARI, C.; VARADA RAJULU, A. Mechanical and physical characterization of sodium hydroxide treated Borassus fruit fibers. **Journal of Forestry Research**, v. 23, p. 667–674, 2012.
- OIV. International Organization of Vine and Wine. **OIV State of the World Vitivinicultural Sector in 2020**, 2020.

OJO, M. O.; ARIAHU, C. C.; CHINMA, E. C. Proximate, Functional and Pasting Properties of Cassava Starch and Mushroom (*Pleurotus Pulmonarius*) Flour Blends. **American Journal of Food Science and Technology**, v. 5, n. 1, p. 11-18, 2017.

OLIVEIRA, C. M.; FERREIRA, A. C. S.; PINHO, P. G.; HOGG, T. A. Development of a Potentiometric Method To Measure the Resistance to Oxidation of White Wines and the Antioxidant Power of Their Constituents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 2121 – 2124, 2002.

OLIVEIRA, V.; KNAPIC, S.; PEREIRA, H. Natural variability of surface porosity of wine cork stoppers of different commercial classes. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, v. 46, n. 4, p. 331 – 340, 2012.

OLIVEIRA, V.; KNAPIC, S.; PEREIRA, H. Classification modeling based on surface porosity for the grading of natural cork stoppers for quality wines. **Food and Bioproducts Processing**, v. 93, p. 69 – 76, 2015.

OLIVEIRA, R. N.; MANCINI, M. C.; OLIVEIRA, F. C. S.; PASSOS, T. M. P.; QUILTY, B.; THIRÉ, R. M. S. M.; MCGUINNESS, G. B. FTIR analysis and quantification of phenols and flavonoids of five commercially available plants extracts used in wound healing. **Revista Matéria**, v. 21, n. 3, p. 767-779, 2016.

OLIVEIRA, A. S.; FURTADO, I.; BASTOS, M. L.; DE PINHO, P. G. The influence of different closures on volatile composition of a white wine. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, 100465, 2020.

PANDEY, J. K.; NAGARAJAN, V.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites. In **Biocomposites - Design and Mechanical Performance**. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, p. 1 – 15, 2015.

PARITOSH, K.; KUSHWAHA, S. K.; YADAV, M.; PAREEK, N.; CHAWADE, A.; VIVEKANAND, V. Food Waste to Energy: An Overview of Sustainable Approaches for Food Waste Management and Nutrient Recycling. **BioMed Research International**, v. 2017, p. 1 – 19, 2017.

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, n. 1, p. 1–17, 2001.

- PAULSEN, E.; BARRIOS, S.; LEMA, P. Ready-to-eat cherry tomatoes: Passive modified atmosphere packaging conditions for shelf life extension. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, 100407, 2019.
- PELLISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Extrusion parameters related to starch /chitosan active films properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, p. 702–710, 2011.
- PEREIRA, H. Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. **Wood Science and Technology**, v. 22, p. 211 – 218, 1988.
- PEREIRA, H. The thermochemical degradation of cork. **Wood Science and Technology**, v. 26, p. 259 – 269, 1992.
- PEREIRA, H. **Cork: Biology, Production and Uses**. 1^a ed. Elsevier Science, Amsterdam, 2007a.
- PEREIRA, H. The chemical composition of cork. In **Cork**, p. 55–99, 2007b.
- PEREIRA, H. Variability of the chemical composition of cork. **BioResources**, v. 8, p. 2246 – 2256, 2013.
- PEREIRA, H. The Rationale behind Cork Properties: A Review of Structure and Chemistry. **BioResources**, v. 10, p. 1 – 23, 2015.
- PEREIRA, H.; ROSA, M. E.; FORTES, M. A. The cellular structure of cork from *Quercus suber* L. **IAWA Bulletin**, v. 8, p. 213–218, 1987.
- PEREIRA, H.; MARQUES, A. V. The effect of chemical treatments on the cellular structure of cork. **IAWA Bulletin**, v. 9, n. 4, p. 337 – 345, 1988.
- PEREIRA, H.; LOPES, F.; GRAÇA, J. The evaluation of the quality of cork planks by image analysis. **Holzforschung**, v. 50, p. 111 – 115, 1996.
- PEREIRA, C. S.; MARQUES, J. J. F.; SAN ROMÃO, M. V. Cork taint in wine: Scientific knowledge and public perception - A critical review. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 26, p. 147 – 162, 2000.
- PEREIRA, B.; LOPES, P.; MARQUES, J.; PIMENTA, M.; ALVES, C.; ROSEIRA, I.; MENDES, A.; CABRAL, M. Sealing effectiveness of different types of closures towards volatile phenols and haloanisoles. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, v. 47, p. 145 – 157, 2013.

- PEREIRA, B. L. B.; LEONEL, M. Resistant starch in cassava products. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 2, p. 298-302, 2014.
- PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. C.; MILANESE, A. C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 9 - 22, 2015.
- PERES, A. M.; FREITAS, P.; DIAS, L. G.; SOUSA, M. E. B. C.; CASTRO, L. M.; VELOSO, A. C. A. Cyclic voltammetry: A tool to quantify 2,4,6-trichloroanisole in aqueous samples from cork planks boiling industrial process. **Talanta**, v. 117, p. 438 – 444, 2013.
- PÉREZ, S.; BALDWIN, P. M.; GALLANT, D. J. **Structural Features of Starch Granules I**. Third Edit ed. Elsevier Inc., 2009.
- PERUMAL, A. B.; SELLAMUTHU, P. S.; NAMBIAR, R. B.; SADIKU, E. R.; PHIRI, G.; JAYARAMUDU, J. Effects of multiscale rice straw (*Oryza sativa*) as reinforcing filler in montmorillonite-polyvinyl alcohol biocomposite packaging film for enhancing the storability of postharvest mango fruit (*Mangifera indica* L.). **Applied Clay Science**, v. 158, p. 1 – 10, 2018.
- PIMENTA, M. T. B.; CARVALHO, A. J. F.; VILASECA, F.; GIRONES, J.; LÓPEZ, J. P.; MUTJÉ, P.; CURVELO, A. A. S. Soda-Treated Sisal/Polypropylene Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 16, p. 35 – 39, 2008.
- PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 2017.
- PINTO, J.; OLIVEIRA, A. S.; LOPES, P.; ROSEIRA, I.; CABRAL, M.; BASTOS, M. L.; PINHO, P. G. Characterization of chemical compounds susceptible to be extracted from cork by the wine using GC-MS and ¹H NMR metabolomic approaches. **Food Chemistry**, v. 271, p. 639 – 649, 2019.
- PINTOR, A. M.; FERREIRA, C. I.; PEREIRA, J. C.; CORREIA, P.; SILVA, S. P.; VILAR, V. J.; BOTELHO, V. J.; BOAVENTURA, R. A. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. **Water Research**, v. 46, p. 3152 – 3166, 2012.

- PORNSUKSOMBOON, K.; HOLLÓ, B. B.; SZÉCSÉNYI, K. M.; KAEWTATIP, K. Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 107 – 112, 2016.
- PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L. A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178–187, 2017.
- PRAT, C.; BESALÚ, E.; BAÑERAS, L.; ANTICÓ, E. Multivariate analysis of volatile compounds detected by headspace solid-phase microextraction/gas chromatography: A tool for sensory classification of cork stoppers. **Food Chemistry**, v. 126, p. 1978 – 1984, 2011.
- PRATES, E. R. **Técnicas de Pesquisa em Nutrição Animal**. Porto Alegre - UFRGS, 2007.
- PROZIL, S. O.; EVTUGUIN, D. V.; LOPES, L. P. C. Chemical composition of grape stalks of *Vitis vinifera* L. from red grape pomaces. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 178–184, 2012.
- PUJOL, D.; LIU, C.; FIOL, N.; OLIVELLA, M. A.; GOMINHO, J.; VILLAESCUSA, I.; PEREIRA, H. Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 494–500, 2013.
- RAJESH, G.; PRASAD, A. V. R.; GUPTA, A. V. S. S. K. S. Mechanical and degradation properties of successive alkali treated completely biodegradable sisal fiber reinforced poly lactic acid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 34, n. 12, p. 951 – 961, 2015.
- RAY, D. State-of-the-Art Applications of Natural Fiber Composites in the Industry. In **Natural Fiber Composites**. Taylor and Francis Group, LLC, 2016.
- REBELO, V.; DA SILVA, Y.; FERREIRA, S.; FILHO, R. T.; GIACON, V. Effects of mercerization in the chemical and morphological properties of amazon piassava. **Polímeros**, v. 29, n. 1, p. 1 – 6, 2019.
- REYNOLDS, D.; RAHMAN, I.; BERNARD, S.; HOLBROOK, A. What effect does wine bottle closure type have on perceptions of wine attributes? **International Journal of Hospitality Management**, v. 75, p. 171 – 178, 2018.

- RIBÉREAU-GAYON, P. et al. **Red Winemaking, in Handbook of Enology -The Microbiology of Wine and Vinifications**, Jonh Wiley & Sons, LTD. Cap 12, pp 295 - 348, 2000.
- RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 818-826, 2009.
- RIPPON, J. A.; EVANS, D. J. Improving the properties of natural fibres by chemical treatments. In **Handbook of Natural Fibres**. Elsevier Ltd., 2020.
- RIVES, J.; FERNANDEZ-RODRIGUEZ, I.; RIERADEVALL, J.; GABARRELL, X. Environmental analysis of the production of natural cork stoppers in southern Europe (Catalonia - Spain). **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 259 – 271, 2011.
- RONG, M. Z.; Zhang, M. Q.; LIU, Y.; YANG, G. C.; ZENG, H. M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1437 – 1447, 2001.
- ROSA, M. E.; FORTES, M. A. Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. **Journal of Materials Science**, v. 23, p. 879 – 885, 1988.
- ROSA, M. E.; FORTES, M. A. Water absorption by cork. **Wood and Fiber Science**, v. 25, p. 339 – 348, 1993.
- ROSE, K.; STEINBÜCHEL, A. Biodegradation of Natural Rubber and Related Compounds: Recent Insights into a Hardly Understood Catabolic Capability of Microorganisms. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 6, p. 2803 – 2812, 2005.
- ROSS, A. S. Starch in Foods. **Food Carbohydrate Chemistry**, p. 107–133, 2012.
- SAENHIRUNWATTANA, P.; NOOMHORM, A.; RUNGSARDTHONG, V. Mechanical properties of soy protein based “green” composites reinforced with surface modified cornhusk fiber. **Industrial Crops and Products**, v. 60, p. 144 – 150, 2014.
- SALCEDO, A.; DEL VALLE, A.; SANCHEZ, B.; OCASIO, V.; ORTIZ, A.; MARQUEZ, P.; SIRITUNGA, D. Comparative evaluation of physiological post-harvest root deterioration of 25 cassava (*Manihot esculenta*) accessions: visual vs. hydroxycoumarins fluorescent accumulation analysis. **African Journal of Agricultural Research**, v. 5, n. 22, p. 3138 - 3144, 2010.

SÁNCHEZ, M. L.; PATIÑO, W.; CÁRDENAS, J. Physical-mechanical properties of bamboo fibers-reinforced biocomposites: Influence of surface treatment of fibers. **Journal of Building Engineering**, v. 28, 2020.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, M.; PÉREZ-TERRAZAS, D. Assessing the percentage of cork that a stopper should have from a mechanical perspective. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 212 – 220, 2018.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, F. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004 - 1010, 2012.

SANTOS, S.; CABRAL, V.; GRAÇA, J. Cork Suberin Molecular Structure: Stereochemistry of the C 18 Epoxy and vic-Diol ω -Hydroxyacids and α,ω -Diacids Analyzed by NMR. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 7038 – 7047, 2013.

SARASINI, F. Thermoplastic biopolymer matrices for biocomposites. In **Biocomposites for High-Performance Applications**. Current Barriers and Future Needs Towards Industrial Development, p. 81 – 123, 2017.

SARAVANAN, D; RAMACHANDRAN, T. Forgotten fundamentals of mercerization. **Asian Dyer**, v. 4, n. 5, p. 35 - 40, 2007.

SARAVANAKUMAR, S. S.; KUMARAVEL, A.; NAGARAJAN, T.; MOORTHY, I. G. Effect of Chemical Treatments on Physicochemical Properties of *Prosopis juliflora* Fibers. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 19, n. 5, p. 383 – 390, 2014.

SCALBERT, A. Antimicrobial properties of tannins. **Phytochemistry**, v. 30, n. 12, p. 3875–3883, 1991.

SEFTON, M. A.; SIMPSON, R. F. Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural cork closures to wine - A review. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 11, p. 226 – 240, 2005.

SENTHAMARAIKANNAN, P.; KATHIRESAN, M. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from *Coccinia grandis* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 332 – 343, 2018.

SENTHIKUMAR, S. R.; SIVAKUMAR, T.; ARULMOZHI, K. T.; MYTHILI, N. FT-IR analysis and correlation studies on the antioxidant activity, total phenolic and total flavonoids of Indian commercial teas (*Camellia sinensis* L.) – A novel approach. **International Research Journal of Biological Sciences**, v. 6, n. 3, p. 1-7, 2017.

SHAHINUR, S.; HASAN, M. Natural Fiber and Synthetic Fiber Composites: Comparison of Properties, Performance, Cost and Environmental Benefits. **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**, 2020.

SHALWAN, A.; YOUSIF, B. F. In State of Art: Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**, v. 48, p. 14 – 24, 2013.

SHEKAR, H. S. S.; RAMACHANDRA, M. Green Composites: A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 2518 – 2526, 2018.

SHETH, P.; DESAI, R. N. Replacing TMTD with nitrosanime Free TBzTD- accelerator in curing of rubber. **International Journal for Scientific Research and Development**, v. 1, p. 532 – 535.

SHINOJ, S.; VISVANATHAN, R.; PANIGRAHI, S. Towards industrial utilization of oil palm fibre: Physical and dielectric characterization of linear low density polyethylene composites and comparison with other fibre sources. **Biosystems Engineering**, v. 106, p. 378 – 388, 2010.

SHOGREN, R.; LAWTON, J. W.; DOANE, W. M.; TIEFENBACHER, K. F. Structure and morphology of baked starch foams. **Polymer**, v. 39, n. 25, p. 6649–6655, 1998.

SILVA PEREIRA, C.; FIGUEIREDO MARQUES, J. J.; SAN ROMÃO, M. V. Cork Taint in Wine: Scientific Knowledge and Public Perception - A Critical Review. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 26, n. 3, p. 147 – 162, 2000.

SILVA, G. G.; SOUZA, D. A.; MACHADO, J. C.; HOURSTON, D. J. Mechanical and Thermal Characterization of Native Brazilian Coir Fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 1197 – 1206, 2000.

SILVA, A.; LAMBRI, M.; DE FAVERI, M. D. Evaluation of the performances of synthetic and cork stoppers up to 24 months post-bottling. **European Food Research and Technology**, v. 216, p. 529 – 534, 2003.

- SILVA, S.; SABINO, M. A.; FERNANDES, E. M.; CORRELO, V. M.; BOESEL, L. F.; REIS, R. L. Cork: properties, capabilities and applications. **International Materials Reviews**, v. 50, p. 345 – 358, 2005.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661 - 671, 2009.
- SILVA, M. A.; JOURDES, M.; DARRIET, P.; TEISSEDRE, P.-L. Scalping of Light Volatile Sulfur Compounds by Wine Closures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 10952 – 10956, 2012.
- SILVA, D. W.; SCATOLINO, M. V.; PEREIRA, T. G. T.; VILELA, A. P.; EUGENIO, T. M. C.; MARTINS, M. A.; MENDES, R. F.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; MENDES, L. M. Influence of thermal treatment of eucalyptus fibers on the physical-mechanical properties of extruded fiber-cement composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. 348 – 353, 2020.
- SISDEVIN - Sistema de Declarações Vinícolas. **Dados da safra 2020**. 2020.
- SITTE, P. Zum Feinbau der Suberinschichten im Flaschenkork. **Protoplasma**, v. 54, p. 555 – 559, 1962.
- SKOUROUMOUNIS, G. K.; KWIATKOWSKI, M. J.; FRANCIS, I. L.; OAKEY, H.; CAPONE, D. L.; DUNCAN, B.; SEFTON, M. A.; WATERS, E. J. The impact of closure type and storage conditions on the composition, colour and flavour properties of a Riesling and a wooded Chardonnay wine during five years' storage. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 11, p. 369 – 377, 2005.
- SOUSA, A. F.; GANDINI, A.; CAETANO, A.; MARIA, T. M. R.; FREIRE, C. S. R.; NETO, C. P.; SILVESTRE, A. J. D. Unravelling the distinct crystallinity and thermal properties of suberin compounds from *Quercus suber* and *Betula pendula* outer barks. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 686 – 694, 2016.
- SOUTO, L. R. F.; CALIARI, M.; SOARES JÚNIOR, M. S.; FIORDA, F. A.; GARCIA, M. C. Utilization of residue from cassava starch processing for production of fermentable sugar by enzymatic hydrolysis. **Food Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 19 - 24, 2017.

- SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246 – 263, 2015.
- SPIGNO, G.; PIZZORNO, T.; DE FAVERI, D. M. Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4329–4337, 2008.
- SPIGNO, G. et al. Influence of cultivar on the lignocellulosic fractionation of grape stalks. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 283–289, 2013.
- STAUB, C.; MICHEL, F.; BUCHER, T.; SIEGRIST, M. How do you perceive this wine? Comparing naturalness perceptions of Swiss and Australian consumers. **Food Quality and Preference**, v. 79, 103752, 2020.
- STOFFEL, F. **Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.
- STRAZZERA, G.; BATTISTA, F.; GARCIA, N. H.; FRISON, N.; BOLZONELLA, D. Volatile fatty acids production from food wastes for biorefinery platforms: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 278 – 288, 2018.
- STRONG, A. B. **Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications**. Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, MI, 2008.
- SULLINS, T.; PILLAY, S.; KOMUS, A.; NING, H. Hemp fiber reinforced polypropylene composites: The effects of material treatments. **Composites Part B: Engineering**, v. 114, p. 15 – 22, 2017.
- SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 97 – 106, 2005.
- SUSSMAN, G. L.; BEEZHOLD, D. H.; KURUP, V. P. Allergens and natural rubber proteins. **The Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 110, n. 2, p. 33 – 39, 2002.
- SVAGAN, A. J.; AZIZI SAMIR, M. A. S.; BERGLUND, L. A. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2556–2563, 2007.

TAO, C.; BAO, J.; CHENG, Q.; HUANG, Y.; XU, G. Preparation of waterborne polyurethane adhesives based on macromolecular-diols containing different diisocyanate. **The Journal of Adhesion**, v. 95, p. 1 – 20, 2018.

TARASOV, A.; RAUHUT, D.; JUNG, R. “Cork taint” responsible compounds. Determination of haloanisoles and halophenols in cork matrix: A review. **Talanta**, v. 175, p. 82 – 92, 2017.

TEIXEIRA, R. T.; PEREIRA, H. Suberized Cell Walls of Cork from Cork Oak Differ from Other Species. **Microscopy and Microanalysis**, v. 16, p. 569 – 575, 2010.

TEERANACHAIDEEKUL, V.; SOUTO, E. B.; JUNYAPRASERT, V. B.; MÜLLER, R. H. Cetyl palmitate-based NLC for topical delivery of Coenzyme Q10 – Development, physicochemical characterization and *in vitro* release studies. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 67, p. 141 – 148, 2007

TELI, M.; JADHAV, A. Effect of Mercerization on the Properties of *Pandanus Odorifer* Lignocellulosic Fibre. **IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering**, v. 4, n. 1, p. 07 – 15, 2017.

THAKUR, V. K.; SINGHA, A. S. **Surface modification of biopolymers**. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2015.

THAKUR, M. K.; THAKUR, V. K.; GUPTA, R. K.; PAPPU, A. Synthesis and Applications of Biodegradable Soy Based Graft Copolymers: A Review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, p. 1 – 17, 2016.

TIAN, H.; WU, W.; GUO, G.; GAOLUN, B.; JIA, Q.; XIANG, A. Microstructure and properties of glycerol plasticized soy protein plastics containing castor oil. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 496 – 500, 2012.

TIAN, H.; GUO, G.; FU, X.; YAO, Y.; YUAN, Y.; XIANG, A. Fabrication, properties and applications of soy-protein-based materials: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 475 – 790, 2018.

TORRES, J. L.; VARELA, B.; GARCÍA, M. T.; CARILLA, J.; MATITO, C.; CENTELLES, J. J.; CASCANTE, M.; SORT, X.; BOBET, R. Valorization of Grape (*Vitis vinifera*) Byproducts. Antioxidant and Biological Properties of Polyphenolic Fractions Differing in Procyanidin Composition and Flavonol Content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 7548 – 7555, 2002.

TOSCANO, G.; RIVA, G.; DUCA, D.; PEDRETTI, E. F.; CORINALDESI, F.; ROSSINI, G. Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery. **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p. 260 – 267, 2013.

UDDIN, N. **Developments in fiber-reinforced polymer (FRP) composites for civil engineering**. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 45, 2013.

VAN SOEST, P. J. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin. **Journal of the AOAC**, v. 46, n. 5, p. 829–835, 1963.

VARDHINI, K. J. V.; MURUGAN, R.; SELVI, C. T.; SURJIT, R. Optimization of alkali treatment of banana fibres on lignin removal. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 41, p. 156 – 160, 2016.

VAREA, S.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.; CADAHÍA, E.; DE SIMÓN, B. F. Polyphenols susceptible to migrate from cork stoppers to wine. **European Food Research and Technology**, v. 213, p. 56 – 61, 2001.

VASILE, C.; PAMFIL, D.; RÂPĂ, M.; DARIE-NIȚĂ, R. N.; MITELUT, A. C.; POPA, E. E.; POPESCU, P. A.; DRAGHICI, M. C.; POPA, M. E. Study of the soil burial degradation of some PLA/CS biocomposites. **Composites Part B**, v. 142, p. 251 – 262, 2018.

VÁZQUEZ-OVANDO, A.; ROSADO-RUBIO, G.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCURANCONA, D. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 168–173, 2009.

VAYSSE, L.; BONFILS, F.; SAINTE-BEUVE, J.; CARTAULT, M. **Natural rubber**. In *Polymer Science: a comprehensive reference*, p. 281 – 293, 2012.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI, F. M.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA, F.; MALI S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1302 – 1310, 2012.

VERMA, N. K.; KHANNA, S. K.; KAPILA, B. **Comprehensive Chemistry XII**, Laxmi Publications, New Delhi, India, 2004.

VIEIRA, H. D. **Análise de Características da Cortiça Amadia Relevantes para a sua Qualidade Industrial**. Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

VILELA, C.; SOUSA, A. F.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P. Novel sustainable composites prepared from cork residues and biopolymers. **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p. 148 – 155, 2013.

VILPOUX, O.; CEREDA, M. P. Processamento de raízes e tubérculos para uso colinário: minimamente processadas, vácuo, pré-cozidas congeladas e fritas (*french-fries*). In: CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. (Coord.). **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas latino-americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. V. 3, cap. 4, p. 81 – 109 (Série Culturas de Tuberosas Latino-Americanas).

VISAKH, P. M.; NAZARENKO, O. **Soy Protein-Based Blends, Composites and Nanocomposites**. John Wiley & Sons, Hoboken, 1998.

VLACHOS, P.; KAMPIOTI, A.; KORAROS, M.; LYBERATOS, G. Development and evaluation of alternative processes for sterilization and deodorization of cork barks and natural cork stoppers. **European Food Research and Technology**, v. 225, p. 653 – 663, 2007.

WAGNER, J. R.; GUÉGUEN, J. Surface Functional Properties of Native, Acid-Treated, and Reduced Soy Glycinin. 1. Foaming Properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 6, p. 2173 – 2180, 1999.

WANG, S.; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. **Food & Function**, 4, P. 1564–1580, 2013.

WANG, W.; LIANG, T.; BAI, H.; DONG, W.; LIU, X. All cellulose composites based on cellulose diacetate and nanofibrillated cellulose prepared by alkali treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, p. 297 – 304, 2018.

WANG, Z.; QIAO, X.; SUN, K. Rice straw cellulose nanofibrils reinforced poly(vinyl alcohol) composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 197, p. 442 – 450, 2018.

- WANG, Q.; ZHANG, P.; LI, Z.; FENG, X.; LV, C.; ZHANG, H.; XIAO, H.; DING, J.; CHEN, X. Evaluation of Polymer Nanoformulations in Hepatoma Therapy by Established Rodent Models. **Theranostics**, v. 9, n. 5, p. 1426 – 1452, 2019.
- WANG, S.; CHAO, C.; CAI, J.; NIU, B.; COPELAND, L.; WANG, S. Starch–lipid and starch–lipid–protein complexes: A comprehensive review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 19, p. 1056 – 1079, 2020.
- WANG, Q.; LAI, Z.; MU, J.; CHU, D.; ZANG, X. Converting industrial waste cork to biochar as Cu (II) adsorbent via slow pyrolysis. **Waste Management**, v. 105, p. 102 – 109, 2020.
- WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26 – 32, 2015.
- WEI, C.-K.; NI, Z.-J.; THAKUR, K.; LIAO, A.-M.; HUANG, J.-H.; WEI, Z.-J. Color and flavor of flaxseed protein hydrolysates Maillard reaction products: effect of cysteine, initial pH, and thermal treatment. **International Journal of Food Properties**, v. 22, n.1, p. 84 - 99, 2019.
- WHEATLEY, C. C.; CHUZEL, G.; ZAKHIA, N. Cassava | The Nature of the Tuber. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition** (Second Edition), p. 964–969, 2003.
- WRÓBLEWSKA-KREPSZTUL, J.; RYDZKOWSKI T.; BOROWSKI, G.; SZCZYPIŃSKI, M.; KLEPKA, T.; THAKUR, V. K. Recent progress in biodegradable polymers and nanocomposite-based packaging materials for sustainable environment. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 23, n. 4, p. 383 - 395, 2018.
- YANG, C.; ZHONGA, F.; GOFF, D.; LIA, Y. Study on starch-protein interactions and their effects on physicochemical and digestible properties of the blends. **Food Chemistry**, v. 280, p. 51 – 58, 2019.
- YU, M.; HE, S.; TANG, M.; ZHANG, Z.; ZHU, Y.; SUN, H. Antioxidant activity and sensory characteristics of Maillard reaction products derived from different peptide fractions of soybean meal hydrolysate. **Food Chemistry**, v. 243, p. 249-257, 2017.

YUN, T.; PANG, B.; LU, J.; LV, Y.; CHENG, Y.; WANG, H. Study on the derivation of cassava residue and its application in surface sizing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 128, p. 80 – 84, 2019.

ZIĘBA, T.; SZUMNY, A.; KAPELKO, M. Properties of retrograded and acetylated starch preparations: Part 1. Structure, susceptibility to amylase, and pasting characteristics. **LWT - Food Science and Technology**, 44, 5, p. 1314-1320, 2011.

ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T. C.; ZATTERA, A. J. Influência do Tratamento Químico da Fibra de Bananeira em Compósitos de Poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem Agente de Expansão. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 58 - 64, 2014.

ZHONG, Y.; GODWIN, P.; JIN, Y.; XIAO, H. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, p. 27 – 35, 2020.

APÊNDICE A

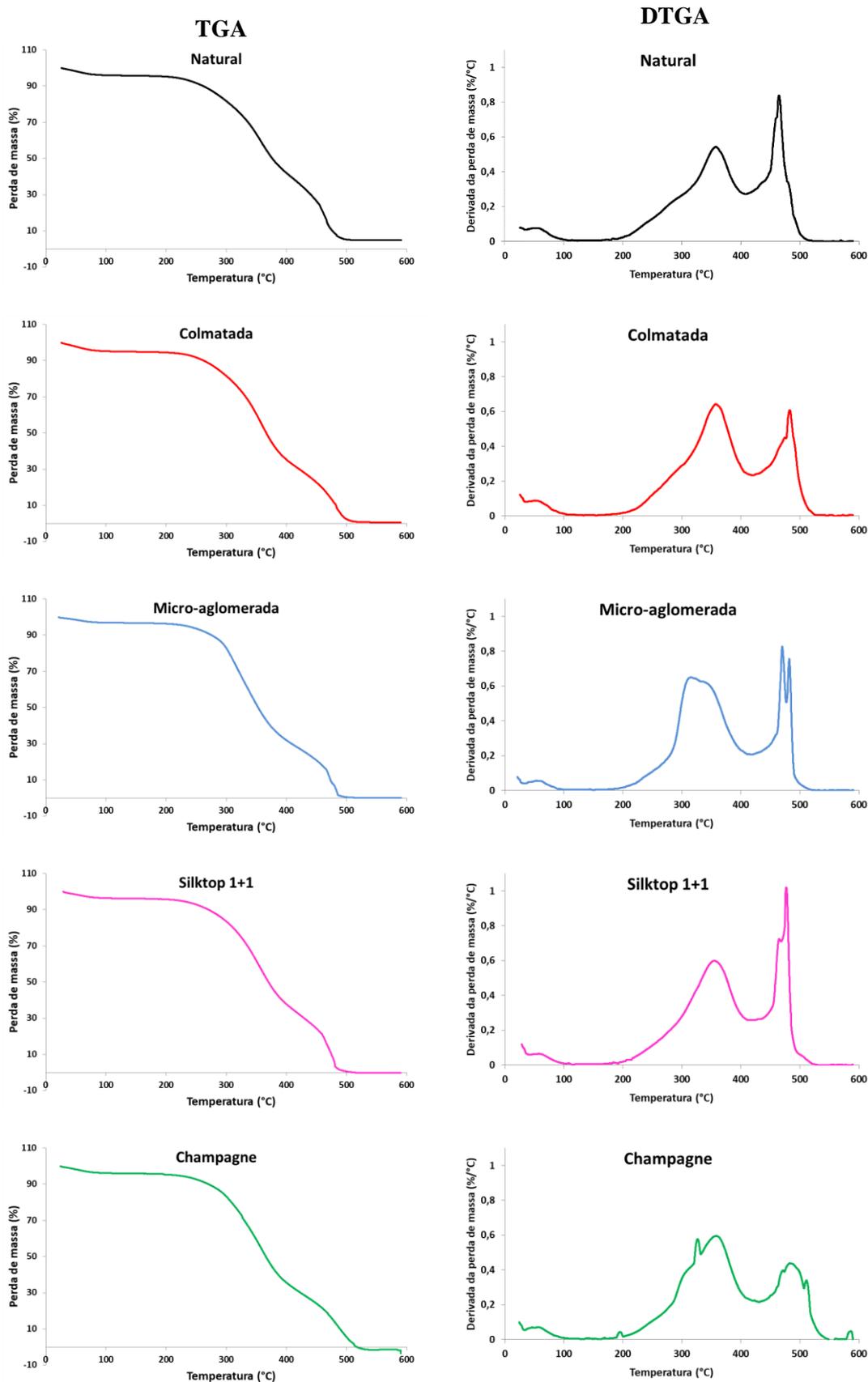


Figura A.1. Comportamento termogravimétrico: TGA e DTGA dos diferentes tipos de rolhas comerciais à base de cortiça.

APÊNDICE B

Engaço ST

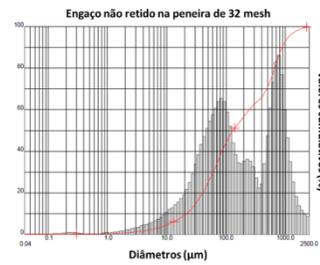
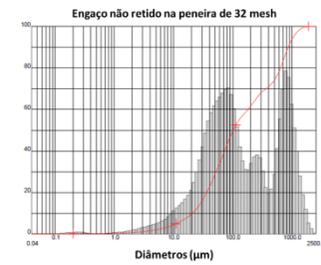
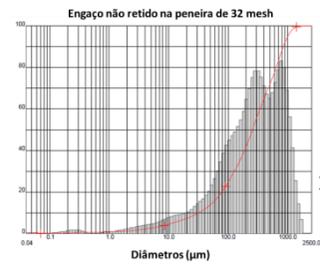
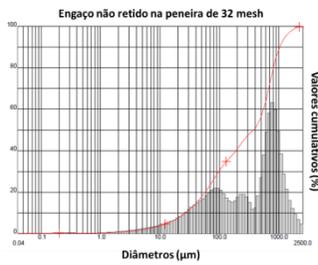
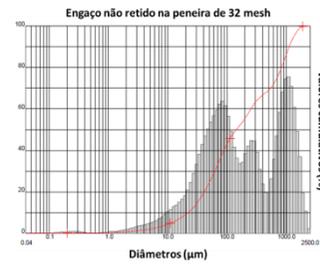
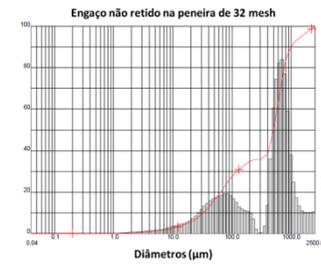
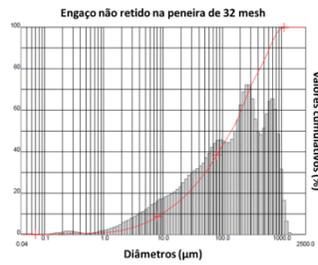
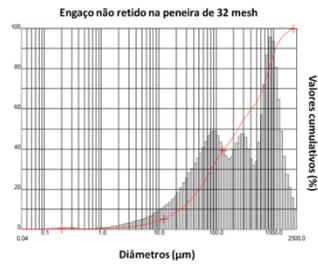
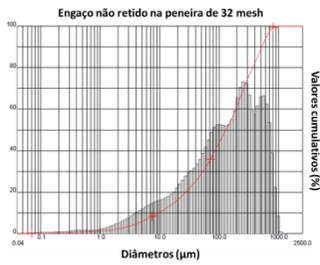
Engaço M

Engaço SASM

Engaço CASM

Engaço SAM

Engaço CAM



(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura A.2. Distribuição granulométrica dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM).

APÊNDICE C

Este apêndice apresenta os resultados observados a partir da deconvolução espectral das amostras de engaço de uva na região de 900 a 1100 cm^{-1} . Foi possível observar que houve, na região de estudo, o desaparecimento das bandas em 1160 e 1130 cm^{-1} , diminuição na intensidade de absorção das bandas em 1075, 1115 e 900 cm^{-1} e aumento na intensidade de absorção da banda em 1150 cm^{-1} quando os espectros das amostras que receberam algum tipo de tratamento foram comparados ao da amostra ST, sem tratamento.

A partir desses resultados foi possível perceber que a deconvolução melhorou a resolução dos espectros de FTIR, uma vez que a técnica se baseia na separação dos picos que compõem as bandas (Forato, 1997), possibilitando a visualização de efeitos anteriormente não evidentes. Assim, o aumento da intensidade da banda em 1150 cm^{-1} nas amostras mercerizadas pode estar relacionado às vibrações do estiramento assimétrico C–O–C de celulose (Senthikumar et al., 2017), uma vez que as amostras M, SAM e CAM apresentaram aumento no conteúdo de celulose, como apresentado na Tabela 4.7. Já a diminuição da intensidade de absorção da banda presente em 1075 cm^{-1} pode estar interligada aos modos vibracionais do estiramento OH e C–OH da lignina (Senthikumar et al., 2017), cujo teor diminuiu para as amostras M, SAM e CAM. A banda em 900 cm^{-1} pode corresponder aos modos vibracionais de deformação angular fora do plano de CH de compostos bioativos presentes no material (Oliveira et al., 2016), que apresentou reduzida intensidade de absorção.

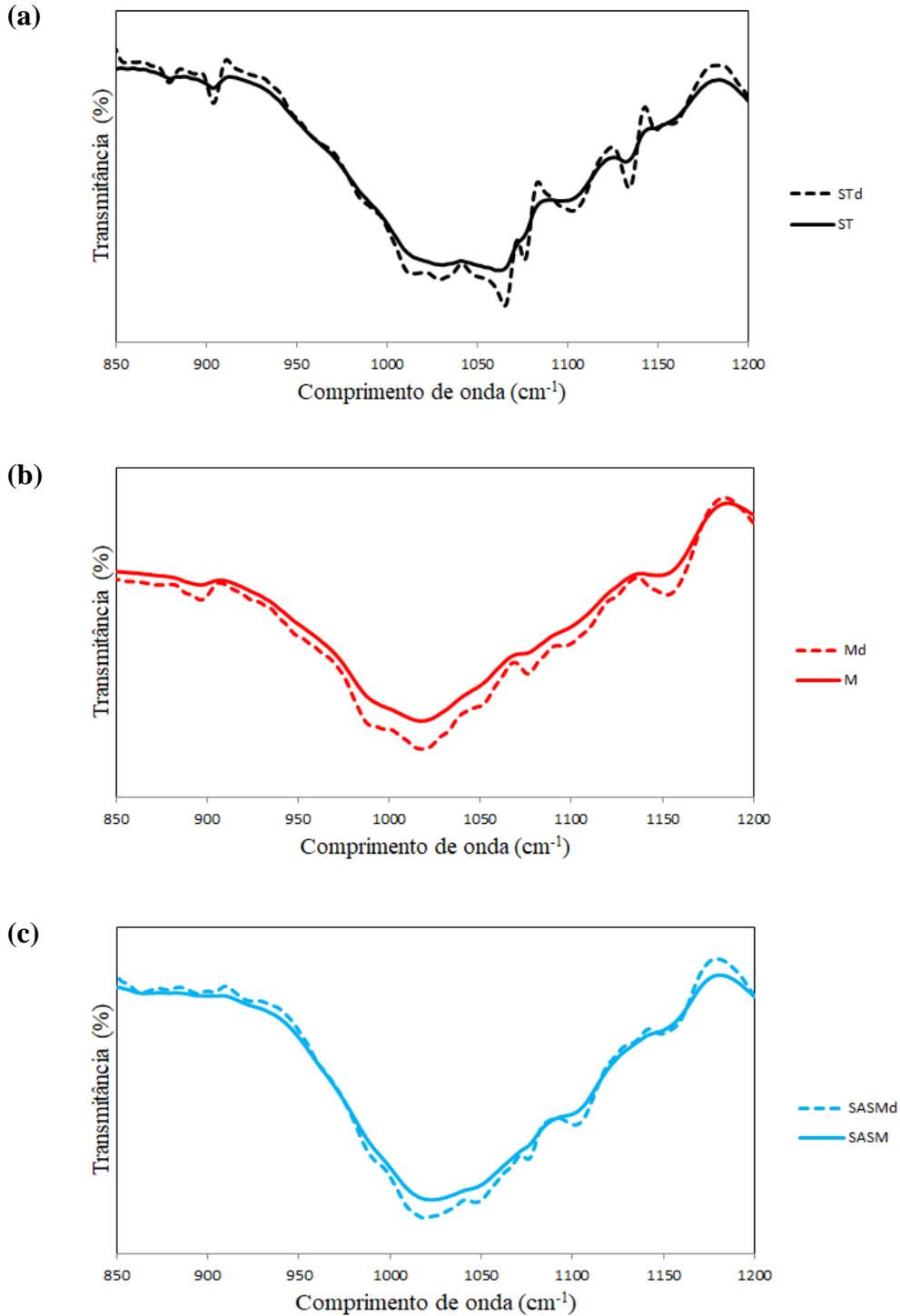


Figura A.3. Comparação entre os espectros de FTIR-ATR originais (linha contínua) e obtidos a partir da deconvolução (linha pontilhada, subscrito d) dos picos presentes na faixa de 1100 a 900 cm^{-1} dos engaços de uva (a) sem tratamento (ST), (b) mercerizados (M), (c) não imersos em água, não mercerizados (SASM), (d) imersos em água, não mercerizados (CASM), (e) não imersos em água, mercerizados (SAM) e (f) imersos em água, mercerizados (CAM).

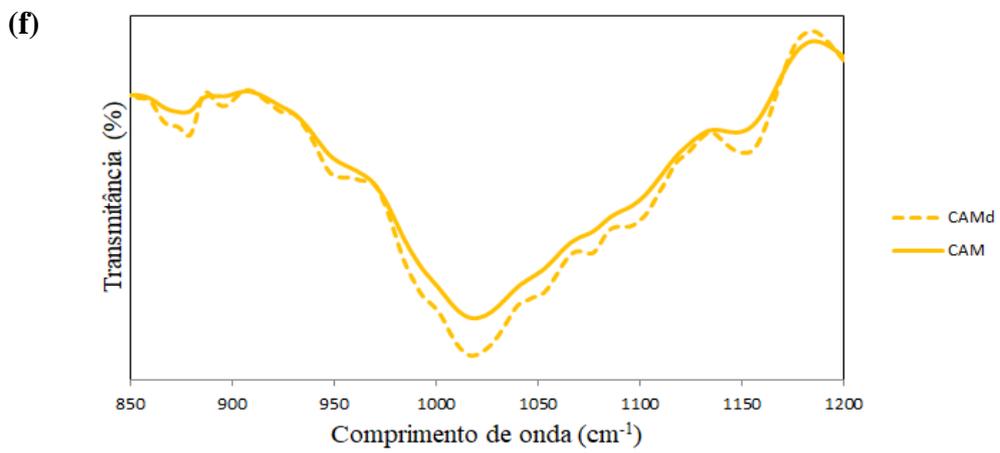
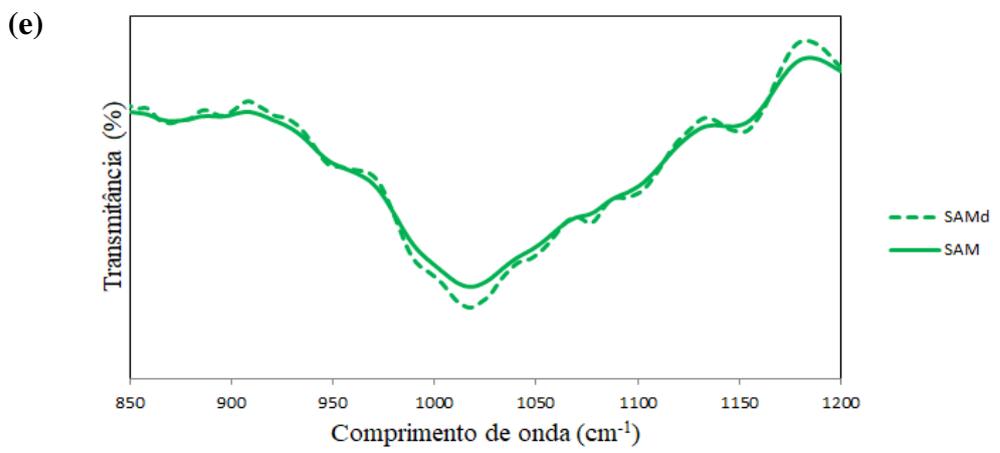
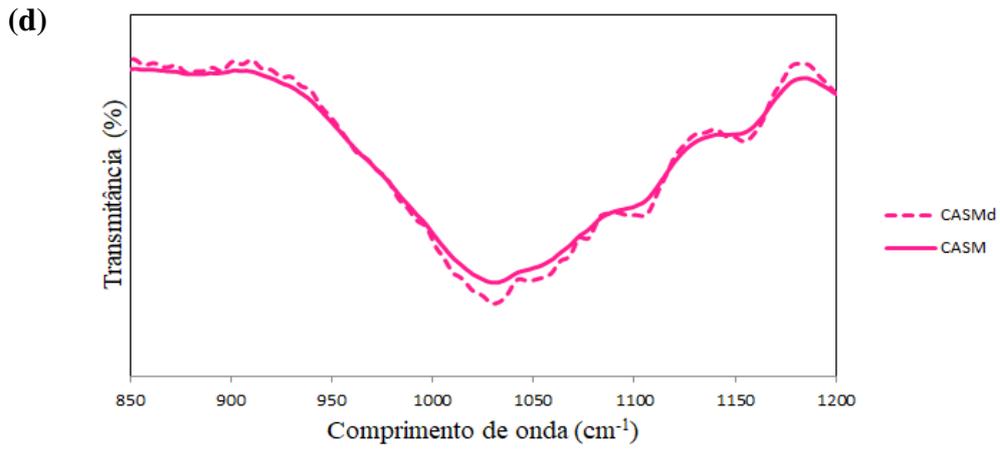


Figura A.3. Continuação.

APÊNDICE D

Tabela A.1. Detalhes dos parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) das amostras de bolo de cenoura e tomate-cereja no início (dia 0) e no final (dias 4 e 15, respectivamente) do período de armazenamento nas embalagens biodegradáveis desenvolvidas à base de amido de mandioca, entrecasca de mandioca e engaços de uva e nas embalagens aplicadas em supermercados.

	Amostra	Dia	L^*	a^*	b^*
Bolo de cenoura	Controle	0	49,1 ± 0,4	7,9 ± 0,1	21,3 ± 0,4
	A+ENT		49,4 ± 0,4	9,1 ± 0,2	21,2 ± 0,4
	A+ENT+E_{ST}	4	47,9 ± 0,4	8,1 ± 0,2	19,04 ± 0,58
	A+ENT+E_{SASM}		46,9 ± 0,5	7,8 ± 0,4	18,1 ± 0,7
	Supermercado		48,4 ± 0,3	7,9 ± 0,3	20,02 ± 0,32
Tomate-cereja	Controle	0	46,9 ± 0,9	16,3 ± 0,2	11,1 ± 0,4
	A+ENT		41,5 ± 0,7	19 ± 1	10 ± 1
	A+ENT+E_{ST}	15	41 ± 1	17 ± 1	8,3 ± 0,7
	A+ENT+E_{SASM}		41,8 ± 0,1	19,32 ± 0,01	9,1 ± 0,1
	Supermercado		41,6 ± 0,3	19,1 ± 0,2	9,1 ± 0,1