

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
FACULDADE DE FARMÁCIA

ANDRÉIA HANDA SUZUKI

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
ANTIOXIDANTES DE PVC E ÓLEO DE SOJA RESIDUAL
EPOXIDADO E SUA UTILIZAÇÃO PARA PRESERVAÇÃO
DE FRUTAS IN NATURA

BELO HORIZONTE

2016

ANDRÉIA HANDA SUZUKI

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
ANTIOXIDANTES DE PVC E ÓLEO DE SOJA RESIDUAL
EPOXIDADO E SUA UTILIZAÇÃO PARA PRESERVAÇÃO
DE FRUTAS IN NATURA

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos da
Faculdade de Farmácia da Universidade
Federal de Minas Gerais, como requisito
parcial à obtenção do Título de Mestre em
Ciência dos Alimentos.

Área de Concentração: Qualidade de
Alimentos

Orientadora: Dra. Adriana Silva França –
Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte
2016

Suzuki, Andréia Handa.

S968d Desenvolvimento e caracterização de filmes antioxidantes de PVC e óleo de soja residual epoxidado e sua utilização para preservação de frutas in natura / Andréia Handa Suzuki. – 2016.

150 f. : il.

Orientadora: Adriana Silva França.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos.

1. Filmes de PVC – Teses. 2. Antioxidantes – Teses. 3. Alimentos – Proteção e conservação – Teses. 4. Escurecimento enzimático – Alimentos minimamente processados – Teses. 5. Tecnologia sustentável – Teses. 6. Epoxidação – Teses. 7. Ácido cítrico – Teses. 8. Vitamina E – Teses. I. França, Adriana Silva. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Faculdade de Farmácia. III. Título.

CDD: 664.6



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

PPCCA

FOLHA DE APROVAÇÃO

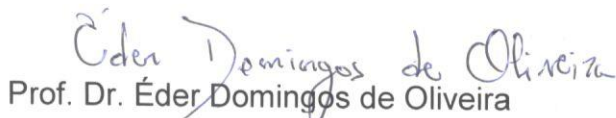
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ANTIOXIDANTES DE PVC E ÓLEO DE SOJA RESIDUAL EPOXIDADO E SUA UTILIZAÇÃO PARA PRESERVAÇÃO DE FRUTAS IN NATURA

ANDRÉIA HANDA SUZUKI

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DE ALIMENTOS, como requisito para obtenção do grau de Mestre em CIÊNCIA DE ALIMENTOS, área de concentração CIÊNCIA DE ALIMENTOS.

Aprovada em 28 de setembro de 2016, pela banca constituída pelos membros:


Profa. Dra. Adriana Silva França - Orientadora
Escola de Engenharia - UFMG


Prof. Dr. Éder Domingos de Oliveira
Escola de Engenharia - UFMG


Profa. Dra. Scheilla Vitorino Carvalho de Souza Ferreira
Faculdade de Farmácia - UFMG

Belo Horizonte, 28 de setembro de 2016.

À minha mãe

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe e a minha irmã, por todo amor, respeito e suporte nas minhas decisões, a caminhada em busca dos nossos sonhos e realizações fica muito mais fácil quando temos um apoio sólido.

Agradeço a minha orientadora Adriana pela oportunidade, por todo o apoio no início do mestrado, pela confiança nas minhas ideias e pelo suporte ao longo do desenvolvimento desse trabalho. Agradeço ao Leandro pelo apoio e confiança durante o projeto.

Agradeço aos meus amigos de longa data, que mesmo longe estão sempre do meu lado.

Agradeço a todos os meus amigos do laboratório, os que não estão mais presente e os atuais, pelo apoio, ideias, risadas e por tornar mais feliz esse período da minha vida. Agradeço em especial a Nádia, a Ana, o Fernando e a Dani, por tudo.

Agradeço a Braskem pelo apoio.

Agradeço ao Professor Antônio Ferreira Ávila (DEMEC) e a Professora Maria Irene Yoshida (DQ), pela ajuda com as análises.

Agradeço a todos que contribuíram e fizeram parte dessa etapa.

RESUMO

Os resíduos gerados, sejam eles domésticos ou industriais, são um problema enfrentado a bastante tempo. Atualmente, as questões ambientais são um aspecto muito importante no desenvolvimento de novas tecnologias, sendo muitas vezes um fator decisivo para sua implementação. Este trabalho mostra o desenvolvimento de uma tecnologia sustentável, na utilização de óleos de soja residuais para produção de óleo epoxidado, e sua utilização como agente plastificante primário em filmes de PVC flexível. Os resultados demonstram êxito na produção de filmes contendo somente o óleo epoxidado e o polímero, com melhorias em algumas das propriedades testadas. Após os testes de formulação, antioxidantes naturais foram acrescentados aos filmes de PVC, para sua posterior análise na diminuição do escurecimento enzimático de maçãs e peras minimamente processadas. Os filmes produzidos pela metodologia de moldagem com evaporação de solvente foram caracterizados quanto as suas propriedades de tração, permeabilidade ao vapor de água e difusão de antioxidantes. Os testes de ação contra o escurecimento enzimático de maçãs e peras, foram conduzidos em temperatura ambiente e sob refrigeração. Os resultados mostram a eficácia desses filmes no controle do escurecimento das frutas, com destaque para os filmes contendo ácido cítrico, que para peras, conforme o estágio de maturação, pode diminuir o escurecimento em 98%. Os filmes produzidos nesse estudo demonstram grande potencial de aplicação não somente como embalagem de proteção, mas também como embalagem de conservação. A simplicidade da formulação dos filmes produzidos, assim como suas propriedades ilustradas em comparação com os filmes comerciais, exibem grande potencial de uso comercial.

Palavras chaves: PVC, escurecimento enzimático, minimamente processado, tecnologia sustentável, epoxidação, ácido cítrico, vitamina E.

ABSTRACT

The generation of residues, being domestic or industrial, is a problem that have been concerning the world for a long time. Nowadays, environmental issues are a very important aspect during the development of new technologies, sometimes been a critical requirement for its implementation. In this work, it has been developed a viable, and sustainable technology regarding the production of epoxidized oil, from waste cooking oil, and its application as a primary plasticizer in PVC wrap films have been demonstrated. The results showed successful production of PVC films, with the use of only epoxidized oil and polymer, with improvement of some properties. After formulation studies, natural antioxidants were added to the films, and its properties on the reduction of browning of minimally processed apples and pears were study. The PVC films were produced by a solvent casting technology, and were characterized by its tensile strength, water vapor permeability, and antioxidant diffusion. The enzymatic browning control tests were performed in apples and pears, at room and cooling temperature. The results demonstrated that the films were effective on reducing the fruit enzymatic browning, mainly the film with citric acid, for pears, depending on the maturation state, the browning decrease 98%. Being aware of the simplicity of the formulations used for this work, and the presented properties of the films, in comparison of the commercial wraps, they proved to be a potential replacement.

Key words: PVC, enzymatic browning, minimally processed, sustainable technology, epoxidation, citric acid, vitamin E.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA DO MONÔMERO DO PVC.....	21
FIGURA 2. ESTRUTURA DO ÁCIDO VERNÓLICO.	27
FIGURA 3. EXEMPLO DE EPOXIDAÇÃO DE INSATURAÇÕES COM PERÁCIDO.	28
FIGURA 4. FOTO DO ENSAIO DE TRAÇÃO DO FILME PVC	40
FIGURA 5. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DOS TESTES DOS FILMES DE PVC EM FRUTAS. PVC 35 = FILME FEITO COM RESINA E ÓLEO DE SOJA RESIDUAL EPOXIDADO EM PROPORÇÃO DE 35%; CONTROLE (SEM FILME); AC 5 (5% DE ÁCIDO CÍTRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CÍTRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).....	42
FIGURA 6. PROCESSO DE LIMPEZA E DESINFECÇÃO DAS FRUTAS PRECEDENTE AO CORTE.	43
FIGURA 7. ANTEPARO UTILIZADO NA LEITURA DAS AMOSTRAS NO COLORÍMETRO. A) COPO DE AMOSTRA SEM ANTEPARO; B) COPO DE AMOSTRA COM ANTEPARO E AMOSTRA DE FRUTA.	44
FIGURA 8. REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO COM ÁCIDO CÍTRICO E FORMAÇÃO IN SITU DO PERÁCIDO CÍTRICO.	46
FIGURA 9. RESINAS SINTETIZADAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES.	48
FIGURA 10. COMPARAÇÃO ENTRE A SELETIVIDADE E PORCENTAGEM DE OO DAS AMOSTRAS.	49
FIGURA 11. INTERAÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO.....	50
FIGURA 12. INTERAÇÃO DO TEMPO E DA FRAÇÃO MOLAR NO PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO.	51
FIGURA 13. INTERAÇÃO DA TEMPERATURA E DA FRAÇÃO MOLAR NO PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO.	51
FIGURA 14. ESPECTRO COMPARATIVO DO FTIR DO ÓLEO NOVO E DO ÓLEO USADO.	53
FIGURA 15. ESPECTRO COMPARATIVO DO FTIR DOS ÓLEOS EPOXIDADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES.	53
FIGURA 16. ÓLEO DE SOJA RESIDUAL EPOXIDADO SINTETIZADO EM DIFERENTES CONDIÇÕES NA SEGUNDA ETAPA DO PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO.....	56
FIGURA 17. GRÁFICO DE COMPARAÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO OXIRANO COM A SELETIVIDADE DO MÉTODO.	57
FIGURA 18. INTERAÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR X TEMPO NA FORMAÇÃO DE OXIGÊNIO OXIRANO.	58
FIGURA 19. ESPECTRO COMPARATIVO DO FTIR DO ÓLEO USADO E DAS RESINAS PRODUZIDAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES.....	59
FIGURA 20. A) METODOLOGIA UTILIZADA PARA CONTROLE DA TES; B) FILME PVC FORMADO.	60
FIGURA 21. MECANISMO DE AÇÃO DO ESO COMO PLASTIFICANTE EM PVC (BUENO-FERRER ET AL., 2010).....	62
FIGURA 22. ESPECTROS DAS ANÁLISES DE FTIR DO PVC PURO, ESO E DOS FILMES PRODUZIDOS.....	66
FIGURA 23. ESPECTROGRAMA DE FTIR DE COMPARAÇÃO DOS FILMES CONTENDO ÁCIDO CÍTRICO.	72
FIGURA 24. ESPECTROGRAMA DE FTIR DE COMPARAÇÃO DOS FILMES CONTENDO A-TOCOFEROL.	72
FIGURA 25. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA MAÇÃ A TEMPERATURA AMBIENTE, REPLICATA 1. AC 5 (5% DE ÁCIDO CÍTRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CÍTRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).....	76
FIGURA 26. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA MAÇÃ A TEMPERATURA AMBIENTE, REPLICATA 2. AC 5 (5% DE ÁCIDO CÍTRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CÍTRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).....	77
FIGURA 27. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA MAÇÃ A TEMPERATURA AMBIENTE, REPLICATA 3. AC 5 (5% DE ÁCIDO CÍTRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10%	

DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).....	77
FIGURA 28. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA MAÇÃ A TEMPERATURA AMBIENTE, REPLICATA 4. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).....	78
FIGURA 29. GRÁFICOS COMPARATIVOS DA VARIAÇÃO DE BI DE TODAS AS REPLICATAS DE MAÇÃS, A TEMPERATURA AMBIENTE, PARA CADA TRATAMENTO REALIZADO. PVC 35 = FILME PRODUZIDO SOMENTE COM RESINA PVC E ÓLEO RESIDUAL EPOXIDADO, AC 5 = FILME PVC 35 CONTENDO 5% DE ÁCIDO CÍTRICO, AC 10 = FILME PVC 35 CONTENDO 10% DE ÁCIDO CÍTRICO, VIT E 5 = FILME PVC 35 CONTENDO 5% DE VITAMINA E, VIT E 10 = FILME PVC 35 CONTENDO 10% DE VITAMINA E, COMERCIAL = FILME PVC (MARCA CARREFOUR).	79
FIGURA 30. GRÁFICOS COMPARATIVOS DA VARIAÇÃO DE L* DE TODAS AS REPLICATAS DE MAÇÃS, A TEMPERATURA AMBIENTE, PARA CADA TRATAMENTO REALIZADO. PVC 35 = FILME PRODUZIDO SOMENTE COM RESINA PVC E ÓLEO RESIDUAL EPOXIDADO, AC 5 = FILME PVC 35 CONTENDO 5% DE ÁCIDO CÍTRICO, AC 10 = FILME PVC 35 CONTENDO 10% DE ÁCIDO CÍTRICO, VIT E 5 = FILME PVC 35 CONTENDO 5% DE VITAMINA E, VIT E 10 = FILME PVC 35 CONTENDO 10% DE VITAMINA E, COMERCIAL = FILME PVC (MARCA CARREFOUR).	80
FIGURA 31. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA MAÇÃ EM TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO, REPLICATA 1. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).....	81
FIGURA 32. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA MAÇÃ EM TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO, REPLICATA 2. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).	81
FIGURA 33. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA MAÇÃ EM TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO, REPLICATA 3. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).	82
FIGURA 34. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA MAÇÃ EM TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO, REPLICATA 4. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).	82
FIGURA 35. GRÁFICOS COMPARATIVOS DA VARIAÇÃO DE BI DE TODAS AS REPLICATAS DE MAÇÃS, EM TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO, PARA CADA TRATAMENTO REALIZADO. PVC 35 = FILME PRODUZIDO SOMENTE COM RESINA PVC E ÓLEO RESIDUAL EPOXIDADO, AC 5 = FILME PVC 35 CONTENDO 5% DE ÁCIDO CÍTRICO, AC 10 = FILME PVC 35 CONTENDO 10% DE ÁCIDO CÍTRICO, VIT E 5 = FILME PVC 35 CONTENDO 5% DE VITAMINA E, VIT E 10 = FILME PVC 35 CONTENDO 10% DE VITAMINA E, COMERCIAL = FILME PVC (MARCA CARREFOUR).	83
FIGURA 36. GRÁFICOS COMPARATIVOS DA VARIAÇÃO DE L DE TODAS AS REPLICATAS DE MAÇÃS, EM TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO, PARA CADA TRATAMENTO REALIZADO. PVC 35 = FILME PRODUZIDO SOMENTE COM RESINA PVC E ÓLEO RESIDUAL EPOXIDADO, AC 5 = FILME PVC 35 CONTENDO 5% DE ÁCIDO CÍTRICO, AC 10 = FILME PVC 35 CONTENDO 10% DE ÁCIDO CÍTRICO, VIT E 5 = FILME PVC 35 CONTENDO 5% DE VITAMINA E, VIT E 10 = FILME PVC 35 CONTENDO 10% DE VITAMINA E, COMERCIAL = FILME PVC (MARCA CARREFOUR).	84

FIGURA 37. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA PERA A TEMPERATURA AMBIENTE, REPLICATA 1. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).....	86
FIGURA 38. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA PERA A TEMPERATURA AMBIENTE, REPLICATA 2. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).....	87
FIGURA 39. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA PERA A TEMPERATURA AMBIENTE, REPLICATA 3. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).....	87
FIGURA 40. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA PERA A TEMPERATURA AMBIENTE, REPLICATA 4. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).....	88
FIGURA 41. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA PERA EM TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO, REPLICATA 1. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).	89
FIGURA 42. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA PERA EM TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO, REPLICATA 2. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).	89
FIGURA 43. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA PERA EM TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO, REPLICATA 3. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).	90
FIGURA 44. COMPARAÇÃO ENTRE AS FOTOS E OS GRÁFICOS DE BI E L*, PARA PERA EM TEMPERATURA DE REFRIGERAÇÃO, REPLICATA 4. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).	90
FIGURA 45. CÍRCULO CROMÁTICO CIELAB. (FONTE: KONICA MINOLTA, MODIFICADO PELA AUTORA)...	92
FIGURA 46. ΔBI DAS REPLICATAS DAS PERAS MANTIDAS EM TEMPERATURA AMBIENTE E SOB REFRIGERAÇÃO. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).	93
FIGURA 47. ΔL DAS REPLICATAS DAS PERAS MANTIDAS EM TEMPERATURA AMBIENTE E SOB REFRIGERAÇÃO. AC 5 (5% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); AC 10 (10% DE ÁCIDO CITRICO NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 5 (5% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); VIT E 10 (10% DE VITAMINA E NA COMPOSIÇÃO DO FILME); COMERCIAL (FILME PVC MARCA CARREFOUR).	94
FIGURA 48. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES FEITAS EM UV-VIS.	95

FIGURA 49. GRÁFICO DO GANHO DE PESO X TEMPO DE ANÁLISE PARA O FILME PVC 35.	97
FIGURA 50. GRÁFICO DO GANHO DE PESO X TEMPO DE ANÁLISE PARA O FILME AC 5.	97
FIGURA 51. GRÁFICO DO GANHO DE PESO X TEMPO DE ANÁLISE PARA O FILME AC 10.	98
FIGURA 52. GRÁFICO DO GANHO DE PESO X TEMPO DE ANÁLISE PARA O FILME VIT E 5.....	98
FIGURA 53. GRÁFICO DO GANHO DE PESO X TEMPO DE ANÁLISE PARA O FILME VIT E 10.....	99

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DOS PRINCIPAIS ÓLEOS PRODUZIDOS NO BRASIL (%) (FAO, 1999).....	26
TABELA 2. VARIÁVEIS UTILIZADAS NO PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO.....	35
TABELA 3. QUANTIDADES DE REAGENTES UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE FILMES PVC COM ANTIOXIDANTES.	38
TABELA 4. QUANTIDADES DE FRUTAS, TEMPERATURAS E REPLICATAS TESTADAS.....	42
TABELA 5. RESULTADOS DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DE EPOXIDAÇÃO.	48
TABELA 6. VARIÁVEIS UTILIZADAS NO SEGUNDO PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO.....	55
TABELA 7. RESULTADOS DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DE EPOXIDAÇÃO.	56
TABELA 8. PROPORÇÕES DE REAGENTES UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DOS FILMES PVC.....	61
TABELA 9. TEMPERATURA INICIAL DE DEGRADAÇÃO DOS FILMES PVC.....	63
TABELA 10. TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T _g) DOS FILMES PVC.	64
TABELA 11. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO DIS FILMES PVC.....	68
TABELA 12. TEMPERATURAS DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO DOS FILMES PVC.	69
TABELA 13. TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T _g) DOS FILMES PVC.	71
TABELA 14. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO DIS FILMES PVC.....	74
TABELA 15. RESULTADOS DE ANOVA COM TUKEY PARA AS AMOSTRAS SEM FILME DO DIA 0.	75
TABELA 16. RESULTADOS DE ANOVA COM TUKEY PARA AS AMOSTRAS DE PERA SEM FILME NO DIA 0.85	
TABELA 17. VALORES DE A*, B*, H E C DAS REPLICATAS DE PERAS.	92
TABELA 18. RESULTADOS DA DIFUSÃO DE ANTIOXIDANTES EM MEIO SIMULANTE.....	96
TABELA 19. TAXA DE TRANSMISSÃO DE VAPOR DE ÁGUA E ESPESSURAS DOS FILMES.....	100
TABELA 20. PERMEABILIDADE DOS FILMES DE PVC.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a* - Parâmetro CIELAB relacionado a tonalidades de vermelho a verde

AC – Ácido cítrico

ANOVA – Análise de variância

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM – Sociedade Americana para Testes de materiais

ATR – Reflectância total atenuada

b* - Parâmetro CIELAB relacionado a tonalidades de amarelo a azul

BI – Índice de escurecimento (*Browning index*)

C – Croma

CIELAB – Sistemas de cores substrativas

DLATGS – Sulfato de Triglicina *Deuterado* dopado com L-Alanina

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

DTA – Análise térmica diferencial

DTGA – Derivada da curva da análise de termogravimetria

ECHA – Agência Europeia de Produtos Químicos

ESO – Óleo de soja epoxidado

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

H – Matiz

HCL – Cloreto de hidrogênio

II – Índice de iodo

L* – Luminosidade

OO – Oxigênio Oxirano

OSRC – Óleo soja residual de Cozinha

PPO – Polifenol oxidase

PVC – Policloreto de vinila

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

Tamb – Temperatura ambiente

TES – Taxa de evaporação do solvente

Tg – Temperatura de transição vítrea

TGA – Termogravimetria

THF – Tetrahidrofurano

Vit E – Vitamina E (α -tocoferol)

Δ – Variação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. EMBALAGENS PARA ALIMENTOS	19
2.1.1. <i>Polímeros Utilizados em Embalagens para alimentos</i>	20
2.2. PVC FLEXÍVEL.....	20
2.2.1. <i>Aditivos Utilizados no PVC Flexível</i>	21
2.3. PLASTIFICANTES EM PVC FLEXÍVEL	22
2.3.1. <i>Óleo de Soja Residual Epoxidado</i>	24
2.3.1.1. <i>Óleo de Soja Residual</i>	25
2.3.1.2. <i>Epoxidação de Óleos de Origem Vegetal</i>	27
2.4. ESCURECIMENTO ENZIMÁTICO.....	29
2.4.1. <i>Metodologias de Controle do Escurecimento Enzimático</i>	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA RESIDUAL EPOXIDADO	33
3.1.1. <i>Materiais</i>	33
3.1.2. <i>Métodos</i>	34
3.1.2.1. <i>Produção do óleo de Soja Residual Epoxidado</i>	34
3.1.2.2. <i>Planejamento Estatístico</i>	34
3.1.2.3. <i>Determinação do Índice de Iodo</i>	35
3.1.2.4. <i>Determinação do Teor Mássico de Óxigênio Oxirano</i>	36
3.1.2.5. <i>Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	36
3.2. PRODUÇÃO DE FILMES DE PVC FLEXÍVEL	37
3.2.1. <i>Materiais</i>	37
3.2.2. <i>Métodos</i>	37
3.2.2.1. <i>Produção dos Filmes</i>	37
3.2.2.2. <i>Análise de Termogravimetria (TGA)</i>	38
3.2.2.3. <i>Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	39
3.2.2.4. <i>Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	39
3.2.2.5. <i>Análise das Propriedades Mecânicas de Tração</i>	39
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PVC CONTENDO ANTIOXIDANTES E ANÁLISES DA AÇÃO EM FRUTAS IN NATURA.....	40
3.3.1. <i>Materiais</i>	40
3.3.2. <i>Análise da Difusão de Antioxidante em Meio Simulante</i>	40
3.3.3. <i>Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água</i>	41
3.3.4. <i>Avaliação da Ação dos Filmes em Frutas Minimamente Processadas</i>	41
3.3.5. <i>Processamento das Frutas</i>	43
3.3.6. <i>Análises Colorimétricas</i>	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA RESIDUAL EPOXIDADO	45
4.1.1. <i>Procedimento de Otimização da Rota Sintética: Parte 1</i>	45
4.1.2. <i>Procedimento de Otimização da Rota Sintética: Parte 2</i>	54
4.2. PRODUÇÃO DE FILMES DE PVC FLEXÍVEL	60

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PVC COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE ÓLEO EPOXIDADO.....	62
4.3.1. Análise de Termogravimetria (TGA-DTA).....	62
4.3.2. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	63
4.3.4. Análise da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 65	
4.3.5. Análise das Propriedades Mecânicas de Tração	67
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES PVC COM ANTIOXIDANTES.....	69
4.4.1. Análise de Termogravimetria (TGA)	69
4.4.2. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	70
4.4.3. Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 71	
4.4.4. Análise das Propriedades Mecânicas de Tração	73
4.5. ANÁLISES DA AÇÃO DOS FILMES PVC CONTENDO ANTIOXIDANTES EM FRUTAS IN NATURA. 74	
4.5.1. Análises Colorimétricas	74
4.5.1.1. Análises com Maçãs.....	74
4.5.1.2. Análises com Peras	85
4.5.2. Análise da Difusão de Antioxidantes em Meio Simulante	95
4.5.3. Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água	96
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	102
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

1. Introdução

Os hábitos alimentares da população estão sempre em constante mudança, geralmente em consequência das mudanças no cotidiano, que ocorrem naturalmente com a evolução e o surgimento de novas tecnologias. Atualmente, o mercado consumidor está mais atento ao que consome e, além da qualidade dos produtos, outras características como conveniência e praticidade têm sido consideradas na hora da aquisição destes. Diversas inovações tecnológicas têm surgido para suprir a demanda por produtos com maior qualidade e praticidade, sendo a embalagem um dos aspectos mais importantes para o alcance dessas características. Embora a oferta de alimentos industrializados aumente a cada dia, existe em paralelo um aumento da busca por uma vida mais saudável, em conjunto com uma crescente preocupação com o meio ambiente.

Diversos materiais são utilizados como embalagens para alimentos, podendo ser únicos ou multicamadas, dentre os quais podemos destacar os compostos poliméricos devido a sua grande versatilidade, proporcionada pela diversidade na composição química, atendendo a diferentes necessidades de atuação. Ambientalmente, os materiais poliméricos utilizados como embalagens, seja para produtos alimentícios ou não, são um problema recorrente, pois existe um predomínio de derivados do petróleo como principal matéria prima para sua fabricação, o que dificulta a reciclagem (Siracusa *et al.*, 2008). Existem diversos estudos visando o desenvolvimento de polímeros de fonte renovável (Gandini e Lacerda, 2015; Noreen *et al.*, 2016) e embora existam avanços tecnológicos realizados recentemente, a obtenção de materiais com as propriedades mecânicas desejadas e custo acessível ainda é um desafio a ser superado. A inserção de aditivos de fonte renovável nos polímeros já utilizados industrialmente é uma ação que pode melhorar a biodegradabilidade, sem o prejuízo de suas propriedades (Riaz *et al.*, 2010; Coltro *et al.*, 2013).

O policloreto de vinila (PVC) é um dos polímeros mais utilizados mundialmente, pois possui a habilidade de acomodar uma variedade de aditivos (Coaker, 2005), sendo possível a obtenção de características distintas, conforme a necessidade e aplicação. O óleo vegetal epoxidado é um aditivo empregado industrialmente como plastificante secundário em PVC flexível, pois

além de melhorar a flexibilidade, proporciona estabilidade térmica ao polímero (Krauskopf, 2005). O procedimento de epoxidação de óleos vegetais pode ser feito por diversas vias, porém as mais utilizadas são as catálises homogêneas, com a utilização de ácidos fortes como o sulfúrico, e as catálises heterogêneas, com a utilização de um catalisador sólido (Suzuki *et al.*, 2016), embora a matéria prima utilizada seja de fonte renovável, em ambos os casos há a formação de resíduos poluentes, que precisam ser corretamente tratados.

Cerca de 80% dos óleos vegetais produzidos mundialmente são destinados ao consumo humano (Oecd/Fao, 2015), sendo o restante empregado, em grande parte, para consumo animal ou por indústrias químicas. Os óleos utilizados em frituras, tanto comerciais, quanto domésticas, são os responsáveis pela geração de uma grande quantidade de resíduos, visto que a perda durante esse procedimento é de aproximadamente 17% (Mandolesi De Araújo *et al.*, 2013). O aquecimento ao qual o óleo é submetido durante a fritura é responsável pela ocorrência de diversas reações (Marmesat *et al.*, 2007), contudo, dependendo da utilização, uma parte das insaturações são mantidas (Sanli *et al.*, 2014), fazendo com que esse material seja uma boa matéria prima para epoxidação.

Embora a praticidade seja um fator de extrema importância na escolha da alimentação, os benefícios que o alimento traz à saúde também são um fator decisivo, sendo os alimentos frescos os mais adequados a essa última questão (Boeing *et al.*, 2012). As frutas são alimentos saudáveis, de fácil transporte e armazenagem quando inteiras, tendo sua vida de prateleira diminuída quando particionadas, devido a ação de compostos oxidativos e microorganismos (Siroli *et al.*, 2015; Siroli *et al.*, 2016). Existem diversas pesquisas visando a manutenção da qualidade de frutas e vegetais minimamente processados, com a utilização de embalagens com atmosfera modificada (Oliveira *et al.*, 2015; D'aquino *et al.*, 2016; Ward, 2016), radiação (Manzocco *et al.*, 2011; Frimpong *et al.*, 2015), adição de compostos naturais e antimicrobianos (Patrignani *et al.*, 2015; Jung e Zhao, 2016) e coberturas comestíveis (Robles-Sánchez *et al.*, 2013; Ghidelli *et al.*, 2014; 2015). Entretanto, o emprego das técnicas citadas anteriormente demanda a utilização de equipamentos especializados, assim como reagentes de alto custo, inviabilizando sua aplicação para uso doméstico.

A utilização de filmes de PVC para embalar alimentos perecíveis é uma prática aplicada em diversos lugares como supermercados, padarias, restaurantes e nas residências de grande parte dos consumidores devido a sua simplicidade de uso. Estudos sobre a adição de aditivos em filmes de PVC flexível, em geral, visam a melhoria das propriedades físicas como estabilidade térmica (Benaniba *et al.*, 2001; 2003) e resistência (Coltro *et al.*, 2013; Amaro *et al.*, 2015), enquanto que os estudos direcionados a outros aditivos como antimicrobianos, possuem sua aplicação voltada para a área médica (Lafarge *et al.*, 2013; Machovsky *et al.*, 2014; Guadarrama-Zempoalteca *et al.*, 2016; Villanueva *et al.*, 2016).

As pesquisas com o uso de agentes antimicrobianos ou antioxidantes, em embalagem de alimentos estão relacionadas com a utilização em materiais como filmes comestíveis (Espitia *et al.*, 2014; Atarés e Chiralt, 2016), polietileno (Busolo e Lagaron, 2015; Kuplennik *et al.*, 2015), metil celulose (López De Dicastillo, Bustos, *et al.*, 2016; López De Dicastillo, Rodríguez, *et al.*, 2016), embalagens de multicamadas (Carrizo *et al.*, 2016) e filmes biodegradáveis (Marcos *et al.*, 2014; Ramos *et al.*, 2014; Siripatrawan e Vitchayakitti, 2016). Tendo em vista a simplicidade de utilização, o filme de PVC flexível, contendo substâncias antioxidantes, pode ser um potencial aliado na conservação de frutas frescas particionadas, que mesmo sob refrigeração apresentam escurecimento.

Este estudo teve como principal objetivo o desenvolvimento de uma embalagem de fácil utilização para conservação de frutas frescas particionadas, tendo como objetivos específicos:

- 1 – Desenvolvimento de um plastificante para PVC flexível, a partir de óleo de soja utilizado em frituras;
- 2 – Produção e caracterização de filmes PVC formulados com o aditivo desenvolvido na etapa 1, como agente plastificante primário;
- 3 – Produção e caracterização de filmes PVC da etapa 2, com adição de agentes antioxidantes naturais;
- 4 – Análise da ação de filmes PVC contendo antioxidantes no controle do escurecimento de frutas frescas particionadas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Embalagens para Alimentos

A embalagem é um dos principais aliados na conservação dos alimentos, constituindo uma importante barreira física contra a contaminação externa, garantindo assim a qualidade de produtos devidamente processados. Diversos materiais podem ser utilizados como embalagem para alimentos, como os plásticos, vidros, metais, papéis e os multicamadas, que são formados da laminação de dois ou mais itens citados anteriormente (Marsh e Bugusu, 2007). Dentre os diversos materiais utilizados na fabricação de embalagens, os materiais poliméricos podem ser considerados os mais relevantes. O PVC é o terceiro polímero mais produzido no mundo, depois do polietileno e do polipropileno. A produção em 2015 foi de cerca de 43,5 milhões de toneladas (Luciani *et al.*, 2015). A predominância de utilização de materiais derivados do petróleo, na fabricação de embalagens, constitui um problema crescente, pois, além destes não serem biodegradáveis, sua reciclagem é, em muitos casos, difícil e economicamente impraticável (Siracusa *et al.*, 2008).

Atualmente, existem muitos estudos relacionados ao desenvolvimento de materiais poliméricos de fontes renováveis (Peelman *et al.*, 2013; Yang, Dong *et al.*, 2014; Quintana *et al.*, 2016; Yoshimura *et al.*, 2016), contudo, a aplicação desses materiais como embalagens para alimentos fica restrito à utilização em produtos com uma vida de prateleira menor, devido as propriedades mecânicas inferiores, quando comparados a outros polímeros (Peelman *et al.*, 2013). Devido às suas propriedades mecânicas, os polímeros derivados do petróleo ainda são preferenciais, embora o acúmulo de material em consequência da sua utilização, ainda seja um problema recorrente.

Polímeros biodegradáveis são aqueles capazes de se decompor em H_2O , CO_2 , CH_4 e compostos inorgânicos ou biomassa, por meio de reações enzimáticas predominantemente realizadas por microrganismos (Peelman *et al.*, 2013). Estudos comprovam que a biodegradabilidade de materiais derivados do petróleo pode ser aprimorada com a inserção de alguns aditivos como complexos metálicos (Fontanella *et al.*, 2013), ácido acrílico (Mandal *et*

al., 2016), celulose e amido (Islam *et al.*, 2011), e óleo vegetal epoxidado (Riaz *et al.*, 2010).

Embora um dos requisitos esperados de uma boa embalagem seja sua inércia em relação ao produto, a inserção de agentes com propriedades específicas, como antimicrobianos e antioxidantes tem se mostrado eficaz na melhoria da preservação de alimentos (Calatayud *et al.*, 2013; Sung *et al.*, 2013; Marcos *et al.*, 2014; Idrovo Encalada *et al.*, 2016). As embalagens com propriedades antioxidantes podem impedir a oxidação dos alimentos, prevenindo o desenvolvimento de *off-flavours*, mudanças na coloração e no sabor, diminuindo as perdas nutricionais (Marcos *et al.*, 2014). A adição de antioxidantes diretamente na embalagem apresenta algumas vantagens em relação à adição direta no alimento, como, por exemplo, menores quantidades de agentes antioxidantes a serem utilizados, maior controle da liberação da substância ativa, e eliminação de uma etapa no processamento do alimento (Bolumar *et al.*, 2011).

2.1.1. Polímeros Utilizados em Embalagens para alimentos

Como citado anteriormente, os plásticos são um dos materiais mais utilizados em embalagem para alimentos, sendo formado a partir de monômeros polimerizados, que possuem uma alta moldabilidade e flexibilidade, além de apresentarem boa resistência química e baixo custo (Marsh e Bugusu, 2007). Os plásticos podem ser divididos em duas categorias, os termofixos que são materiais irreversivelmente moldados quando aquecidos, e os termoplásticos que são materiais reversivelmente moldados quando aquecidos. Diversos tipos de plásticos podem ser utilizados em embalagens para alimentos, como o cloreto de polivilina, cloreto de polivilinideno, poliamida, entre outros, sendo as poliolefinas e os poliésteres os mais usuais (Marsh e Bugusu, 2007).

2.2. PVC Flexível

O PVC, demonstrado na figura 1, é um polímero termoplástico muito utilizado no mundo todo, sua aplicação varia de produtos de longa duração como encanamentos, até produtos de curta duração como embalagens de

alimentos. As propriedades do polímero variam de acordo com o processo de síntese, o PVC flexível mais utilizado no mundo é produzido por homopolimerização em solução aquosa, procedimento que confere uma alta porosidade ao material, característica necessária para que esse composto receba altas quantidades de aditivos e consiga atingir as especificações do produto no qual será utilizado (Coaker, 2005).

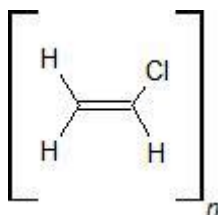


Figura 1. Estrutura do monômero do cloreto de vinila (PVC).

A vasta gama de aplicações deve-se, em grande parte, a sua habilidade em acomodar diferentes tipos de aditivos e em diferentes concentrações (Daniels, 2009), sendo responsáveis por modificar e melhorar as propriedades dos produtos finais. Apesar de sua alta compatibilidade com diversos aditivos, em alguns casos como os plastificantes, a utilização de altas concentrações deve ser ponderada, pois o excesso de plastificante pode induzir mais interações plastificante-plastificante do que PVC-plastificante, ocasionando eventual exsudação (Krauskopf, 2005).

A formulação do PVC flexível deve ser realizada com um controle rigoroso de alguns parâmetros, pois independentemente da metodologia de produção, seja ela plastisol ou termoformação, o monitoramento das propriedades reológicas e do perfil de temperatura da mistura são essenciais para obtenção das características desejadas no produto final (Coaker, 2005).

2.2.1. Aditivos Utilizados no PVC Flexível

Devido a sua estrutura molecular, o PVC possui alta capacidade de incorporar diferentes aditivos, o que faz com que esse polímero possa ser empregado em diversas finalidades. Os plastificantes são os aditivos mais utilizados industrialmente em PVC, contudo diversos outros compostos também podem ser incorporados, conforme a aplicação (Coaker, 2005).

Os estabilizantes são compostos utilizados para minimizar a degradação que ocorre no PVC, seja ela por exposição do material a altas temperaturas, ou por fotodegradação. A termodegradação do PVC é um dos aspectos mais preocupantes na produção de filmes de PVC, pois esse processo é feito industrialmente por termoformagem (Yu *et al.*, 2016). Os estabilizantes mais utilizados são os sais metálicos (Akcros USA releases three specialized PVC heat stabilizers, 2001; Lin *et al.*, 2005; Li, M. *et al.*, 2014) e os estearatos (González-Ortiz *et al.*, 2005; González-Ortiz *et al.*, 2006), porém estudos demonstram que os óleos vegetais epoxidados podem atuar como estabilizantes, pois o epóxido aumenta a estabilidade do polímero frente ao aquecimento (Benaniba *et al.*, 2003; Karmalm, Hjertberg, Jansson e Dahl, 2009).

Os lubrificantes são substâncias utilizadas para melhorar a fusão e o escoamento do PVC durante seu processamento, características necessárias para a boa manutenção dos equipamentos, além de auxiliarem na dispersão de outros aditivos da formulação (Spiekermann, 2008). Entre os compostos utilizados para essa finalidade estão os sabões metálicos e os lipídeos (Fras *et al.*, 1999).

Outras substâncias também podem ser adicionadas à formulação, como por exemplo substâncias anti-chamas (Levchik e Weil, 2005; Beyer, 2008), antimicrobianos (Natrajan e Sheldon, 2000; Villanueva *et al.*, 2016) e aditivos de carga (*fillers*) (Machovsky *et al.*, 2014; Aouinti *et al.*, 2015).

2.3. Plastificantes em PVC Flexível

Os polímeros foram responsáveis por uma grande revolução na indústria de embalagens para alimentos, apresentando boa capacidade de serem moldados em diferentes formatos, tamanhos e espessura, podendo ser empregados como embalagem para diversos tipos de alimentos. Apesar de sua versatilidade, muitos polímeros necessitam de substâncias auxiliares, utilizadas para melhorar algumas características apresentadas, como a moldabilidade e estabilidade. A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define o plastificante como uma substância ou material, incorporado em um material plástico ou elastômero, utilizado para aumentar sua flexibilidade, trabalhabilidade ou distensibilidade (Krauskopf, 2005). A utilização de

plastificantes pela indústria teve início por volta de 1800, com a tentativa de utilização de cânfora e óleo de castor em lacas celulósicas. Atualmente, a grande variedade de produtos e aplicações para os derivados de plásticos têm ocasionado o aumento no desenvolvimento de novos agentes plastificantes, na tentativa de suprir a nova demanda por materiais com diferentes especificações e critérios de qualidade (Vieira *et al.*, 2011).

Cerca de trezentas substâncias diferentes podem ser utilizadas como plastificantes em filmes feitos com PVC, utilizados domesticamente para embalar alimentos, sendo que aproximadamente cem deles são de interesse industrial (Coltro *et al.*, 2013). A molécula do PVC possui ligações dipolo entre C-Cl, essas ligações são mais fracas, facilitando a interação com moléculas adjacentes, ocasionando a formação de uma rede, que em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), dificultam a mobilidade molecular, formando estruturas quebradiças (Pelley, 2008). Existem duas principais teorias a respeito dos mecanismos de ação dos plastificantes em PVC. A primeira é conhecida como Teoria da Lubricidade, no qual se assume que o plastificante aja como um lubrificante para as moléculas de PVC, permitindo um movimento livre entre as mesmas (Krauskopf, 2005). Na segunda teoria, conhecida como Teoria do Gel, assume-se que as moléculas de PVC estão ligadas em diferentes níveis, desse modo, o plastificante inserido adicionaria um movimento aleatório às regiões não ligadas das moléculas, podendo formar ligações permanentes ou dinâmicas (Krauskopf, 2005).

O volume livre é a medida do espaço livre existente entre as moléculas de um polímero, quando em estado vítreo, apresentando estrutura dura e menos flexível, devido ao menor volume livre. Durante o aquecimento do material, em temperaturas acima da T_g , a energia térmica, em conjunto com as vibrações moleculares, aumentam o volume livre, tornando o polímero mais flexível (Krauskopf, 2005). No PVC, a energia adquirida quando o polímero alcança a T_g é suficiente para diminuir a atração entre as forças de interação molecular, aumentando a mobilidade e a flexibilidade (Pelley, 2008). A adição de um plastificante à um polímero reduz a T_g , aumentando o volume livre devido à promoção da separação das moléculas, tornando-o mais maleável.

A temperatura de transição vítrea de um polímero é uma das características mais importantes a ser considerada, acima dessa temperatura

o polímero apresenta comportamento mais maleável, abaixo dessa temperatura o polímero apresenta estrutura mais rígida e quebradiça, atribuída à diminuição da mobilidade molecular (Daniels, 2009) e uma ou mais fases polimórficas em equilíbrio (Gibbs e Dimarzio, 1958).

Industrialmente os plastificantes mais utilizados são os adipatos (Berg e Otero, 2006; Goulas *et al.*, 2007), ftalatos (Gimeno *et al.*, 2014; Amaro *et al.*, 2015; Testai *et al.*, 2016) e os óleos epoxidados (Benaniba *et al.*, 2003; Bueno-Ferrer *et al.*, 2010; Coltro *et al.*, 2013). Outras substâncias também podem ser utilizadas como plastificantes, por exemplo, os ésteres (Krauskopf, 2003; Yin *et al.*, 2014; Erythropel *et al.*, 2016), poliésteres (Demertzis *et al.*, 1990; Krauskopf, 2003; Qi *et al.*, 2016), e fosfatos (Krauskopf, 2003; Abu Shawish *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2016). Embora a maioria dos plastificantes sejam aditivos externos, o óleo de soja epoxidado, devido ao anel oxirano presente em sua cadeia, é capaz de fazer ligações com o PVC, tornando-se parte da matriz polimérica (Krauskopf, 2005).

Os plastificantes são aditivos comumente adicionados a produtos feitos com PVC flexível, pois garantem muitas das propriedades desejadas a esses produtos. Entretanto, muitos dos plastificantes utilizados são motivos de preocupação em relação à saúde do consumidor, sendo restrito o uso de algumas dessas substâncias como os ftalatos (Coltro *et al.*, 2014; Boisvert *et al.*, 2016), que são classificados como substâncias com alto potencial carcinogênico, baseado em testes feitos com animais (Bui *et al.*, 2016).

2.3.1. Óleo de Soja Residual Epoxidado

O óleo de soja epoxidado é um agente plastificante bastante utilizado na indústria, demonstrando excelentes resultados no que concerne à melhoria da estabilidade térmica do PVC (Bueno-Ferrer *et al.*, 2010) e da processabilidade do ácido polilático (Tee *et al.*, 2014). No Brasil, a utilização do óleo de soja epoxidado como aditivo na fabricação de embalagem para alimentos é regulamentada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa, 2008). A norma em questão estabelece que o óleo epoxidado a ser utilizado deve possuir conteúdo de oxigênio oxirano menor que 8%, índice de iodo menor que 6 g de I₂/100g de amostra, e o limite de migração específica deve ser menor ou

igual a 60 mg/kg.

A síntese de óleos vegetais epoxidados pode ser efetuada por duas vias: por meio de catálise heterogênea ou catálise homogênea. Na catálise homogênea, o perácido é formado na presença de um ácido mineral forte como o sulfúrico ou fosfórico, porém, esses catalisadores não são seletivos, precisam ser neutralizados ao final da reação, podendo ocasionar a corrosão de equipamentos e podem desencadear outras reações indesejáveis (Cooney, 2009). A catálise heterogênea, muitas vezes escolhida devido à facilidade de separação ao final da reação, utiliza uma resina de troca iônica fortemente ácida. O processo de epoxidação do óleo de canola com a utilização de ácido acético, peróxido de hidrogênio e resina de troca iônica em catálise heterogênea, demonstrou ser um processo eficaz e menos agressivo ao meio ambiente (Perez *et al.*, 2009). Estudos preliminares comprovaram que é possível a substituição do ácido acético pelo ácido cítrico na epoxidação, com a obtenção de bons resultados, gerando resíduos menos poluentes (LAGE *et al.*, 2015).

Embora muitos estudos demonstrem as taxas de migração do óleo de soja epoxidado, utilizado como plastificante em embalagens de alimentos (Marcilla *et al.*, 2008; Pedersen *et al.*, 2008), até o presente momento nenhum estudo demonstrou qual substância encontrada no óleo de soja epoxidado seja efetivamente o motivo de tal preocupação. Outro estudo mostra que a quantidade de óleo epoxidado encontrada em alimentos processados, pode ser maior e mais relevante do que a taxa de migração dessa substância, contida em embalagens (Fankhauser-Noti *et al.*, 2006). A Agência Europeia de Produtos Químicos (ECHA) classificou o óleo epoxidado derivado de vegetais como não tóxico, pois não existem estudos que demonstrem toxicidade aguda ou genotoxicidade (Bui *et al.*, 2016).

2.3.1.1. Óleo de Soja Residual

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, perdendo apenas para os Estados Unidos, além disso, a soja é o produto agrícola mais produzido no país (Oecd/Fao, 2015). O Brasil é também um grande produtor mundial de óleos vegetais, entre os principais óleos produzidos destacam-se o óleo de

soja, o óleo de canola, o óleo de palma e o óleo de girassol (Rico e Sauer, 2015), cujos perfis de ácidos graxos podem ser visualizados na tabela 1 (Fao, 1999).

Tabela 1. Perfil de ácidos graxos dos principais óleos produzidos no Brasil (%) (FAO, 1999).

Ácido Graxo	Soja	Canola	Palma	Girassol
C6:0	ND	ND	ND	ND
C8:0	ND	ND	ND	ND
C10:0	ND	ND	ND	ND
C12:0	ND-0,1	ND	ND-0,5	ND-0,1
C14:0	ND-0,2	ND-0,2	0,5-2,0	ND-0,2
C16:0	8,0-13,5	2,5-7,0	39,3-47,5	5,0-7,6
C16:1	ND-0,2	ND-0,6	ND-0,6	ND-0,3
C17:0	ND-0,1	ND-0,3	ND-0,2	ND-0,2
C17:1	ND-0,1	ND-0,3	ND	ND-0,1
C18:0	2,0-5,4	0,8-3,0	3,5-6,0	2,7-6,5
C18:1	17-30	51,0-70,0	36,0-44,0	14,0-39,4
C18:2	48,0-59,0	15,0-30,0	9,0-12,0	48,3-74,0
C18:3	4,5-11,0	5,0-14,0	ND-0,5	ND-0,3
C20:0	0,1-0,6	0,2-1,2	ND-1,0	0,1-0,5
C20:1	ND-0,5	0,1-4,3	ND-0,4	ND-0,3
C20:2	ND-0,1	ND-0,1	ND	ND
C22:0	ND-0,7	ND-0,6	ND-0,2	0,3-1,5
C22:1	ND-0,3	ND-2,0	ND	ND-0,3
C22:2	ND	ND-0,1	ND	ND-0,3
C24:0	ND-0,5	ND-0,3	ND	ND-0,5
C24:1	ND	ND-0,4	ND	ND

ND - Não detectável, quantidades menores que 0,05%

Os resíduos de óleo de cozinha representam um grande problema para o meio ambiente, cujo descarte, muitas vezes realizado de maneira errônea, contribui para o agravamento da poluição de águas e solos (Balat e Balat, 2010). O óleo vegetal residual de cozinha (OSRC) pode ser proveniente de diferentes fontes, pois a matéria-prima utilizada varia de acordo com a região. Esse resíduo é gerado quando os óleos vegetais comestíveis são aquecidos diversas vezes durante processos de fritura de alimentos (Yaakob *et al.*, 2013). A presença de água durante o aquecimento do óleo acelera o processo de hidrólise dos triacilgliceróis, aumentando a quantidade de ácidos graxos livres,

entre outros compostos provenientes das reações de oxidação (Marmesat *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2012). Estudos mostram que o tempo de utilização do óleo de soja e o tipo de alimento utilizado durante o processo de fritura, possuem influência no tipo de composto formado (Koh e Surh, 2015).

No Brasil, o consumo de óleo vegetal é de aproximadamente 7 kg/ano por domicílio. Considerando uma perda de 18% durante o processo de fritura, estima-se que a geração desse resíduo em domicílio possa ser de 329.020 toneladas/ano (Mandolesi De Araújo *et al.*, 2013). O perfil de ácidos graxos do OSRC depende da origem do óleo, possuindo um perfil muito variado (Guzatto *et al.*, 2011; Bezergianni *et al.*, 2012). Estudos demonstram que o processo de aquecimento do óleo durante a fritura de alimentos pode ocasionar a formação de ácidos graxos epoxidados, a quantidade formada é dependente do tipo de óleo, da temperatura utilizada e do tempo de aquecimento (Brühl *et al.*, 2016).

2.3.1.2. Epoxidação de Óleos de Origem Vegetal

Os óleos vegetais epoxidados têm sido amplamente pesquisados por serem produzidos a partir de uma matéria prima proveniente de fonte renovável, apresentando menor custo em relação aos derivados do petróleo e pela grande variedade de aplicações como lubrificante (Adhvaryu e Erhan, 2002), polímeros biodegradáveis (Al-Mulla *et al.*, 2011; Gobin *et al.*, 2015) e plastificante (Yang, D. *et al.*, 2014; Chavan e Gogate, 2015). Os epóxidos são compostos altamente reativos, precursores de diversas substâncias como alcoóis e poliésteres, podendo ser derivados de compostos naturais ou sintéticos (Chua *et al.*, 2012; Gobin *et al.*, 2015). Óleos vegetais naturalmente epoxidados são escassos. Até o presente momento, o único óleo vegetal naturalmente epoxidado, do qual têm-se conhecimento, é o óleo de vernônia (*Vernonia galamensis*), que contém um máximo de 74% de ácido vernólico (Figura 2) (Baye, 2005).

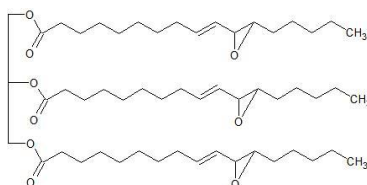


Figura 2. Estrutura do ácido vernólico.

A reação de epoxidação a partir de compostos insaturados de carbono ocorre quando estes reagem com peróxidos, na presença de substâncias capazes de doar um oxigênio, um exemplo generalizado do procedimento de epoxidação com um perácido, pode ser visto na figura 3.

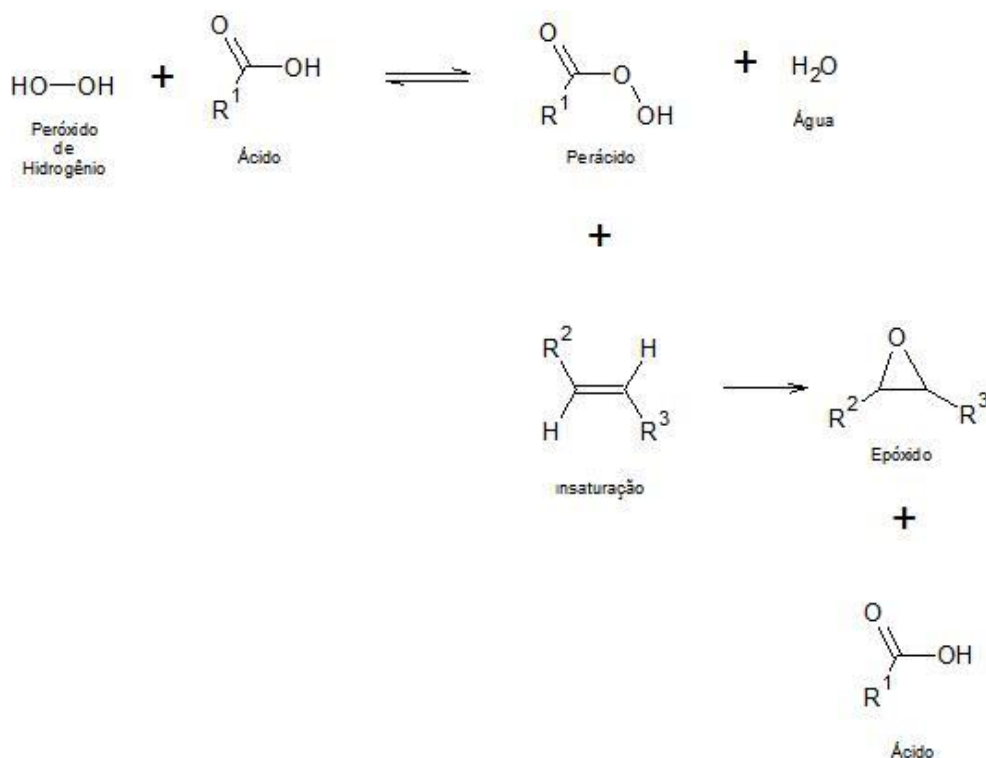


Figura 3. Exemplo de epoxidação de insaturações com perácido.

A síntese da resina epóxi a partir de óleos vegetais pode ser realizada por duas vias: catálise heterogênea ou homogênea. Na catálise homogênea, o perácido é formado na presença de um ácido mineral forte como o ácido sulfúrico ou o ácido fosfórico, porém esses catalisadores não são seletivos, precisam ser neutralizados ao final da reação, ocasionando a corrosão de equipamentos e podem desencadear outras reações indesejáveis (Cooney, 2009). A catálise heterogênea, muitas vezes escolhida devido a facilidade de separação ao final da reação, utiliza uma resina de troca iônica fortemente ácida. A resina de troca iônica, em geral hidrofílica, permite a entrada do

perácido em seus poros, catalisando a reação somente na superfície, evitando as reações de abertura do anel oxirano (Cooney, 2009).

O ácido cítrico é um ácido fraco muito utilizado na indústria, sendo regulamentado para uso em alimentos como acidulante, antioxidante, regulador de acidez e sequestrante (Anvisa, 1999). Existem diversos estudos sobre a epoxidação de óleos vegetais utilizando peróxido de hidrogênio e ácido acético (Findley *et al.*, 1945; Chou e Chang, 1986; Petrovic *et al.*, 2002). Estudos mostram a viabilidade do processo de epoxidação de ésteres metílicos, produzidos a partir de OSRC, com a utilização de ácido acético e catalisador e obtenção de oxigênio oxirano de 5,8% (Borugadda e Goud, 2015). Estudos anteriores comprovaram que é possível a substituição do ácido acético pelo ácido cítrico na epoxidação, com a obtenção de bons resultados, gerando resíduos menos poluentes (LAGE *et al.*, 2015). A utilização do ácido cítrico na epoxidação faz com que não seja necessário o uso de um catalisador, além do que a reação produz um resíduo aquoso diluído não poluente.

2.4. Escurecimento Enzimático

O escurecimento enzimático é uma reação oxidativa que pode ser minimizada eliminando-se o oxigênio da superfície danificada do vegetal, entretanto isso nem sempre é possível, uma maneira mais prática de prevenção é a adição de agentes químicos capazes de bloquear a reação, atuando diretamente sobre a enzima ou seus produtos intermediários (Araújo, 2004).

Antioxidantes são substâncias capazes de diminuir ou impedir reações oxidativas, desse modo, a natureza química dessas substâncias pode variar de acordo com o local ou a composição do meio a ser utilizado. A ANVISA define os antioxidantes como substâncias que retardam o aparecimento de alterações oxidativas em alimentos, sendo que, esses compostos podem estar presentes nos alimentos por adição ou ocorrência natural (Anvisa, 1997). A adição de substâncias antioxidantes em alimentos, em geral, está relacionada com a conservação ou com a melhoria nutricional (Barry, 2001). Existem inúmeras substâncias caracterizadas como antioxidantes naturais ou sintéticos, que são utilizados como aditivos em alimentos processados (Barry, 2001).

O escurecimento enzimático de frutas, vegetais e bebidas é um processo oxidativo, sendo um dos principais problemas na indústria de alimentos. Do ponto de vista tecnológico, a produção de frutas frescas picadas ainda é um grande desafio para a indústria, considerando as dificuldades associadas ao processamento e preservação de tecidos vivos, pois o estresse mecânico, como o corte ou o descascamento, causa alterações metabólicas, microbiológicas e enzimáticas (Denoya *et al.*, 2015). Estima-se que cerca de 50% das perdas de frutas tropicais no mundo, seja devido à ação da enzima polifenol oxidase (PPO). A ação dessa enzima produz pigmentos escuros, ocasionando mudanças na aparência do produto, resultando na diminuição da vida útil e do valor de mercado (Araújo, 2004). A enzima PPO é encontrada praticamente em todos os tecidos vegetais e sua atividade pode variar de acordo com o estágio de maturação e com as condições de cultivo, sendo que a reação de escurecimento ocorre imediatamente após a ruptura do tecido, três componentes devem estar presentes para que o escurecimento enzimático ocorra: a enzima, o substrato e o oxigênio (Araújo, 2004).

Frutas frescas cortadas ainda são objetos de estudo, devido à dificuldade de preservação do frescor durante longos períodos de estocagem (Bustos *et al.*, 2015). O escurecimento enzimático em maçãs cortadas reduz a qualidade visual, resultando também em mudanças indesejáveis no sabor e perdas nutricionais (Luo, 1997). Peras frescas são muito utilizadas em diversos pratos em restaurantes, contudo são muito susceptíveis ao escurecimento enzimático após serem cortadas (Sapers, 1998). A PPO é encontrada nos plastídios celulares, enquanto os compostos fenólicos são encontrados nos vacúolos celulares, quando a célula vegetal é danificada, a interação entre esses dois compostos é facilitada, favorecendo a reação de escurecimento (Holderbaum, 2010). Os substratos endógenos em maçãs são os ácidos clorogênicos e a o-catequina e em peras são os ácidos clorogênicos (Araújo, 2004).

2.4.1. Metodologias de Controle do Escurecimento Enzimático

Estudos recentes mostram que o controle do escurecimento enzimático de frutas e vegetais pode ser feito com a utilização de coberturas comestíveis. A utilização de cobertura de cera de abelha ou adicionados de isolado proteico

de soja e cisteína, demonstraram ser eficientes no controle do escurecimento em berinjelas (Ghidelli *et al.*, 2014) e alcachofras (Ghidelli *et al.*, 2015). A utilização de cobertura de alginato com adição de capim-limão mostrou-se eficiente no controle do escurecimento em abacaxi (Azarakhsh *et al.*, 2014). Outros estudos demonstram que a utilização de cobertura de alginato com adição de ácido ascórbico é eficiente no controle do escurecimento em mangas picadas (Robles-Sánchez *et al.*, 2013).

Outra técnica de preservação que apresenta bons resultados no controle do escurecimento é a utilização de soluções diversas, nos quais os produtos frescos cortados são mergulhados antes de serem estocados. As soluções alcoólicas e de óleo de folha de pinheiro, são eficientes no controle do escurecimento de alfaces (Kim *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2015), e as soluções de ácido salicílico são eficientes no controle do escurecimento de castanhas chinesas picadas (Zhou *et al.*, 2015).

O emprego de múltiplas técnicas também é efetivo no controle do escurecimento enzimático, estudos mostram que a utilização de processamento em altas pressões, juntamente com o uso de embalagens a vácuo é eficiente no controle do escurecimento de pêssegos frescos picados (Denoya *et al.*, 2015). Outra técnica estudada no controle do escurecimento enzimático é a radiação, o uso de radiação gama mostrou-se eficaz no controle do escurecimento de repolho picado, além de apresentar propriedades antimicrobianas (Banerjee *et al.*, 2015). A utilização de atmosfera modificada no controle do escurecimento enzimático de vegetais e frutas também tem sido estudada (Charles *et al.*, 2008; Sandhya, 2010; Wrona *et al.*, 2015).

A utilização de coberturas comestíveis auxiliam no controle do escurecimento enzimático. A aplicação de uma cobertura de proteína do soro do leite apresentou boa eficácia na redução do escurecimento em maçãs frescas picadas da variedade *Golden Delicious* (Perez-Gago *et al.*, 2005). Coberturas de nanocápsulas de acetato de α -tocoferol demonstraram ser um sistema eficiente, na conservação de maçãs picadas sob temperatura de 4°C, por um período de 18 dias (Zambrano-Zaragoza *et al.*, 2014b). Maçãs da variedade Fuji apresentaram diminuição do escurecimento, quando foram revestidas por uma cobertura comestível de alginato e goma gelana, com um aumento de vida de prateleira de três vezes em comparação com as amostras

controle (Rojas-Graü *et al.*, 2008). A utilização de solução de clorito de sódio mostrou-se eficaz no controle do escurecimento de maçãs estocadas por 14 dias a 5°C (Luo *et al.*, 2011). Métodos combinados também são eficazes no controle do escurecimento, a imersão de pedaços de maçã em soluções contendo ácido ascórbico, ácido cítrico ou cloreto de cálcio, seguido de processamento a altas pressões com argônio aumentou a vida de prateleira desses produtos estocados sob refrigeração (Wu *et al.*, 2012).

Os métodos combinados também podem auxiliar no controle do escurecimento enzimático de peras. A imersão de pedaços de pera frescos em solução de clorito de sódio, seguido de cobertura com carboximetilquitosana demonstrou ser efetivo no controle da PPO, além de ser eficaz no controle microbiano (Xiao *et al.*, 2011). A aplicação de cobertura comestível de goma xantana, enriquecida com ácido cinâmico, demonstrou efetiva inibição das enzimas responsáveis pelo escurecimento enzimático em peras frescas picadas (Sharma e Rao, 2015). Embalagens com atmosfera modificada demonstraram ser eficazes no controle do escurecimento enzimático do interior de peras frescas, inibindo o surgimento de picos da ação da PPO e de substâncias fenólicas (Cheng *et al.*, 2015). A utilização da técnica de imersão da pera picada, em soluções contendo substâncias anti-escurecimento, deve considerar o pH do meio, pois as diferenças no pH alteram a funcionalidade de algumas substâncias (Gomes *et al.*, 2014).

A maioria dos estudos relacionados a filmes antioxidantes focam no preparo dos filmes e nas propriedades mecânicas (Colín-Chávez *et al.*, 2014; Li, J.-H. *et al.*, 2014; Marcos *et al.*, 2014; Muriel-Galet *et al.*, 2015), outros estudos demonstram a eficácia em produtos cárneos (Barbosa-Pereira, Angulo, *et al.*, 2014; Barbosa-Pereira, Aurrekoetxea, *et al.*, 2014; Lorenzo *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2014), sendo que não foram encontrados estudos relacionados à utilização de filmes antioxidantes, sendo produzidos a partir de polímeros, na prevenção do escurecimento enzimático de frutas frescas picadas.

3. Materiais e Métodos

3.1. Síntese e Caracterização do Óleo de Soja Residual Epoxidado

Óleos vegetais são uma excelente matéria prima para a produção de epóxidos, desde que existam cadeias insaturadas em sua composição. O índice de iodo é um método titulométrico de determinação de insaturações, muito utilizado para avaliar esse potencial de uso. O epóxido, também conhecido como oxigênio oxirano (OO), pode ser quantificado com um método titulométrico, capaz de determinar o percentual desse composto formado na amostra. A composição química de um óleo vegetal é dependente da matéria prima utilizada para sua produção, e durante a síntese do óleo epoxidado, podem ocorrer reações secundárias, com produção de diferentes compostos. Uma rota sintética de epoxidação ideal é aquela no qual são produzidos somente as estruturas epóxi, com utilização das insaturações. Desse modo, as análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) são utilizadas para a comparação, entre o perfil das estruturas químicas existentes no óleo vegetal e no óleo epoxidado, com a finalidade de verificar a ocorrência de reações secundárias e formação de diferentes compostos.

3.1.1. Materiais

Foram utilizados o óleo de soja residual de cozinha (marca Lisa[®], São Paulo - Brasil, cedido pela cantina da Escola de Engenharia da UFMG), ácido cítrico anidro PA/ACS (Synth[®], Diadema - Brasil), peróxido de hidrogênio 50% (Synth[®], Diadema - Brasil), e éter dietílico (Vetec[®], Duque de Caxias - Brasil) para a produção da resina.

Para a determinação de índice de iodo utilizaram-se solução de iodo-cloro segundo Wijs, clorofórmio P.A., amido solúvel, tiosulfato de sódio pentaidratado, iodato de potássio P.A., iodeto de potássio P.A. e ácido clorídrico 35%, todos da marca Synth[®] (Diadema - Brasil). Para a determinação do percentual mássico de OO foram utilizados o ácido acético glacial, violeta de metila e clorofórmio P.A. da Synth[®] (Diadema - Brasil), e ácido bromídrico 48% (Vetec[®], Duque de Caxias - Brasil).

3.1.2. Métodos

3.1.2.1. Produção do óleo de Soja Residual Epoxidado

O método utilizado na epoxidação do OSRC foi baseado no método descrito por (Perez *et al.*, 2009), sendo a proporção de reagentes um dos fatores analisados. O óleo de soja residual foi inserido ao reator encamisado, acoplado a um banho termostato (Nova Ética®), um agitador mecânico (Fisatom®) e um condensador de refluxo. Após o banho termostato atingir a temperatura desejada, foram adicionados uma mistura de peróxido de hidrogênio e ácido cítrico. A mistura foi mantida sob temperatura e agitação controlada (250rpm) durante todo o período de reação. Os parâmetros de tempo e temperatura podem ser vistos na tabela 2. Logo após esse período, o OSRC epoxidado foi colocado em repouso por 2 horas com água a temperatura ambiente para interrupção das reações. Em seguida, a resina foi lavada repetidamente com água destilada a 40°C, até a neutralidade do resíduo.

Os resíduos gerados nesse procedimento puderam ser descartados em pia, pois o ácido cítrico é um composto biodegradável, e embora apresente riscos em altas concentrações, a alta diluição desse material em água é suficiente para eliminar esse aspecto, de acordo com a FISPQ do fabricante. O peróxido de hidrogênio, apesar da alta periculosidade, possui temperatura de degradação acima de 50 °C (Schumb, 1949), fator acelerado pelo baixo pH (Catani e Alcarde, 1966), sendo decomposto em água e oxigênio, não oferecendo potencial risco no final da reação. Por último foram adicionados 200ml de éter etílico para remoção da água residual, sendo o solvente eliminado posteriormente por rotaevaporação (temperatura de evaporação de 50°C e condensação de 8°C) e estufa a 50°C por 12 horas.

3.1.2.2. Planejamento Estatístico

As quantidades de reagentes e o tempo utilizado para cada reação estão descritos na tabela 2, sendo planejados pela metodologia de *Box-Behnken* (Box e Behnken, 1960), com três pontos centrais, realizado com o auxílio do

software Minitab[®]. As faixas de interesse dos parâmetros para temperatura é de 70 °C a 80 °C, para o tempo é de 3 hr a 5 hr e para proporção molar da mistura reacionária é de 0,5 a 1,5.

Tabela 2. Variáveis utilizadas no processo de otimização.

Temperatura (°C)	Tempo (hr)	Proporção molar da mistura reacionária*
80	3	1
80	4	0,5
80	4	1,5
80	5	1
75	3	0,5
75	3	1,5
75	4	1
75	4	1
75	4	1
75	5	0,5
75	5	1,5
70	3	1
70	4	0,5
70	4	1,5
70	5	1

*Proporção molar de ácido cítrico em relação as insaturações do óleo (109,33 g de I₂/100 g de óleo usado). A quantidade de peróxido de hidrogênio utilizado foi apenas o suficiente para solubilizar o ácido.

3.1.2.3. Determinação do Índice de Iodo

A determinação do índice de iodo, para a quantificação das insaturações existentes, foi realizada conforme a norma ASTM D5554-95 (2011), onde 0,8g de óleo residual epoxidado foram pesados em um erlenmeyer e diluídos em 20ml de ciclohexano, análises realizadas em triplicata. Em seguida foram

adicionados 25ml de solução de iodocloro segundo Wijs, sendo a mistura deixada em repouso ao abrigo da luz por cerca de 30 minutos para permitir a reação. Após o período de reação foram adicionados 20 ml de solução de iodeto de potássio (15% p/v) e 100ml de água destilada. A mistura foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio (0,1 mol/l), utilizando solução indicadora de amido. O cálculo do índice de iodo em gramas de I₂ por 100g de resina, foi feito por meio da equação 1, onde B é o volume em ml gasto na titulação do branco, S é o volume em ml gasto na titulação da amostra e N é a concentração da solução de tiosulfato de sódio em mol/L.

$$I_i = \frac{(B-S) \times N \times 12,69}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (1)$$

3.1.2.4. Determinação do Teor Mássico de Óxigênio Oxirano

A determinação do teor mássico de OO foi realizada de acordo com o procedimento Cd 9-57 (Aocs, 2009), onde 0,4g de óleo epoxidado foram solubilizadas em 10 ml de clorofórmio, adicionado de 1ml de solução indicadora de violeta de metila. A mistura foi titulada com solução de ácido bromídrico (0,1 mol/l) em ácido acético, até a mudança da cor do violeta para uma tonalidade verde azulada. O percentual de oxigênio oxirano presente na amostra, é calculado com a equação 2, onde N é a concentração em mol/L da solução titulante, V é o volume em L do titulante gasto e m é a massa da amostra em gramas.

$$O_o = \frac{1,60 \times N \times V}{m} \quad (2)$$

3.1.2.5. Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier, realizada para comparação do perfil das estruturas químicas do OVRC e do óleo residual epoxidado, foi realizada no espectrômetro Shimadzu IRAffinity-1, com resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de comprimento de onda de 600-

4000 cm^{-1} , 20 scans, utilizando-se um acessório para ATR (*Attenuated Total Reflectance*) em um cristal de ZnSe. As análises foram realizadas em triplicata e aleatorizadas.

3.2. Produção de Filmes de PVC Flexível

A produção dos filmes de PVC flexível foi realizada pela metodologia de moldagem com evaporação de solvente. Os filmes produzidos foram caracterizados pelas suas propriedades de tração, pelo seu comportamento térmico, com determinação de temperatura de degradação e temperatura de transição vítrea, características importantes para verificação da compatibilidade da resina PVC com o plastificante produzido. O perfil das estruturas químicas dos filmes foram analisados por FTIR, para observar a compatibilidade dos reagentes e interações entre os mesmos.

3.2.1. Materiais

Para a produção dos filmes foram utilizados os reagentes PVC SP 1300 com valor de $K = 71 \pm 1$ (Braskem[®] - São Paulo, SP), Tetrahidrofurano (THF) P.A./ACS (Synth[®] - Diadema, SP), óleo de soja usado epoxidado (ESO), produzido em nosso laboratório, com teor de oxigênio oxirano de 4,24%, placas de petri com 15 cm de diâmetro, filme PVC comercial (Carrefour, Embu das Artes - Brasil), agitador magnético, béquer de vidro de 50 ml, proveta de vidro de 10 ml, balança analítica (Marte Científica – São Paulo, SP), chapa de aquecimento com agitação magnética (Nova Ética - Vargem Grande Paulista, SP), ácido cítrico anidro P.A. (Neon Comercial – São Paulo, SP), acetato de DL- α -tocoferol $\geq 96\%$ (Sigma-Aldrich[®] - Missouri, EUA).

3.2.2. Métodos

3.2.2.1. Produção dos Filmes

Os filmes de PVC foram produzidos utilizando a metodologia de moldagem com evaporação de solvente (*casting*), nesse método os materiais são dissolvidos em solvente compatível, sendo em seguida colocados no

molde para evaporação do solvente e formação do filme (Yin *et al.*, 2014). O PVC e o óleo epoxidado foram dissolvidos em THF, sob agitação constante por aproximadamente 30 minutos, em seguida a solução filmogênica foi colocada em uma placa de petri, sendo coberta por um pedaço de papelão, para um maior controle da taxa de evaporação. As quantidades de reagentes utilizadas podem ser vistas na tabela 10. A placa com a solução foi deixada em repouso até a completa evaporação do solvente. Em seguida os filmes foram retirados da placa de petri, sendo condicionados a 21°C e umidade de 50% por 2 dias, em seguida foram armazenados em sacos de polietileno, até sua utilização.

Os filmes contendo antioxidantes foram produzidos do mesmo modo, contudo, os antioxidantes foram adicionados juntamente com a resina PVC e o óleo epoxidado, previamente a dissolução, seguindo os mesmos procedimentos. As quantidades dos reagentes utilizados na produção dos filmes contendo antioxidantes, podem ser vistos na tabela 3.

Tabela 3. Quantidades de reagentes utilizados na produção de filmes PVC com antioxidantes.

Filme	PVC (g)	ESO (g)	Antioxidante (g)	Tetrahidrofurano (ml)
AC 5	0,15	0,0875	Ácido cítrico = 0,0125	12
Ac 10	0,1375	0,0875	Ácido cítrico = 0,0250	12
Vit E 5	0,15	0,0875	Vitamina E = 0,0125	12
Vit E 10	0,1375	0,0875	Vitamina E = 0,0250	12

3.2.2.2. Análise de Termogravimetria (TGA)

O estudo da degradação dos materiais, feito por análise termogravimétrica, foi realizado no Analisador Térmico DTG-60 (Shimadzu, Japan). Aproximadamente 10 mg de amostras foram colocadas em cadinhos

de alumínio, submetidos a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em uma faixa de temperaturas de 30°C a 600°C .

3.2.2.3. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O comportamento térmico dos materiais foi avaliado em um Calorímetro Diferencial de Varredura DSC-60 (Shimadzu, Japan). Aproximadamente 10 mg dos filmes foram adicionados em cadinhos de alumínio selados, sendo submetidos a dois ciclos subsequentes de aquecimento e resfriamento, em temperaturas de -90°C a 150°C com taxa de aquecimento e resfriamento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de 30 ml/min.

3.2.2.4. Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização estrutural dos filmes foi realizada no Espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity-1 FTIR (Shimadzu, Japan), com um detector DLATGS (Sulfato de Triglicina *Deuterado* dopado com L-Alanina), resolução de 4 cm^{-1} , acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*) em um cristal de ZnSe, sendo as medidas realizadas em ambiente seco com temperatura controlada ($20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Foram realizadas leituras com 20 scans, em triplicata.

3.2.2.5. Análise das Propriedades Mecânicas de Tração

As propriedades mecânicas de tração dos filmes foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 882-12 (Astm, 2012), no Laboratório de Compósitos (DEMEC – UFMG), conforme figura 4.

Os filmes foram previamente condicionados a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, umidade relativa de $50 \pm 5\%$, por 48 horas. O equipamento utilizado foi a máquina de ensaios universal da marca EMIC, linha DL, com uma célula de carga de 20 N. Foram testados 6 corpos de prova ($10\text{ cm} \times 2,54\text{ cm}$) para cada formulação utilizada, a velocidade de separação das garras foi de $0,1\text{ cm/s}$, a distância foi de 50 mm. As espessuras dos filmes foram medidas com o micrômetro Mitutoyo, com precisão de $0,25\text{ }\mu\text{m} - 0,01\text{ }\mu\text{m}$.

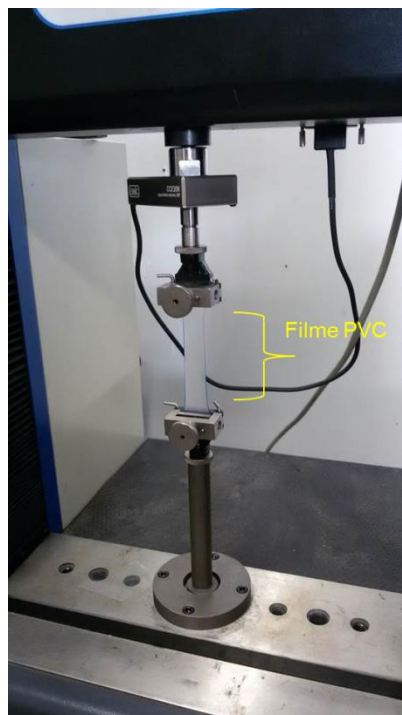


Figura 4. Foto do ensaio de tração do filme PVC

3.3. Caracterização dos Filmes PVC Contendo Antioxidantes e Análises da Ação em Frutas in natura

A análise de algumas propriedades específicas, como a difusão de antioxidantes em meio simulante e a permeabilidade ao vapor de água, foram realizadas nessa etapa, para uma completa avaliação das características desses filmes.

3.3.1. Materiais

As frutas, maçã da variedade Gala e pera da variedade Williams, foram adquiridas em comércio local (Oba Hortifruti, Belo Horizonte), hipoclorito de sódio comercial (2,0-2,5% de cloro ativo) da marca Santa Clara[®], filme PVC contendo antioxidante produzido na etapa anterior.

3.3.2. Análise da Difusão de Antioxidante em Meio Simulante

A análise de migração das substâncias antioxidantes dos filmes foi realizada de acordo com a RDC Nº 51 (Anvisa, 2010), com algumas

modificações, utilizando a referência 04.05.b para hortaliças cortadas ou em forma de purê, o meio simulante utilizado foi a água destilada para os filmes contendo ácido cítrico, e etanol 95% para os filmes contendo α -tocoferol. As análises foram realizadas em triplicata.

3.3.3. Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água

As análises de permeabilidade ao vapor de água dos filmes PVC foram realizadas de acordo com a norma E96/E96M-15 (Astm, 2016), pelo método do dissecante, com algumas modificações. No método do dissecante, o cloreto de cálcio previamente seco foi inserido em células de permeação, que foram cobertas com os filmes a serem testados, e mantidas em temperatura controlada de 23 °C e umidade relativa de 75%. A permeação do vapor de água foi medida diariamente, pelo ganho de peso das células citadas anteriormente, realizado por um período de oito dias. As análises foram realizadas em triplicatas.

3.3.4. Avaliação da Ação dos Filmes em Frutas Minimamente Processadas

Os testes da ação dos filmes em frutas foram realizados como demonstrado na figura 5. A maçã da variedade gala e a pera da variedade williams, foram escolhidas devido as suas disponibilidades no comércio. As amostras foram retiradas da mesma fruta, particionando sua superfície em quatro laterais (figura 5), evitando a casca e as sementes. Foram testadas a inserção e ação de dois antioxidantes (ácido cítrico e vitamina E), em duas quantidades diferentes, nos filmes PVC.

Foram testadas 5 formulações de filmes PVC (4 com antioxidantes), um filme PVC comercial (marca Carrefour) e uma amostra controle (sem filme), ou seja, 7 pedaços com dimensões de 2,5cm x 2,5cm x 0,5cm foram retirados da mesma fruta, para cada conjunto experimental, constituindo uma replicata (tabela 4).

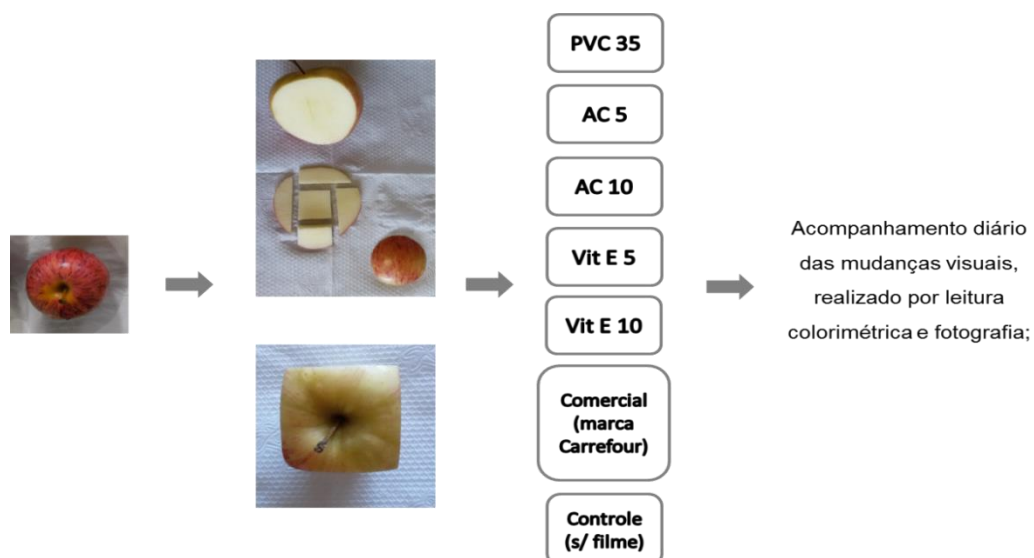


Figura 5. Esquema do procedimento experimental dos testes dos filmes de PVC em frutas. PVC 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

Tabela 4. Quantidades de frutas, temperaturas e replicatas testadas.

Fruta	Temperatura	Replicatas	Total
Maçã	T ambiente (Tamb)	M1 Tamb M2 Tamb M3 Tamb M4 Tamb	8 frutas, 7 amostras de cada fruta = 56 amostras
	5 °C	M1 5 M2 5 M3 5 M4 5	
Pera	T ambiente (Tamb)	P1 Tamb P2 Tamb P3 Tamb P4 Tamb	8 frutas, 7 amostras de cada fruta = 56 amostras
	5 °C	P1 5 P2 5 P3 5 P4 5	

3.3.5. Processamento das Frutas

As frutas foram processadas de acordo com as instruções da Embrapa (Gomes, 2005). Inicialmente as frutas foram lavadas manualmente com água corrente para remoção de sujidades aparentes. Em seguida foram imersas em solução com 200 ppm de cloro, sendo deixadas em repouso por 15 minutos, após esse período as frutas foram enxaguadas em água corrente para remoção do excesso de cloro (figura 6). Após a secagem, as frutas foram cortadas no formato do anteparo utilizado (figura 7). Algumas amostras foram recobertas com os filmes, enquanto outras foram mantidas sem filme como amostras controle.



Figura 6. Processo de limpeza e desinfecção das frutas precedente ao corte.

As frutas processadas e embaladas foram mantidas em dois ambientes distintos, a temperatura ambiente e sob refrigeração (5°C), durante todo o procedimento experimental, sendo apenas removidas rapidamente durante as leituras no colorímetro. Além disso, as frutas foram guardadas em potes de polipropileno, com pequenos furos para promover a entrada de oxigênio e evitar a desidratação das amostras controle.

3.3.6. Análises Colorimétricas

Devido à geometria cilíndrica do acessório do colorímetro, um anteparo (figura 7) produzido com papel cartão preto, foi desenvolvido para facilitar as

leituras das amostras. As frutas frescas são muito sensíveis ao escurecimento enzimático. Consequentemente com objetivo de minimizar a indução desse escurecimento durante o processamento, as frutas foram minuciosamente cortadas com o auxílio de um estilete afiado. O formato quadrado dos pedaços de frutas foi escolhido, com a finalidade de que todos os pedaços da mesma replicata fossem retirados da mesma fruta, e não contivessem partes da casca ou das sementes, como discutido anteriormente. Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), com teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%.

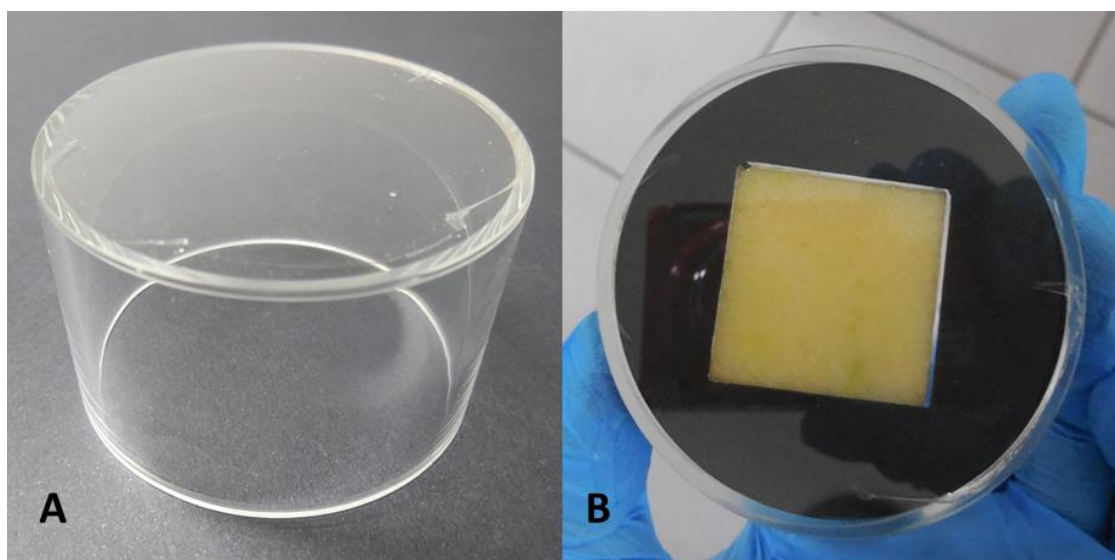


Figura 7. Anteparo utilizado na leitura das amostras no colorímetro. A) Copo de amostra sem anteparo; B) Copo de amostra com anteparo e amostra de fruta.

4. Resultados e Discussão

O procedimento de epoxidação com a utilização de ácido cítrico é um processo novo e sem precedentes na literatura. Portanto, a utilização de um procedimento de otimização foi necessária para um melhor entendimento da interação dos parâmetros da reação. A rota sintética de epoxidação, possui três parâmetros importantes, cujas as variações possuem influência no resultado final. Após a realização do primeiro procedimento de otimização, dois dos parâmetros estudados não apresentaram ponto de máxima eficiência na faixa escolhida. Sendo assim, foi necessária a realização de um segundo procedimento de otimização, para garantir que todos os parâmetros fossem devidamente investigados, e garantir uma melhor eficiência do processo.

4.1. Síntese e Caracterização do Óleo de Soja Residual Epoxidado

4.1.1. Procedimento de Otimização da Rota Sintética: Parte 1

A primeira metodologia de otimização escolhida foi a análise de superfície de resposta, com um planejamento experimental de *Box-Behnken*, realizado com o software Minitab®. O planejamento de *Box-Behnken* foi utilizado por possuir menos pontos experimentais do que o planejamento de pontos centrais, devido ao fato de experimentos prévios demonstrarem a faixa dos parâmetros a serem trabalhados, gerando resultados igualmente eficientes, que serão discutidos mais adiante. O procedimento de epoxidação com o ácido cítrico visa a formação *in situ* do perácido cítrico, conforme demonstrado na figura 8, a presença de um número maior de grupamentos ácidos do que na catálise com o ácido acético, pode ser um dos motivos pelo qual a reação é autocatalisada, sem a necessidade de adição de um catalisador.

O índice de iodo é o número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de amostra, com esse valor é possível estimar o grau de instauração do óleo e determinar o máximo de OO (oxigênio oxirano) que pode ser formado na reação de epoxidação. O índice de iodo do OSRC utilizado nesse procedimento foi de 109,33 g I₂/100g de amostra, aproximadamente 17% menor do que de um óleo de soja não utilizado (Moser, 2011).

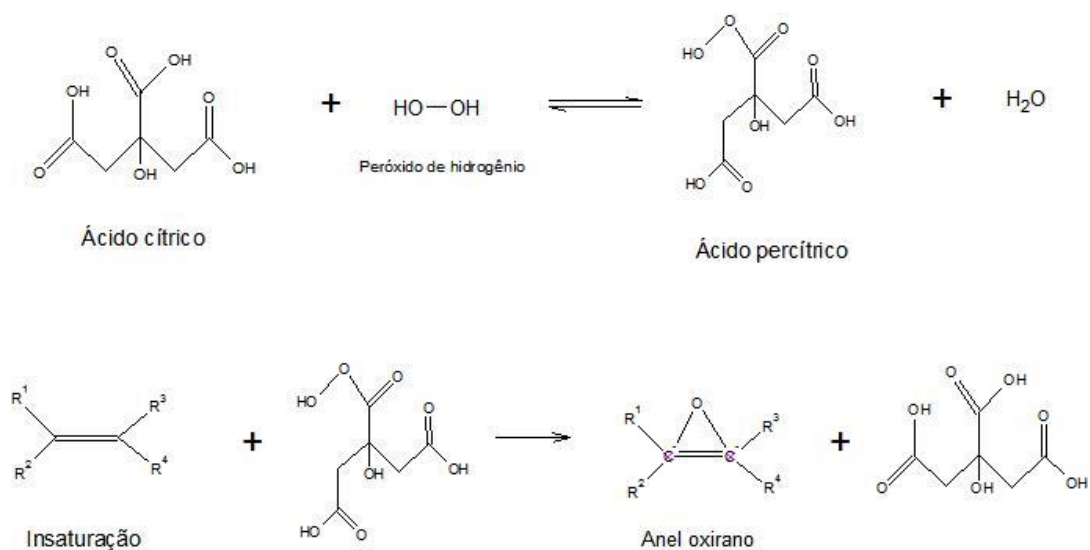


Figura 8. Reação de epoxidação com ácido cítrico e formação in situ do perácido cítrico.

O valor máximo de OO é calculado pela equação (3), onde I_i é o índice de iodo, A_i é o número atômico do iodo e A_o é o número atômico do oxigênio.

$$O_{om} = \left(\frac{\frac{I_i}{2A_i}}{100 + \frac{I_i}{2A_i}} \right) \times A_o \times 100 \quad (3)$$

A análise do teor de OO nas amostras indica o grau de eficiência do procedimento experimental, comparando o valor obtido com o valor de referência teórico. A equação (4) foi utilizada para o cálculo do percentual de conversão relativa do OO, onde O_o é o valor experimental e O_{om} é o valor teórico.

$$RC = 100 \times \left(\frac{O_o}{O_{om}} \right) \quad (4)$$

A equação (5) foi utilizada para calcular o percentual de conversão de ligações duplas, onde I_{ios} é o índice de iodo do óleo de soja e I_i é o índice de iodo do óleo epoxidado experimental.

$$DBC = 100 \times \left(\frac{I_{ios} - I_i}{I_{ios}} \right) \quad (5)$$

A seletividade do método é calculada a partir da comparação entre a conversão de ligações duplas e a conversão relativa em OO, conforme a equação (6).

$$Sel = 100 \times \left(\frac{RC}{DBC} \right) \quad (6)$$

O teor de oxigênio oxirano, o índice de iodo, a conversão relativa, a conversão de duplas e a seletividade de cada procedimento experimental, podem ser vistos na tabela 5. Como é possível observar, a amostra 75 5 1,5 apresentou o maior teor de OO, e um dos menores II, indicando que os parâmetros escolhidos nesse procedimento foram os mais eficientes. A seletividade menor em relação as outras amostras está relacionada ao fato de que o baixo índice de iodo demonstra o rompimento da maioria das insaturações. Contudo, uma parte dessas ligações não foram utilizadas na formação de OO, ou o OO foi rompido e transformado em outros compostos. De modo geral, o procedimento apresentou bons resultados com teores de OO acima de 3%, e seletividade acima de 60%, para a maioria das amostras, indicando a adequação da faixa escolhida.

Na figura 9, podem ser observadas as mudanças aparentes na coloração das resinas sintetizadas em diferentes condições, para o tipo de matéria prima e procedimentos utilizados, sendo possível observar que as resinas que apresentaram tonalidades de amarelo mais escuro possuíam menor teor de OO, enquanto que as resinas que apresentaram tonalidades mais claras apresentaram maior teor de OO.

Tabela 5. Resultados dos procedimentos experimentais de epoxidação.

Amostra*	Índice de Iodo (g de I ₂ /100g de amostra)	Teor de Oxigênio Oxirano (%)	Conversão Relativa (%)	Conversão das duplas ligações (%)	Seletividade
80 3 1	32,65	3,36c	44,05	61,84	71,23
80 4 0,5	57,66	2,38d	31,27	47,26	66,19
80 4 1,5	6,72	3,89b	51,1	93,85	54,46
80 5 1	14,72	3,71bc	48,63	86,53	56,2
75 3 0,5	68,19	1,71e	22,41	37,63	59,56
75 3 1,5	37,48	3,68bc	48,33	64,8	74,59
75 4 1	37,02	3,56bc	46,68	66,14	70,6
75 4 1	42,17	3,48bc	45,62	61,42	74,27
75 4 1	36,8	3,59bc	47,2	66,16	71,21
75 5 0,5	54,68	2,49d	32,71	49,98	65,49
75 5 1,5	8,19	4,24a	55,69	92,5	60,2
70 3 1	63,74	1,69e	22,18	41,69	53,2
70 4 0,5	64,14	1,27f	16,69	41,34	40,52
70 4 1,5	42,67	3,44c	45,19	60,97	74,18
70 5 1	39,8	3,56bc	46,78	63,6	73,56

*o primeiro valor corresponde a temperatura utilizada (°C), o segundo valor corresponde ao tempo (hr) e o terceiro valor corresponde a proporção molar. Letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança.

**Figura 9.** Óleo de soja residual epoxidado sintetizadas em diferentes condições.

Na figura 10, apresenta-se uma avaliação comparativa dos valores de oxigênio oxirano e da seletividade de cada procedimento experimental, sendo possível observar que a seletividade é alta na maioria dos experimentos. A amostra que obteve o maior teor de OO é a 75 5 1,5, com valor de 4,24%, sua seletividade foi menor devido ao menor índice de iodo, demonstrando que apesar da alta conversão de duplas ligações em OO, uma parte das ligações duplas existentes na matéria prima pode ter sido utilizada na formação de compostos secundários, ou ocorreu a degradação do anel oxirano e polimerização da amostra, pois estudos mostram o potencial do ácido cítrico como agente de cura (Kadam *et al.*, 2015).

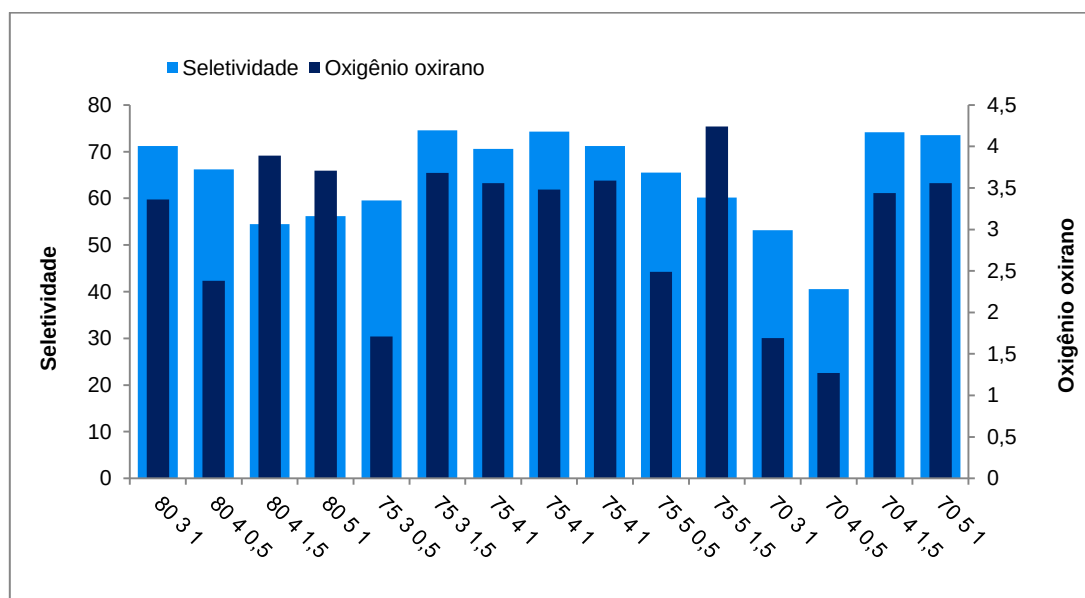


Figura 10. Comparação entre a seletividade e porcentagem de OO das amostras.

No procedimento de epoxidação, o teor de formação do OO é o fator mais importante para a determinação da eficiência do processo. O procedimento utilizado neste trabalho possui o tempo, a temperatura e a proporção molar dos reagentes como fatores de grande influência, a interação desses fatores foi estudada pelo procedimento de otimização com planejamento de *Box-behnken*, visando a ratificação estatística do ponto ótimo. Esse planejamento possui 3 níveis de fatores e superfície de resposta de ordem 2, ou seja, um dos fatores é fixado, enquanto um fatorial de segunda

ordem é executado com o restante (Box e Behnken, 1960). O design experimental de *Box-Behnken* utiliza a equação 7 para obter o número de experimentos necessários, onde k é o número de variáveis independentes e cp o número de pontos centrais (Grosso *et al.*, 2014). Foram realizadas 3 replicatas no ponto central, totalizando 15 procedimentos experimentais.

$$N = 2k(k - 1) + cp \quad (7)$$

A primeira interação analisada foi a do tempo com a temperatura (Figura 11), é possível observar que com o aumento da temperatura até o máximo próximo de 80°C e do tempo de 5 horas, obtêm-se maiores conversões de OO, com valores acima de 3,6%. A segunda interação realizada foi entre o tempo e a proporção molar (Figura 12), nessa figura observa-se que os maiores teores de OO foram obtidos com tempos mais altos em conjunto com frações molares mais altas.

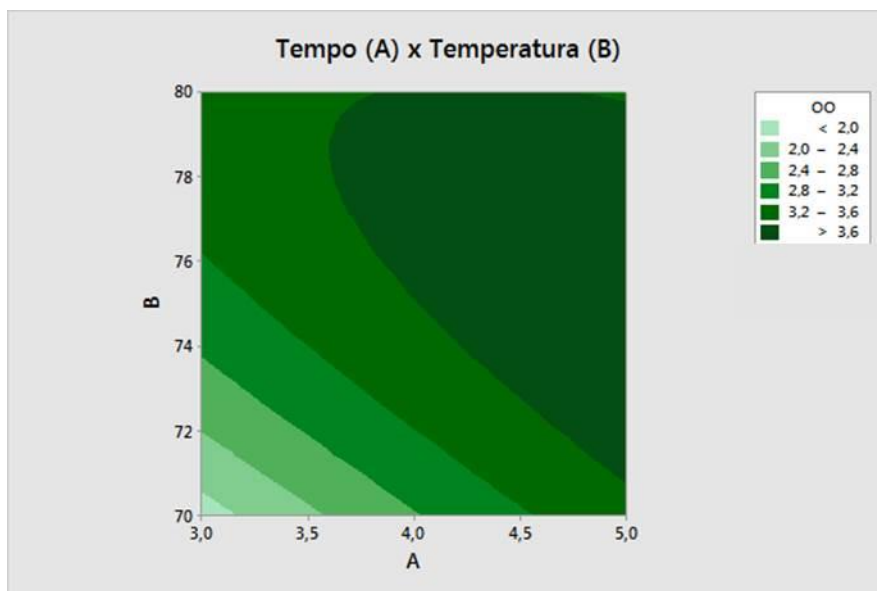


Figura 11. Interação do tempo e da temperatura no processo de epoxidação.

A terceira interação avaliada foi entre a temperatura e a fração molar (Figura 13), diferente das análises anteriores, onde os maiores valores de

conversão de OO estavam próximos dos limites máximos, essa interação nos mostra que para frações molares acima de 1,25, as temperaturas ótimas de conversão estão na faixa de 74 a 79°C.

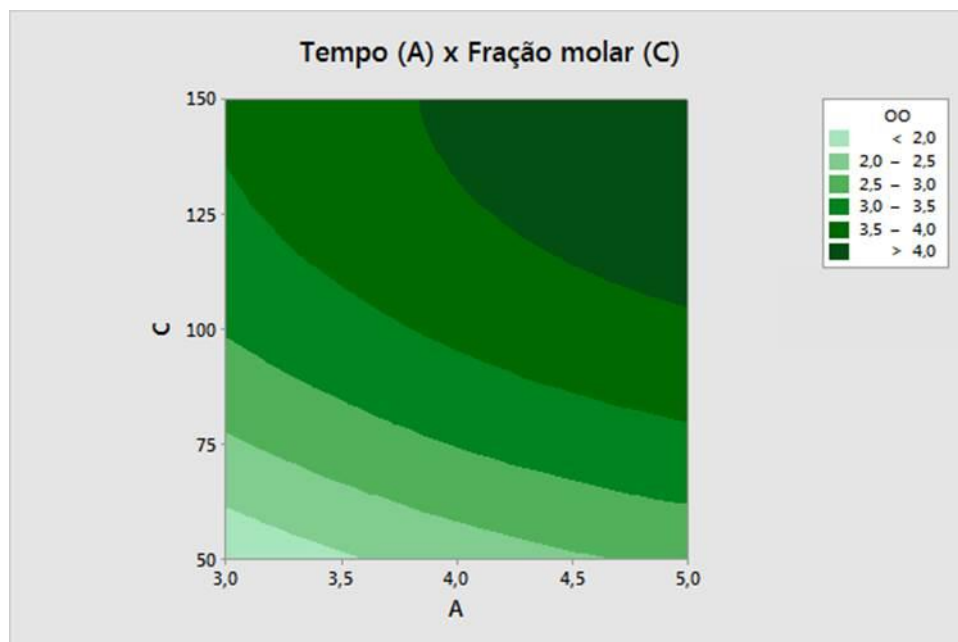


Figura 12. Interação do tempo e da fração molar no processo de epoxidação.

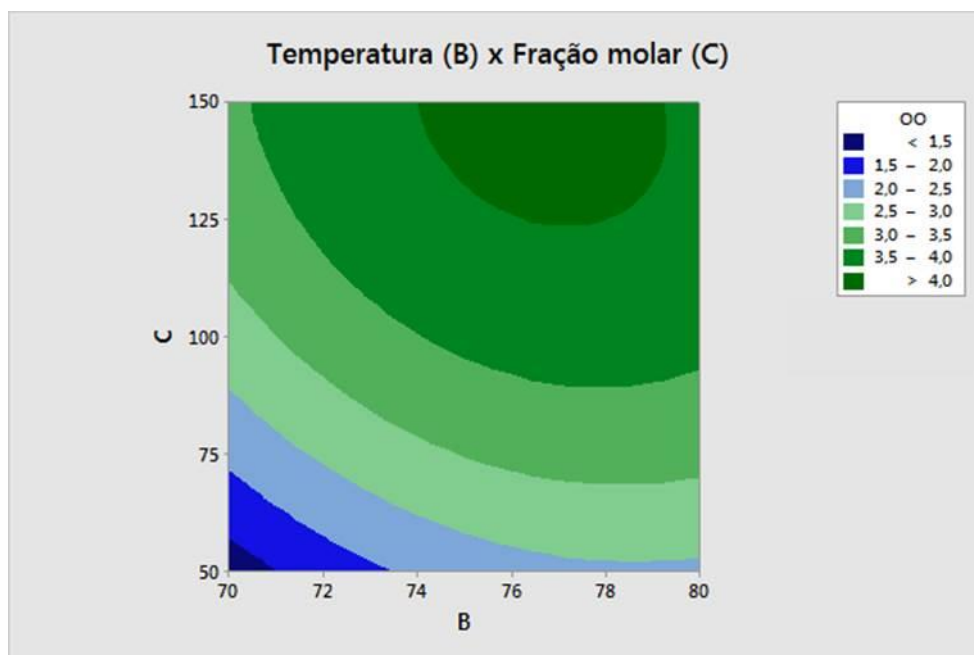


Figura 13. Interação da temperatura e da fração molar no processo de epoxidação.

Nas análises das interações entre os parâmetros, foi possível observar como cada parâmetro estudado influencia na taxa de conversão de ligações duplas em OO. O parâmetro da temperatura foi o único que apresentou uma taxa de decaimento dentro do intervalo estudado, enquanto que os outros fatores apresentaram ponto de máxima eficiência dentro dos intervalos. Sendo assim, uma nova série de experimentos foi realizada, a fim de estipular o ponto de máxima conversão para os parâmetros de tempo e fração molar, com o objetivo de obter um procedimento de otimização completo.

O processo de aquecimento, o qual o óleo é submetido durante a utilização em alimentos, provoca a formação inicial de hidroperóxidos alílicos, e secundária de aldeídos e cetonas, conforme o tempo de aquecimento (Zhang *et al.*, 2012; Wójcicki *et al.*, 2015). O espectrograma de FTIR do óleo novo e do óleo residual, pode ser visto na figura 14, onde é possível observar uma pequena diminuição na presença de algumas ligações, como insaturações (723 cm^{-1} e 3005 cm^{-1}), ácidos carboxílicos (1653 cm^{-1}) e cetonas (1736 cm^{-1}). Embora estudos demonstrem que o aquecimento de óleos vegetais, durante o processo de fritura de alimentos, possa ocasionar a formação de oxigênio oxirano (Brühl *et al.*, 2016), sua presença não foi observada nas análises de FTIR do OSRC.

O FTIR foi utilizado também para complementar os resultados obtidos com as análises titulométricas dos índices de iodo e oxigênio oxirano, sendo possível observar a formação do oxigênio oxirano em 824 cm^{-1} e diminuição das insaturações na região em 3005 cm^{-1} (Perez *et al.*, 2009) (figura 15), em cada procedimento experimental, assim como demonstrado anteriormente.

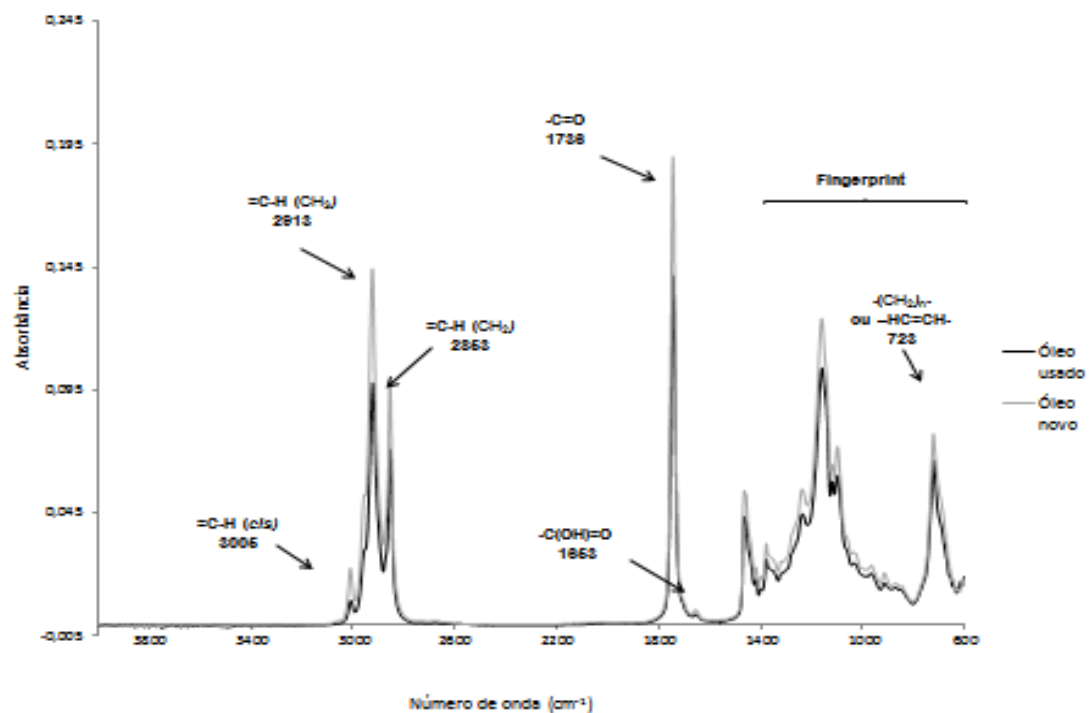


Figura 14. Espectro comparativo do FTIR do óleo novo e do óleo usado.

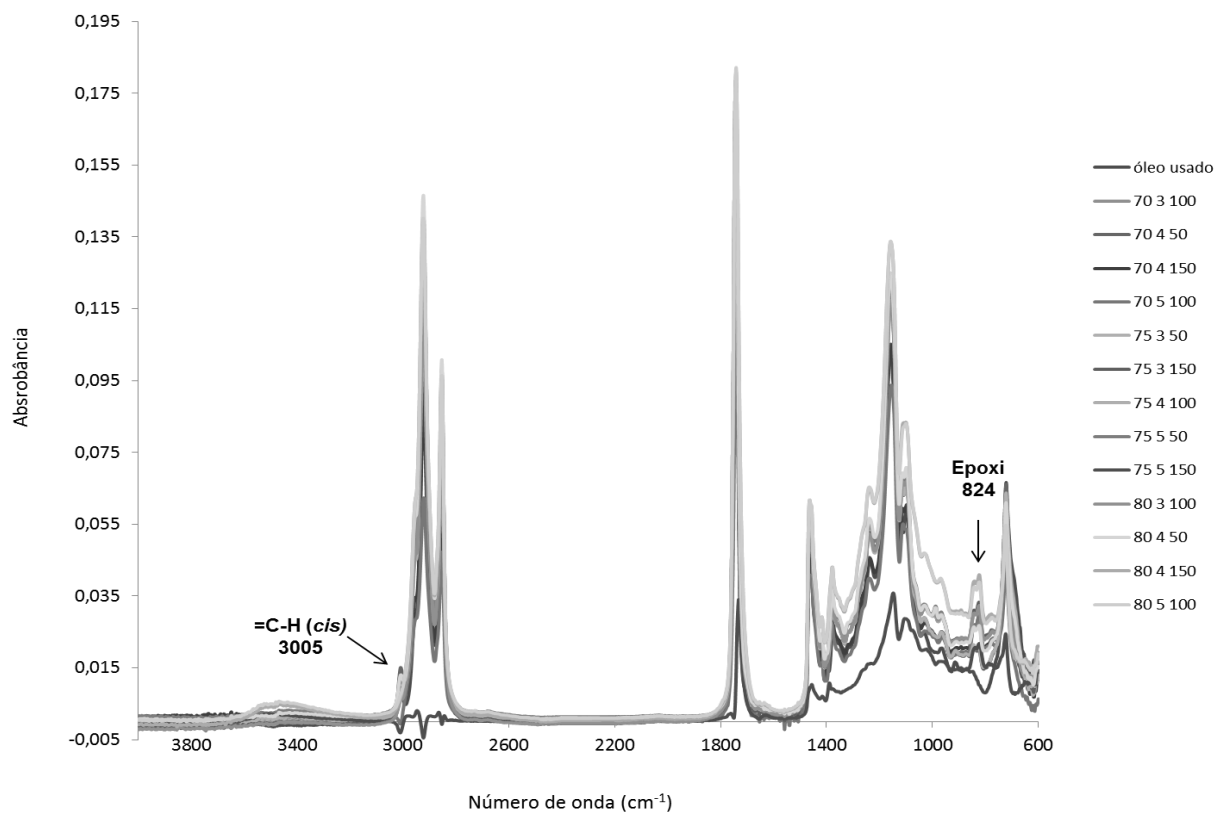


Figura 15. Espectro comparativo do FTIR dos óleos epoxidados em diferentes condições.

4.1.2. Procedimento de Otimização da Rota Sintética: Parte 2

Na primeira etapa da otimização do procedimento de epoxidação do óleo residual de cozinha, com a utilização de ácido cítrico, foram estudados três parâmetros: tempo, temperatura e fração molar. A temperatura foi o único parâmetro que apresentou uma curva de decaimento, sendo possível encontrar o ponto de máxima eficiência em 75 °C. A segunda etapa do procedimento de epoxidação foi realizada com o objetivo de encontrar o ponto de máxima eficiência para a temperatura e fração molar, com a ampliação da faixa de estudo para esses parâmetros, baseados na primeira etapa, em um novo procedimento de superfície de resposta com planejamento de compostos centrais.

O procedimento experimental para produção do óleo epoxidado foi o mesmo utilizado na parte 1, as quantidades de reagentes e o tempo utilizado para cada reação estão descritos na tabela 6, sendo planejados pela metodologia dos compostos centrais, com a faixa de interesse dos parâmetros sendo temperatura de 75 °C, tempo de 5 hr a 7 hr e proporção molar da mistura reacionária de 1,5 a 2,0. O planejamento experimental do composto central utilizado nessa etapa foi feito com dois níveis, contendo 4 pontos de cubo, 4 pontos axiais, 5 pontos centrais, totalizando 13 procedimentos experimentais.

Como previamente discutido na primeira etapa do procedimento de otimização, a metodologia de epoxidação com a utilização de ácido cítrico é um processo novo e sem precedentes na literatura. Portanto, a utilização de um procedimento de otimização foi necessário para um melhor entendimento da interação dos parâmetros de reação. A primeira metodologia de otimização escolhida foi a análise de superfície de resposta, com um planejamento experimental de *Box-Behnken*, realizado com o software Minitab®. Porém, para essa segunda etapa, foi escolhido o planejamento experimental dos compostos centrais, muito utilizado em experimentos sequenciais, pois não existe planejamento de dois fatores com o *Box-Behnken*.

Tabela 6. Variáveis utilizadas no segundo processo de otimização.

Temperatura (°C)	Tempo (hr)	Proporção molar da mistura reacionária*
75	6	1,75
75	6	1,75
75	6	1,50
75	6	1,75
75	6,7	1,93
75	6	2,00
75	6	1,75
75	5	1,75
75	5,3	1,93
75	6	1,75
75	5,3	1,57
75	7	1,75
75	6.7	1,57

*Proporção molar de ácido cítrico em relação as insaturações do óleo.

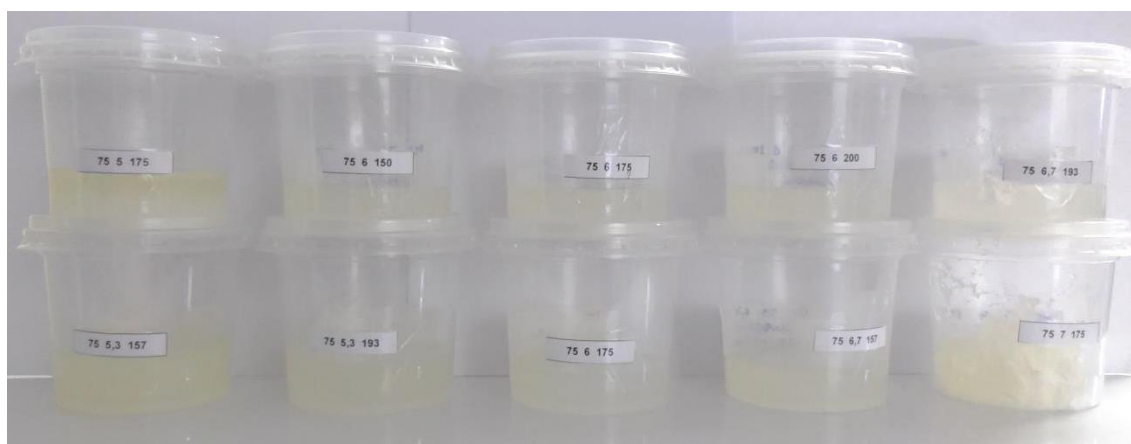
O teor de OO, o índice de iodo, a conversão relativa, a conversão de duplas e a seletividade de cada procedimento experimental, podem ser vistos na tabela 7.

Tabela 7. Resultados dos procedimentos experimentais de epoxidação.

Amostra*	Índice de Iodo (g de I ₂ /100g de amostra)	Teor de Oxigênio Oxirano (%)	Conversão Relativa (%)	Conversão das duplas ligações (%)	Seletividade
75 6 2,00	3,64	2,80cd	36,71	96,67	39,35
75 6,7 1,57	4,99	2,88c	37,81	95,43	39,62
75 6 1,50	4,19	2,81cd	36,81	96,16	38,28
75 6 1,75	4,41	3,02c	39,68	95,97	41,35
75 6 1,75	3,72	2,93c	37,17	96,59	38,48
75 5 1,75	7,38	3,93a	51,56	93,25	55,30
75 5,3 1,57	6,76	3,91a	51,29	93,81	54,67
75 6 1,75	5,16	3,43b	44,97	95,28	47,20
75 5,3 1,93	6,25	2,60d	34,06	94,28	36,13
75 6,7 1,93	**	**	-	-	-
75 7 1,75	**	**	-	-	-

*o primeiro valor corresponde a temperatura utilizada, o segundo valor corresponde ao tempo e o terceiro valor corresponde a proporção molar. ** valores não lidos. Letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança.

As amostras 75 6,7 193 e 75 7 175 apresentaram consistências muito peculiares e diferentes das demais amostras, como pode ser visto na figura 16, não sendo possível a realização das análises citadas anteriormente, pois o material não dissolveu nos solventes orgânicos utilizados.

**Figura 16.** Óleo de soja residual epoxidado sintetizado em diferentes condições na segunda etapa do processo de otimização.

O gráfico dos valores de OO e da seletividade de cada procedimento experimental pode ser visto na figura 17, sendo possível observar que a seletividade é menor do que as obtidas na primeira etapa, sendo a maioria abaixo de 50%. A amostra que obteve o maior teor de OO é a 75 5 1,75, com valor de 3,93%. A seletividade do método é calculada considerando, além do teor de oxigênio oxirano, o índice de iodo (II). Nesta segunda etapa, o II calculado foi baixo para todas as amostras, demonstrando que ocorreu o rompimento de grande parte das insaturações. No entanto, o teor de OO obtido não foi maior do que na primeira etapa, demonstrando que apesar da ocorrência do rompimento de um maior número de duplas ligações, parte dessas ligações existentes na matéria prima pode ter sido utilizada na formação de compostos secundários, ou houve a ocorrência de degradação do anel oxirano e polimerização da amostra, pois estudos mostram o potencial do ácido cítrico como agente de cura (Kadam *et al.*, 2015), o que acredita-se ter ocorrido nas amostras citadas anteriormente, não passíveis de análise.

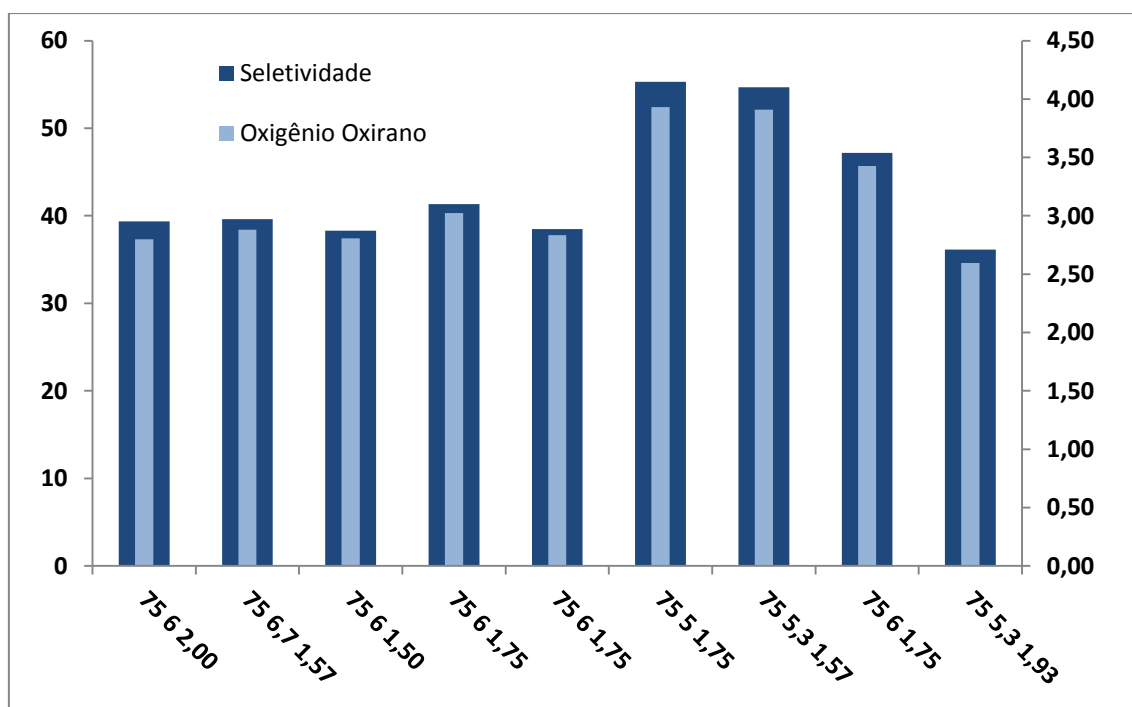


Figura 17. Gráfico de comparação do teor de oxigênio oxirano com a seletividade do método.

Na figura 18, podemos ver a interação entre a fração molar e o tempo, onde é possível observar que ambos os fatores possuem influência na formação do OO. No entanto, a faixa de temperatura estudada apresentou decaimento do teor de OO, para qualquer fração molar utilizada em tempo maior que 6,4 horas, acontecimento que ratifica a teoria da polimerização das amostras não passíveis de análise. Após a realização desta segunda etapa de otimização, foi possível concluir que temperaturas acima de 75 °C, combinados com tempo de reação maiores que 6,4 horas podem favorecer a abertura do anel oxirano, induzindo a polimerização da amostra, ocasionando uma menor porcentagem de OO presente na matéria final. O máximo teor de OO obtido experimentalmente ainda foi de 4.24%, realizado na primeira etapa, utilizando-se temperatura de 75 °C, tempo de 5 horas e fração molar de 1,5.

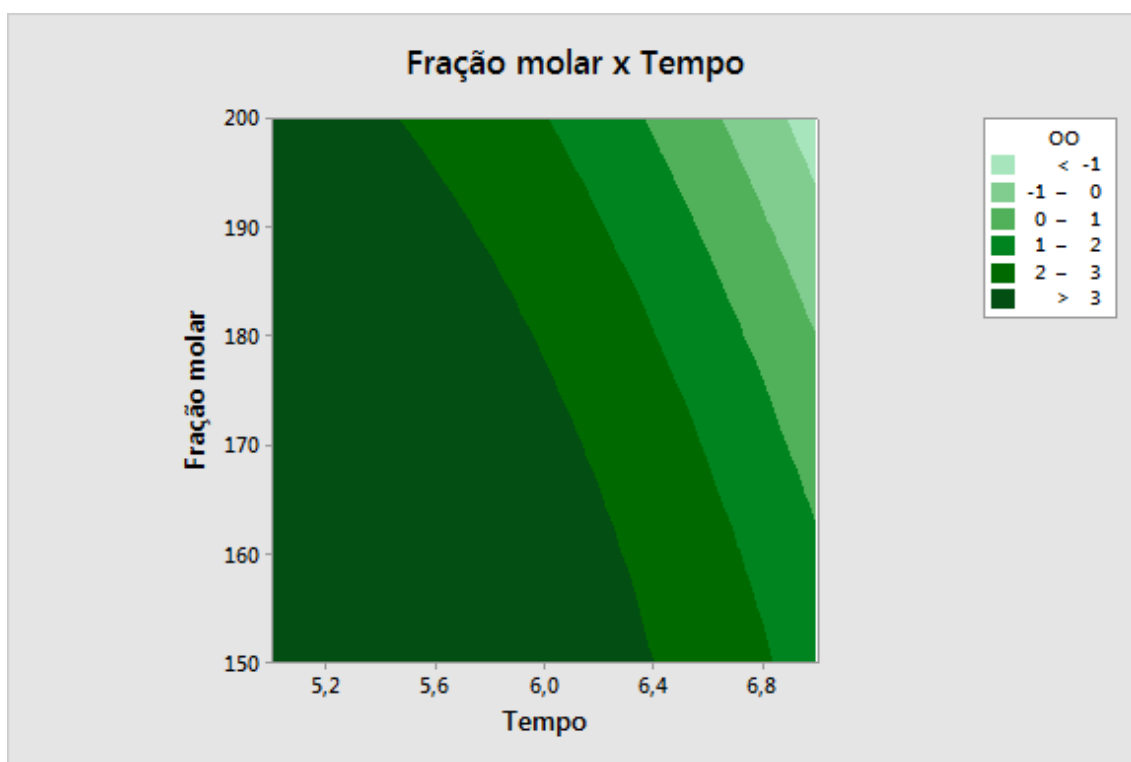


Figura 18. Interação da fração molar x tempo na formação de oxigênio oxirano.

O FTIR foi utilizado também para ratificar os resultados obtidos com as análises titulométricas dos índices de iodo e oxigênio oxirano (figura 19), sendo possível observar a presença de ligações epóxi (824 cm^{-1}) e a grande redução da presença de insaturações (3005 cm^{-1}), assim como os resultados apresentados anteriormente.

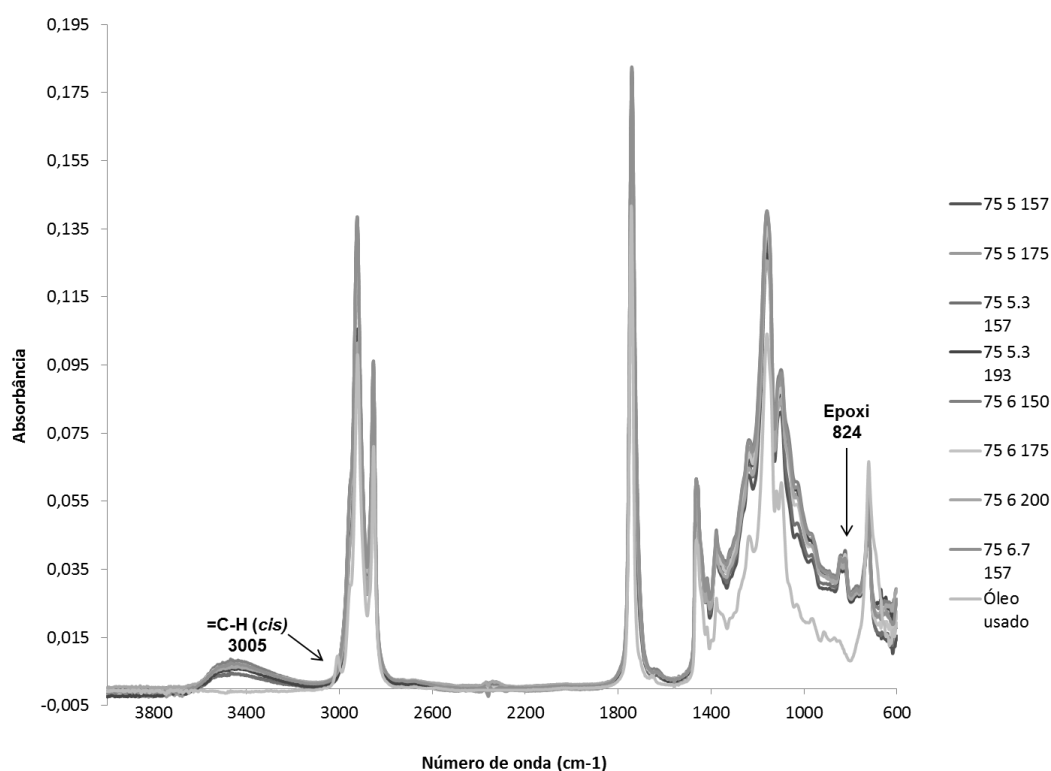


Figura 19. Espectro comparativo do FTIR do óleo usado e das resinas produzidas em diferentes condições.

A segunda etapa do procedimento de epoxidação do OSRC, com ácido cítrico e sem adição de catalisador, demonstrou a influência dos fatores tempo e fração molar na formação e degradação do anel oxirano. O aumento de ambos os fatores favorece a diminuição do teor de OO, com provável indução de um processo de polimerização. O maior teor de oxigênio oxirano obtido nesta etapa foi de 3,91%, um pouco abaixo dos 4,24% obtidos na primeira etapa. A metodologia de epoxidação, otimizada pelas duas etapas apresentadas, demonstrou ser um procedimento eficaz para a conversão de insaturações em anel oxirano, contudo, devido ao fato do ácido cítrico atuar como catalisador de reações secundárias a esta metodologia, os parâmetros tempo, temperatura e fração molar dos reagentes, devem ser bem controlados para que seja possível a obtenção da conversão desejada.

4.2. Produção de Filmes de PVC Flexível

Os filmes PVC foram produzidos pela metodologia de moldagem com evaporação de solvente, neste método o solvente e o soluto devem ser completamente miscíveis, formando uma solução estável. Devido ao baixo estresse mecânico e térmico sofrido durante esse processo, a degradação e as reações secundárias podem ser consideradas insignificantes no filme formado (Siemann, 2005). A técnica de produção dos filmes de PVC utilizada nesse trabalho, sem o uso de altas temperaturas (acima de 175 °C), minimiza a reticulação entre as moléculas de plastificante, o que pode ocasionar diferenças de desempenho (Karmalm, Hjertberg, Jansson, Dahl, *et al.*, 2009), em consequência da alta concentração de ESO utilizado na formulação, sem a utilização de outros aditivos.

A metodologia de formação dos filmes utilizada nesse trabalho, requer atenção em dois parâmetros importantes, como a viscosidade da solução filmogênica e a taxa de evaporação do solvente (TES). A viscosidade da solução filmogênica deve ser controlada, para que ocorra um espalhamento uniforme da solução no molde. Após diversos testes, foi estabelecido que a proporção de reagentes de uma solução filmogênica ideal para o molde utilizado, era de 0,25 gramas de PVC e ESO dissolvidos em 12 ml de THF. A taxa de evaporação do solvente foi um parâmetro que apresentou necessidade de um rígido controle, pois uma evaporação muito rápida pode ocasionar a formação de um material amorfo e quebradiço (Moraes, 2009). No caso dos filmes PVC produzidos, a TES foi controlada com a utilização de um pedaço de papelão adicionado sobre o molde (Figura 20a), a fim de diminuir a TES e evitar problemas na formação do filme contínuo (Figura 20b).

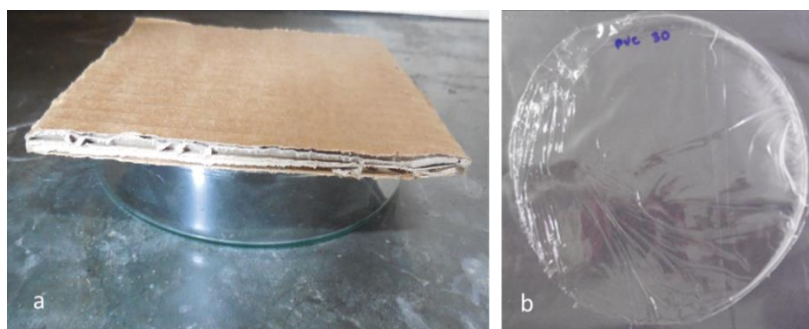


Figura 20. a) Sistema utilizado para controle da TES; b) Filme PVC formado.

Estudos demonstram a utilização de óleo de epoxidado como plastificante em PVC, em proporções que variam de 30% a 50% em peso (Bueno-Ferrer *et al.*, 2010). Este trabalho utilizou o óleo de soja residual epoxidado, como agente plastificante primário e único em filmes de PVC flexível, em proporções de 25% a 45% em massa (tabela 8). O ESO é um agente plastificante bastante utilizado na indústria, demonstrando excelentes resultados no que concerne à melhoria da estabilidade térmica do cloreto de polivinila (Bueno-Ferrer *et al.*, 2010), sendo especialmente utilizado como plastificante secundário. Assim como apresentado em estudos semelhantes (Karmalm, Hjertberg, Jansson e Dahl, 2009), os resultados obtidos foram satisfatórios, demonstrando a eficácia do ESO como plastificante primário em PVC. As propriedades do material produzido foram estudadas e os resultados serão apresentados adiante.

Tabela 8. Proporções de reagentes utilizados na produção dos filmes PVC.

Filme	PVC (g)	ESO (g)	THF (ml)
PVC 25*	0,1875	0,0625	12
PVC 30*	0,1750	0,0750	12
PVC 35*	0,1625	0,0875	12
PVC 40*	0,1500	0,1000	12
PVC 45*	0,1375	0,1125	12

*Proporção de ESO, em peso, nos filmes PVC.

A produção dos filmes de PVC flexível, contendo óleo residual epoxidado e antioxidantes, foi realizada de maneira semelhante ao filme sem antioxidantes, porém apenas a formulação contendo 35% de OSRE foi utilizada nessa etapa, pois apresentou aspecto visual mais semelhante ao filme comercial. Os antioxidantes utilizados foram o ácido cítrico e o acetato de α -tocoferol, as quantidades utilizadas em cada nova formulação estão descritas na tabela 4 da seção 3.2.

4.3. Caracterização dos Filmes de PVC com Diferentes Porcentagens de Óleo Epoxidado

4.3.1. Análise de Termogravimetria (TGA-DTA)

O PVC puro possui baixa estabilidade térmica quando submetido a processos em altas temperaturas, ocasionando a desidrocloração da molécula, e consequente liberação de cloreto de hidrogênio (HCL), resultando em uma rápida degradação do polímero, que pode ser observada pela sua mudança de coloração (Rodolfo Jr. e Mei, 2007). A susceptibilidade do PVC a degradação térmica pode variar de acordo com o processo pelo qual o composto foi produzido, sendo que o produto da polimerização em massa possui melhor estabilidade (Rodolfo Jr. e Mei, 2007).

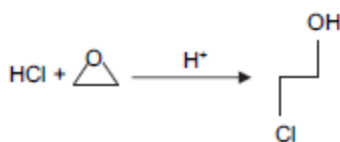


Figura 21. Mecanismo de ação do ESO como estabilizante em PVC (Bueno-Ferrer et al., 2010).

Como citado anteriormente, o ESO é um aditivo que auxilia na melhoria da estabilidade térmica do PVC, seu mecanismo de ação dificulta a saída da molécula de cloro do PVC durante o aquecimento, mantendo sua estabilidade por um maior período (Figura 21). A estabilidade térmica dos filmes produzidos foi avaliada mediante análises de termogravimetria (TGA), acoplada a análise térmica diferencial (DTA). A derivada da curva da análise de termogravimetria (DTGA) nos mostra a perda de massa ocorrida com o tempo de análise, existem dois picos de degradação nas curvas de DTGA (anexos V a AA), o primeiro pico está relacionado ao início da degradação térmica dos filmes, com a desidrocloração do PVC, enquanto que o segundo pico está relacionado à reticulação do polímero (Da Silva *et al.*, 2011).

Os resultados das análises, listados na tabela 9, mostraram a diminuição da temperatura de início de degradação, com o aumento da porcentagem de ESO na formulação. Embora a diferença dos resultados obtidos, entre as

formulações, sejam relativamente pequenas, o aumento da estabilidade é gradual e semelhante, indicando a ocorrência de uma completa incorporação do ESO pela matriz PVC (Bueno-Ferrer *et al.*, 2010). As diferenças de temperatura de degradação, entre as formulações estudadas, são pequenas e constantes, sem um aumento repentino, o que pode ser indício de que a quantidade utilizada foi completamente incorporada pela matriz polimérica (Bueno-Ferrer *et al.*, 2010). O filme contendo 30% de óleo epoxidado apresentou uma temperatura de início de degradação abaixo da temperatura de degradação do filme com 25%, semelhante ao filme comercial. Todas as formulações testadas apresentaram temperaturas de início de degradação mais altas do que a do PVC puro, mostrando que o óleo de soja residual, produzido nesse estudo, atua não somente como plastificante, mas também como estabilizante, melhorando a resistência térmica.

Tabela 9. Temperatura inicial de degradação dos filmes PVC.

% de óleo epoxidado em filmes PVC	Temperatura de início da degradação (°C)
PVC puro*	224,45
Filme comercial	258,84
25	259,92
30	258,13
35	261,59
40	262,34
45	263,64

*(Balzer, 2009)

4.3.2. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os plastificantes são uma classe de compostos de baixo peso molecular muito utilizado pela indústria de polímeros, sendo responsáveis pela melhoria na processabilidade e flexibilidade dos materiais aos quais são incorporados (Krauskopf, 2005). Tais características podem ser observadas através da diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) do material formado (Martin e Young, 2003). Na tabela 10 podem ser vistos os valores da temperatura de

transição vítrea dos filmes produzidos com diferentes proporções de ESO, como é possível observar, o aumento da porcentagem de plastificante na formulação promove a diminuição da Tg. A Tg de um material, além de prognosticar o seu comportamento mecânico a temperatura ambiente, também é usada para sua delimitar sua utilização. Os filmes produzidos por esse estudo possuem Tg menores do que o do filme comercial, indicando que possuem melhor tendência a manter as propriedades mecânicas quando aplicado em temperaturas de resfriamento (5 °C) ou congelamento (-15 °C). Estudos de desempenho de filmes comerciais demonstraram que suas propriedades mecânicas são afetadas a baixas temperaturas (Woo *et al.*, 1996), sendo dependentes da Tg do filme.

Tabela 10. Temperaturas de transição vítrea (Tg) dos filmes PVC.

Filme	Tg (°C)
PVC puro**	86,5
Filme Comercial	38,1
PVC 25*	16,8
PVC 30*	1,8
PVC 35*	-4,0
PVC 40*	-5,4
PVC 45*	-9,9

*% mássica de óleo epoxidado no PVC. **(Balzer, 2009)

Os termogramas das análises de DSC dos filmes estão apresentados nos anexos AB a AG, onde estão destacadas as mudanças na capacidade calorífica de cada filme, referente a Tg.

4.3.4. Análise da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que tem sido muito utilizada no estudo da estrutura molecular de diversos materiais, entre os quais o PVC (Tabb e Koenig, 1975). Essa técnica tem sido empregada com sucesso na caracterização de diversos materiais puros (Beltrán *et al.*, 1997; Barbosa, 2011), auxiliando também no entendimento das interações que ocorrem em misturas (Jakubowicz e Möller, 1992; Reis *et al.*, 2013; Elzey *et al.*, 2016). A análise de FTIR dos filmes com adição de plastificantes foi realizada qualitativamente, com o objetivo de observar as interações moleculares ocorridas entre o polímero e o plastificante.

Na figura 22, podem ser vistos os espectros obtidos nas análises de FTIR do PVC puro (0), ESO e dos filmes produzidos. O espectro do ESO apresenta os picos correspondentes ao grupo epóxi na região de 822 e 833 cm^{-1} (Viček e Petrović, 2006), e um pico muito importante na região de 1740 cm^{-1} correspondente ao grupo éster, responsável pela polaridade necessária à afinidade desse material com o PVC (Rodolfo Jr. e Mei, 2007), característica que eleva a probabilidade de eficiência desse ESO como plastificante.

O espectro do PVC puro apresenta regiões características desse material, como em 669 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C-Cl (Rajendran e Uma, 2000), a região entre 1420 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} correspondente ao metileno (Tabb e Koenig, 1975), e a região entre 2800 cm^{-1} e 2911 cm^{-1} , correspondente ao estiramento assimétrico de CH_2 (Alghunaim, 2015). As mudanças apresentadas nas análises de FTIR para o filme produzido, são provenientes de mudanças conformacionais da estrutura polimérica, ocorridas em regiões cristalinas e amorfas, sem interferência de reações de degradação que ocorrem em procedimentos com temperaturas acima de 140 °C (Beltrán e Marcilla, 1997).

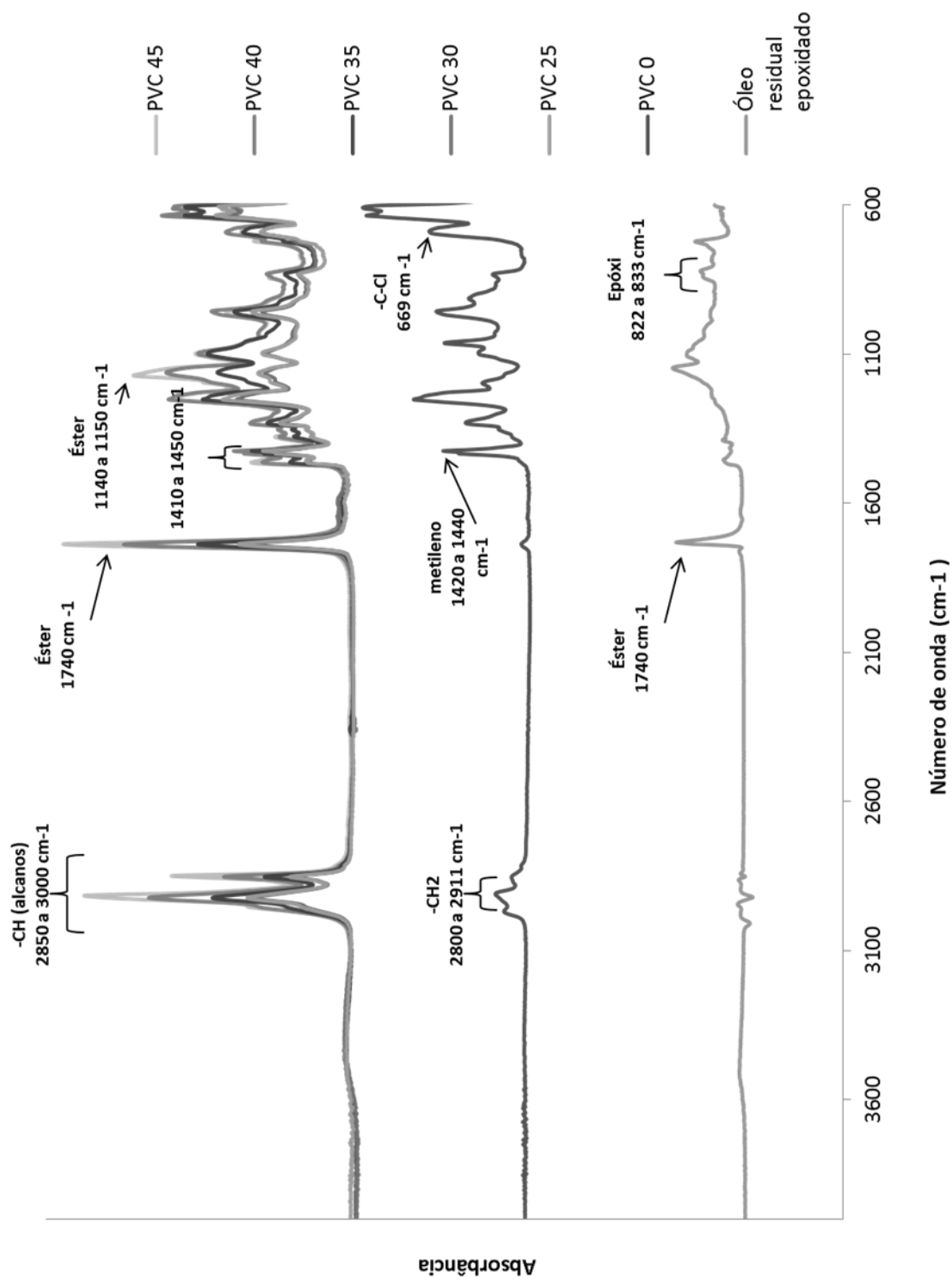


Figura 22. Espectros das análises de FTIR do PVC puro, ESO e dos filmes produzidos.

Os espectros dos filmes PVC com plastificante também podem ser vistos sobrepostos na figura 22. O espectro do filme com a menor quantidade de ESO (25%) apresenta diferenças em algumas regiões, quando comparado ao

polímero puro, devido a presença do ESO. A região da impressão digital (fingerprint) dos espectros do infravermelho, localizada em comprimento de onda abaixo de 1500 cm^{-1} , é única e diferente para cada substância. Nos espectros dos filmes com a adição de plastificantes, essa região apresenta um pico entre 1140 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} , característico da presença de ésteres de molécula de triacilglicerol provindos do ESO (Guillén e Cabo, 1997), inexistente no espectro do PVC puro. O PVC comercial apresenta estruturas cristalinas e amorfas, contudo, a região cristalina não é afetada pela inserção de plastificantes, pois os mesmos são apenas capazes de solvatar regiões amorfas (Beltrán *et al.*, 1997).

O aumento na absorbância, com o aumento da porcentagem de óleo epoxidado, ocorrido nos filmes na região de 1410 cm^{-1} a 1450 cm^{-1} , podem ser atribuídos ao aumento da interação do plastificante com grupos metileno nas regiões amorfas, aumentando a intensidade do pico em 1440 cm^{-1} (Tabb e Koenig, 1975). A região de 1740 cm^{-1} , também correspondente a ésteres de lipídios (Guillén e Cabo, 1997), apresenta um aumento gradual, conforme o aumento de ESO na formulação. A região entre 2850 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} está relacionada ao estiramento de C-H de alcanos de diferentes moléculas (Tabb e Koenig, 1975). O aumento da intensidade da absorção nos espectros dos filmes nessa região, pode estar relacionada ao aumento de concentração dessas moléculas. A ausência de picos acima de 3000 cm^{-1} é um forte indicio de que não houve degradação do PVC nos filmes produzidos, sem a formação de insaturações e pequenas cadeias aromáticas (Beltrán e Marcilla, 1997).

4.3.5. Análise das Propriedades Mecânicas de Tração

O comportamento mecânico de materiais poliméricos depende de sua composição química, da temperatura e do tempo nos quais as análises são realizadas. A viscoelasticidade é uma propriedade intrínseca dos polímeros, atribuída a sua estrutura molecular, sendo definida como um sólido elástico com características de um fluido viscoso. Quando submetido a temperaturas acima da T_g , o polímero comporta-se como uma substância flexível, pois a energia concedida é suficiente para promover a mobilidade da região amorfa, sendo restrita pela região cristalina (Canevarolo, 2007). A resistência à tração é

um parâmetro muito importante em filmes PVC, pois sua utilização depende, em grande parte, dessa propriedade.

Os cálculos da resistência a tração foram feitos com a equação 8, onde $F_{\max}$ é a força máxima nominal e A é a área da seção transversal do filme. Os resultados dos ensaios de resistência à tração do filme de PVC flexível, plastificado com óleo de soja residual epoxidado, podem ser vistos na tabela 11. As análises foram realizadas em temperatura de aproximadamente 27,0 °C.

$$F_t = \frac{F_{\max}}{A} \quad (8)$$

Tabela 11. Resultados dos ensaios de tração dis filmes PVC.

% de OSRE	Resistência a tração (MPa)
25	25,3 ^a ± 1,3
30	20,9 ^b ± 1,0
35	14,8 ^c ± 0,7
40	12,7 ^d ± 1,0
45	11,9 ^d ± 1,0

*letras iguais não diferem estatisticamente, com 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A função do plastificante, como citado anteriormente, é de diminuir a interação entre as moléculas adjacentes da cadeia polimérica, conferindo maior mobilidade entre os mesmos (Daniels, 2009). A técnica de moldagem com evaporação de solvente utilizada nesse trabalho, não promove a reticulação entre o polímero e o plastificante, pois utiliza temperatura ambiente, de cerca de 23 °C, durante a formação do filme. Desse modo, todo o óleo epoxidado inserido na formulação atuou exclusivamente como plastificante, aumentando sua flexibilidade, evento que pode ser atestado com a gradual diminuição da resistência a tração, com o aumento do percentual de óleo epoxidado na formulação. A amostra com 25% de OSE é a que possui o valor de resistência

a tração mais próximo de um filme comercial, que é de aproximadamente $25,4 \pm 2,9$ MPa (Coltro *et al.*, 2013). A adição de OSE a partir de 40% não apresentou diferença significativa na força de tração do filme, sendo forte indício de que essa é a quantidade máxima de OSE capaz de conferir efeito plastificante.

4.4. Caracterização dos filmes PVC com Antioxidantes

4.4.1. Análise de Termogravimetria (TGA)

As análises de termogravimetria dos filmes contendo antioxidantes foram realizadas com o objetivo de observar a ocorrência de mudanças na estabilidade térmica dos filmes, em comparação com o filme produzido somente com o óleo epoxidado (PVC 35). Como é possível observar na tabela 12, a adição de ácido cítrico ocasionou um aumento significativo na temperatura de início de degradação dos filmes, enquanto que a adição de vitamina E proporcionou um aumento menor.

Tabela 12. Temperaturas de início de degradação dos filmes PVC.

Filme	Temperatura de início da degradação (°C)
35*	261,59
AC 5 (PVC 35*)	326,46
AC 10 (PVC 35*)	322,02
Vit E 5 (PVC 35*)	272,27
Vit E 10 (PVC 35*)	280,75

*% mássica de óleo epoxidado no PVC.

O mecanismo de degradação térmica do PVC, como citado previamente, consiste na desidrocloração do polímero, com formação de sequências poliênicas, substâncias responsáveis pela mudança de coloração (Schiller, 2015). Considerando o mecanismo de degradação citado, um estabilizante térmico para PVC deve interromper a desidrocloração do composto ou destruir as sequências poliênicas formadas. O ácido cítrico, como mostrado na tabela

15, proporcionou um significativo aumento na estabilidade térmica do filme produzido. Estudos demonstraram que esse ácido é capaz de reagir com o óleo epoxidado, formando uma rede reticulada (Altuna *et al.*, 2013), que pode ter sido inserida na cadeia polimérica do PVC, aumentando sua estabilidade, contudo o excesso de ácido pode provocar reações paralelas que podem promover uma pequena diminuição dessa estabilidade.

A adição de vitamina E também promoveu um pequeno aumento na estabilidade térmica do filme, quando comparado ao filme controle, como pode ser visto na tabela 14. O aumento da quantidade dessa substância na formulação elevou a estabilidade com o aumento da temperatura de início de degradação. A inserção de substâncias antioxidantes em filmes PVC atua impedindo a propagação das sequências poliênicas (Cortolano, 1993), formadas com o aumento da temperatura. Os termogramas das análises de TGA-DTG dos filmes de PVC contendo antioxidantes podem ser vistos nos anexos AH a AK.

4.4.2. Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A adição de ácido cítrico, juntamente com o óleo epoxidado, na matriz de PVC pode promover a formação de uma rede polimérica mais estável, como comprovado pelas análises de TGA, com a formação dessa rede, a mobilidade do polímero diminui, fazendo com que a temperatura de transição vítrea seja afetada. Como é possível ver na tabela 13, ocorreu um aumento de sete graus Celsius na Tg do filme contendo 5% de ácido cítrico na formulação, em comparação com o filme controle, o aumento da quantidade de ácido na formulação promoveu aumento na Tg.

A diminuição da Tg dos filmes contendo vitamina E evidencia que essa substância atuou como plastificante, pois houve uma diminuição gradual da Tg com o aumento da quantidade de vitamina E inserida. Os termogramas das análises de DSC dos filmes contendo antioxidantes podem ser vistos nos anexos AL a AO.

Tabela 13. Temperaturas de transição vítrea (Tg) dos filmes PVC.

Filme	Tg (°C)
35*	-3,99
AC 5 (PVC 35*)	3,05
AC 10 (PVC 35*)	4,69
Vit E 5 (PVC 35*)	-7,2
Vit E 10 (PVC 35*)	-8,9

*% mássica de óleo epoxidado no PVC.

4.4.3. Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR dos filmes contendo antioxidantes foi realizada de maneira qualitativa, com a finalidade de observar possíveis interações entre as substâncias utilizadas na produção dos filmes. O espectrograma de comparação dos filmes contendo ácido cítrico pode ser visto na figura 23, comparando os filmes com ácido cítrico e o filme controle, é possível observar algumas mudanças, como por exemplo, o aumento de intensidade de absorbância na região entre 3100 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} característico do aumento de grupos -OH , que pode estar relacionado ao rompimento do anel epóxi do óleo epoxidado, com a formação de ésteres alifáticos (Altuna *et al.*, 2013), fato corroborado com o surgimento de picos de absorbância na região entre 1275 cm^{-1} e 1185 cm^{-1} , atribuídos a ésteres (Barbosa, 2011).

O espectrograma de comparação dos filmes contendo α -tocoferol pode ser visto na figura 24, o aumento de intensidade de absorbância na região entre 3100 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} característico do aumento de grupos -OH , está relacionado a presença do antioxidante, pois os picos em 1793 cm^{-1} e 1293 cm^{-1} podem ser atribuídos respectivamente ao estiramento axial de C=O e ao estiramento axial de C-O da ligação éster, presentes nessa molécula (Pereira *et al.*, 2015).

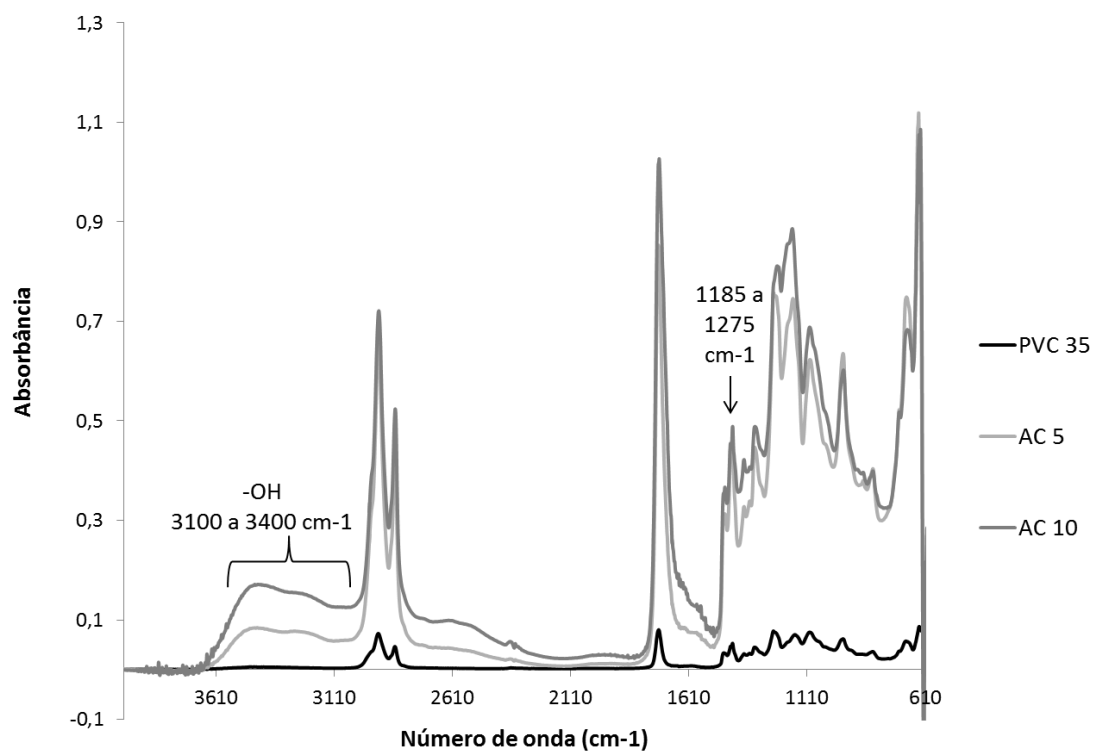


Figura 23. Espectrograma de FTIR de comparação dos filmes contendo ácido cítrico.

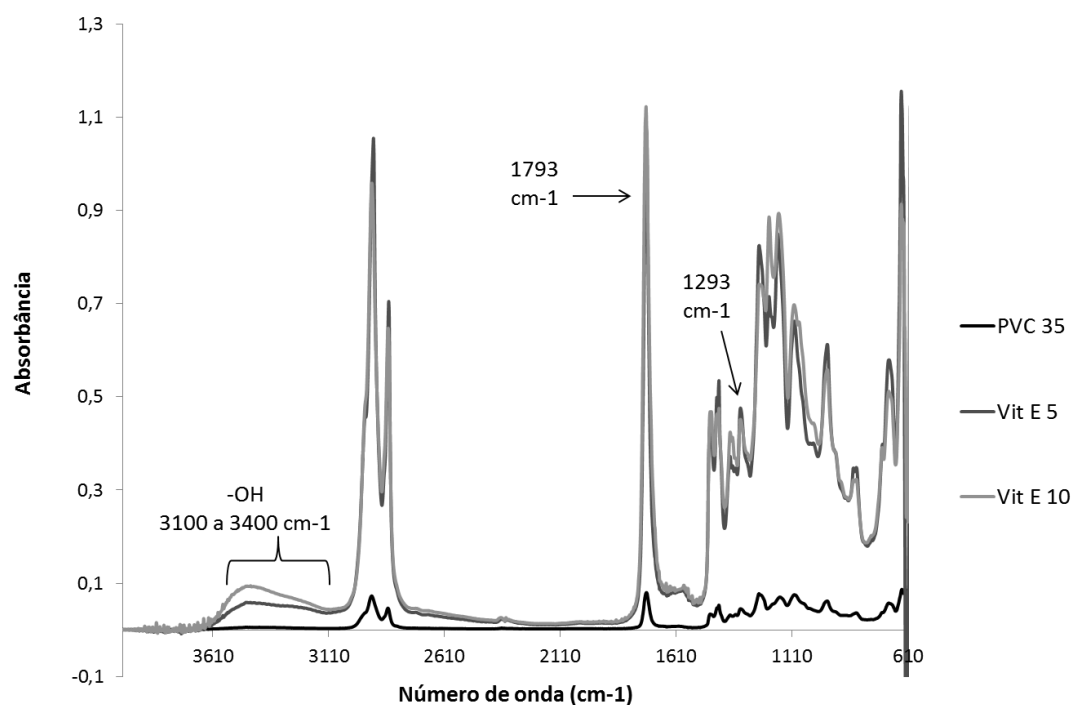


Figura 24. Espectrograma de FTIR de comparação dos filmes contendo α -tocoferol.

4.4.4. Análise das Propriedades Mecânicas de Tração

As propriedades de tração de filmes de PVC flexível dependem principalmente do tipo e da quantidade de plastificante utilizado, assim como do tipo de PVC utilizado (Coaker, 2005). A inserção de diferentes aditivos pode ocasionar a mudança das propriedades mecânicas dos filmes, conforme a natureza e a reatividade dos compostos. As análises discutidas anteriormente demonstram que a adição de ácido cítrico na formulação do filme PVC desenvolvido nesse trabalho, promove mudanças perceptíveis em suas propriedades. As mudanças ocorridas na temperatura de transição vítrea de um polímero são indicativos de possíveis alterações nas propriedades mecânicas do mesmo.

A adição de ácido cítrico na formulação do filme fez com que a temperatura de transição vítrea aumentasse, quando comparada com o filme 35. O aumento da T_g é indicativo de diminuição da maleabilidade, o que pode ser comprovado com os resultados expostos na tabela 14, onde é possível observar um aumento na resistência à tração dos filmes com adição de ácido cítrico. Contudo, esse aumento não é proporcional a quantidade inserida, o que pode estar relacionado com a degradação de compostos por reações adversas, provocadas pelo excesso de ácido cítrico (Ning *et al.*, 2007), ou pela possível efeito plastificante, ocasionado pelo excesso de ácido cítrico livre.

Como dito anteriormente, as mudanças na T_g de um polímero, em geral, ocasionam mudanças em suas propriedades mecânicas, nos filmes com adição de α -tocoferol, ocorreu uma diminuição da T_g , contudo a diminuição da resistência a tração só pode ser observada quando a inserção desse composto foi de 10%, sendo mais um indício de sua atuação como plastificante.

Tabela 14. Resultados dos ensaios de tração dos filmes PVC.

Filme	Resistência a tração (MPa)
35	14,77 ^b ± 0,68
AC 5	19,59 ^a ± 1,78
AC 10	16,18 ^b ± 1,55
Vit E 5	15,34 ^b ± 1,08
Vit E 10	10,83 ^c ± 2,07

*letras iguais não diferem estatisticamente, com 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

4.5. Análises da Ação dos Filmes PVC Contendo Antioxidantes em Frutas in natura

4.5.1. Análises Colorimétricas

As análises da ação dos filmes PVC contendo antioxidantes, no controle do escurecimento enzimático de frutas, foram realizadas em maçãs e peras. Apesar de serem utilizadas com a mesma finalidade, o comportamento de cada fruta, mediante a aplicação do filme, foi distinto. Dessa forma, optou-se pela realização das análises de cada fruta em separado, com o objetivo de facilitar a compreensão dos resultados obtidos.

4.5.1.1. Análises com Maçãs

O sistema de quantificação de cor utilizado nesse trabalho é o CIELAB, proposto pelo Comitê Internacional de Iluminação (CIE - *Commission Internationale de L'eclairage*), o qual utiliza as coordenadas colorimétricas L* (luminosidade), a* (conteúdo de vermelho a verde) e b* (conteúdo de amarelo a azul), como parâmetros da quantificação da cor. Os alimentos propensos ao escurecimento, seja de natureza enzimática ou não, podem ter as diferenças de coloração quantificadas pelo índice de escurecimento BI (*Browning Index*) (Buera *et al.*, 1986; Maskan, 2001), que

pode ser calculado com as equações 9 e 10, onde L^* , a^* e b^* , são os parâmetros adquiridos pelas leituras realizadas com o colorímetro.

$$BI = \frac{(100(x-0,31))}{0,17} \quad (\text{Equação 9})$$

$$x = \frac{(a^*+1,75L^*)}{(5,646L^*+a^*-3,012b^*)} \quad (\text{Equação 10})$$

Os resultados obtidos e calculados, foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e teste de comparação de Tukey, com intervalo de confiança de 95%. Como explicado no item 4.4.3., um conjunto de amostras contendo uma amostra sem filme e seis amostras cobertas com diferentes filmes, todas retiradas da mesma fruta, totalizam uma replicata. Foram realizadas 4 replicatas para cada temperatura de armazenamento. A primeira análise estatística foi feita no dia do preparo (dia 0), entre as amostras controle (sem filme) de cada replicata. O resultado dos testes demonstrou que existem diferenças significativas entre essas amostras, como pode ser visto na tabela 15. Desse modo, a utilização da média desses valores, ocasionaria erros muito grandes, os quais dificultariam a visualização das reais diferenças.

Tabela 15. Resultados de ANOVA com Tukey para as amostras sem filme do dia 0.

Replicata	L^*	BI	Replicata	L^*	BI
1 - Tamb	80,33a	56,39c	1 - 5	76,55b	66,48a
2 - Tamb	79,82b	53,04d	2 - 5	79,51a	57,24d
3 - Tamb	74,39c	68,88b	3 - 5	75,25c	60,28c
4 - Tamb	73,96d	70,36a	4 - 5	73,34d	61,54b

letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. Tamb = temperatura ambiente; 5 = temperatura de refrigeração.

A leitura da replicata, realizada no dia do processamento (dia 0), apresentou valores com diferenças significativas entre si (Anexos A e B). A reação de escurecimento enzimático em maçãs, ocorre de maneira muito rápida, sendo que o tempo entre o corte e o tratamento da amostra, pode ser

suficiente para ocasionar mudanças (Luo *et al.*, 2011). Embora, existam diferenças nos valores das leituras do dia 0, é possível observar tendências no comportamento das amostras (figuras 25 a 28).

As maçãs acondicionadas em temperatura ambiente tiveram um tempo de duração das análises de 3 a 4 dias, devido a aparente deterioração apresentada pelas amostras controle (sem filme), mostradas nas figuras 25 a 28. Essas figuras também apresentam os gráficos comparativos dos resultados de BI e L*, para cada replicata, a partir das leituras colorimétricas realizadas diariamente. Quanto mais alto o valor de BI, mais escura é a amostra, todas as outras apresentaram escurecimento nas amostras sem filme. Para a luminosidade, ao contrário do BI, quanto mais alto o seu valor, mais clara é a amostra, sendo que para esse parâmetro, todas as amostras sem filme apresentaram escurecimento mais acentuado que o restante. As tabelas com os resultados das leituras de L* e BI, para cada replicata, estão inseridos em anexo (Anexos C a F).

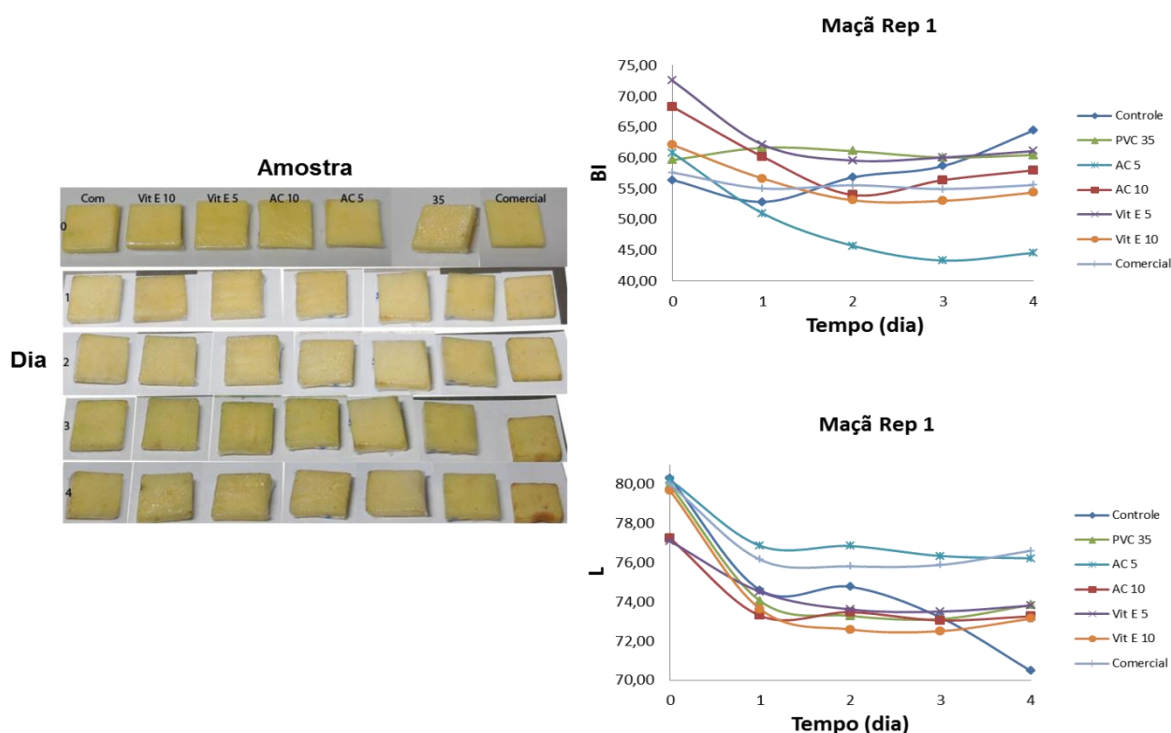


Figura 25. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para maçã a temperatura ambiente, replicata 1. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

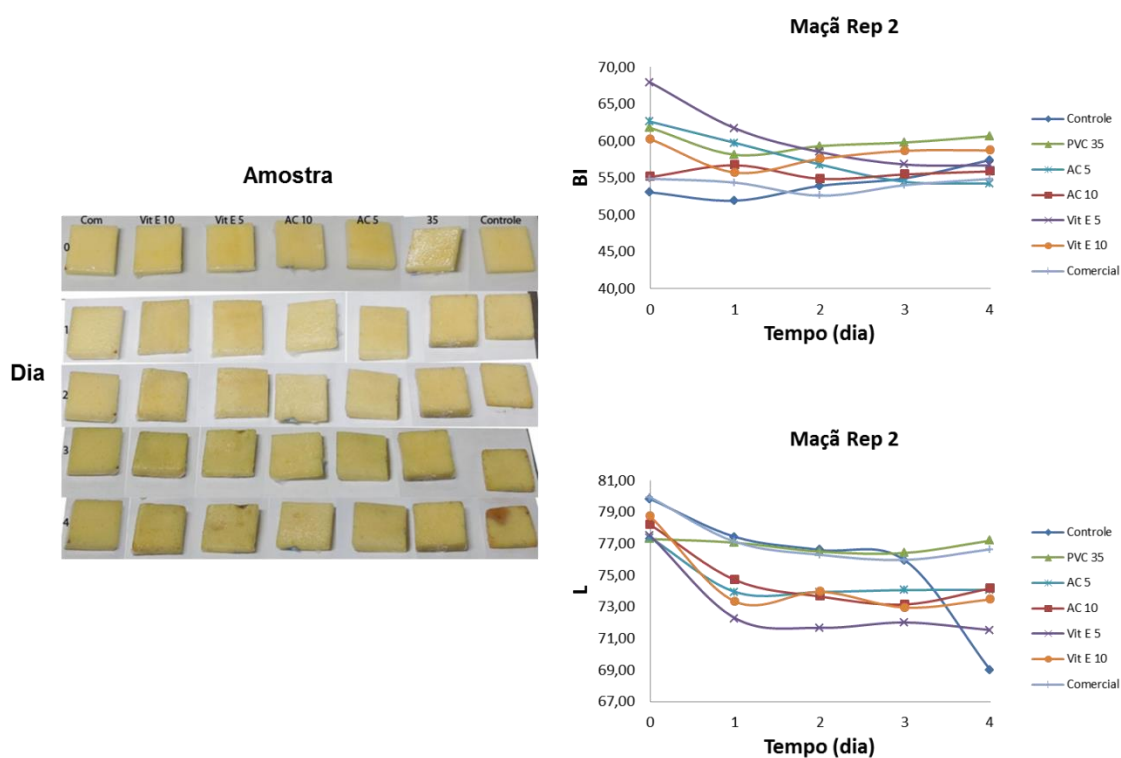


Figura 26. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para maçã a temperatura ambiente, replicata 2. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

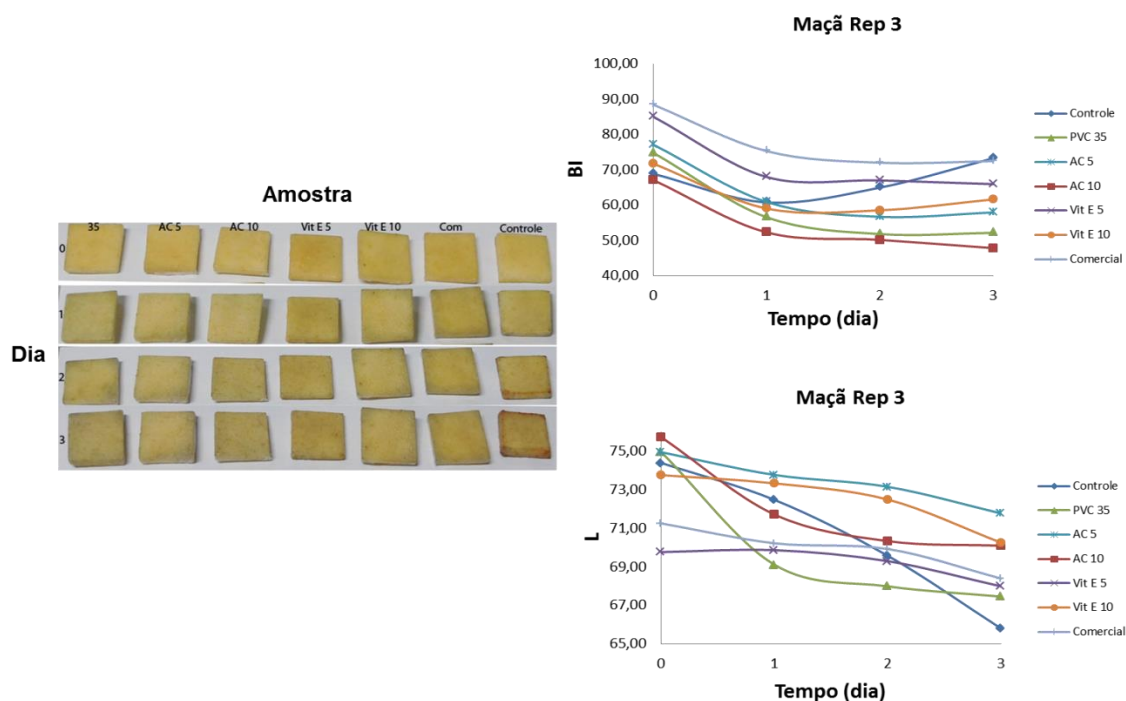


Figura 27. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para maçã a temperatura ambiente, replicata 3. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

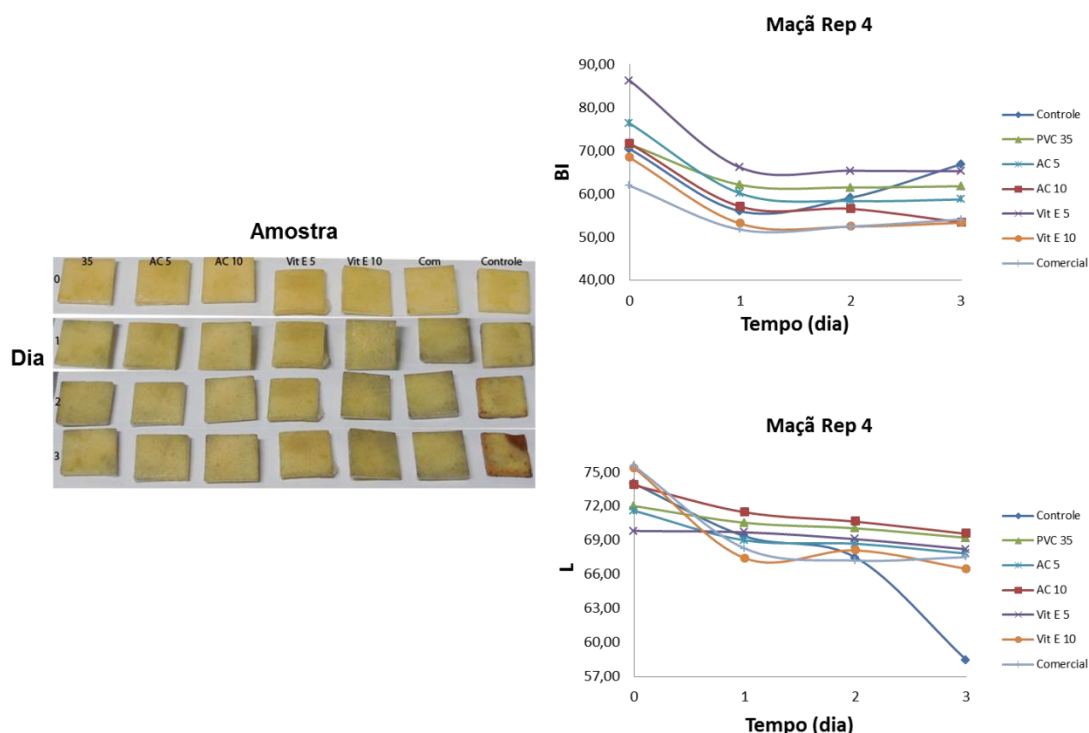


Figura 28. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para maçã a temperatura ambiente, replicata 4. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

Como os valores reais apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si, desde o início (anexo A), sendo difícil analisar as 4 replicatas como uma média, optou-se por fazer a diferença entre os valores iniciais e os finais de BI e L*. Desse modo, a real diferença da ação de cada filme pode ser feita, e a média entre as 4 replicatas pode ser calculada.

Os gráficos comparativos da variação (Δ) entre o valor de BI do primeiro e do último dia, para todas as 4 replicatas de cada tratamento em temperatura ambiente, podem ser vistos na figura 29, facilitando a visualização das diferenças. Todas as amostras cobertas por filmes PVC, independente da formulação, demonstraram diminuição do escurecimento sob o parâmetro BI. O índice de escurecimento, relacionado com a quantificação da coloração marrom, demonstrou decaimento em todas as amostras cobertas, significando uma diminuição desses pigmentos ao final do experimento. Resultados semelhantes, em relação ao decaimento do índice de escurecimento, foram encontrados para maçãs mergulhadas em solução de 1% de ácido ascórbico, e cobertas por filme de polipropileno (Perez-Gago *et al.*, 2006). As amostras com

filmes contendo 5% de ácido cítrico e 5% de vitamina E apresentaram as maiores diferenças em BI, indicando que essa é a melhor proporção para essa finalidade.

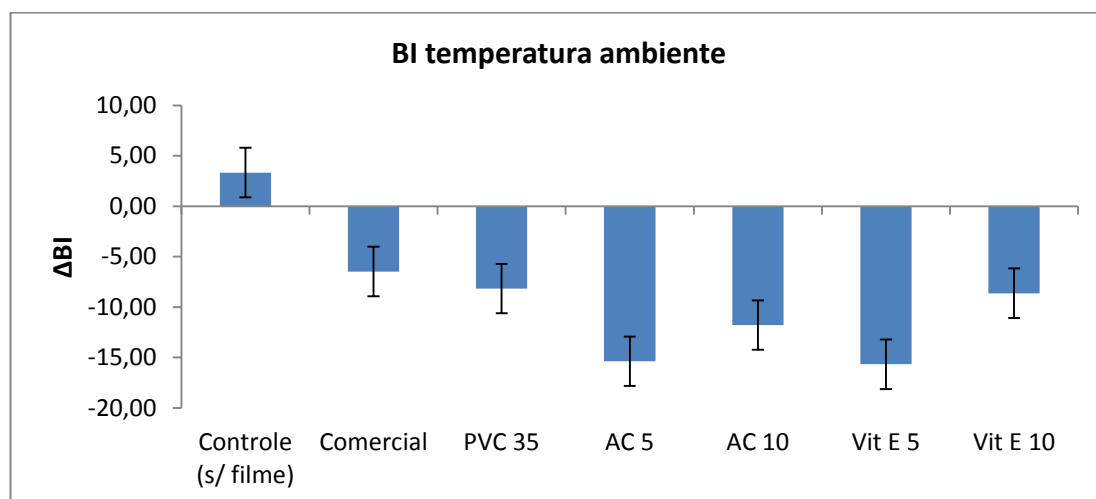


Figura 29. Gráficos comparativos da variação de BI de todas as replicatas de maçãs, a temperatura ambiente, para cada tratamento realizado. PVC 35 = filme produzido somente com resina PVC e óleo residual epoxidado, AC 5 = filme PVC 35 contendo 5% de ácido cítrico, AC 10 = filme PVC 35 contendo 10% de ácido cítrico, Vit E 5 = filme PVC 35 contendo 5% de vitamina E, Vit E 10 = filme PVC 35 contendo 10% de vitamina E, Comercial = filme PVC (marca carrefour).

Os gráficos comparativos da variação entre o valor de luminosidade (L^*) do primeiro e do último dia, para todas as 4 replicatas de cada tratamento em temperatura ambiente, podem ser vistos na figura 30. Os valores negativos mostram o decaimento do valor de luminosidade ao longo da análise, caracterizando o escurecimento. Embora a luminosidade tenha decaído para todas as amostras, os pedaços de maçã cobertos por filmes, apresentaram diferenças bem menores em relação aos pedaços sem filme, mostrando a efetividade do recobrimento, sem grandes diferenças de ação entre as formulações. A variação de luminosidade, das amostras desse estudo, foram muito menor do que a variação reportada na literatura, onde maçãs mergulhadas em soluções com 1% de ácido ascórbico ou acético, apresentaram diferenças em L^* maiores que 10, após um período de 3 horas em temperatura ambiente (Son *et al.*, 2001).

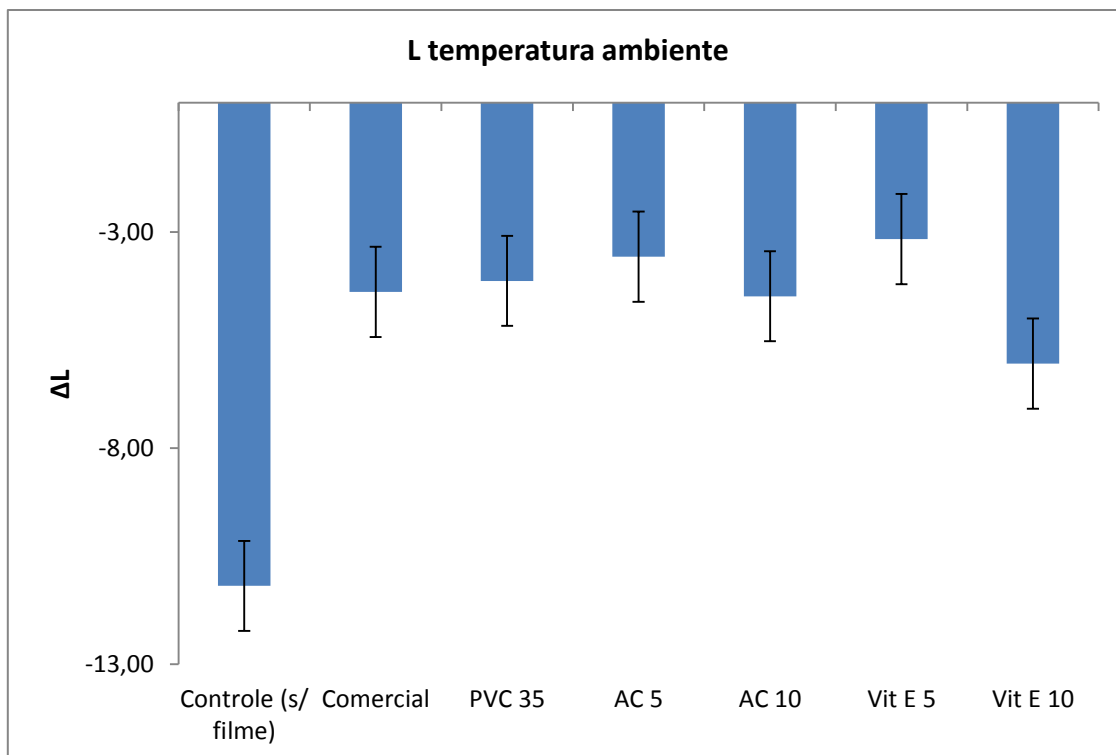


Figura 30. Gráficos comparativos da variação de L^* de todas as replicatas de maçãs, a temperatura ambiente, para cada tratamento realizado. PVC 35 = filme produzido somente com resina PVC e óleo residual epoxidado, AC 5 = filme PVC 35 contendo 5% de ácido cítrico, AC 10 = filme PVC 35 contendo 10% de ácido cítrico, Vit E 5 = filme PVC 35 contendo 5% de vitamina E, Vit E 10 = filme PVC 35 contendo 10% de vitamina E, Comercial = filme PVC (marca carrefour).

As maçãs acondicionadas sob refrigeração apresentaram deterioração visível somente a partir da segunda semana de análise, e em algumas replicatas, essa deterioração ocorreu somente para as amostras sem filme (figuras 31 a 34). Assim como para as frutas mantidas em temperatura ambiente, o BI e o L^* apresentaram comportamento semelhante nas maçãs sob refrigeração. As amostras sem filmes manifestaram maior escurecimento ao final da análise, caracterizado pelo aumento do valor de BI e diminuição de L^* , em todas as replicatas (anexos G a J). A eficácia do recobrimento com filmes PVC desenvolvidos nesse trabalho, no controle do escurecimento enzimático de maçãs refrigeradas, é comparável ao tratamento dessa fruta recoberta com vitamina E e goma xantana, reportado por outros estudos (Zambrano-Zaragoza *et al.*, 2014a), com valores de L^* próximos a 70.

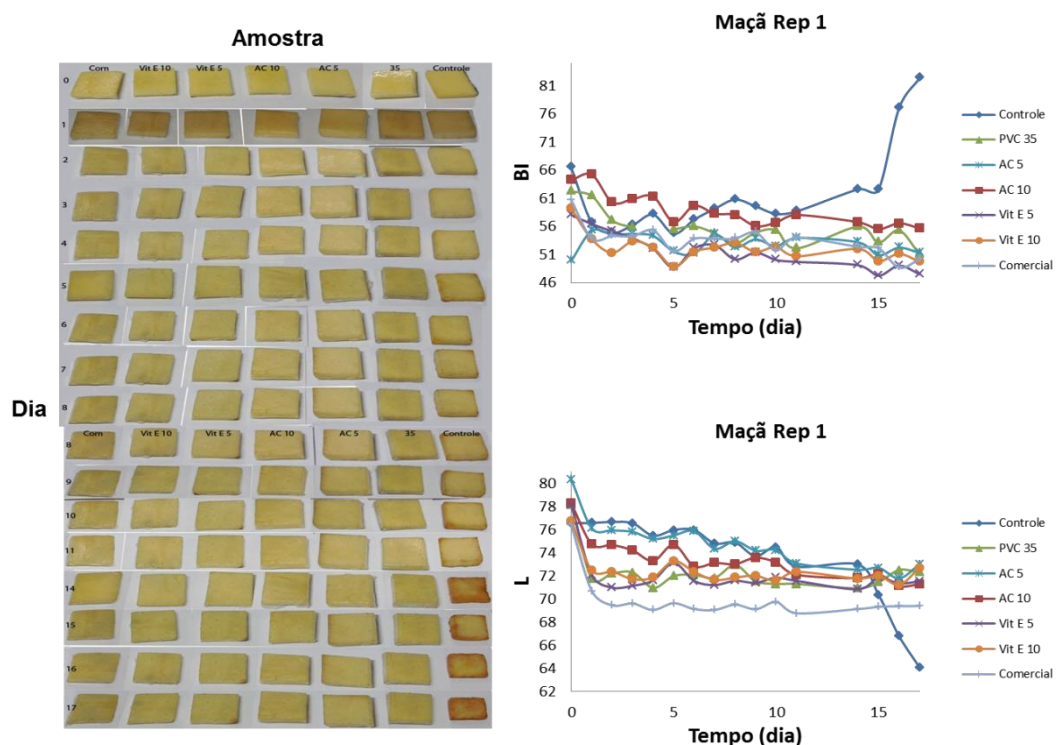


Figura 31. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para maçã em temperatura de refrigeração, replicata 1. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

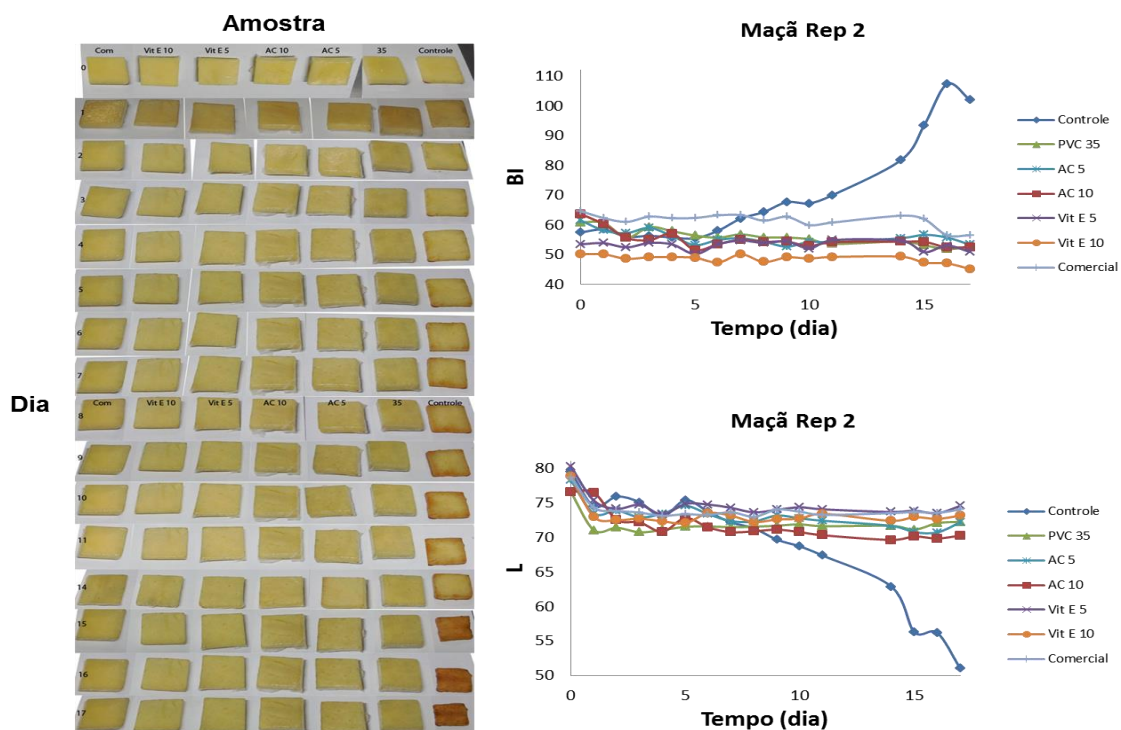


Figura 32. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para maçã em temperatura de refrigeração, replicata 2. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

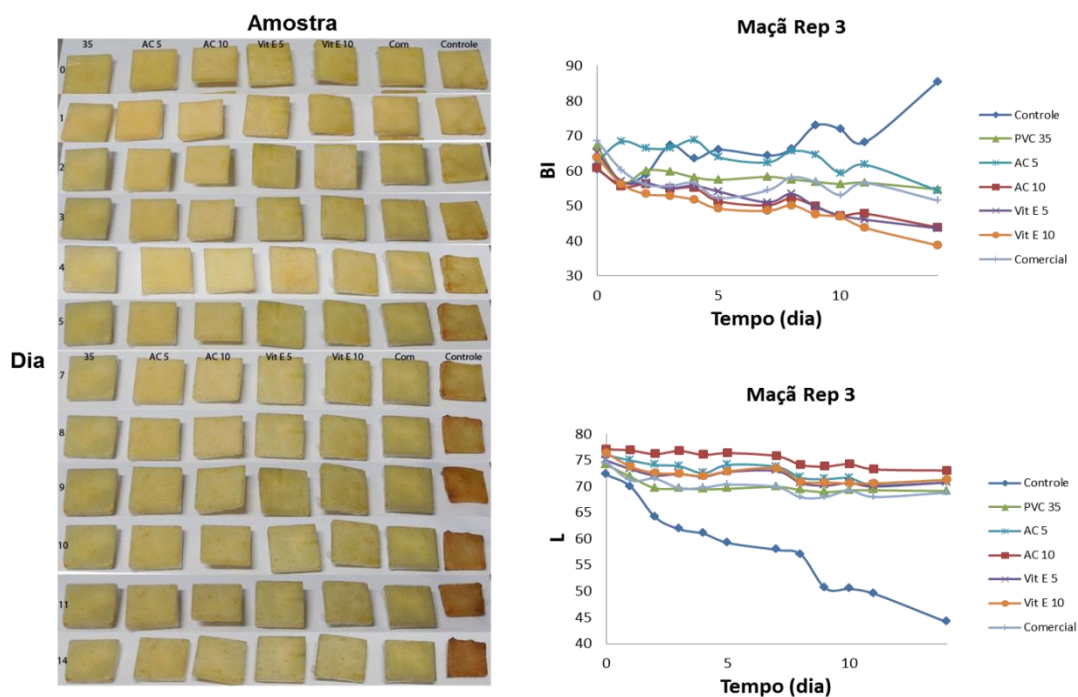


Figura 33. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para maçã em temperatura de refrigeração, replicata 3. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

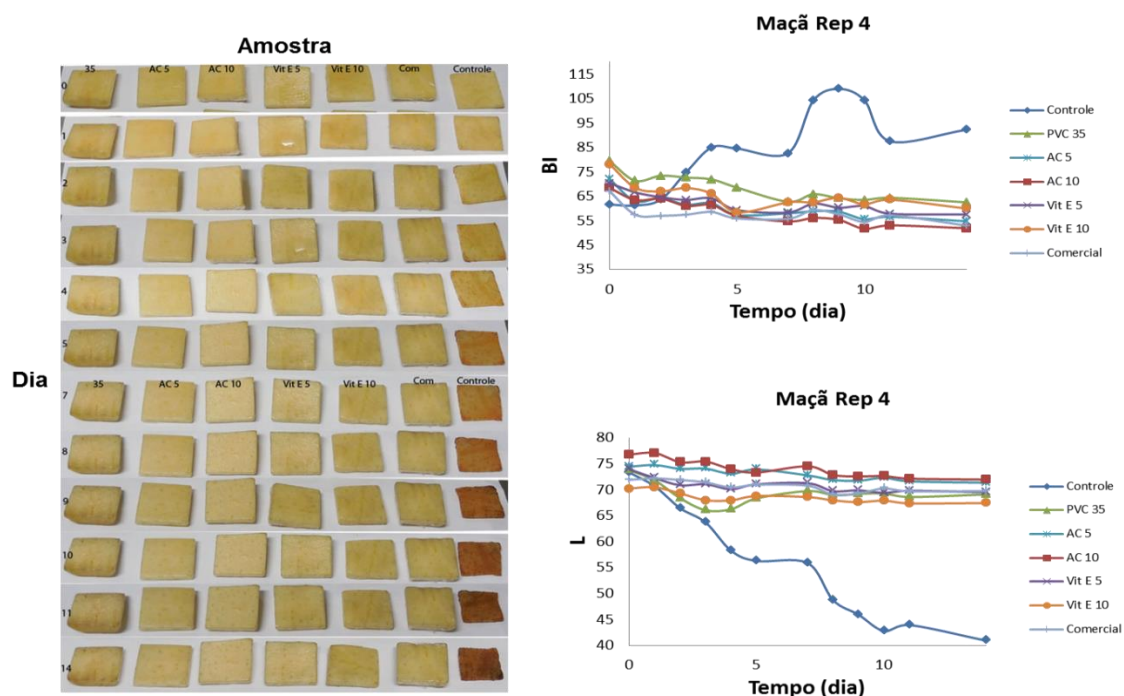


Figura 34. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para maçã em temperatura de refrigeração, replicata 4. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

Assim como foi feito para as maçãs acondicionadas a temperatura ambiente, a diferença entre o primeiro e o último valor de BI e L^* foram calculados, para que fosse possível a comparação da média entre as 4 replicatas. Na figura 35, é possível ver o gráfico comparativo da diferença (Δ) de BI do primeiro e do último dia de análise, para todas as 4 replicatas de maçã, acondicionadas sob refrigeração. O comportamento apresentado é semelhante ao das maçãs a temperatura ambiente, com o aumento de BI para as amostras sem filme, e diminuição para as amostras com filme. Apesar da evidente ação dos filmes na diminuição do escurecimento, não existe diferenças visíveis no comportamento para as diferentes formulações de filmes PVC.

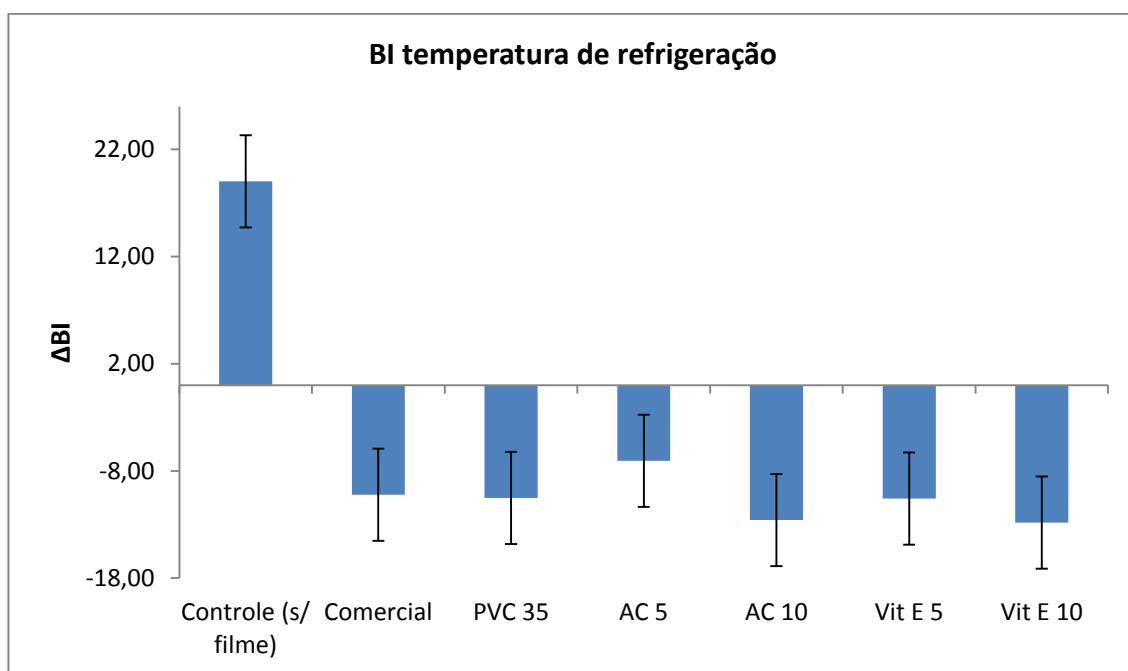


Figura 35. Gráficos comparativos da variação de BI de todas as replicatas de maçãs, em temperatura de refrigeração, para cada tratamento realizado. PVC 35 = filme produzido somente com resina PVC e óleo residual epoxidado, AC 5 = filme PVC 35 contendo 5% de ácido cítrico, AC 10 = filme PVC 35 contendo 10% de ácido cítrico, Vit E 5 = filme PVC 35 contendo 5% de vitamina E, Vit E 10 = filme PVC 35 contendo 10% de vitamina E, Comercial = filme PVC (marca carrefour).

O gráfico da diferença (Δ) das leituras de luminosidade (L^*), entre o primeiro e o último dia da análise, para maçãs mantidas sob refrigeração, está exposto na figura 36. Nesse caso também é possível ver a efetividade dos

filmes na diminuição do escurecimento, e assim como para os valores de BI, não existem diferenças perceptíveis na ação dos filmes com diferentes formulações. A variação de luminosidade das amostras com filmes PVC sob refrigeração foram menores do que as reportadas por outros estudos, com $\Delta L > 6$ para maçãs tratadas com solução de clorito de sódio, $\Delta L > 10$ para maçãs tratadas com solução acidificada de clorito de sódio e solução de ácido cítrico (Lu *et al.*, 2007).

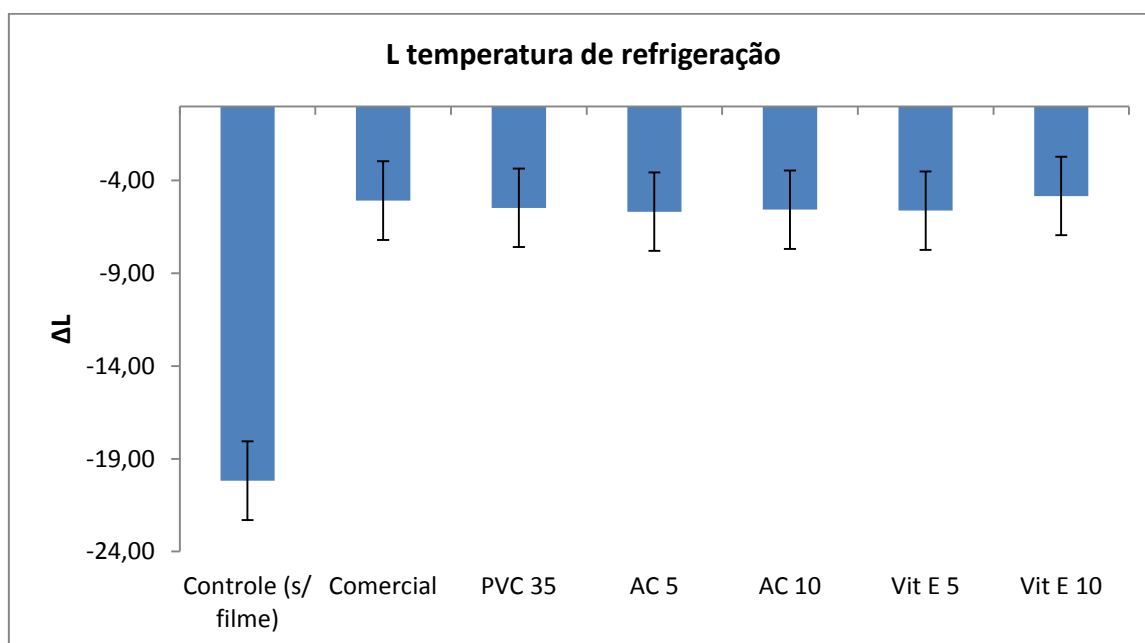


Figura 36. Gráficos comparativos da variação de L de todas as replicatas de maçãs, em temperatura de refrigeração, para cada tratamento realizado. PVC 35 = filme produzido somente com resina PVC e óleo residual epoxidado, AC 5 = filme PVC 35 contendo 5% de ácido cítrico, AC 10 = filme PVC 35 contendo 10% de ácido cítrico, Vit E 5 = filme PVC 35 contendo 5% de vitamina E, Vit E 10 = filme PVC 35 contendo 10% de vitamina E, Comercial = filme PVC (marca carrefour).

A utilização de filmes PVC para evitar o escurecimento enzimático em maçãs, demonstrou alta eficácia, tanto em temperatura ambiente, quanto sob refrigeração. Para frutas mantidas sob refrigeração, as diferentes formulações de filmes não proporcionaram diferenças de ação. Para frutas mantidas sob temperatura ambiente, as formulações contendo 5% de ácido cítrico e 5% de vitamina E apresentaram melhores desempenhos.

4.5.1.2. Análises com Peras

Assim como nas análises das maçãs, os resultados obtidos e calculados para as peras foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e teste de comparação de Tukey, com intervalo de confiança de 95%. Inicialmente, foram realizadas análises de variância entre os resultados e BI e L* para as amostras sem filme de todas as replicatas. O resultado das análises (tabela 16) demonstrou diferenças em algumas amostras, e assim como realizado para maçã, optou-se por fazer a análise individual de cada replicata.

Tabela 16. Resultados de ANOVA com Tukey para as amostras de pera sem filme no dia 0.

Replicata	L*	BI	Replicata	L*	BI
1 - Tamb	76,74c	35,62a	1 - 5	76,48b	34,19a
2 - Tamb	79,42a	32,30b	2 - 5	76,47b	31,10b
3 - Tamb	77,85b	27,70c	3 - 5	76,54b	30,48b
4 - Tamb	77,97b	27,52c	4 - 5	78,18a	26,69c

letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. Tamb = temperatura ambiente; 5 = temperatura de refrigeração.

Os valores de BI e L* do dia 0, de todos os diferentes tratamentos, foram analisados por ANOVA dentro de cada replicata, e assim como nas maçãs, apresentaram diferenças significativas entre si (anexos K e L), em consequência do tempo entre o processamento e as leituras.

Nas figuras 37 a 40 é possível ver o comparativo entre os valores de BI, L* e as fotos das peras, mantidas em temperatura ambiente. Os valores estatisticamente analisados estão nos anexos N a Q. As peras mantidas em temperatura ambiente também tiveram tempos de análise menores que as frutas refrigeradas, com duração de 3 e 4 dias, conforme a aparente deterioração. O comportamento das replicatas 1 e 2 foram similares, onde o BI apresentou aumento ao longo das análises em todas as amostras, caracterizando escurecimento, enquanto que o L* apresentou decaimento para todas as amostras ao longo do tempo de análise, também caracterizando escurecimento. As replicatas 3 e 4 apresentaram comportamento similar entre

si. As amostras sem filme apresentaram o maior aumento em BI, e o maior decaimento em L^* , caracterizando um maior escurecimento.

Uma caneta para retroprojektor azul foi utilizada para marcar os filmes, na face oposta à da leitura. Algumas amostras das replicatas 1 e 2, tornaram-se transparente ao longo do experimento, fazendo com essa coloração ficasse visível. Contudo, essa coloração azul não teve influência nas leituras das superfícies das amostras, com é possível ver pelos resultados dos valores de b^* (anexo M), que não apresentaram decaimento abrupto, com o surgimento da cor de fundo.

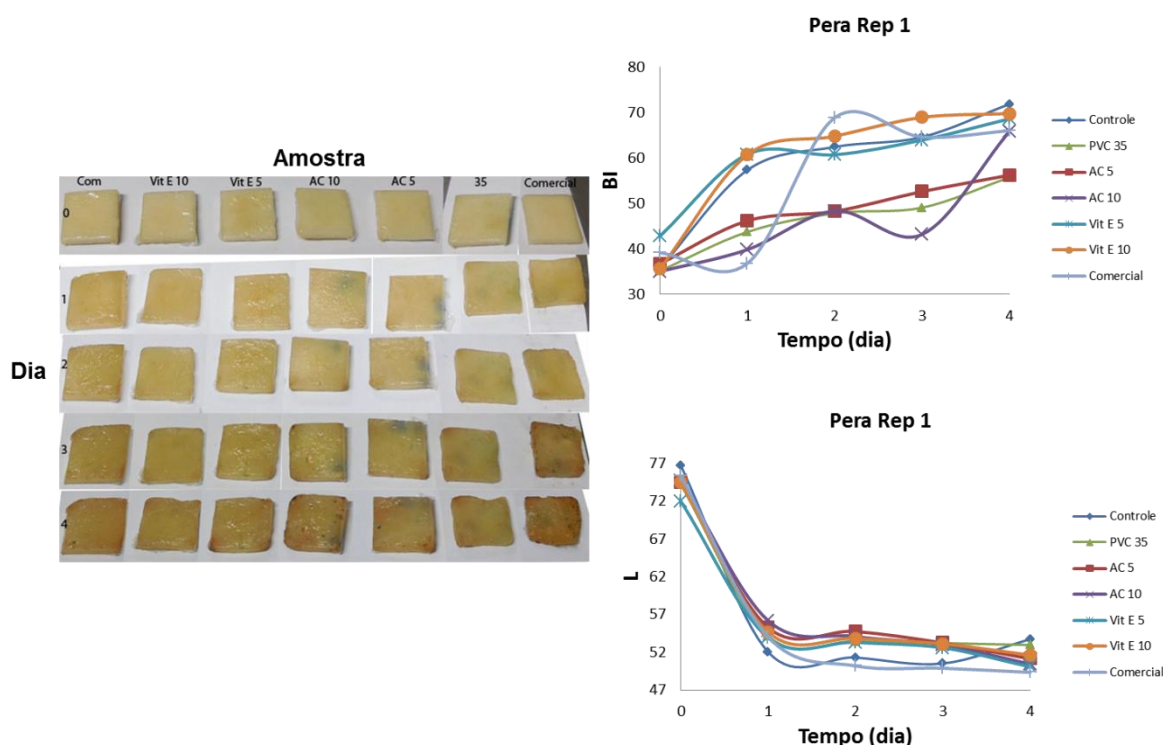


Figura 37. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L^* , para pera a temperatura ambiente, replicata 1. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

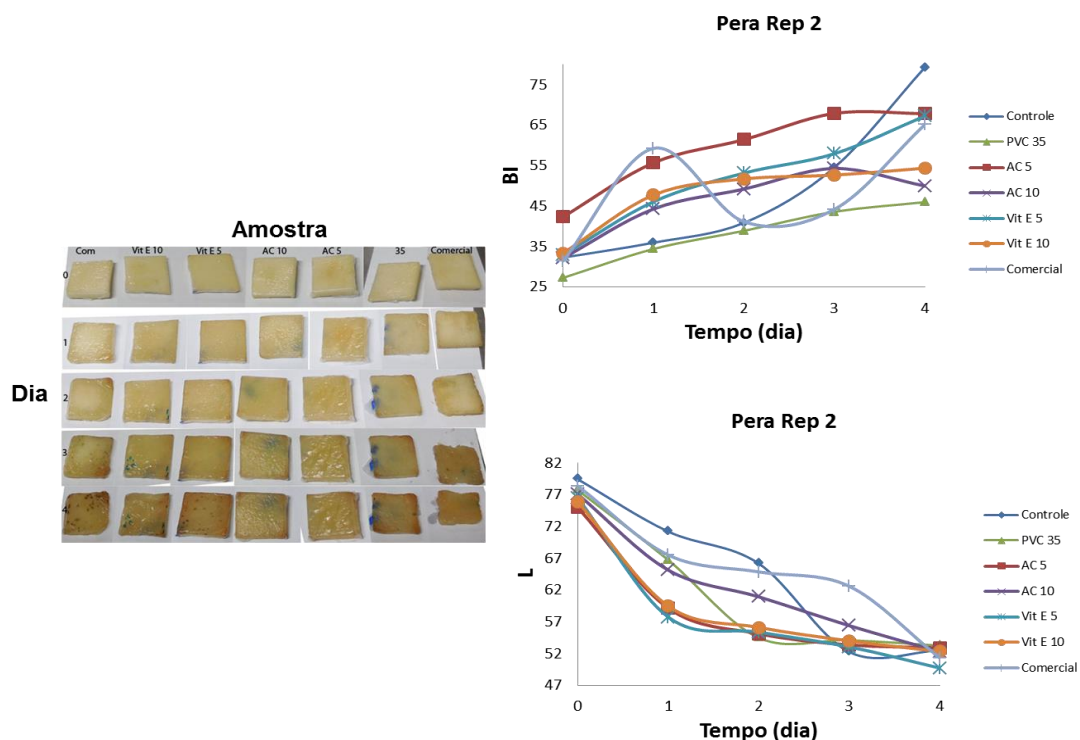


Figura 38. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para pera a temperatura ambiente, replicata 2. AC 5 (5% de ácido citrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido citrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

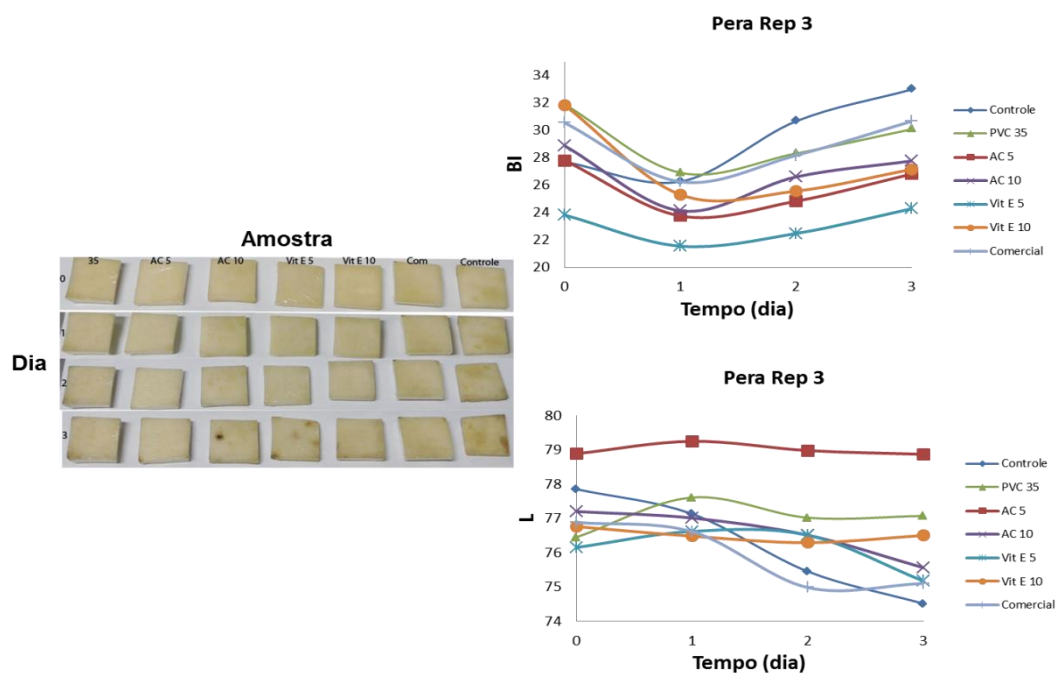


Figura 39. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para pera a temperatura ambiente, replicata 3. AC 5 (5% de ácido citrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido citrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

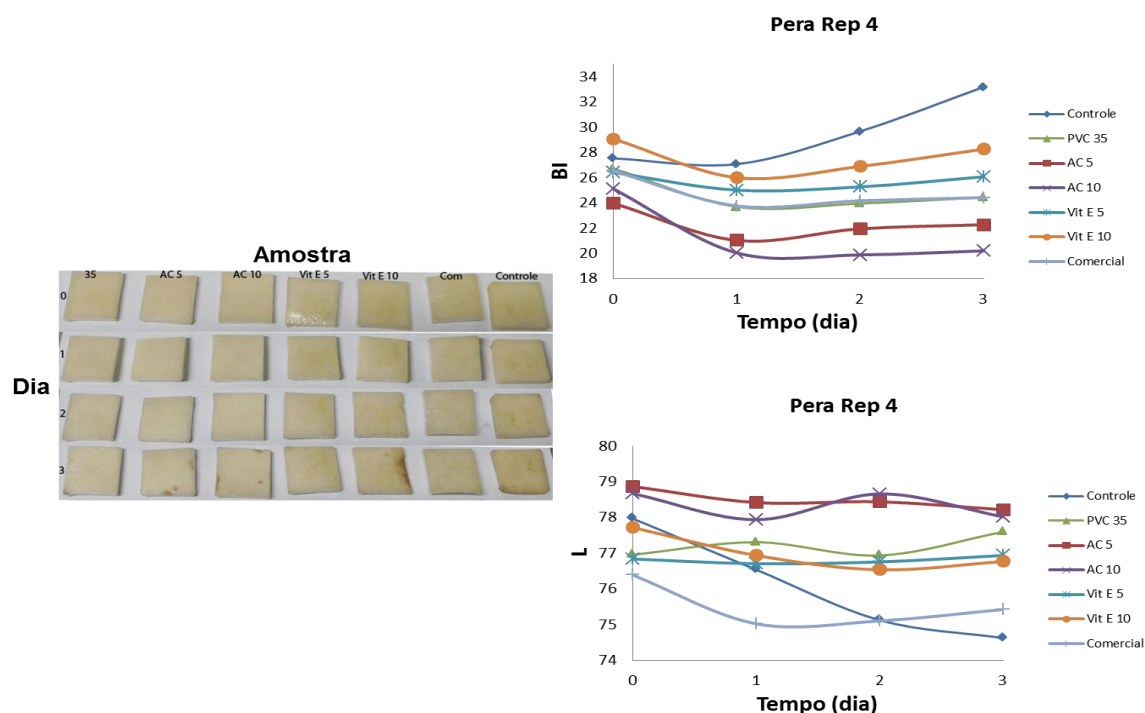


Figura 40. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para pera a temperatura ambiente, replicata 4. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

O comparativo entre os valores de BI, L* e as fotos das peras mantidas sob refrigeração, podem ser vistos nas figuras 41 a 44. As tabelas com os valores de BI e L*, analisados por ANOVA, estão listadas nos anexos R a U. Assim como para as replicatas mantidas a temperatura ambiente, as replicatas mantidas sob refrigeração apresentaram comportamento semelhante em pares. As replicatas 1 e 2 apresentaram decaimento nos valores de luminosidade, ao longo da análise, para todas as amostras, enquanto que os valores de BI aumentaram, exceto para a amostra PVC 35 (rep 2), caracterizando escurecimento. As replicatas 3 e 4 apresentaram menos homogeneidade de comportamento. Contudo, podemos destacar o maior escurecimento das amostras sem filme, assim como a estabilidade das amostras PVC 35 e AC 5.

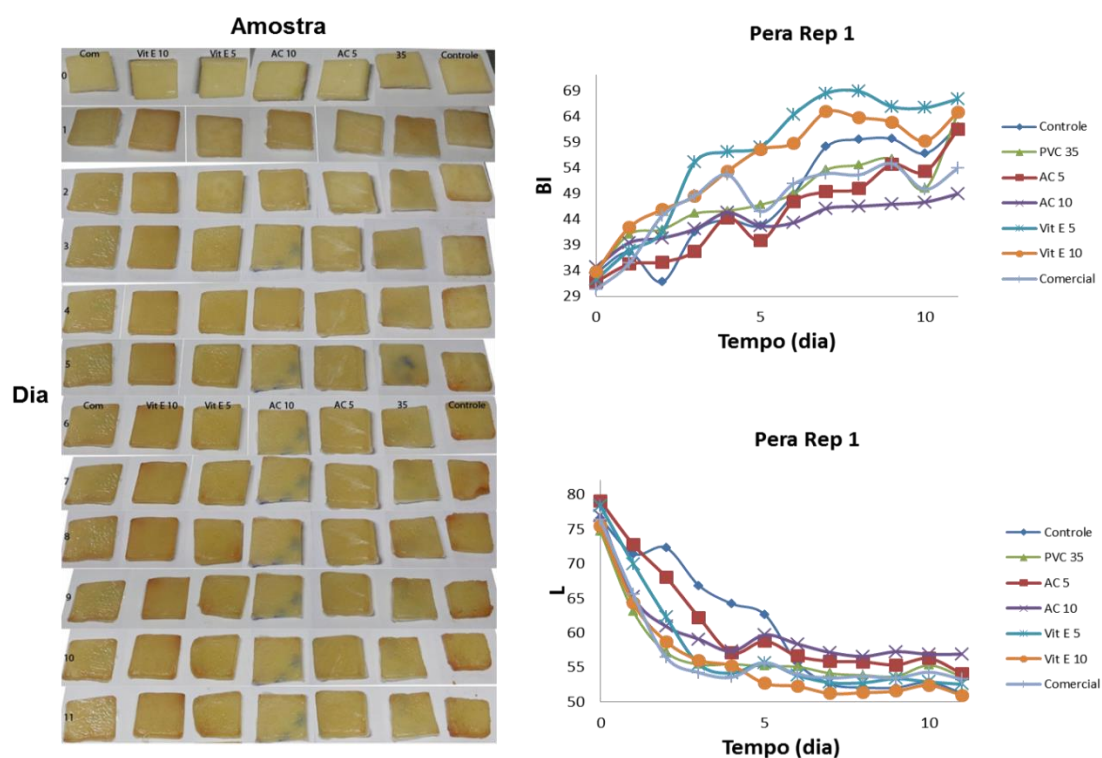


Figura 41. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L^* , para pera em temperatura de refrigeração, replicata 1. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

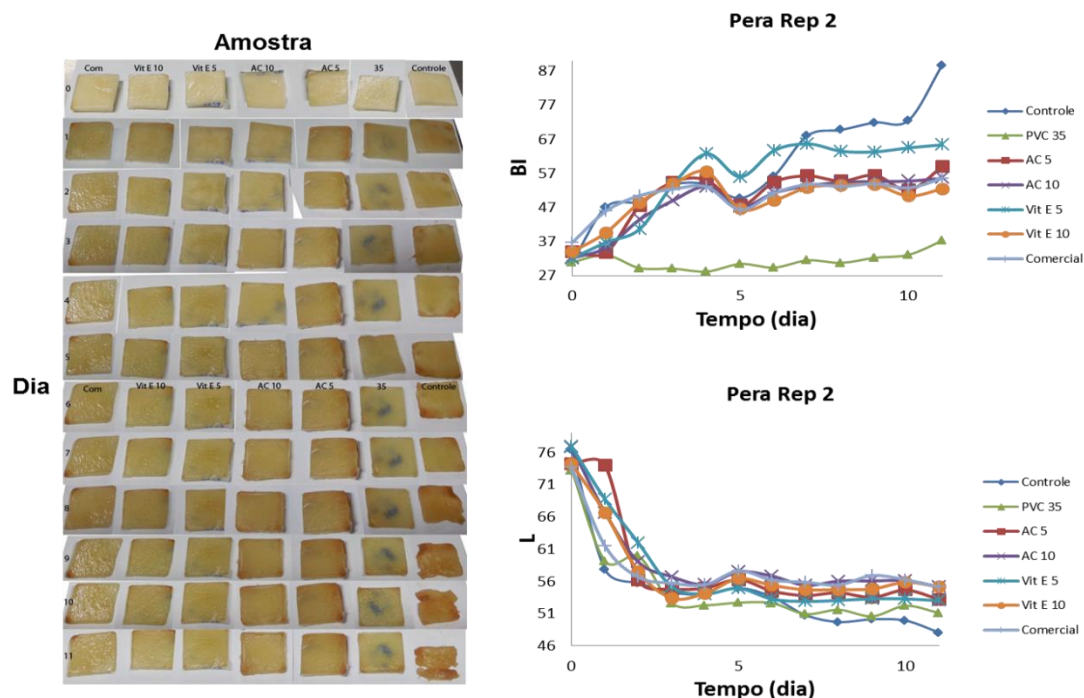


Figura 42. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L^* , para pera em temperatura de refrigeração, replicata 2. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

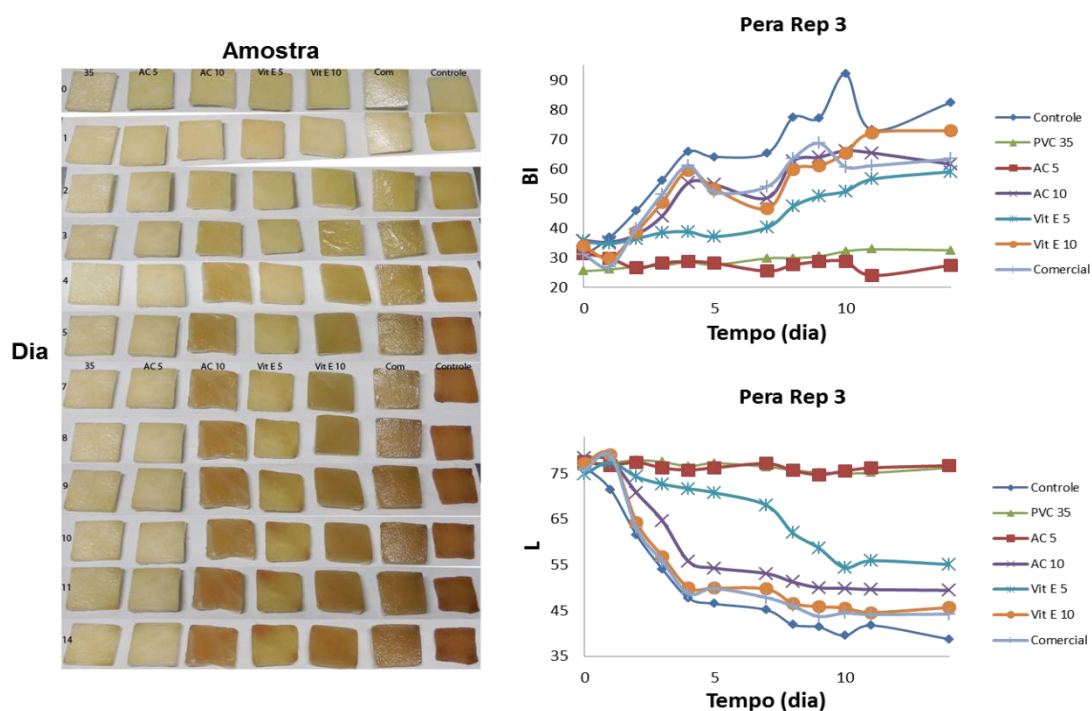


Figura 43. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para pera em temperatura de refrigeração, replicata 3. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

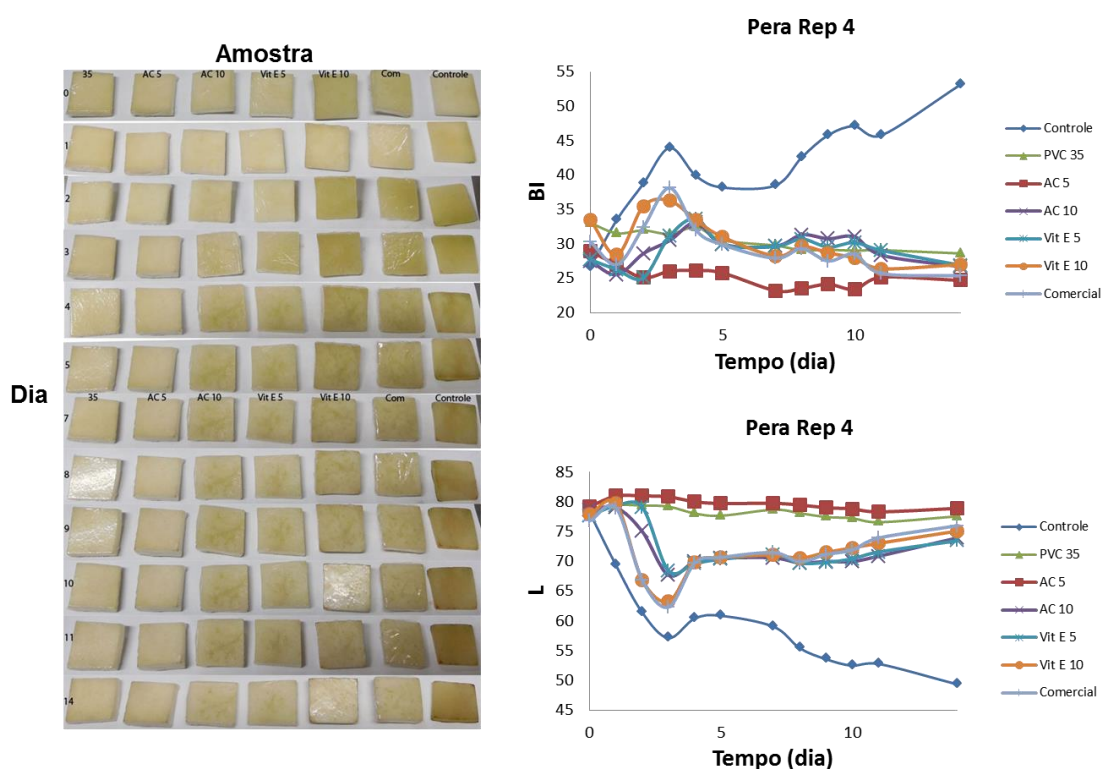


Figura 44. Comparação entre as fotos e os gráficos de BI e L*, para pera em temperatura de refrigeração, replicata 4. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

As replicatas 1 e 2 das peras apresentaram um comportamento diferente das replicatas 3 e 4, para ambas as temperaturas de acondicionamento. Esse fato pode estar relacionado com a maturidade dos frutos, pois o nível de substâncias relacionadas ao escurecimento enzimático aumenta com o maior estágio de maturação dos frutos (Venkatachalam e Meenune, 2012). A matiz (H) é um indicativo de cor que pode ser utilizado para prever níveis de maturação em frutas, sendo calculada a partir da equação 11 (Pathare *et al.*, 2013), onde os parâmetros a^* e b^* são obtidos da leitura direta no colorímetro. A saturação ou croma (C), está relacionada com a intensidade da cor, quanto maior o seu valor, maior a percepção da cor pelo olho humano (Pathare *et al.*, 2013), sendo calculada com a equação 12.

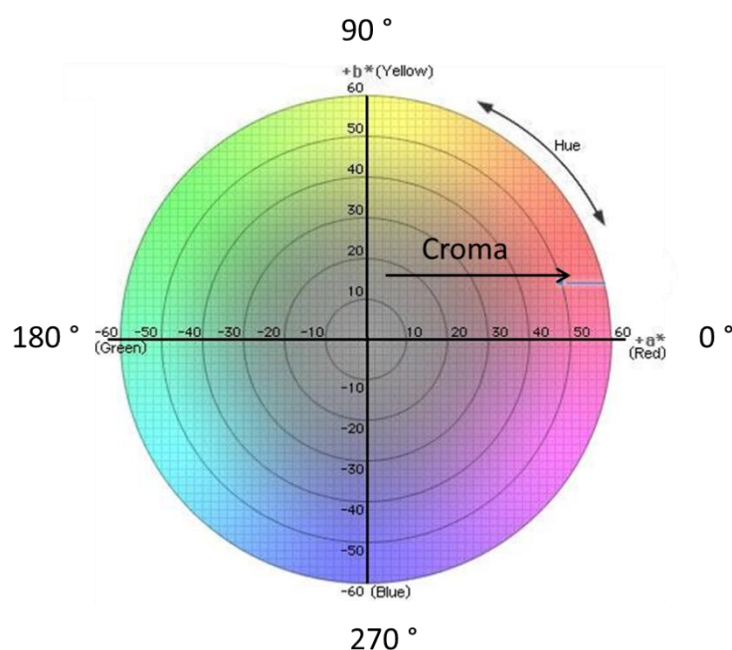
$$H = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (\text{Equação 11})$$

$$C = \sqrt{(a^2 + b^2)} \quad (\text{Equação 12})$$

Na tabela 19 estão demonstrados os valores de a^* e b^* , utilizados no cálculo dos valores de H e C para as replicatas. O sistema CIELAB possui um espaço de cor, conforme pode ser visto na figura 45, onde os eixos a^* e b^* estão inseridos em uma escala cartesiana, de forma que a saturação (Hue) possa ser relacionada de acordo com as cores das escalas. Amostras com valores de H acima de 90 ° possuem uma tonalidade tendendo para o verde, enquanto que para H abaixo de 90 °, a tendência é de tonalidades amarelas. Os valores de H das replicatas 3 e 4 são acima de 90 °, caracterizando a presença de tonalidades mais esverdeadas, enquanto que as replicatas 1 e 2 possuem H abaixo de 90 °, caracterizando tonalidades mais amareladas. Os valores de croma das replicatas (tabela 17) são semelhantes, e estão mais próximos do centro do círculo cromático, do que da extremidade da circunferência, caracterizando cores menos intensas, o que dificulta a visualização das diferenças de H. Estudos realizados com peras indicam que essa diminuição de H está relacionada com o nível de maturação do fruto (Drake *et al.*, 2004).

Tabela 17. Valores de a^* , b^* , H e C das replicatas de peras.

Temperatura Ambiente					Temperatura de Refrigeração				
Replicata	a^*	b^*	H	C	Replicata	a^*	b^*	H	C
1	1,57	22,62	86,03	22,67	1	0,48	22,04	88,75	22,37
2	1,34	21,59	86,45	21,63	2	0,86	20,36	87,58	20,38
3	-0,48	19,53	91,41	19,53	3	-0,3	20,72	90,83	20,72
4	-0,44	19,42	91,30	19,42	4	-1,05	19,33	93,11	19,36

**Figura 45.** Círculo cromático CIELAB. (fonte: Konica Minolta, modificado pela autora).

Sendo assim, a comparação das variações (Δ) entre as leituras do primeiro e do último dia de análise, de BI e L^* , foi realizada com duas médias distintas. A primeira foi feita com as replicatas 1 e 2, a segunda com as replicatas 3 e 4, para evitar que as características peculiares sejam sobrepostas, gerando erros de conclusão.

A variação de BI (ΔBI) (figura 46) mostra claramente que as replicatas 1 e 2, em ambas as temperaturas de acondicionamento, mantiveram o mesmo comportamento, mesmo com tempo de análise diferente, pois as análises em temperatura ambiente tiveram duração de 4 dias, enquanto as análises sob

refrigeração tiveram duração de 11 dias. A partir de um estágio de maturação mais avançado, como é o caso das replicatas 1 e 2, o escurecimento da amostra, caracterizado pelo aumento de BI, apresenta valores finais semelhantes, mesmo em condições de temperatura distinta. É possível observar que todas as amostras cobertas com filme PVC, nas replicatas 1 e 2, tiveram um índice de escurecimento menor do que a amostra sem filme, e as amostras com filme PVC 35 apresentaram menores índices nas duas temperaturas.

As replicatas 3 e 4, que possuíam um estágio de maturação menos avançado, apresentaram um comportamento com perfil semelhante nas duas temperaturas, porém com intensidades diferentes. Nesse caso, o tempo distinto de duração das análises contribuiu para o maior escurecimento das replicatas sob refrigeração, fazendo com que as amostras sem filme apresentassem valores finais de BI semelhantes aos das replicatas 1 e 2. Contudo, é possível observar que todas as amostras com filme PVC tiveram menores índices de escurecimento do que as amostras sem filme, mostrando sua efetividade. Para a temperatura de refrigeração, as amostras PVC 35 e AC 5 apresentaram menores valores finais de BI, evidenciando serem mais efetivas nessas condições.

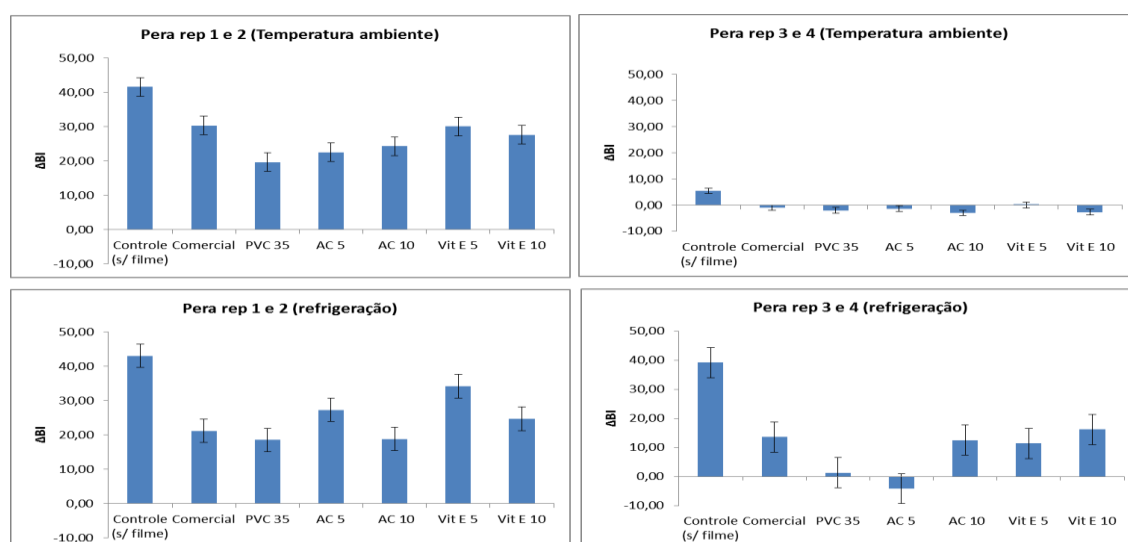


Figura 46. ΔBI das replicatas das peras mantidas em temperatura ambiente e sob refrigeração. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

O comparativo da variação de luminosidade (ΔL), entre o primeiro e o último dia de análise, pode ser visto na figura 47. As replicatas 1 e 2, das peras mais maduras, não apresentaram diferenças significativas entre si, exibindo escurecimento para todas as amostras, em ambas as temperaturas.

As replicatas 3 e 4, das peras menos maduras, apresentaram perfil de comportamento semelhante entre si, com intensidades diferentes, como nas análises de ΔBI . A maioria das amostras, com e sem filme, apresentou diminuição de luminosidade. Porém, nas amostras refrigeradas o decaimento do valor de L^* na amostra sem filme foi semelhante ao das replicatas 1 e 2, sendo muito mais intenso que o restante. Assim como ocorreu para os valores de ΔBI , os filmes PVC 35 e AC 5, apresentaram menores decaimentos nos valores de L^* , mostrando serem mais efetivos.

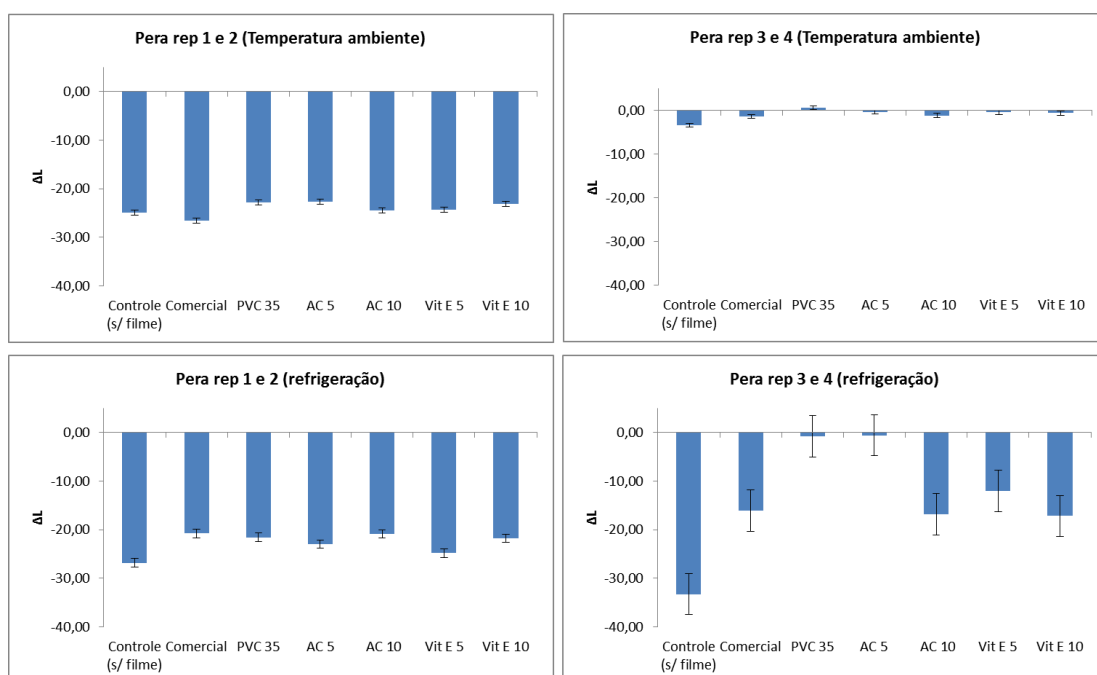


Figura 47. ΔL das replicatas das peras mantidas em temperatura ambiente e sob refrigeração. AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

A utilização de filmes PVC mostrou ser eficiente no controle do escurecimento enzimático de peras, porém, sua ação é dependente do estágio de maturação da fruta. Para as frutas mais maduras, o filme PVC 35 apresentou melhores resultados no controle do índice de escurecimento, nas duas temperaturas de armazenamento. Para as frutas menos maduras, os

filmes PVC 35 e AC 5 apresentaram melhores resultados para BI e L*, especialmente em temperatura de refrigeração.

4.5.2. Análise da Difusão de Antioxidantes em Meio Simulante

A análise de migração das substâncias antioxidantes dos filmes foi realizada de acordo com a RDC Nº 51 (Anvisa, 2010), com algumas modificações, utilizando a referência 04.05.b para hortaliças cortadas ou em forma de purê. O meio simulante utilizado foi a água destilada e o etanol 95%. Embora o meio simulante sugerido pela norma citada seja água destilada, o etanol 95% foi utilizado para vitamina E como modificação na norma, devido a completa insolubilidade dessa substância em água, característica que inviabilizaria qualquer difusão desse antioxidante. As curvas de calibração utilizadas podem ser vistas na figura 48, onde também estão indicadas as equações utilizadas nos cálculos das quantidades de cada substâncias.

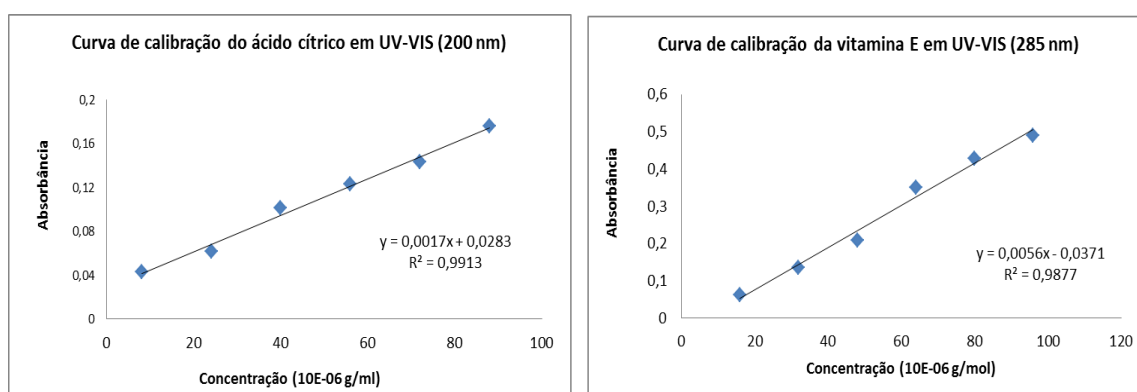


Figura 48. Curvas de calibração dos antioxidantes feitas em UV-VIS.

O filme PVC 35 teve a difusão testada para o ácido cítrico, pois este é um regeante empregado no procedimento de epoxidação do óleo utilizado na formulação, podendo apresentar vestígios. O resultado encontrado da difusão do PVC 35 foi subtraído dos resultados obtidos nos filmes com adição de ácido cítrico, com a finalidade de verificar a real migração dessa substância, quando inserida em quantidades controladas. Na tabela 18, podem ser vistos os valores de difusão de cada substância, embora as quantidades adicionadas sejam de 5% e 10%, sua difusão não aumenta proporcionalmente, fator que

pode estar relacionado com a semelhança de ação nas frutas, em especial para vitamina E.

Tabela 18. Resultados da difusão de antioxidantes em meio simulante.

Filme	Concentração (10^{-6} g/ml)
PVC 35	0,068
AC 5*	0,132
AC 10*	0,181
Vit E 5	0,530
Vit E 10	0,582

*resultados da subtração do valor lido para PVC 35 do valor total.

O ácido cítrico é um aditivo que pode ser utilizado como acidulante em diversos produtos derivados de frutas, como doces e sucos, sendo o limite de uso estabelecido como *quantum satis* (Anvisa, 2013). O α -tocoferol é uma vitamina que, entre outras atribuições, auxilia na prevenção de inflamações processos degenerativos do fígado (Galli *et al.*, 2017), sua ingestão diária recomendada para adultos é de 10 mg (Anvisa, 2005). A adição de α -tocoferol em alimentos é permitido por legislação (Anvisa, 1998), para aumentar a qualidade nutricional do mesmo, sendo necessário que as quantidades adicionadas estejam especificadas no rótulo. As quantidades de antioxidantes utilizadas nos filmes PVC produzidos por esse trabalho, com quantidades difundidas em meio simulante mostrado na tabela 18, estão dentro dos padrões especificados por legislação, não ultrapassando nenhum limite regulatório.

4.5.3. Análise de Permeabilidade ao Vapor de Água

A permeabilidade ao vapor de água é uma propriedade muito importante em filmes utilizados para conservação de alimentos, uma alta permeabilidade pode ocasionar tanto a desidratação de alimentos frescos, quanto o ganho de umidade em alimentos secos, podendo causar problemas de conservação em ambos os casos (Siracusa *et al.*, 2008). Os gráficos da variação de peso

(gramas) por dia, o valor do coeficiente angular das retas representa a taxa de transmissão do vapor de água, estão expostos nas figuras 49 a 53.

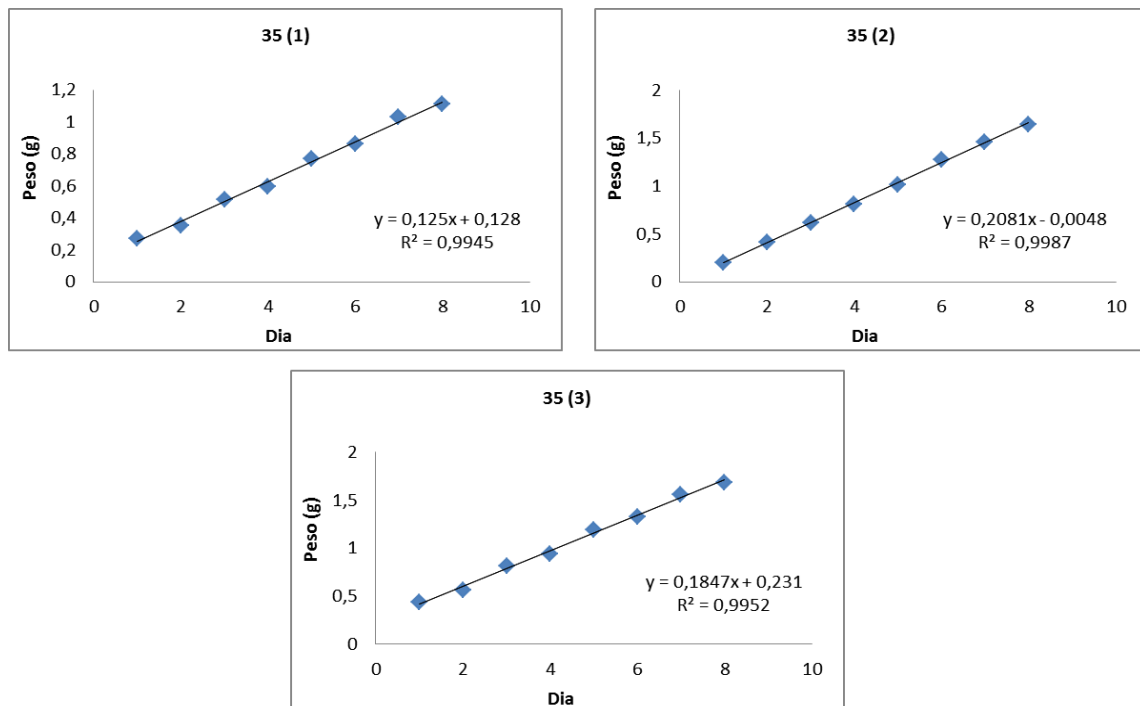


Figura 49. Gráfico do ganho de peso x tempo de análise para o filme PVC 35.

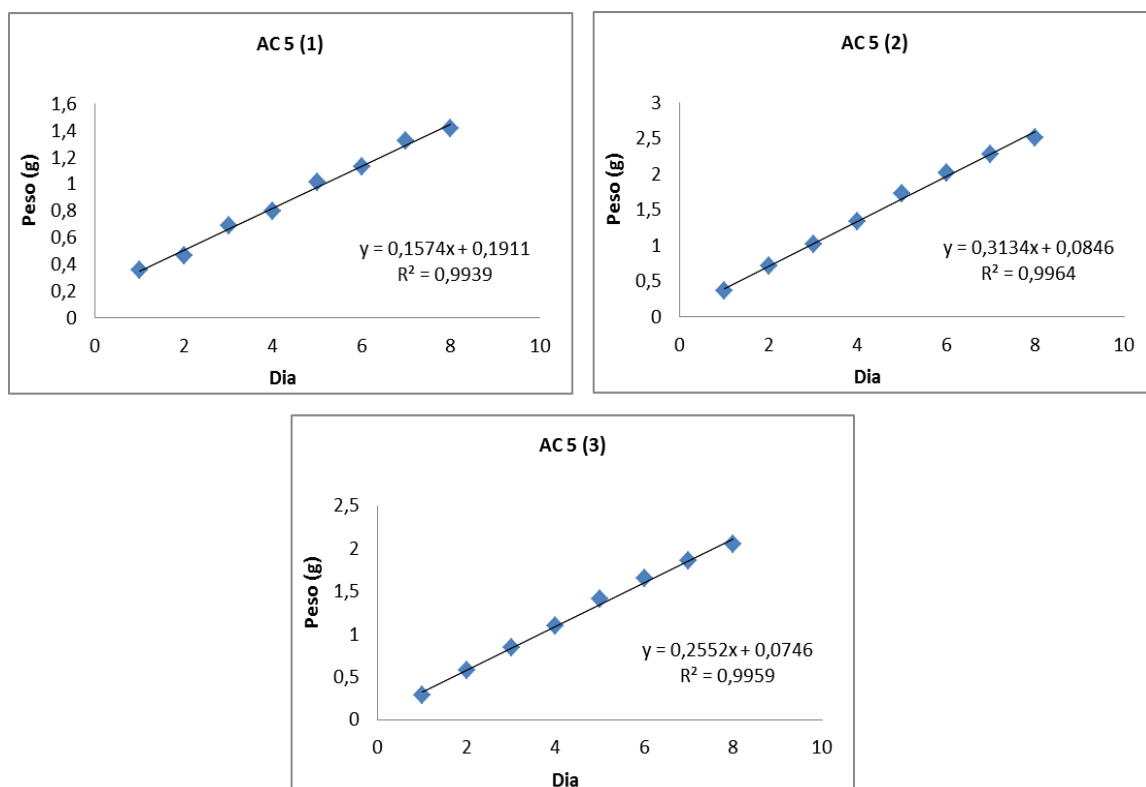


Figura 50. Gráfico do ganho de peso x tempo de análise para o filme AC 5.

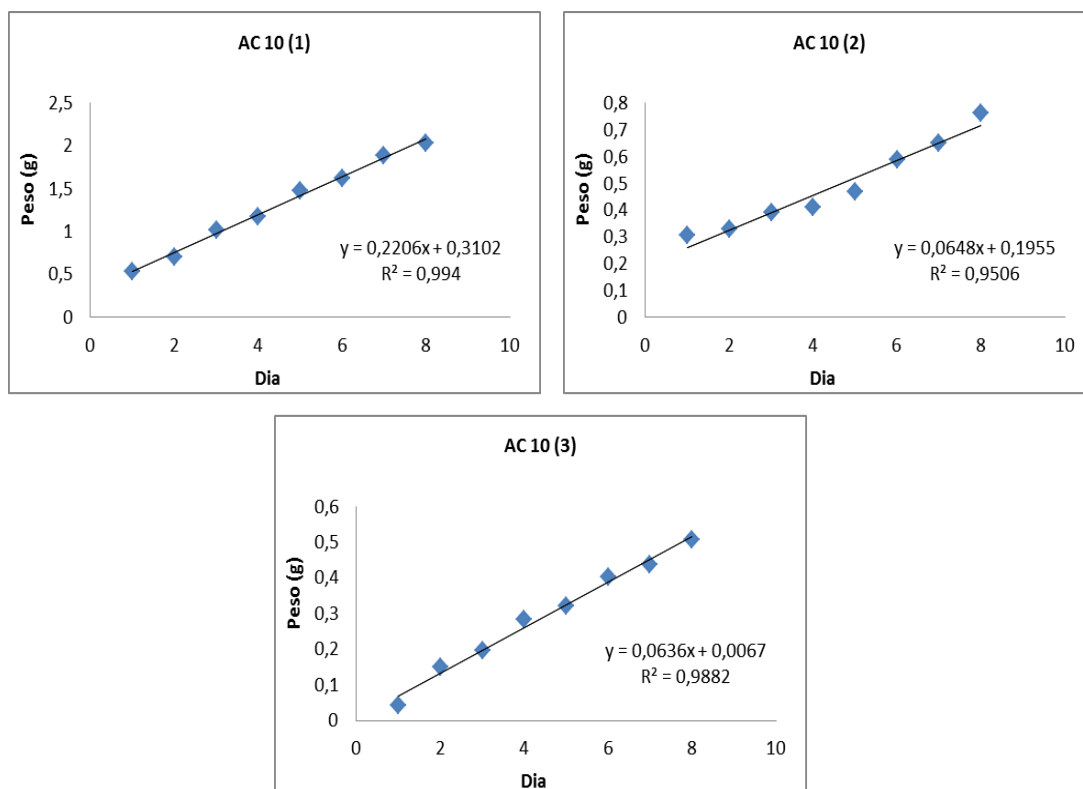


Figura 51. Gráfico do ganho de peso x tempo de análise para o filme AC 10.

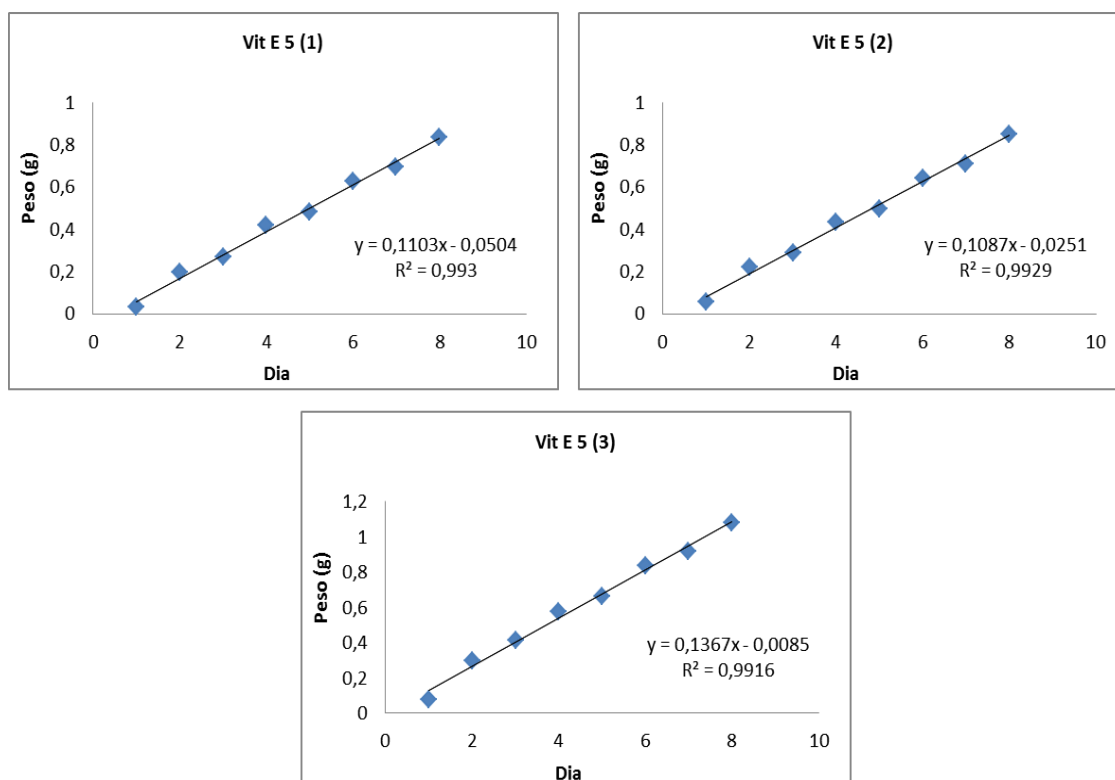


Figura 52. Gráfico do ganho de peso x tempo de análise para o filme Vit E 5.

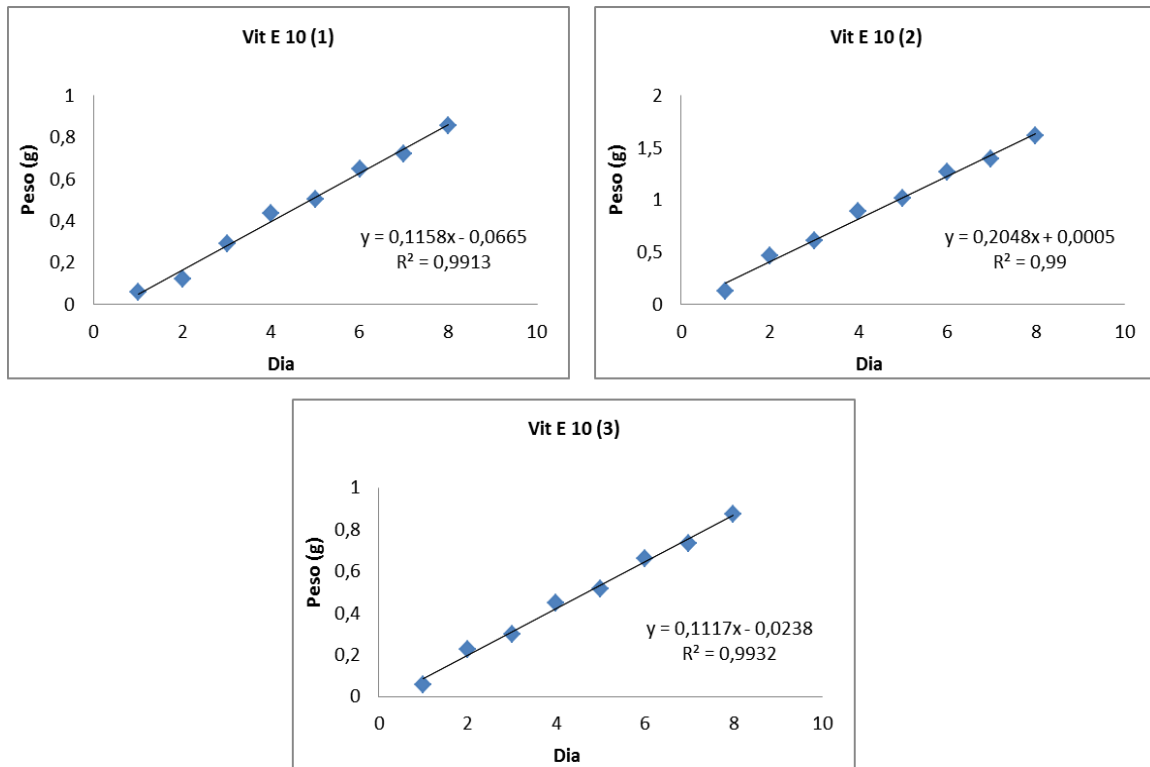


Figura 53. Gráfico do ganho de peso x tempo de análise para o filme Vit E 10.

As taxas de transmissão do vapor de água, obtidas através dos gráficos mostrados acima, e as espessuras (e) dos filmes, utilizados nos cálculos da permeabilidade, estão listados na tabela 19. O cálculo da permeabilidade do filme ao vapor de água foi feito com as equações 13 e 14, e os resultados estão apresentados na tabela 20.

$$P = \frac{\text{taxa} \times \text{espessura}}{\text{Pressão} \times \text{área}} \quad (13)$$

$$\text{Pressão} = 0,75 \times P_{\text{sat}(23^\circ\text{C})} \quad (14)$$

Tabela 19. Taxa de transmissão de vapor de água e espessuras dos filmes.

35		AC 5		AC 10		E 5		E 10	
taxa (g/dia)	e (mm)	taxa (g/dia)	e(mm)	taxa (g/dia)	e(mm)	taxa (g/dia)	e (mm)	taxa (g/dia)	e (mm)
0,125	0,024	0,157	0,025	0,221	0,011	0,110	0,020	0,116	0,022
0,185	0,017	0,313	0,012	0,065	0,032	0,102	0,021	0,205	0,014
0,211	0,014	0,255	0,017	0,064	0,034	0,137	0,015	0,112	0,022

Tabela 20. Permeabilidade dos filmes de PVC.

35		AC 5		AC 10		E 5		E 10	
P (g.mm/dia.Kpa. m ²)		P (g.mm/dia.Kpa. m ²)		P (g.mm/dia.Kpa. m ²)		P (g.mm/dia.Kpa. m ²)		P (g.mm/dia.Kpa. m ²)	
0,347		0,455		0,281		0,255		0,295	
0,363		0,435		0,240		0,247		0,332	
0,341		0,502		0,250		0,237		0,284	
Média	0,350	Média	0,464	Média	0,250	Média	0,246	Média	0,303
Stdv	0,009	Stdv	0,028	Stdv	0,017	Stdv	0,007	Stdv	0,020

Os resultados das análises mostram que a adição de 5% de ácido cítrico na formulação do filme aumenta a sua permeabilidade ao vapor de água, quando comparado ao filme controle, evento esperado, pois estudos demonstram que a permeabilidade de filmes aumenta com o aumento da quantidade de grupos polares, nesse caso a carboxila (Marais *et al.*, 2004). Contudo, quando a adição desse composto aumenta para 10% a permeabilidade desse filme diminui. Essa característica pode estar relacionada com possíveis reações secundárias (Garcia *et al.*, 2011), provocadas pelo excesso de ácido cítrico, que podem aumentar o efeito plastificante do óleo epoxidado, aspecto reforçado pela diminuição da força de tensão discutida anteriormente.

A adição de vitamina E diminui a permeabilidade do filme, quando comparado com o filme controle, fato que pode estar relacionado com a total

hidrofobicidade desse composto, fazendo com que ocorra a diminuição da afinidade desse filme com a água. Entretanto, quando a adição de vitamina E aumenta de 5% para 10%, ocorre um ligeiro aumento na permeabilidade, esse fato pode estar relacionado com o aumento da porosidade do filme, visto que existe um aumento de compostos com características plastificantes, intercalando as moléculas de PVC, o que pode promover maior interação plastificante-plastificante (Daniels, 2009), ocasionando a formação de poros.

Todos os filmes produzidos apresentaram uma permeabilidade ao vapor de água menor ou igual ao do filme comercial que é aproximadamente 0,476 (g.mm/dia.Kpa.m²) (Chambi e Grosso, 2011).

5. Conclusões e Sugestões

O óleo de soja residual de cozinha demonstrou excelente potencial como matéria prima para a produção de óleo epoxidado, comprovada pela caracterização realizada nesse trabalho. O processo de otimização da rota sintética desenvolvida, demonstrou êxito na obtenção dos melhores parâmetros para a produção do ESO, com a formação de um material com 4,24% de oxigênio oxirano.

O ESO produzido foi testado como agente plastificante primário em PVC flexível. Os ensaios de tração mostraram que com 25% de ESO na formulação, o filme apresenta resultados semelhantes ao filme comercial. Todas as formulações testadas apresentaram melhoras na estabilidade térmica e diminuição da T_g , aspectos que podem ser considerados excelentes, considerando que os filmes foram formulados apenas com o polímero e o ESO, sem adição de estabilizantes ou outros aditivos, como encontrados em filmes PVC comerciais.

A adição de α -tocoferol diminuiu a T_g , aumentou a estabilidade térmica e diminuiu a permeabilidade ao vapor de água, na maioria dos filmes produzidos. A adição de ácido cítrico promoveu melhoras em alguns aspectos dos filmes, como maior força de tração, maior estabilidade térmica e uma variação na permeabilidade ao vapor de água, que pode ser utilizada conforme a aplicação. Os filmes de PVC produzidos nesse trabalho, demonstraram eficiência no controle do escurecimento enzimático de peras e maçãs, com destaque para os filmes contendo ácido cítrico, que promoveu redução de escurecimento de 98% em peras refrigeradas.

Este trabalho demonstrou que um resíduo doméstico pode ser utilizado com êxito, como matéria prima para produção de um aditivo industrial, através de uma tecnologia sustentável, possuindo a vantagem de poder ser aplicado como único aditivo em PVC flexível, demonstrando excelente eficácia. Quando adicionados de antioxidantes naturais, os filmes produzidos são capazes de diminuir o escurecimento de maçãs e peras, tendo sua atuação estendida não somente à proteção como também a conservação desses alimentos.

Apesar da bem sucedida produção de filmes de PVC flexível pela metodologia de moldagem e evaporação de solvente, industrialmente esses filmes são produzidos por extrusão, o que envolve o aquecimento do material,

característica não estudada nesse trabalho. Desse modo, seria interessante estudar o comportamento dos filmes após o aquecimento, e as mudanças ocorridas nas propriedades, principalmente nos filmes contendo antioxidantes.

6. Referências Bibliográficas

ABU SHAWISH, H. M. et al. Optimization of tramadol-PVC membrane electrodes using miscellaneous plasticizers and ion-pair complexes. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 2, p. 300-306, 3/12/ 2011. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493110002328> >.

ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 15, n. 3, p. 247-254, May 2002. ISSN 0926-6690. Disponível em: < <Go to ISI>://000174743100009 >.

Akcros USA releases three specialized PVC heat stabilizers. **Additives for Polymers**, v. 2002, n. 7, p. 2, 7/1/ 2001. ISSN 0306-3747. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030637470207001X> >.

AL-MULLA, E. A. J.; SUHAIL, A. H.; AOWDA, S. A. New biopolymer nanocomposites based on epoxidized soybean oil plasticized poly(lactic acid)/fatty nitrogen compounds modified clay: Preparation and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 23-29, Jan 2011. ISSN 0926-6690. Disponível em: < <Go to ISI>://000285955500003 >.

ALGHUNAIM, N. S. Spectroscopic analysis of PMMA/PVC blends containing CoCl₂. **Results in Physics**, v. 5, p. 331-336, // 2015. ISSN 2211-3797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379715000650> >.

ALTUNA, F. I.; PETTARIN, V.; WILLIAMS, R. J. J. Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. **Green Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 3360-3366, 2013. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C3GC41384E> >.

AMARO, L. P. et al. Preparation and testing of a solid secondary plasticizer for PVC produced by chemical degradation of post-consumer PET. **Waste Management**, v. 46, p. 68-75, 12// 2015. ISSN 0956-053X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15301148> >.

ANVISA. **Portaria n 540, 27 de Outubro de 1997 - Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego**. Brasília: 7 p. 1997.

ANVISA. **Portaria 31, 13 de Agosto de 1998 - Regulamento Técnico referente a Alimentos Adicionados de Nutrientes Essenciais, constante do anexo desta Portaria**. SAÚDE, M. D.: 7 p. 1998.

ANVISA. **REGULAMENTO TÉCNICO SOBRE ADITIVOS UTILIZADOS SEGUNDO AS BOAS PRÁTICAS DE FABRICAÇÃO E SUAS FUNÇÕES.** Resolução RE nº140, 09 de agosto de 2002. SANITÁRIA, A. N. D. V. Brasil 1999.

ANVISA. **RDC 269 - "REGULAMENTO TÉCNICO SOBRE A INGESTÃO DIÁRIA RECOMENDADA (IDR) DE PROTEÍNA, VITAMINAS E MINERAIS".** Brasil: 6 p. 2005.

ANVISA. Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008 - Dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. . Brasil, p. 49, 2008.

ANVISA. **RDC nº 51 - 26 de novembro de 2010 - Regulamento técnico mercosul sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos.** Brasil: 17 p. 2010.

ANVISA. **RDC 8, 6 de Março de 2013 - ATRIBUIÇÃO DE ADITIVOS ALIMENTARES COM SUAS RESPECTIVAS FUNÇÕES E LIMITES MÁXIMOS PARA PRODUTOS DE FRUTAS E DE VEGETAIS.** SAÚDE, M. D. Brasília: 19 p. 2013.

AOCS. Cd 9-57 Oxirane Oxygen. In: FIRESTONE, D. (Ed.). **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS:** AOCS, 2009. cap. Sampling and Analysis of Commercial Fats and Oils, p.1200. ISBN 978-1-893997-74-5.

AQUINTI, L.; ROIZARD, D.; BELBACHIR, M. PVC-activated carbon based matrices: A promising combination for pervaporation membranes useful for aromatic-alkane separations. **Separation and Purification Technology**, v. 147, p. 51-61, 6/16/ 2015. ISSN 1383-5866. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615002312> >.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática.** 3. Viçosa: Editora UFV, 2004. 478 ISBN 8572690441.

ASTM. **D882-12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.** West Conshohocken, PA: ASTM International 2012.

ASTM. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.** E 96/E96M-16: ASTM 2016.

ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 48, p. 51-62, 2// 2016. ISSN 0924-2244. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224415300960> >.

AZARAKHSH, N. et al. Lemongrass essential oil incorporated into alginate-based edible coating for shelf-life extension and quality retention of fresh-cut pineapple. **Postharvest Biology and Technology**, v. 88, n. 0, p. 1-7, 2014. ISSN 0925-5214. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521413002792> >.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v. 87, n. 6, p. 1815-1835, 2010. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261910000255> >.

BALZER, P. S. **ESTUDO COMPARATIVO DO EFEITO PLASTIFICANTE DE POLICAPROLACTONA E DIOCTIL FTALATO EM POLI (CLORETO DE VINILA)**. 2009. 127 (Doutorado). Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BANERJEE, A. et al. Gamma irradiation inhibits wound induced browning in shredded cabbage. **Food Chemistry**, v. 173, n. 0, p. 38-44, 2015. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614015556> >.

BARBOSA, L. C. A. **ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO: NA CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**. Viçosa: Editora UFV, 2011. 189 ISBN 9788572692809.

BARBOSA-PEREIRA, L. et al. Development of new active packaging films containing bioactive nanocomposites. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 26, n. 0, p. 310-318, 2014. ISSN 1466-8564. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466856414000976> >.

_____. Development of new active packaging films coated with natural phenolic compounds to improve the oxidative stability of beef. **Meat Science**, v. 97, n. 2, p. 249-254, 2014. ISSN 0309-1740. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0309174014000424> >.

BARRY, H. Food-Derived Antioxidants. In: (Ed.). **Handbook of Antioxidants**: CRC Press, 2001. ISBN 978-0-8247-0547-3.

BELTRÁN, M.; GARCÍA, J. C.; MARCILLA, A. Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 4, p. 453-462, 1997/04/01 1997. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305796002133> >.

BELTRÁN, M.; MARCILLA, A. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY APPLIED TO THE STUDY OF PVC DECOMPOSITION. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 7, p. 1135-1142, 7// 1997. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305797000013> >.

BENANIBA, M. T.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; GELBARD, G. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 3, p. 501-505, // 2001. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391001001707> >.

BENANIBA, M. T.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; GELBARD, G.. Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 2, p. 245-249, // 2003. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391003001782> >.

BERG, R. W.; OTERO, A. D. Analysis of adipate ester contents in poly(vinyl chloride) plastics by means of FT-Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 42, n. 2, p. 222-225, 11/24/2006. ISSN 0924-2031. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092420310600083X> >.

BEYER, G. Organoclays as flame retardants for PVC. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. 6, p. 485-488, 2008. ISSN 1099-1581. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pat.1087> >.

BEZERGIANNI, S.; KALOGIANNI, A.; DIMITRIADIS, A. Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing. **Fuel**, v. 93, n. 0, p. 638-641, 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111005278> >.

BOEING, H. et al. Critical review: vegetables and fruit in the prevention of chronic diseases. **European Journal of Nutrition**, v. 51, n. 6, p. 637-663, 2012// 2012. ISSN 1436-6215. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00394-012-0380-y> >.

BOISVERT, A. et al. In vitro functional screening as a means to identify new plasticizers devoid of reproductive toxicity. **Environmental Research**, v. 150, p. 496-512, 10// 2016. ISSN 0013-9351. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935116302687> >.

BOLUMAR, T.; ANDERSEN, M. L.; ORLIEN, V. Antioxidant active packaging for chicken meat processed by high pressure treatment. **Food Chemistry**, v. 129, n. 4, p. 1406-1412, 2011. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814611007850> >.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Improved thermo-oxidative stability of structurally modified waste cooking oil methyl esters for bio-lubricant application. **Journal of Cleaner Production**, 2015. ISSN 0959-6526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615007751> >.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. **Technometrics**, v. 2, n. 4, p. 455-475, 1960/11/01 1960. ISSN 0040-1706. Disponível

em: < <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00401706.1960.10489912> >. Acesso em: 2015/09/09.

BRÜHL, L.; WEISSHAAR, R.; MATTHÄUS, B. Epoxy fatty acids in used frying fats and oils, edible oils and chocolate and their formation in oils during heating. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 118, n. 3, p. 425-434, 2016. ISSN 1438-9312. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201500235> >.

BUENO-FERRER, C.; GARRIGOS, M.; JIMENEZ, A. Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 11, p. 2207-2212, NOV 2010 2010. ISSN 0141-3910.

BUERA, M. P.; LOZANO, R. D.; PETRIELLA, C. Definition of colour in the non enzymatic browning process. **Die Farbe**, v. 32, n. 33, p. 318-322, 1986.

BUI, T. T. et al. Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters. **Science of The Total Environment**, v. 541, p. 451-467, 1/15/ 2016. ISSN 0048-9697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715306963> >.

BUSOLO, M. A.; LAGARON, J. M. Antioxidant polyethylene films based on a resveratrol containing Clay of Interest in Food Packaging Applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 6, p. 30-41, 12// 2015. ISSN 2214-2894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289415300119> >.

BUSTOS, M. C.; MAZZOBRE, M. F.; BUERA, M. P. Stabilization of refrigerated avocado pulp: Effect of Allium and Brassica extracts on enzymatic browning. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 89-97, 2015. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643814007294> >.

CALATAYUD, M. et al. Active films based on cocoa extract with antioxidant, antimicrobial and biological applications. **Food Chemistry**, v. 139, n. 1-4, p. 51-58, 8/15/ 2013. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613001325> >.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. Artliber, 2007. 280 ISBN 8588098195.

CARRIZO, D. et al. Extension of shelf life of two fatty foods using a new antioxidant multilayer packaging containing green tea extract. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 33, p. 534-541, 2// 2016. ISSN 1466-8564. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466856415002106> >.

CATANI, R. A.; ALCARDE, J. C. "O pH de soluções de ácido acético, cítrico, oxálico e tartárico". **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, v. 23, p. 145-163, 1966. ISSN 0071-1276.

CHAMBI, H. N. M.; GROSSO, C. R. F. Mechanical and water vapor permeability properties of biodegradable films based on methylcellulose, glucomannan, pectin and gelatin. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 31, p. 739-746, 2011. ISSN 0101-2061.

CHARLES, F.; GUILLAUME, C.; GONTARD, N. Effect of passive and active modified atmosphere packaging on quality changes of fresh endives. **Postharvest Biology and Technology**, v. 48, n. 1, p. 22-29, 2008. ISSN 0925-5214. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521407003407> >.

CHAVAN, A. P.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted synthesis of epoxidized sunflower oil and application as plasticizer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 842-850, 2015. ISSN 1226-086X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14002196> >.

CHEN, J. et al. Thermal behavior of epoxidized cardanol diethyl phosphate as novel renewable plasticizer for poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 126, p. 58-64, 4// 2016. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016300180> >.

CHENG, Y. et al. The effects of modified atmosphere packaging on core browning and the expression patterns of PPO and PAL genes in 'Yali' pears during cold storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 2, Part 2, p. 1243-1248, 2015. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002364381400560X> >.

CHOU, T. C.; CHANG, J. Y. Acetic-Acid as an Oxygen Carrier between 2 Phases for Epoxidation of Oleic-Acid. **Chemical Engineering Communications**, v. 41, n. 1-6, p. 253-266, 1986. ISSN 0098-6445. Disponível em: < <Go to ISI>://A1986C573300014 >.

CHUA, S. C.; XU, X. B.; GUO, Z. Emerging sustainable technology for epoxidation directed toward plant oil-based plasticizers. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 10, p. 1439-1451, Oct 2012. ISSN 1359-5113. Disponível em: < <Go to ISI>://000307203100001 >.

COAKER, W. Flexible PVC. In: WILKES, C. E. (Ed.). **PVC Handbook**: Hanser, 2005. cap. 10, p.723. ISBN 1569903794.

COLTRO, L. et al. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study. **Food Control**, v. 44, p. 118-129, OCT 2014 2014. ISSN 0956-7135.

COLTRO, L.; PITTA, J.; MADALENO, E. Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 272-278, APR 2013 2013. ISSN 0142-9418.

COLÍN-CHÁVEZ, C.; SOTO-VALDEZ, H.; PERALTA, E. Diffusion of carotenoids from mono and bilayer polyethylene active packaging into soybean oil. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 1, n. 2, p. 170-178, 2014. ISSN 2214-2894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289414000167> >.

COONEY, T. I. **Epoxidised Resins from Natural Renewable Resources**. 2009. 104 Dissertation (Bachelor of Engineering (Mechanical)). Faculty of Engineering and Surveying, University of Southern Queensland

CORTOLANO, F. P. Antioxidants and UV stabilizers: A summary of their utilization in PVC. **Journal of Vinyl Technology**, v. 15, n. 2, p. 69-75, 1993. ISSN 1548-0585. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.730150207> >.

DA SILVA, M. et al. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Polymer Testing**, v. 30, n. 5, p. 478-484, AUG 2011 2011. ISSN 0142-9418.

DANIELS, P. H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 15, n. 4, p. 219-223, 2009. ISSN 1548-0585. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20211> >.

DEMERTZIS, P. G.; RIGANAKOS, K. A.; AKRIDA-DEMERTZI, K. Study of compatibility of PVC and polyester-type plasticizer blends by inverse gas chromatography. **European Polymer Journal**, v. 26, n. 2, p. 137-140, 1990/01/01 1990. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0014305790901776> >.

DENOYA, G. I.; VAUDAGNA, S. R.; POLENTA, G. Effect of high pressure processing and vacuum packaging on the preservation of fresh-cut peaches. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, Part 2, p. 801-806, 2015. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643814005921> >.

DRAKE, S. R.; MIELKE, E. A.; ELFVING, D. C. Maturity and Storage Quality of 'Concorde' Pears. **HortTechnology**, v. 14, n. 2, p. 250-256, 2004.

D'AQUINO, S. et al. Influence of modified atmosphere packaging on postharvest quality of cherry tomatoes held at 20 °C. **Postharvest Biology and Technology**, v. 115, p. 103-112, 5// 2016. ISSN 0925-5214. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521415301964> >.

ELZEY, B.; POLLARD, D.; FAKAYODE, S. O. Determination of adulterated neem and flaxseed oil compositions by FTIR spectroscopy and multivariate regression analysis. **Food Control**, v. 68, p. 303-309, 10// 2016. ISSN 0956-7135. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713516301773> >.

ERYTHROPEL, H. C. et al. Designing green plasticizers: Influence of molecule geometry and alkyl chain length on the plasticizing effectiveness of diester plasticizers in PVC blends. **Polymer**, v. 89, p. 18-27, 4/20/ 2016. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386116301112> >.

ESPITIA, P. J. P. et al. Optimal antimicrobial formulation and physical–mechanical properties of edible films based on açai and pectin for food preservation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 2, n. 1, p. 38-49, 9// 2014. ISSN 2214-2894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289414000477> >.

FANKHAUSER-NOTI, A. et al. Assessment of epoxidized soy bean oil (ESBO) migrating into foods: Comparison with ESBO-like epoxy fatty acids in our normal diet. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, n. 8, p. 1279-1286, 8// 2006. ISSN 0278-6915. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691506000317> >.

FAO. **CODEX STAN 210-1999 - CODEX STANDARD FOR NAMED VEGETABLE OIL** 1999.

FINDLEY, T. W.; SWERN, D.; SCANLAN, J. T. Epoxidation of Unsaturated Fatty Materials with Peracetic Acid in Glacial Acetic Acid Solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 67, n. 3, p. 412-414, 1945. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://A1945UB17500018 >.

FONTANELLA, S. et al. Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 4, p. 875-884, 4// 2013. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013000049> >.

FRAS, I.; CASSAGNAU, P.; MICHEL, A. Lubrication and slip flow during extrusion of plasticized PVC compounds in the presence of lead stabilizer. **Polymer**, v. 40, n. 5, p. 1261-1269, 3// 1999. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386198003395> >.

FRIMPONG, G. K. et al. Effect of gamma irradiation on microbial quality of minimally processed carrot and lettuce: A case study in Greater Accra region of Ghana. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 110, p. 12-16, 5// 2015. ISSN 0969-806X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X15000183> >.

GALLI, F. et al. Vitamin E: Emerging aspects and new directions. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 102, p. 16-36, 1// 2017. ISSN 0891-5849. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0891584916304324> >.

GANDINI, A.; LACERDA, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. **Progress in Polymer Science**, v. 48, p. 1-39, 9// 2015. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670015000118> >.

GARCIA, P. S. et al. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, p. 1507-1510, 2011. ISSN 0100-4042.

GHIDELLI, C. et al. Extending the shelf life of fresh-cut eggplant with a soy protein–cysteine based edible coating and modified atmosphere packaging. **Postharvest Biology and Technology**, v. 95, n. 0, p. 81-87, 2014. ISSN 0925-5214. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521414001136> >.

GHIDELLI, C. et al. Novel approaches to control browning of fresh-cut artichoke: Effect of a soy protein-based coating and modified atmosphere packaging. **Postharvest Biology and Technology**, v. 99, n. 0, p. 105-113, 1// 2015. ISSN 0925-5214. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521414002427> >.

GIBBS, J. H.; DIMARZIO, E. A. Nature of the Glass Transition and the Glassy State. **The Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 3, p. 373-383, 1958. Disponível em: < <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/28/3/10.1063/1.1744141> >.

GIMENO, P. et al. Identification and quantification of 14 phthalates and 5 non-phthalate plasticizers in PVC medical devices by GC–MS. **Journal of Chromatography B**, v. 949–950, p. 99-108, 2/15/ 2014. ISSN 1570-0232. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023213007265> >.

GOBIN, M. et al. Synthesis and characterisation of bio-based polyester materials from vegetable oil and short to long chain dicarboxylic acids. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 213-220, 2015. ISSN 0926-6690. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015002307> >.

GOMES, C. A. O. A., A. L. B.; FREIRE JUNIOR, M.; CENCI, S. A. **Hortalças Minimamente Processadas**. EMBRAPA. Brasília, BR: EMBRAPA 2005.

GOMES, M. H. et al. Polyphenoloxidase activity and browning in fresh-cut ‘Rocha’ pear as affected by pH, phenolic substrates, and antibrowning additives. **Postharvest Biology and Technology**, v. 91, n. 0, p. 32-38, 2014. ISSN 0925-5214. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521413003736> >.

GONZÁLEZ-ORTIZ, L. J. et al. Thermal stability of plasticized poly(vinyl chloride) compounds stabilized with pre-heated mixtures of calcium and/or zinc stearates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 154-161, 10// 2005. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005001485> >.

GONZÁLEZ-ORTIZ, L. J. et al. Effect of stearate preheating on the thermal stability of plasticized PVC compounds. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2715-2722, 11// 2006. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391006001212> >.

GOULAS, A. E. et al. Migration of di(2-ethylhexyl) adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into sweetened sesame paste (halawa tehineh): Kinetic and penetration study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, n. 4, p. 585-591, 4// 2007. ISSN 0278-6915. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691506002948> >.

GROSSO, C. et al. Box–Behnken factorial design to obtain a phenolic-rich extract from the aerial parts of *Chelidonium majus* L. **Talanta**, v. 130, p. 128-136, 2014. ISSN 0039-9140. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914014004998> >.

GUADARRAMA-ZEMPOALTECA, Y. et al. Lysozyme immobilization onto PVC catheters grafted with NVCL and HEMA for reduction of bacterial adhesion. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 126, p. 1-8, 9// 2016. ISSN 0969-806X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X16301335> >.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 75, n. 1, p. 1-11, 1997. ISSN 1097-0010. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199709\)75:1<1::AID-JSFA842>3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199709)75:1<1::AID-JSFA842>3.0.CO;2-R) >.

GUZATTO, R.; DE MARTINI, T. L.; SAMIOS, D. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 2083-2088, 2011. ISSN 0378-3820. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382011002335> >.

HOLDERBAUM, D. F. K., T.; KUDO, T.; GUERRA, M. P. Enzymatic Browning, Polyphenol Oxidase Activity, and Polyphenols in Four Apple Cultivars: Dynamics during Fruit Development. **HortScience**, v. 45, n. 8, p. 1150-1154, 2010.

IDROVO ENCALADA, A. M. et al. Carrot fiber (CF) composite films for antioxidant preservation: Particle size effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1041-1051, 1/20/ 2016. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715009741> >.

ISLAM, N. Z. M. et al. Effect of pro-degradant additive on photo-oxidative aging of polypropylene film. **Sains Malaysiana**, v. 40, n. 7, p. 803-808, 2011. Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-79960283266&partnerID=40&md5=46d955f431ac58dca433bf741d2b3b50> >.

JAKUBOWICZ, I.; MÖLLER, K. An FTIR, impact strength and thermal analysis investigation of a PVC window frame naturally aged for 20 years. **Polymer Degradation and Stability**, v. 36, n. 2, p. 111-120, 1992/01/01 1992. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014139109290146V> >.

JUNG, J.; ZHAO, Y. Chapter 18 - Antimicrobial Packaging for Fresh and Minimally Processed Fruits and Vegetables A2 - Barros-Velázquez, Jorge. In: (Ed.). **Antimicrobial Food Packaging**. San Diego: Academic Press, 2016. p.243-256. ISBN 978-0-12-800723-5.

KADAM, A. et al. Biodegradable biobased epoxy resin from karanja oil. **Polymer**, v. 72, p. 82-92, 8/18/ 2015. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386115300847> >.

KARMALM, P. et al. Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 12, p. 2275-2281, 12// 2009. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391009002651> >.

KARMALM, P. et al. Network formation by epoxidised soybean oil in plastisol poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 11, p. 1986-1990, 11// 2009. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391009002663> >.

KIM, D.-H. et al. Browning control of fresh-cut lettuce by phytoncide treatment. **Food Chemistry**, v. 159, n. 0, p. 188-192, 2014. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614004312> >.

KOH, E.; SURH, J. Food types and frying frequency affect the lipid oxidation of deep frying oil for the preparation of school meals in Korea. **Food Chemistry**, v. 174, p. 467-472, 2015. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614018160> >.

KRAUSKOPF, L. G. How about alternatives to phthalate plasticizers? **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 9, n. 4, p. 159-171, 2003. ISSN 1548-0585. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.10079> >.

KRAUSKOPF, L. G. G., A. Plasticizers. In: WILKES, C. S., J.; DANIELS, C. (Ed.). **PVC Handbook**: Hanser Publications, 2005. p.723. ISBN 9781569903797.

KUPLENNIK, N. et al. Antimicrobial packaging based on linear low-density polyethylene compounded with potassium sorbate. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, Part 1, p. 278-286, 6// 2015. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643815000067> >.

LAFARGE, J. et al. Design of self-disinfecting PVC surfaces using the click chemistry. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 11, p. 1464-1472, 11// 2013. ISSN 1381-5148. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514813001806> >.

LEVCHIK, S. V.; WEIL, E. D. Overview of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, n. 10, p. 707-716, 2005. ISSN 1099-1581. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pat.645> >.

LI, J.-H. et al. Preparation and characterization of active gelatin-based films incorporated with natural antioxidants. **Food Hydrocolloids**, v. 37, n. 0, p. 166-173, 2014. ISSN 0268-005X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13003329> >.

LI, M. et al. Preparation of a new liquid thermal stabilizer from rosin and fatty acid and study of the properties of the stabilized PVC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 109, p. 129-136, 11// 2014. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391014002675> >.

LIN, Y.-J. et al. Modulating effect of Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 2, p. 286-293, 5// 2005. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004003763> >.

LORENZO, J. M.; BATLLE, R.; GÓMEZ, M. Extension of the shelf-life of foal meat with two antioxidant active packaging systems. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 1, p. 181-188, 2014. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643814002667> >.

LU, S. et al. Efficacy of sodium chlorite as an inhibitor of enzymatic browning in apple slices. **Food Chemistry**, v. 104, n. 2, p. 824-829, // 2007. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814607000131> >.

LUCIANI, V. et al. Upgrading of PVC rich wastes by magnetic density separation and hyperspectral imaging quality control. **Waste Management**, v. 45, p. 118-125, 11// 2015. ISSN 0956-053X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X14004991> >.

LUO, Y. et al. Dual effectiveness of sodium chlorite for enzymatic browning inhibition and microbial inactivation on fresh-cut apples. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 7, p. 1621-1625, 2011. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643811000727> >.

LUO, Y. B.-C., G. V. Enzymatic browning and its inhibition in new apple cultivars slices using 4-hexylresorcinol in combination with ascorbic acid. **Food Science and Technology International**, n. 3, p. 195-201, 1997.

LÓPEZ DE DICASTILLO, C. et al. Cross-linked methyl cellulose films with murta fruit extract for antioxidant and antimicrobial active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 335-344, 10// 2016. ISSN 0268-005X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16301011> >.

LÓPEZ DE DICASTILLO, C. et al. Antioxidant films based on cross-linked methyl cellulose and native Chilean berry for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1052-1060, 1/20/ 2016. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715009935> >.

MACHOVSKY, M. et al. Antibacterial performance of ZnO-based fillers with mesoscale structured morphology in model medical PVC composites. **Materials Science and Engineering: C**, v. 41, p. 70-77, 8/1/ 2014. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493114002264> >.

MANDAL, D. K. et al. Radiation-induced grafting of acrylic acid onto polypropylene film and its biodegradability. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 123, p. 37-45, 6// 2016. ISSN 0969-806X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X16300548> >.

MANDOLESI DE ARAÚJO, C. D. et al. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, n. 0, p. 445-452, 2013. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113003912> >.

MANZOCCO, L. et al. Surface decontamination of fresh-cut apple by UV-C light exposure: Effects on structure, colour and sensory properties. **Postharvest Biology and Technology**, v. 61, n. 2-3, p. 165-171, 8// 2011. ISSN 0925-5214. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521411000731> >. Acesso em: 2011/9//.

MARAIS, S. et al. Transport of water and gases through EVA/PVC blend films—permeation and DSC investigations. **Polymer Testing**, v. 23, n. 4, p. 475-486, 6// 2004. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941803001168> >.

MARCILLA, A.; GARCIA, S.; GARCIA-QUESADA, J. C. Migrability of PVC plasticizers. **Polymer Testing**, v. 27, n. 2, p. 221-233, 4// 2008. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941807001705> >.

MARCOS, B. et al. Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing α -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 1, n. 2, p. 140-150, 2014. ISSN 2214-2894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289414000350> >.

MARMESAT, S. et al. Quality of used frying fats and oils: comparison of rapid tests based on chemical and physical oil properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 42, n. 5, p. 601-608, 2007. ISSN 1365-2621. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01284.x> >.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 3, p. R39-R55, 2007. ISSN 1750-3841. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x> >.

MARTIN, T. M.; YOUNG, D. M. Correlation of the glass transition temperature of plasticized PVC using a lattice fluid model. **Polymer**, v. 44, n. 16, p. 4747-4754, 7// 2003. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386103004464> >.

MASKAN, M. Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying. **Journal of Food Engineering**, v. 48, n. 2, p. 169-175, 5// 2001. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877400001540> >.

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009. 88 (Mestrado). Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MOSER, B. R. Influence of extended storage on fuel properties of methyl esters prepared from canola, palm, soybean and sunflower oils. **Renewable Energy**, v. 36, n. 4, p. 1221-1226, 4// 2011. ISSN 0960-1481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148110004805> >.

MURIEL-GALET, V. et al. Antioxidant and antimicrobial properties of ethylene vinyl alcohol copolymer films based on the release of oregano essential oil and green tea extract components. **Journal of Food Engineering**, v. 149, n. 0, p. 9-16, 2015. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877414004270> >.

NATRAJAN, N.; SHELDON, B. W. Efficacy of Nisin-Coated Polymer Films To Inactivate Salmonella Typhimurium on Fresh Broiler Skin. **Journal of Food Protection**, v. 63, n. 9, p. 1189-1196, // 2000. Disponível em: < <http://www.ingentaconnect.com/content/iafp/jfp/2000/00000063/00000009/art00005> >.

NING, W. et al. The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 3, p. 446-453, 2/1/ 2007. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861706002967> >.

NOREEN, A. et al. A critical review of algal biomass: A versatile platform of bio-based polyesters from renewable resources. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 937-949, 5// 2016. ISSN 0141-8130. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014181301630068X> >.

OECD/FAO. OECD-FAO Agricultural Outlook 2015. 2015. Disponível em: < /content/book/agr_outlook-2015-en >.

OLIVEIRA, M. et al. Application of modified atmosphere packaging as a safety approach to fresh-cut fruits and vegetables – A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 46, n. 1, p. 13-26, 11// 2015. ISSN 0924-2244. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224415001843> >.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A.-J. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 1, p. 36-60, 2013// 2013. ISSN 1935-5149. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-012-0867-9> >.

PATRIGNANI, F. et al. Innovative strategies based on the use of essential oils and their components to improve safety, shelf-life and quality of minimally processed fruits and vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 46, n. 2, Part B, p. 311-319, 12// 2015. ISSN 0924-2244. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092422441500076X> >.

PEDERSEN, G. A. et al. Migration of epoxidized soybean oil (ESBO) and phthalates from twist closures into food and enforcement of the overall migration limit. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 25, n. 4, p. 503-510, 2008/04/01 2008. ISSN 1944-0049. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/02652030701519088> >.

PEELMAN, N. et al. Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 32, n. 2, p. 128-141, AUG 2013 2013. ISSN 0924-2244.

PELLEY, J. Designing “green” plasticizers. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 16, p. 5838-5838, 2008/08/01 2008. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es801828p> >.

PEREIRA, G. G. et al. α -Tocopherol acetate-loaded chitosan microparticles: Stability during spray drying process, photostability and swelling evaluation. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 30, Part A, p. 220-224, 12// 2015. ISSN 1773-2247. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1773224715300472> >.

PEREZ, J. D. E. et al. Production and Characterization of Epoxidized Canola Oil. **Transactions of the Asabe**, v. 52, n. 4, p. 1289-1297, Jul-Aug 2009. ISSN 0001-2351. Disponível em: < <Go to ISI>://000269783100025 >.

PEREZ-GAGO, M. B. et al. Effect of whey protein- and hydroxypropyl methylcellulose-based edible composite coatings on color change of fresh-cut apples. **Postharvest Biology and Technology**, v. 36, n. 1, p. 77-85, 2005. ISSN 0925-5214. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521404002601> >.

PEREZ-GAGO, M. B.; SERRA, M.; RÍO, M. A. D. Color change of fresh-cut apples coated with whey protein concentrate-based edible coatings. **Postharvest Biology and Technology**, v. 39, n. 1, p. 84-92, 1// 2006. ISSN 0925-5214. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521405001869> >.

PETROVIC, Z. S. et al. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxoacetic and peroxoformic acids - kinetics and side reactions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, n. 5, p. 293-299, May 2002. ISSN 1438-7697. Disponível em: < <Go to ISI>://000175812400008 >.

QI, Y.; YIN, X.; ZHANG, J. Transparent and heat-insulation plasticized polyvinyl chloride (PVC) thin film with solar spectrally selective property. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 151, p. 30-35, 7// 2016. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024816000787> >.

QUINTANA, R. et al. Compatibilization of co-plasticized cellulose acetate/water soluble polymers blends by reactive extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 126, p. 31-38, 4// 2016. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391015301737> >.

RAJENDRAN, S.; UMA, T. Effect of ZrO₂ on conductivity of PVC-PMMA-LiBF₄-DBP polymer electrolytes. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 1, p. 31-34, 2000// 2000. ISSN 0973-7669. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF02708608> >.

RAMOS, M. et al. Development of novel nano-biocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging. **Food Chemistry**, v. 162, p. 149-155, 11/1/ 2014. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614005718> >.

REIS, N.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Discrimination between roasted coffee, roasted corn and coffee husks by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 715-722, 3// 2013. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643812003003> >.

RIAZ, U. et al. Compatibility and biodegradability studies of linseed oil epoxy and PVC blends. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 3, p. 396-401, 3// 2010. ISSN 0961-9534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953409002414> >.

RICO, J. A. P.; SAUER, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, n. 0, p. 513-529, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115000386> >.

ROBLES-SÁNCHEZ, R. M. et al. Influence of alginate-based edible coating as carrier of antibrowning agents on bioactive compounds and antioxidant activity in fresh-cut Kent mangoes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 240-246, 2013. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643812002381> >.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. **Polímeros**, v. 17, p. 263-275, 2007. ISSN 0104-1428. Disponível em: <

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282007000300018&nrm=iso >.

ROJAS-GRAÜ, M. A.; TAPIA, M. S.; MARTÍN-BELLOSO, O. Using polysaccharide-based edible coatings to maintain quality of fresh-cut Fuji apples. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 1, p. 139-147, 2008. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643807000436> >.

SANDHYA. Modified atmosphere packaging of fresh produce: Current status and future needs. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 3, p. 381-392, 2010. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643809001546> >.

SANLI, H.; CANAKCI, M.; ALPTEKIN, E. Predicting the higher heating values of waste frying oils as potential biodiesel feedstock. **Fuel**, v. 115, p. 850-854, 1// 2014. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113000239> >.

SAPERS, G. M. M., R. L. Browning Inhibition in Fresh-Cut Pears. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 2, p. 342-346, 1998 1998.

SCHILLER, M. 1 - PVC Stabilizers. In: (Ed.). **PVC Stabilizers/Additive**: Hanser, 2015. p.1-114. ISBN 978-1-56990-543-2.

SCHUMB, W. C. Stability of Concentrated Hydrogen Peroxide Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 41, n. 5, p. 992-1003, 1949/05/01 1949. ISSN 0019-7866. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ie50473a026> >.

SHARMA, S.; RAO, T. V. R. Xanthan gum based edible coating enriched with cinnamic acid prevents browning and extends the shelf-life of fresh-cut pears. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, Part 2, p. 791-800, 2015. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643814007750> >.

SIEMANN, U. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. In: (Ed.). **Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. p.1-14. ISBN 978-3-540-31510-0.

SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634-643, 2008. ISSN 0924-2244. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224408002185> >.

SIRIPATRAWAN, U.; VITCHAYAKITTI, W. Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 695-702, 12// 2016. ISSN 0268-005X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16302508> >.

SIROLI, L. et al. Innovative strategies based on the use of bio-control agents to improve the safety, shelf-life and quality of minimally processed fruits and vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 46, n. 2, Part B, p. 302-310, 12// 2015. ISSN 0924-2244. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224415001211> >.

SIROLI, L. et al. Use of a nisin-producing *Lactococcus lactis* strain, combined with natural antimicrobials, to improve the safety and shelf-life of minimally processed sliced apples. **Food Microbiology**, v. 54, p. 11-19, 4// 2016. ISSN 0740-0020. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0740002015002105> >.

SON, S. M.; MOON, K. D.; LEE, C. Y. Inhibitory effects of various antibrowning agents on apple slices. **Food Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 23-30, 4// 2001. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814600002740> >.

SONG, N.-B. et al. Development of a chicken feather protein film containing clove oil and its application in smoked salmon packaging. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 2, p. 453-460, 2014. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002364381400070X> >.

SPIEKERMANN, R. New lubricants offer higher efficiency in PVC extrusion. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 10, n. 5, p. 26-31, 9// 2008. ISSN 1464-391X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1464391X08701739> >. Acesso em: 2008/10//.

SUNG, S. et al. Antimicrobial agents for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 33, n. 2, p. 110-123, OCT 2013 2013. ISSN 0924-2244.

SUZUKI, A. H. et al. Biological Materials as Precursors for the Production of Resins. In: DANIELS, J. A. (Ed.). **Advances in Environmental Research**. New York, USA, v.49, 2016. cap. 1, ISBN 978-1-63484-990-6.

TABB, D. L.; KOENIG, J. L. Fourier Transform Infrared Study of Plasticized and Unplasticized Poly(vinyl chloride). **Macromolecules**, v. 8, n. 6, p. 929-934, 1975/11/01 1975. ISSN 0024-9297. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ma60048a043> >.

TEE, Y. B. et al. Toughening Poly(Lactic Acid) and Aiding the Melt-compounding with Bio-sourced Plasticizers. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, n. 0, p. 289-295, 2014. ISSN 2210-7843. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210784314000424> >.

TESTAI, E. et al. The safety of medical devices containing DEHP plasticized PVC or other plasticizers on neonates and other groups possibly at risk (2015 update). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 76, p. 209-210, 4// 2016. ISSN 0273-2300. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273230016300137> >.

VENKATACHALAM, K.; MEENUNE, M. Changes in physiochemical quality and browning related enzyme activity of longkong fruit during four different weeks of on-tree maturation. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1437-1442, 4/15/ 2012. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814611014555> >.

VIEIRA, M. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254-263, MAR 2011 2011. ISSN 0014-3057.

VILLANUEVA, M. E. et al. Antimicrobial surface functionalization of PVC by a guanidine based antimicrobial polymer. **Materials Science and Engineering: C**, v. 67, p. 214-220, 10/1/ 2016. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493116304775> >.

VLČEK, T.; PETROVIĆ, Z. S. Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 3, p. 247-252, 2006// 2006. ISSN 1558-9331. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-006-1200-4> >.

WARD, G. Modified Atmosphere Packaging for Extending Storage Life of Fresh Fruits and Vegetables. In: (Ed.). **Reference Module in Food Science**: Elsevier, 2016. ISBN 978-0-08-100596-5.

WOO, L. et al. Advances in International Thermal Sciences: Polymers, Inorganics, Biological Materials and Techniques Relating dynamic mechanical data to flexible PVC low temperature performance. **Thermochimica Acta**, v. 284, n. 1, p. 57-66, 1996/07/25 1996. ISSN 0040-6031. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603196028900> >.

WRONA, M.; BENTAYEB, K.; NERÍN, C. A novel active packaging for extending the shelf-life of fresh mushrooms (*Agaricus bisporus*). **Food Control**, v. 54, n. 0, p. 200-207, 2015. ISSN 0956-7135. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713515000882> >.

WU, Z. S.; ZHANG, M.; WANG, S. Effects of high pressure argon treatments on the quality of fresh-cut apples at cold storage. **Food Control**, v. 23, n. 1, p. 120-127, 2012. ISSN 0956-7135. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713511002507> >.

WÓJCICKI, K. et al. Near and mid infrared spectroscopy and multivariate data analysis in studies of oxidation of edible oils. **Food Chemistry**, v. 187, p. 416-423, 2015. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615005920> >.

XIAO, Z. et al. Combined effects of sodium chlorite dip treatment and chitosan coatings on the quality of fresh-cut d'Anjou pears. **Postharvest Biology and Technology**, v. 62, n. 3, p. 319-326, 2011. ISSN 0925-5214. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521411001748> >.

YAAKOB, Z. et al. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, n. 0, p. 184-193, 2013. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112005588> >.

YAN, S.; YANG, T.; LUO, Y. The mechanism of ethanol treatment on inhibiting lettuce enzymatic browning and microbial growth. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 383-390, 2015. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643815001449> >.

YANG, D. et al. "Green" films from renewable resources: Properties of epoxidized soybean oil plasticized ethyl cellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 0, p. 198-206, 2014. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713012575> >.

YIN, B. et al. Glucose esters as biobased PVC plasticizers. **European Polymer Journal**, v. 58, p. 34-40, SEP 2014 2014. ISSN 0014-3057.

YOSHIMURA, Y. et al. Green polymer chemistry: One-pot, metal-free synthesis of macromonomer via direct polycondensation of lactic acid and its radical polymerization to graft and comb polymers. **Polymer**, v. 90, p. 342-350, 5/4/ 2016. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386116301665> >.

YU, J. et al. Thermal degradation of PVC: A review. **Waste Management**, v. 48, p. 300-314, 2// 2016. ISSN 0956-053X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15302233> >.

ZAMBRANO-ZARAGOZA, M. L. et al. The effect of nano-coatings with α -tocopherol and xanthan gum on shelf-life and browning index of fresh-cut "Red Delicious" apples. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 22, p. 188-196, 4// 2014a. ISSN 1466-8564. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S146685641300146X> >.

ZHANG, Q. et al. Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1607-1613, 2012. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461101733X> >.

ZHOU, D. et al. Salicylic acid inhibits enzymatic browning of fresh-cut Chinese chestnut (*Castanea mollissima*) by competitively inhibiting polyphenol oxidase. **Food Chemistry**, v. 171, n. 0, p. 19-25, 2015. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614013405> >.

Anexos

ANEXO A - Tabela com os resultados de ANOVA com teste de Tukey para as amostras da mesma replicata, realizadas a temperatura ambiente, com diferentes tratamentos no dia 0.

Maçã Rep 1			Maçã Rep 2		
Tratamento	L*	BI	Tratamento	L*	BI
Controle	80,33a	56,39e	Controle	79,82a	53,04f
35	79,97b	59,63d	35	77,30d	61,77c
AC 5	80,24a	60,81cd	AC 5	77,39d	62,63b
AC 10	77,25d	68,31b	AC 10	78,20c	55,09e
Vit E 5	77,11d	72,50a	Vit E 5	77,50d	67,91a
Vit E 10	79,69c	62,09c	Vit E 10	78,75b	60,57d
Comercial	79,97b	57,61e	Comercial	79,93a	54,86e
Maçã Rep 3			Maçã Rep 4		
Tratamento	L*	BI	Tratamento	L*	BI
Controle	74,39c	68,88f	Controle	73,96b	70,37b
35	74,95b	74,87d	35	72,33c	71,04cd
AC 5	74,95b	77,14c	AC 5	71,58d	76,31b
AC 10	75,73a	67,11g	AC 10	73,83b	71,62c
Vit E 5	69,76f	85,05b	Vit E 5	69,80e	86,34a
Vit E 10	73,86d	71,76e	Vit E 10	75,34a	68,32d
Comercial	71,24e	88,52a	Comercial	75,34a	68,32d

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO B - Tabela com os resultados de ANOVA com teste de Tukey para as amostras da mesma replicata, em temperatura de refrigeração (5°C), com diferentes tratamento no dia 0.

Maçã Rep 1			Maçã Rep 2		
Tratamento	L*	BI	Tratamento	L*	BI
Controle	76,55c	66,48a	Controle	79,51b	57,24e
35	78,16b	62,32bc	35	76,55e	68,78a
AC 5	80,37a	49,94f	AC 5	78,25d	61,42d
AC 10	78,26b	64,26ab	AC 10	76,58e	63,58c
Vit E 5	78,15b	58,07e	Vit E 5	80,22a	53,42f
Vit E 10	76,75c	59,23de	Vit E 10	78,85c	50,05g
Comercial	76,39c	60,70cd	Comercial	78,64c	64,62b
Maçã Rep 3			Maçã Rep 4		
Tratamento	L*	BI	Tratamento	L*	BI
Controle	75,25c	60,28d	Controle	73,34c	61,54d
35	74,32d	66,92b	35	73,80bc	79,32a
AC 5	75,99b	71,49a	AC 5	74,44b	71,88b
AC 10	77,08a	60,69d	AC 10	76,80a	67,78c
Vit E 5	75,29c	64,78c	Vit E 5	73,97bc	70,31b
Vit E 10	76,38b	63,73c	Vit E 10	70,25e	78,04a
Comercial	74,59d	68,51b	Comercial	71,92d	66,92c

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO C - Tabelas com o resultado das análises de ANOVA com teste de Tukey para BI e L, para maçã a temperatura ambiente, replicata 1.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	56,39d	59,62c	60,81a	68,29a	72,51a	62,1a	57,61a
1	52,82e	61,61a	52,17b	60,17b	62,13b	56,63b	55,01b
2	56,81c	61,07ab	45,69c	53,96e	59,54d	53,09d	55,53b
3	58,64b	60,04c	43,30c	56,37d	60,04cd	52,98d	54,92b
4	64,40a	60,44bc	44,54c	57,95c	61,08bc	54,34c	55,56b
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	80,33a	79,97a	80,24a	77,26a	77,11a	79,69a	80,01a
1	74,61b	74,05b	76,87b	73,31bc	74,52b	73,64b	76,16c
2	74,78b	73,29c	76,86b	73,48b	73,62c	72,6d	75,82d
3	73,21c	73,13c	76,35c	73,06d	73,51c	72,51d	75,89d
4	70,49d	73,85b	76,23c	73,27c	73,82c	73,15c	76,62b

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO D - Tabela com o resultado das análises de ANOVA com teste de Tukey para BI e L, para maçã a temperatura ambiente, replicata 2.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	53,03d	61,77a	62,61a	55,11cd	67,91a	60,25a	54,87a
1	51,9e	58,12d	59,73b	56,70a	61,69b	55,71c	54,35a
2	53,91c	59,31c	56,79c	54,87d	58,48c	57,58b	52,58a
3	54,94b	59,79c	54,46d	55,46bc	56,81c	58,66b	54,01a
4	57,42a	60,65b	54,23d	55,87b	56,69c	58,71b	54,85a
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	79,83a	77,3a	77,39a	78,2a	77,50a	78,73a	79,93a
1	77,43b	77,07b	73,95b	74,70b	72,28b	73,34c	77,12b
2	76,61c	76,5c	73,95b	73,66c	71,68c	73,96b	76,30cd
3	75,94d	76,42c	74,07b	73,16c	72,02b	72,96d	75,98d
4	69,02d	77,2ab	74,08b	73,84c	71,54c	73,47c	76,65c

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO E - Tabela com o resultado das análises de ANOVA com teste de Tukey para BI e L, para maçã a temperatura ambiente, replicata 3.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	68,89b	74,84a	77,15a	67,11a	85,05a	71,78a	88,48a
1	60,78d	56,6b	60,91b	52,31b	68,00b	59,06c	75,32b
2	64,98c	51,82c	56,71d	50,18c	67,04b	58,56c	72,04c
3	73,3a	52,15c	57,94c	47,85d	65,97c	61,65b	72,47c
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	74,39a	74,95a	74,95a	75,73a	69,76a	73,76a	71,25a
1	72,47b	69,10b	73,77b	71,71b	69,86a	73,33b	70,22b
2	69,57c	67,98c	73,15b	70,33c	69,29b	72,49c	69,92b
3	65,79d	67,45d	71,77c	70,09c	67,98c	70,25d	68,39c

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO F - Tabela com o resultado das análises de ANOVA com teste de Tukey para BI e L, para maçã a temperatura ambiente, replicata 4.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	70,36a	71,46a	76,31a	71,63a	86,21a	68,37a	61,87a
1	55,97d	62,06b	60,09b	57,05b	68,58b	53,09b	51,71c
2	59,09c	61,47b	58,34c	56,51c	65,35c	52,41bc	52,44c
3	66,9b	61,77b	58,7c	53,37d	65,26c	53,28c	54,08b
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	73,96a	72,33a	71,58a	73,83a	69,81a	75,34a	75,5a
1	69,33b	70,53b	68,98b	71,45b	69,69ab	67,41c	68,26b
2	67,47c	70,04c	68,68c	70,63c	69,09b	68,10b	67,21d
3	58,46d	69,21d	67,82d	69,56d	68,20c	66,48d	67,51c

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO G - Tabela com o resultado das análises de ANOVA com teste de Tukey para BI e L, para maçã em temperatura de refrigeração, replicata 1.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	66,50c	62,26a	49,93i	64,28a	58,07a	59,21a	60,69a
1	56,70i	61,43a	55,24a	65,24a	56,45ab	53,78b	53,88bcd
2	54,84j	57,09b	54,62ab	60,31b	55,16bc	51,34bcd	54,31bcd
3	56,24i	55,90bc	54,68bcd	60,88bc	53,91cd	53,36b	54,29bcd
4	58,12gh	19,99h	54,34abc	61,34b	52,07def	52,22bcd	55,34abc
5	54,71j	55,47bc	51,57fgh	56,79efg	48,68hij	48,84bcd	51,62cd
6	57,22hi	56,04bc	51,17ghi	59,7c	52,14def	51,53bcd	53,83bcd
7	59,15fg	54,8cde	54,55ab	58,3d	52,7de	52,27bcd	53,82ab
8	60,79e	53,03f	52,3efg	58,06def	50,16fghi	53,08bc	53,88bcd
9	59,59f	54,93cd	53,73bcd	56,08g	51,37efg	51,53bcd	54,97abc
10	58,24g	55,36bc	52,49def	56,72fg	50,06fghi	52,35bcd	51,77cd
11	58,7fg	52,14fg	53,96abc	58,05de	49,73ghi	50,74bcd	54,02bcd
14	62,61d	55,99bc	53,21cde	56,78efg	49,13efgh	52,03bcd	52,42bcd
15	62,6d	53,18ef	50,91efg	55,54g	47,27j	49,86cd	52,18bcd
16	77,03b	55,33def	52,26fgh	56,59g	49,06hij	51,15bcd	48,7d
17	82,37a	51,05g	51,32hi	55,70g	47,55ij	49,76d	50,19cd
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	76,55a	78,16a	80,37a	78,26a	78,16a	76,75a	76,39a
1	76,58a	71,75efgh	76,11bc	74,75c	72,06c	72,47c	70,70b
2	76,66a	72,21cde	75,94bc	74,67b	70,98ij	72,35cd	69,44bc
3	76,55a	72,29cd	75,8b	74,19d	71,14hij	71,71ef	69,60bc
4	75,47bc	70,95ij	75,18cd	73,29ef	71,6def	71,87ef	69,04bc
5	75,97ab	71,98cdef	75,50bcd	74,69c	73,12b	73,28b	69,63bc
6	75,96ab	72,08cde	75,87bc	72,82g	71,56def	72,34cd	69,12bc
7	74,81cd	71,83defg	74,34de	73,11fg	71,2ghi	71,64ef	69,04c
8	74,88cd	72,93b	75,00cd	73,01fg	71,57def	71,85ef	69,5bc
9	73,70ef	71,53fgh	74,18de	73,57e	71,39efgh	72,00de	69,10bc
10	74,49de	71,30ghi	74,23de	73,15fg	71,84cd	71,57fg	69,74bc
11	72,81f	71,29hi	73,08ef	72,09h	71,56defg	72,34cd	68,76bc
14	72,97f	70,92j	72,52f	71,79h	70,84j	71,76ef	69,12bc
15	70,36g	71,44ghi	72,70f	72,13h	71,85cde	72,02de	69,31bc
16	66,78h	72,5bc	71,78f	71,11i	71,34fgh	71,22g	69,37bc
17	64,07i	72,32cd	73,00ef	71,27i	71,53defg	72,69c	69,39bc

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO H - Tabela com o resultado das análises de ANOVA com teste de Tukey para BI e L, para maçã em temperatura de refrigeração, replicata 2.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	57,4ij	60,79a	61,42a	63,58a	53,39de	50,04a	64,55a
1	58,35ij	60,62b	58,08bc	60,18b	53,79cd	50,05a	62,23abc
2	55,95ijk	55,64efgh	57,15bcd	55,55cd	52,37fg	48,53bc	60,92abc
3	56,23ijk	59,17bc	58,94b	54,79de	53,86bcd	49,07ab	62,7abc
4	55,67jk	57,8cd	56,12cdef	56,89c	53,35de	49,08ab	62,14abc
5	55,41k	56,34def	53,15hi	51,45h	50,14h	48,87b	62,26a
6	57,95i	55,64efg	54,89efgh	53,46efg	53,39de	47,28d	63,13ab
7	62,07h	56,71de	55,42defg	54,9de	54,66a	50,03a	63,23ab
8	64,23g	55,73ef	54,26fghi	54,23def	53,86cd	47,45cd	61,34a
9	67,56f	55,67ef	52,62i	54,3def	54,41abc	49,01ab	62,63abc
10	67,15f	55,11efg	54,25fghi	52,79fgh	51,98g	48,65b	59,79abc
11	69,91e	53,52ghi	54,08fghi	54,13def	54,81a	49,16ab	60,71abc
14	81,73d	54,36fghi	55,49def	54,26de	54,6ab	49,22ab	63,01abc
15	93,32c	53,07hi	56,57cde	54,24def	50,74h	47,23d	61,87abc
16	107,25a	51,82i	55,67efgh	52,38gh	52,98ef	46,98d	56,43c
17	101,91b	52,51i	53,28ghi	52,46gh	50,84h	45,13e	56,45bc
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	79,51a	76,55a	78,25a	76,58a	80,22a	78,85a	78,64a
1	74,49bc	71,04gh	73,44c	76,49b	75,33b	72,97def	74,31b
2	75,89b	71,39cde	73,87c	72,54b	74,13efg	72,49hijk	73,84bcde
3	75,08c	70,74h	72,9cde	72,17c	74,7c	72,7fghi	73,59cdefg
4	73,02e	71,07gh	73,42cd	70,82ef	73,33j	72,33jk	73,12gh
5	75,38bc	71,53def	74,55b	72,79b	74,83c	72,04efg	73,35efgh
6	73,71d	71,59de	73,36cd	71,44d	74,75c	73,52b	73,24fgh
7	72,16f	71,47ef	72,35ef	70,75f	74,27def	73,13cde	73,65cdef
8	71,3g	71,54de	72,3efg	70,88ef	73,62hi	72,22k	72,98h
9	69,66h	71,68cde	73,16cd	71,12e	74,00fgh	72,58ghij	74,01bcd
10	68,70i	71,89bcd	72,75def	70,76f	74,35de	72,71fgh	73,72cdef
11	67,37j	71,62de	72,41ef	70,31g	74,06efg	73,41bc	73,25efgh
14	62,87k	71,67cde	71,66g	69,63i	73,67hij	72,39ijk	73,51defg
15	56,29l	71,11fg	70,75h	70,13gh	73,86ghi	72,93def	73,68cdef
16	56,21m	72,06bc	70,72h	69,84hi	73,48ij	72,68fghi	73,55cdefg
17	51,07m	72,25b	72,16fg	70,25g	74,54cd	73,15cd	74,04bc

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO I - Tabela com o resultado das análises de ANOVA com teste de Tukey para BI e L, para maçã em temperatura de refrigeração, replicata 3.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	60,27defg	67,07a	71,49a	60,69a	65,19a	63,74a	68,51a
1	56,25g	56,59d	68,30b	55,47bc	56,87b	56,17b	60,19b
2	58,94efg	59,99b	66,42c	56,14b	56,47bc	53,28c	56,00de
3	67,22bcde	59,68b	66,4c	54,82c	54,99cde	52,8cd	55,63ef
4	63,41fg	58,03c	68,71b	55,03bc	55,66bcd	51,62d	56,40de
5	65,94cdef	57,35cd	63,81e	51,22de	53,99de	49,12ef	52,17h
6	64,27cdefg	58,2c	62,31f	50,06ef	50,92f	48,46fg	54,32fg
7	66,26bc	57,46cd	65,53cd	52,1d	53,37e	50,06e	58,06c
8	72,9b	56,76d	64,47de	49,73f	49,59f	47,44gh	56,68cd
9	71,85bc	56,17cd	59,27g	47,06g	47,13g	46,73h	52,97gh
10	68,03bcd	56,52d	61,72f	47,69g	45,98g	43,67i	56,39de
11	85,35a	54,62e	54,29h	43,77h	43,49h	38,6j	51,44h
14	60,27defg	67,07a	71,49a	60,69a	65,19a	63,74a	68,51a
15	56,25g	56,59d	68,30b	55,47bc	56,87b	56,17b	60,19b
16	58,94efg	59,99b	66,42c	56,14b	56,47bc	53,28c	56,00de
17	67,22bcde	59,68b	66,4c	54,82c	54,99cde	52,8cd	55,63ef
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	72,25a	74,19a	75,99a	77,08a	74,96a	76,38a	74,59a
1	69,95b	71,81b	74,95b	76,88a	73,29b	73,78b	71,16b
2	64,16c	69,68cd	74,13c	76,18b	72,11ef	72,57c	71,49b
3	61,85d	69,62cd	73,87c	76,78a	72,39de	72,45cd	69,67cd
4	60,99e	69,46de	72,54d	76,03bc	71,89f	72,01d	69,77cd
5	59,25f	69,57cde	74,13c	76,37b	72,78cd	72,9c	70,36c
6	57,92g	69,93c	73,76c	75,81c	72,95bc	73,46b	69,9cd
7	53,00h	69,32def	71,67e	74,12de	70,66g	70,95ef	67,91f
8	50,60i	68,93f	71,41e	73,81e	70,17h	70,77f	67,99f
9	50,46i	69,26def	71,61e	74,27d	70,7g	70,59f	69,25de
10	49,58j	69,29def	70,26g	73,28f	70,01h	70,59f	68,01f
11	44,13k	69,13ef	70,79f	73,05f	70,77g	71,3e	68,83e
14	72,25a	74,19a	75,99a	77,08a	74,96a	76,38a	74,59a
15	69,95b	71,81b	74,95b	76,88a	73,29b	73,78b	71,16b
16	64,16c	69,68cd	74,13c	76,18b	72,11ef	72,57c	71,49b
17	61,85d	69,62cd	73,87c	76,78a	72,39de	72,45cd	69,67cd

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO J - Tabela com o resultado das análises de ANOVA com teste de Tukey para BI e L, para maçã em temperatura de refrigeração, replicata 4.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	61,54hi	79,34a	71,89a	68,38a	70,32a	78,03a	66,92a
1	61,13i	71,27c	62,94b	63,35b	66,54b	68,42b	57,41d
2	63,5h	73,32b	64,10b	63,95b	64,52c	66,91bc	56,90d
3	74,69g	72,59bc	61,48c	60,97c	63,45cd	68,26b	57,38d
4	84,88e	71,83bc	62,08c	61,38bc	64,09c	65,98c	58,48bc
5	84,44ef	68,48d	57,24def	56,91d	59,26gh	58,34g	55,85e
6	82,54f	62,68f	57,92de	54,58de	58,30hi	62,41ef	55,68e
7	104,18b	65,76e	58,81d	56,00d	61,88de	62,45ef	59,24b
8	108,86a	64,08ef	58,59d	55,24d	60,24fg	64,28d	57,53cd
9	104,17b	63,42f	55,51fg	51,55f	60,90ef	61,63f	54,38f
10	87,45d	64,31ef	56,5efg	53,00ef	57,77hi	63,48de	57,10d
11	92,15c	62,42f	54,67g	51,82f	57,47i	59,92g	52,94f
14	61,54hi	79,34a	71,89a	68,38a	70,32a	78,03a	66,92a
15	61,13i	71,27c	62,94b	63,35b	66,54b	68,42b	57,41d
16	63,5h	73,32b	64,10b	63,95b	64,52c	66,91bc	56,90d
17	74,69g	72,59bc	61,48c	60,97c	63,45cd	68,26b	57,38d
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	73,34a	73,80a	74,44ab	76,80a	73,97a	70,25a	71,92a
1	70,69b	71,84b	74,78a	77,10a	72,27b	70,5a	72,21a
2	66,45c	68,38f	74,05ab	75,32b	70,89d	69,31b	71,9a
3	63,71d	66,07g	74,09bc	75,44b	71,07cd	68,00d	71,43b
4	58,27e	66,27g	73,08cd	73,98c	70,11e	67,98d	70,44de
5	56,29f	68,35f	73,93b	73,34c	71,07cd	68,81c	70,97c
6	55,9f	69,76c	72,78de	74,54c	71,28c	68,60c	70,79cd
7	48,75g	69,01def	71,88fg	72,86d	69,75efg	67,97d	69,04g
8	45,94h	69,22cde	71,75fg	72,59de	69,91ef	67,62def	69,28g
9	42,76j	69,29cd	72,32ef	72,65de	69,41g	67,93de	70,28e
10	43,94i	68,62ef	71,64fg	72,16e	69,82ef	67,39f	69,71f
11	40,95k	69,1cde	71,37g	71,97de	69,54fg	67,45ef	69,77f
14	73,34a	73,80a	74,44ab	76,80a	73,97a	70,25a	71,92a
15	70,69b	71,84b	74,78a	77,10a	72,27b	70,5a	72,21a
16	66,45c	68,38f	74,05ab	75,32b	70,89d	69,31b	71,9a
17	63,71d	66,07g	74,09bc	75,44b	71,07cd	68,00d	71,43b

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO K - Tabela com os resultados de ANOVA com teste de Tukey para as amostras da mesma replicata, realizadas a temperatura ambiente, com diferentes tratamentos no dia 0.

Pera rep 1			Pera rep 2		
Tratamento	L*	BI	Tratamento	L*	BI
Controle	76,72a	35,64d	Controle	79,42a	32,25bcd
35	74,21c	35,1d	35	77,71c	27,23e
AC 5	74,46c	36,65c	AC 5	74,97g	42,3a
AC 10	74,7bc	34,98d	AC 10	77,07d	32,12cd
Vit E 5	71,98d	42,75a	Vit E 5	76,47e	32,89bc
Vit E 10	74,45c	35,52d	Vit E 10	75,89f	33,33b
Comercial	75,36b	39,08b	Comercial	78,37b	31,41d
Pera rep 3			Pera rep 4		
Tratamento	L*	BI	Tratamento	L*	BI
Controle	77,85b	27,71d	Controle	77,97b	27,52b
35	76,45e	31,91a	35	76,96c	26,71c
AC 5	78,89a	27,81d	AC 5	78,87a	23,96e
AC 10	77,2c	28,88c	AC 10	78,67a	25,1d
Vit E 5	76,15f	23,83e	Vit E 5	76,84c	26,4c
Vit E 10	76,76d	31,85a	Vit E 10	77,72b	29,06a
Comercial	76,88d	30,56b	Comercial	76,39d	26,51c

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO L - Tabela com os resultados de ANOVA com teste de Tukey para as amostras da mesma replicata, a 5°C, com diferentes tratamentos no dia 0.

Pera rep 1			Pera rep 2		
Tratamento	L*	BI	Tratamento	L*	BI
Controle	76,48d	33,63a	Controle	76,47b	31,07d
35	74,64f	33,8bc	35	73,21e	31,00d
AC 5	78,99a	31,89d	AC 5	74,26c	34,02b
AC 10	76,87c	34,72a	AC 10	76,86ab	32,19c
Vit E 5	78,27b	32,34cd	Vit E 5	76,92a	32,12c
Vit E 10	75,39e	33,81ab	Vit E 10	74,22c	34,05b
Comercial	76,29d	30,36e	Comercial	73,62d	36,76a
Pera rep 3			Pera rep 4		
Tratamento	L*	BI	Tratamento	L*	BI
Controle	76,54c	30,49d	Controle	78,18bc	26,68c
35	77,19b	25,42e	35	78,22bc	33,06ab
AC 5	77,57b	31,38c	AC 5	79,24a	28,93bc
AC 10	78,46a	35,82a	AC 10	78,57b	27,48c
Vit E 5	74,92e	35,4a	Vit E 5	77,7c	27,74c
Vit E 10	77,22b	33,97b	Vit E 10	77,94c	33,5a
Comercial	75,64d	31,13cd	Comercial	76,81d	30,31bc

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

Anexo M – Tabela com os resultados de b* para as amostras que apresentaram manchas azuis ao longo do experimento.

Pera replicata 1 Temperatura ambiente			Pera replicata 2 Temperatura ambiente		
Dia	AC 5	AC 10	Dia	PVC 35	AC 10
0	22,87	22,35	0	18,90	21,45
1	20,23	18,65	1	19,37	23,20
2	20,63	20,66	2	17,79	23,49
3	21,37	18,56	3	19,31	23,11
4	21,24	23,54	4	19,41	20,44
Pera replicata 1 Temperatura 5 °C			Pera replicata 2 Temperatura 5 °C		
Dia	PVC 35	AC 10	Dia	PVC 35	AC 10
0	21,23	22,45	0	20,18	21,13
1	21,16	20,60	1	17,21	19,41
2	19,45	19,92	2	14,50	20,08
3	20,10	20,04	3	14,04	21,27
4	20,35	20,70	4	13,71	22,12
5	20,44	20,37	5	14,52	20,70
6	21,23	20,38	6	14,42	21,83
7	22,41	21,04	7	14,61	21,92
8	22,63	21,00	8	14,69	22,48
9	22,86	21,22	9	14,94	22,53
10	21,58	21,19	10	15,66	22,48
11	22,49	21,74	11	16,51	22,32

35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme);

ANEXO N - Tabela com o resultado de ANOVA com teste de Tukey para pera a temperatura ambiente, replicata 1.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	35,64d	35,1e	36,65e	34,98e	42,75d	35,52d	39,08d
1	57,29c	43,66d	46,12d	39,77d	60,75c	60,65c	59,88c
2	62,38b	47,78c	48,2c	48,27b	60,67c	64,74b	68,8a
3	64,56b	49,01b	52,55c	43,1c	63,9b	68,89a	64,58b
4	71,82a	55,67a	56,16a	65,77a	68,58a	69,73a	65,95b
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	76,72a	74,21a	74,46a	74,7a	71,98a	74,45a	75,36a
1	52,07bc	54,16b	55,29b	56,2b	53,94b	54,69b	54,05b
2	51,32bc	53,46c	54,77b	54,1c	53,31bc	53,84c	50,21c
3	50,53c	53,23cd	53,26c	52,99d	52,61c	53,13c	49,9c
4	53,74b	52,98d	51,15d	50,45e	50,1d	51,65d	49,36d

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO O - Tabela com o resultado de ANOVA com teste de Tukey para pera a temperatura ambiente, replicata 2.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	32,25ee	27,23e	42,3c	32,12c	32,89e	33,33d	31,41e
1	35,92d	34,37d	55,66b	44,25b	46,05d	47,7c	36,74d
2	40,82c	38,86c	61,4b	52,71a	53,13c	51,68b	41,11c
3	54,51b	43,56b	67,88a	54,27a	57,92b	52,63b	44,16b
4	79,25a	45,96a	67,83a	51,25ab	67,23a	54,36a	65,13a
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	79,42a	77,71a	74,97a	77,07a	76,47a	75,89a	78,37a
1	71,2b	66,71b	59,14b	65,14b	57,74b	59,47b	67,5b
2	66,17c	54,49c	55,13c	60,94c	55,38c	56,13c	64,86c
3	52,26d	54,12d	53,37d	56,41d	53,07d	54,02d	62,6d
4	52,5d	53,27e	52,92d	52,29e	49,73e	52,34e	51,32e

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO P - Tabela com o resultado de ANOVA com teste de Tukey para pera a temperatura ambiente, replicata 3.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	27,71c	31,91a	27,81a	28,88a	23,83b	31,85a	30,56a
1	26,27d	26,92d	23,77d	24,14d	21,56d	25,32d	26,26c
2	30,67b	28,32c	24,84c	26,61c	22,48c	25,58c	28,18b
3	32,99a	30,09b	26,82b	27,78b	24,29a	27,16b	30,67a
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	77,85a	76,45c	78,89b	77,2a	76,15b	76,76a	76,88a
1	77,13b	77,61a	79,25a	77,01a	76,62a	76,48b	76,61ab
2	75,45c	77,02b	78,98ab	76,51b	76,51a	76,29b	74,98c
3	74,51d	77,07b	78,87b	75,56c	75,17c	76,5ab	75,96b

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO Q - Tabela com o resultado de ANOVA com teste de Tukey para pera a temperatura ambiente, replicata 4.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	27,52c	26,71a	23,96a	25,1a	26,4a	29,06a	26,51a
1	27,06c	23,68c	21,02d	20,03bc	25b	25,99c	23,75c
2	29,66b	23,94c	21,94c	19,87c	25,26b	26,88b	24,16b
3	33,17a	24,43b	22,26b	20,19b	26,06a	28,25a	24,41b
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	77,97a	76,96c	78,87a	78,67a	76,84ab	77,72a	76,39a
1	76,54ab	77,31b	78,42bc	77,94b	76,71b	76,94b	75,03b
2	75,13ab	76,94c	78,44b	78,66a	76,76ab	76,54b	75,11b
3	74,63b	77,6a	78,22c	78,02b	76,94a	76,77b	75,43c

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO R - Tabela com o resultado de ANOVA com teste de Tukey para pera a 5°C, replicata 1.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	33,63h	33,8g	31,89j	34,72f	32,34i	33,81i	30,36h
1	37,55g	41,08f	35,25i	39,43e	37,88h	42,4h	35,41g
2	31,81i	41,98f	35,68i	40,34e	41,52g	45,84g	44,64f
3	41,46f	45,08e	37,78h	42,09d	55,08f	48,41f	48,56e
4	43,89e	45,63e	44,31f	45,28c	57,08ef	53,35e	52,64c
5	42,76ef	46,82d	39,79g	42,72d	57,99e	57,52d	45,5f
6	48,81d	48,92c	47,41e	43,3d	64,29d	58,79c	50,83d
7	58,06bc	53,59b	49,33d	46,07bc	68,45ab	64,86a	52,86bc
8	59,5b	54,53b	49,92d	46,5b	68,84a	63,74ab	52,61c
9	59,58b	55,69a	54,61b	46,89b	65,84bcd	62,84b	54,78a
10	56,77c	49,91c	53,23c	47,31b	65,65cd	59,16c	49,82d
11	61,89a	64,52b	61,39a	48,91a	67,35abc	64,72a	53,84ab
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	76,48a	74,64a	78,99a	76,87a	78,27a	75,39a	76,29a
1	71,38c	63,05b	72,69b	65,12b	69,92b	64,25b	65,48b
2	72,24b	57,14c	67,99c	60,88c	62,21c	58,69c	56,41c
3	66,78d	55,37d	62,17d	59,03e	55,41d	55,99d	54,2e
4	64,16e	55,42d	57,07f	57,3g	54,15e	55,2e	53,54hi
5	62,6f	55,11d	58,76e	59,65d	55,61d	52,65f	55,62d
6	55,57g	55,04d	56,58g	58,34f	53,78ef	52,22g	53,96fg
7	52,55h	54,09e	55,84h	57,11h	52,75h	51,17ij	53,42hi
8	52,04i	53,83ef	55,76h	56,55i	52,74h	51,31hi	53,69gh
9	52,04i	53,68ef	55,32i	57,23h	53,31fg	51,53h	53,41hi
10	52,81h	55,26d	56,25g	56,85hi	52,86gh	52,36fg	54,27f
11	51,25j	53,61f	54,06j	56,87hi	52,52h	50,92j	53,24i

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO S - Tabela com o resultado de ANOVA com teste de Tukey para pera a 5°C, replicata 2.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	31,10g	31cd	34,02h	32,19f	32,12g	34,05g	36,76g
1	47,14f	33,07b	33,86g	35,22f	36,8f	39,68f	45,95f
2	48,76ef	29,26def	47,51f	43,46e	40,67e	48,44d	50,52e
3	53,74cde	29,09ef	54,52d	49,11cde	53,83d	53,88b	52,4cd
4	53,86cd	28,25f	55,04cd	53,09abc	62,78c	57,49a	53,08bcd
5	49,77def	30,48def	47,72f	47,33de	56,04d	46,6e	46,33f
6	56,27c	29,42def	54,49d	51,28bcd	63,71abc	49,05cd	51,22de
7	68,15b	31,54bc	56,32bc	53,4abc	65,69a	52,9b	53,79bc
8	69,8ab	30,8cde	54,75d	54,38ab	63,53abc	53,6b	53,18bcd
9	71,96a	32,3bc	56,48b	54,68ab	63,35bc	53,7b	54ab
10	72,62a	33,16b	52,12e	54,76ab	64,53abc	50,41c	52,77bcd
11	88,78a	37,28a	58,98a	55,65a	65,4ab	52,5b	55,57a
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	76,47a	73,21a	74,26a	76,86a	76,92a	74,22a	73,62a
1	57,83b	59,14b	63,98b	66,66b	68,72b	66,63b	61,48b
2	55,72c	59,91c	56,18c	58,97c	61,93c	57,48c	56,63d
3	54,28e	52,58cde	54,83de	56,7c	55,15d	53,4i	55,7fg
4	53,94ef	52,27de	54,95d	55,48c	54,03e	54,12h	55,46gh
5	54,97d	52,68cd	56,25c	57,46c	54,9d	56,4d	57,62c
6	53,58f	52,61cde	54,48ef	56,8c	53,23fg	55,36ef	56,18def
7	50,75g	50,92e	53,79g	55,38c	52,87g	54,69g	55,86efg
8	49,68h	51,57e	54,22f	56,01c	53,03fg	54,71g	55,43gh
9	50,1h	50,57e	53,49gh	56,04c	53,28f	54,8g	56,88efg
10	49,9h	52,19de	54,62def	56,09c	53,27f	55,84e	56,24de
11	48,05i	51,09e	53,2h	55,14c	52,98fg	55,15fg	55,09h

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

ANEXO T - Tabela com o resultado de ANOVA com teste de Tukey para pera a 5°C, replicata 3.

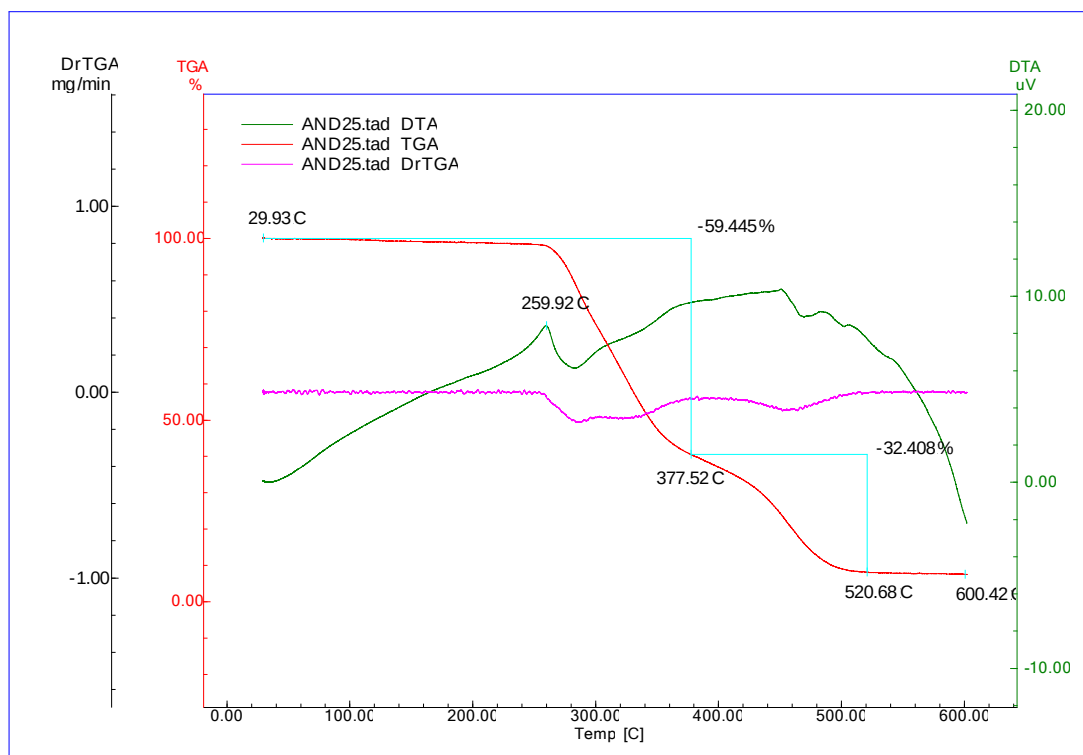
BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	30,49i	25,42g	31,38a	35,82fg	35,4g	33,97h	31,13f
1	36,78h	25,96fg	29,75a	35,23g	34,68g	29,68i	26,86g
2	45,66g	26,91ef	26,45de	37,68f	36,36g	38,56g	39,7e
3	56,06f	27,27de	bc28,2	43,99e	38,36ef	48,67e	51,36d
4	65,81e	28,48c	28,68bc	55,26d	38,73ef	59,56c	61,08c
5	64,05e	27,58d	28,1bcd	54,67d	37,08fg	53,23d	52,11d
7	65,27e	29,72b	25,41ef	50,1d	40,16e	46,51f	53,94d
8	77,39c	29,84b	27,54bcd	62,59bc	47,26d	59,63c	63,5b
9	77,21c	30,39b	28,67bc	63,96ab	50,78c	60,97c	68,64a
10	92,09a	32,12a	28,71bc	66,17a	52,41c	65,36b	60,63c
11	73,21d	32,78a	23,96f	65,4a	56,47b	72,15a	61,06c
14	82,37b	32,48a	27,35cd	61,6c	59,04a	72,93a	63,31bc
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	78,18a	78,22abc	79,24de	78,57a	77,7b	77,94b	76,81b
1	69,36b	79,43abc	80,99a	79,04a	79,34a	79,73a	78,99a
2	61,41c	79,39a	81a	75,03b	79,1a	66,91i	66,83i
3	57,13f	79,21ab	80,85a	67,69g	68,46h	63,25j	62,35j
4	60,42d	78,06abc	80,03b	69,97ef	69,64g	69,83h	69,72h
5	60,87cd	77,68bc	79,74bc	70,53de	70,36f	70,65g	70,66g
7	59,05e	78,69abc	79,75bc	70,6de	71,14e	71,06fg	71,47ef
8	55,44g	78,11abc	79,49cd	69,75f	69,71g	70,53g	69,96h
9	53,59h	77,47bc	79,02ef	70f	69,84g	71,51f	71,17fg
10	52,49i	77,26bc	78,83f	69,96ef	70,42f	72,28e	71,9e
11	52,79i	76,58c	78,32g	70,87d	71,58d	73,03d	73,92d
14	49,37j	77,57abc	78,91ef	73,94c	73,47c	75,1c	76,00c

*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).

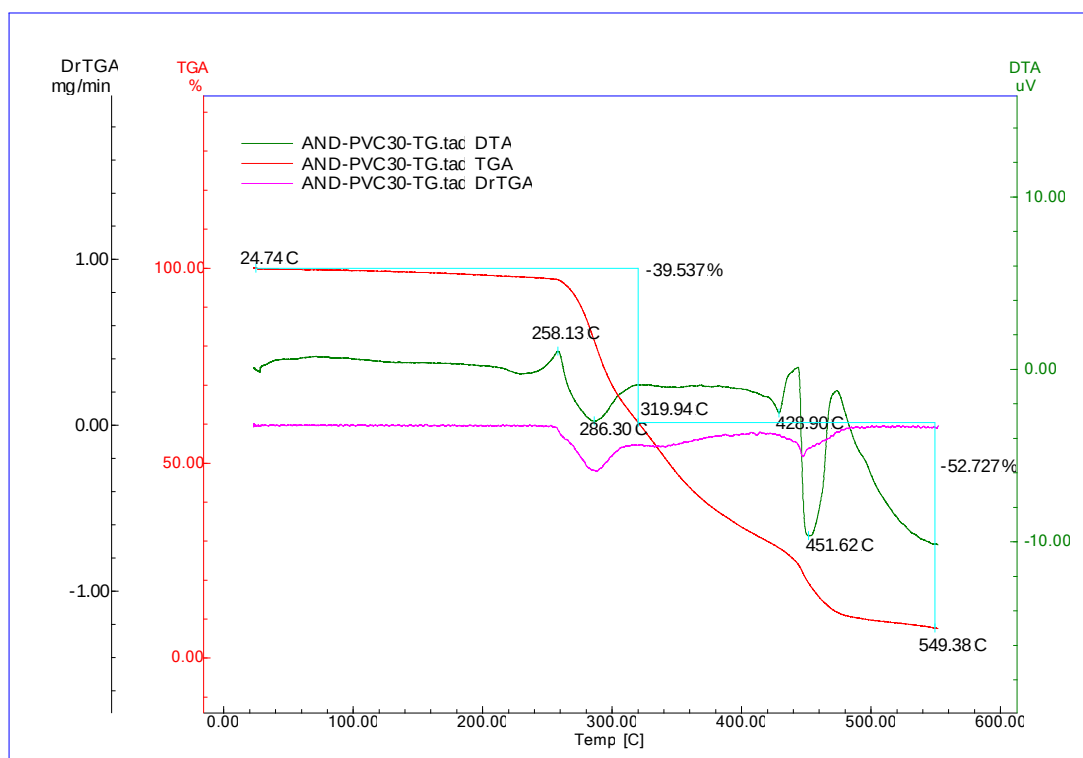
ANEXO U - Tabela com o resultado de ANOVA com teste de Tukey para pera a 5°C, replicata 4.

BI							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	26,68f	33,06a	28,93a	27,48g	27,74f	33,5a	30,31c
1	33,52e	31,57ab	26,97b	25,55h	26,27g	28,42cd	27,03f
2	38,76d	31,99bc	25,1def	28,61f	25,1h	35,5a	32,42b
3	43,98c	31,46bc	26,06bcd	30,51bcd	31,19b	36,3a	38,17a
4	39,89d	32,44ab	26,17bc	33,15a	33,69a	33,45ab	31,98b
5	d38,22	30,56cd	25,8cd	29,98de	29,91cde	31,04bc	29,9c
7	38,51d	29,78de	23,22g	29,69cde	29,67de	28,25cd	27,94ef
8	42,61c	29,11e	23,54g	31,34b	30,72bc	29,65cd	29,3cd
9	45,83b	29,17e	24,16fg	30,78bc	29,56de	28,72cd	27,54ef
10	47,14b	29,04e	23,41g	31,07b	30,22cd	27,96cd	28,53de
11	45,78b	29,1e	25,17de	28,4ef	29,1e	26,43d	25,74g
14	53,16a	28,64e	24,73ef	26,72g	26,92fg	27,00d	25,38g
L							
Dias	Controle	35	AC 5	AC 10	Vit E 5	Vit E 10	Comercial
0	78,18a	78,22abc	79,24de	78,57a	77,7b	77,94b	76,81b
1	69,36b	79,43abc	80,99a	79,04a	79,34a	79,73a	78,99a
2	61,41c	79,39a	81a	75,03b	79,1a	66,91i	66,83i
3	57,13f	79,21ab	80,85a	67,69g	68,46h	63,25j	62,35j
4	60,42d	78,06abc	80,03b	69,97ef	69,64g	69,83h	69,72h
5	60,87cd	77,68bc	79,74bc	70,53de	70,36f	70,65g	70,66g
7	59,05e	78,69abc	79,75bc	70,6de	71,14e	71,06fg	71,47ef
8	55,44g	78,11abc	79,49cd	69,75f	69,71g	70,53g	69,96h
9	53,59h	77,47bc	79,02ef	70f	69,84g	71,51f	71,17fg
10	52,49i	77,26bc	78,83f	69,96ef	70,42f	72,28e	71,9e
11	52,79i	76,58c	78,32g	70,87d	71,58d	73,03d	73,92d
14	49,37j	77,57abc	78,91ef	73,94c	73,47c	75,1c	76,00c

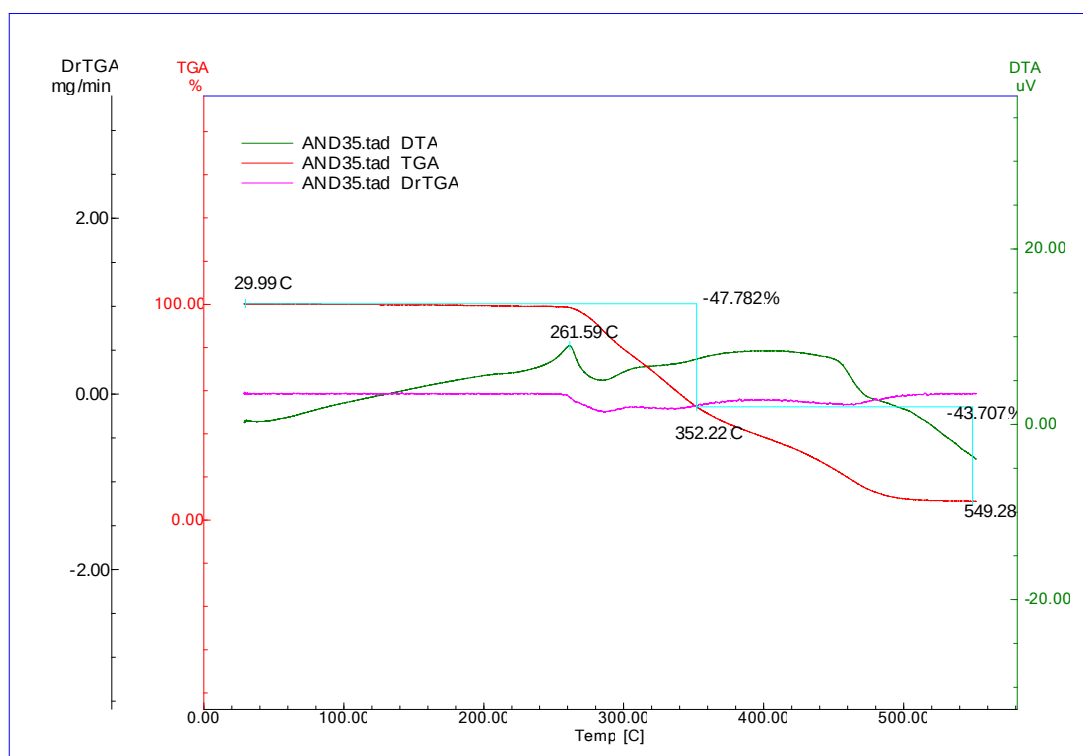
*letras iguais na vertical significam semelhanças pelo teste de Tukey com 95% de intervalo de confiança. 35 = filme feito com resina e óleo de soja residual epoxidado em proporção de 35%; Controle (sem filme); AC 5 (5% de ácido cítrico na composição do filme); AC 10 (10% de ácido cítrico na composição do filme); Vit E 5 (5% de vitamina E na composição do filme); Vit E 10 (10% de vitamina E na composição do filme); Comercial (filme PVC marca Carrefour).



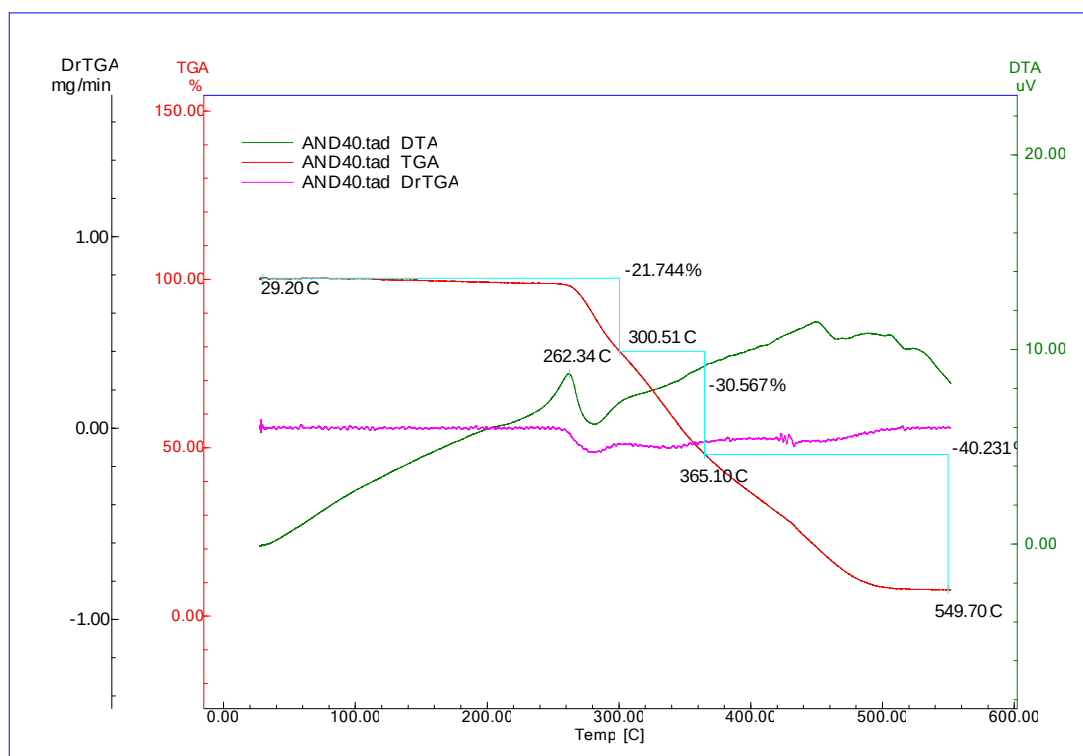
ANEXO V - Termograma da análise de TGA-DTA do filme PVC com 25% de óleo epoxidado.



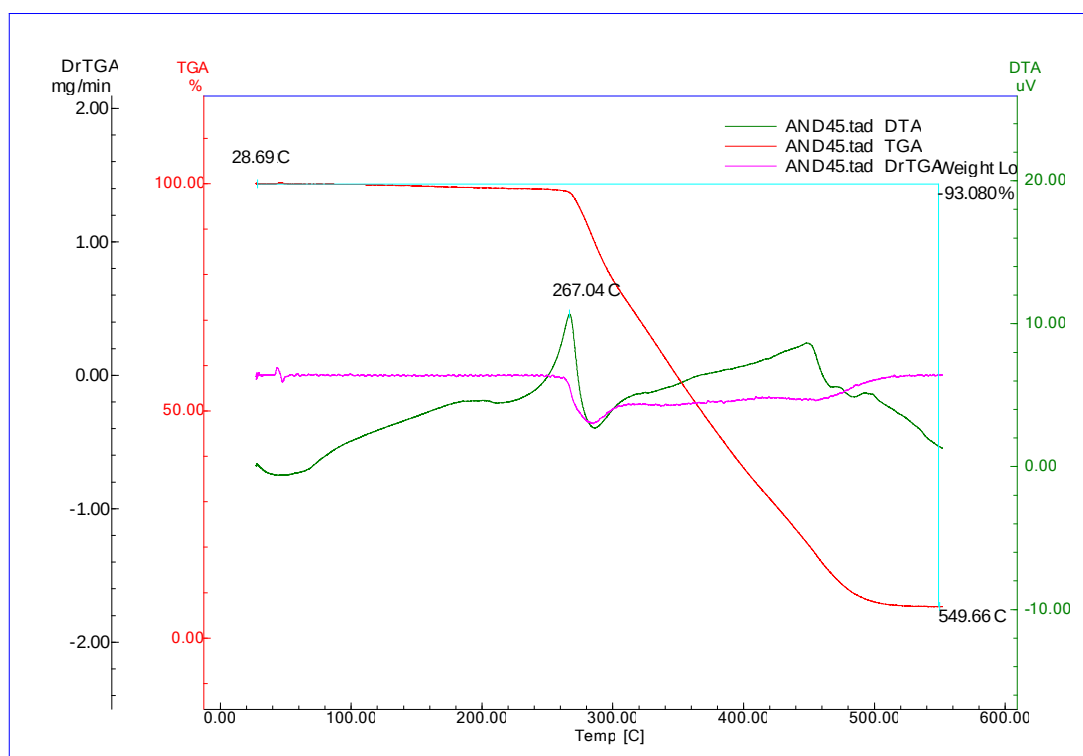
ANEXO X - Termograma da análise de TGA-DTA do filme PVC com 30% de óleo epoxidado.



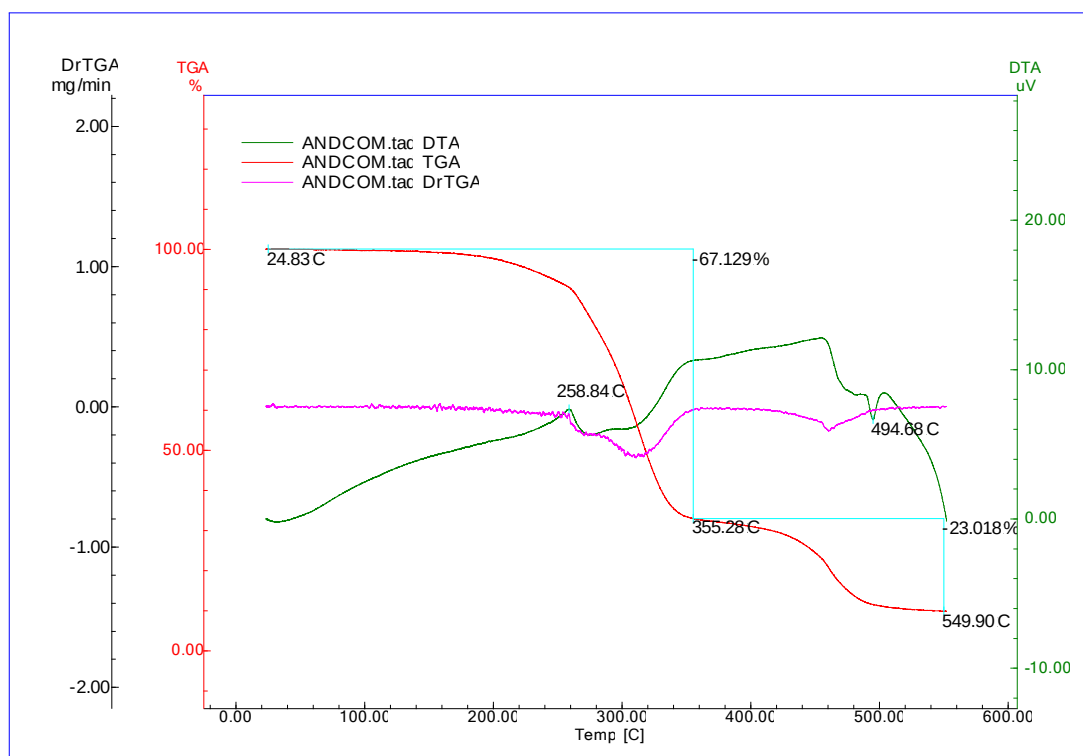
ANEXO Y - Termograma da análise de TGA-DTA do filme PVC com 35% de óleo epoxidado.



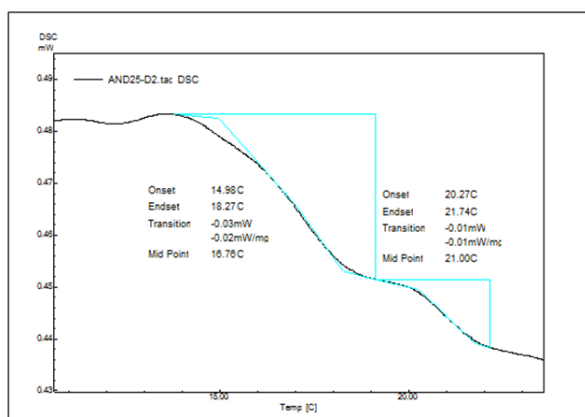
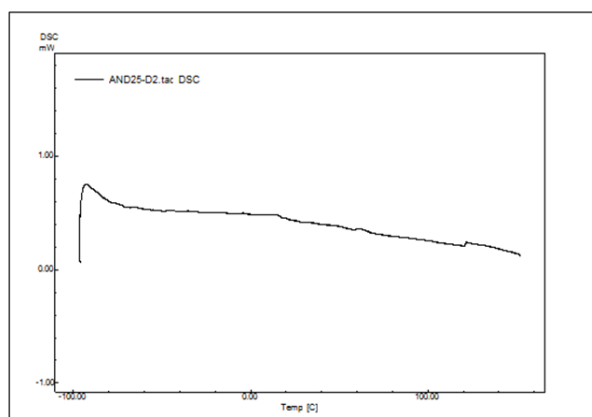
ANEXO W - Termograma da análise de TGA-DTA do filme PVC com 40% de óleo epoxidado.



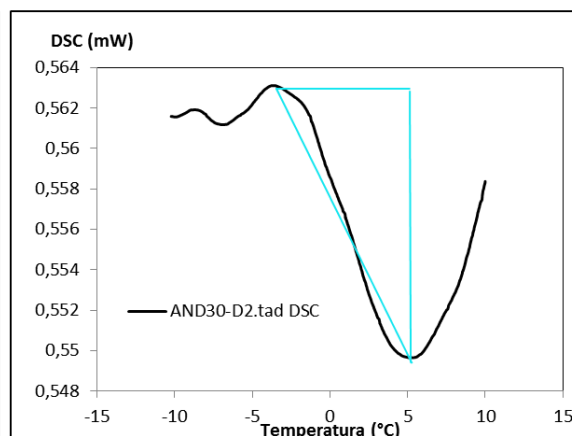
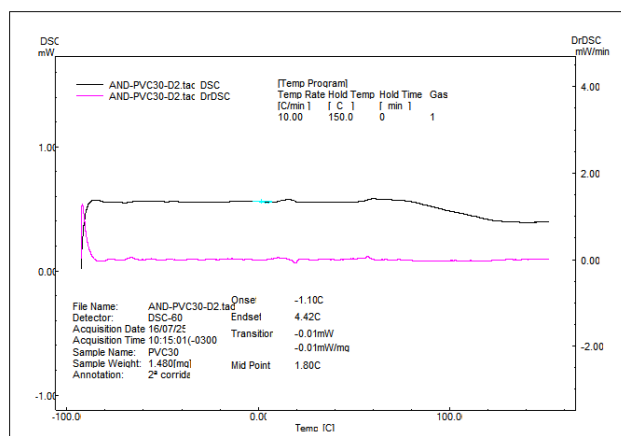
ANEXO Z- Termograma da análise de TGA-DTA do filme PVC com 45% de óleo epoxidado.



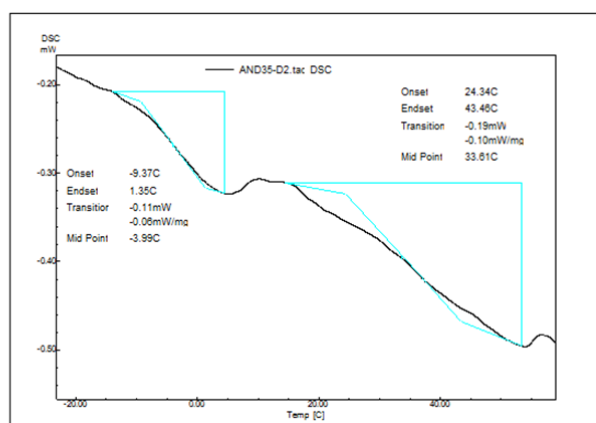
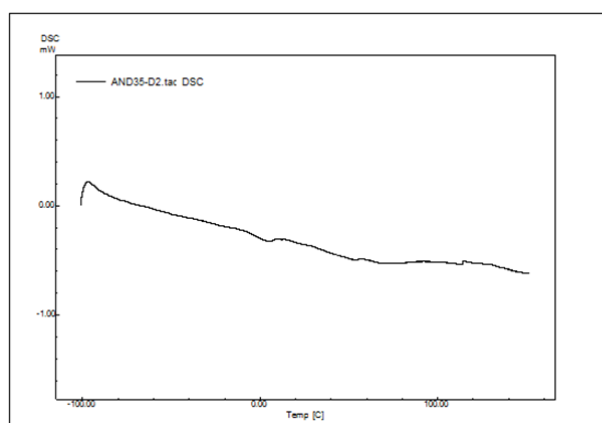
ANEXO AA - Termograma da análise de TGA-DTA do filme PVC comercial.



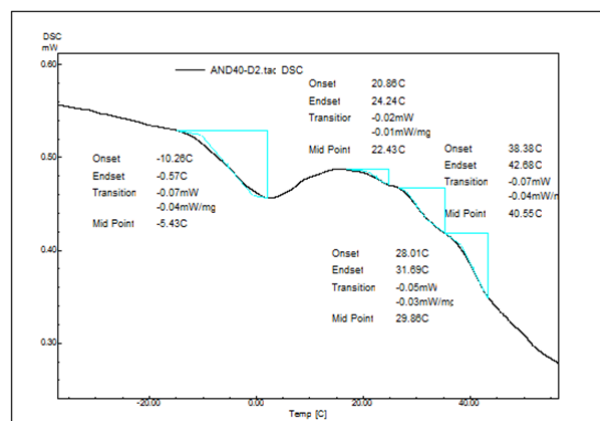
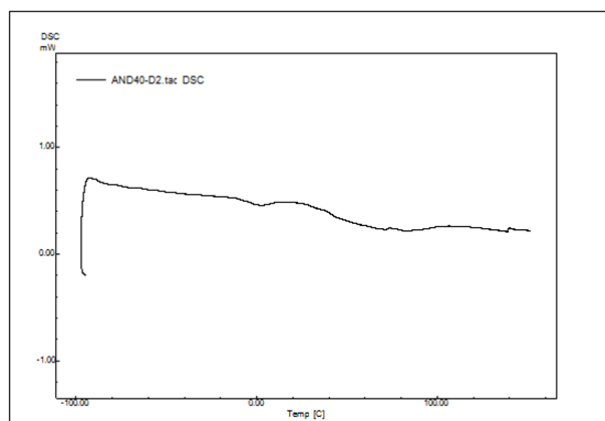
ANEXO AB - Termograma da análise de DSC para o filme PVC 25.



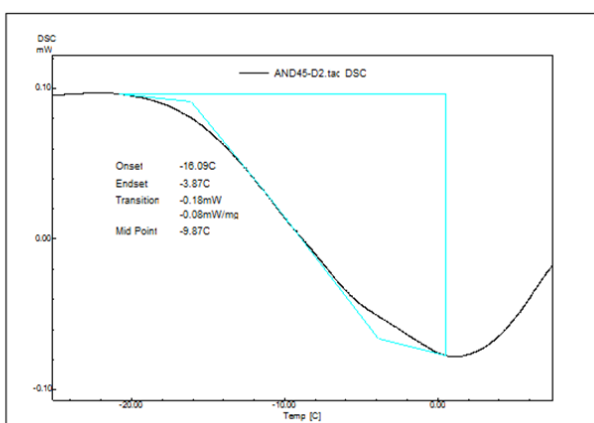
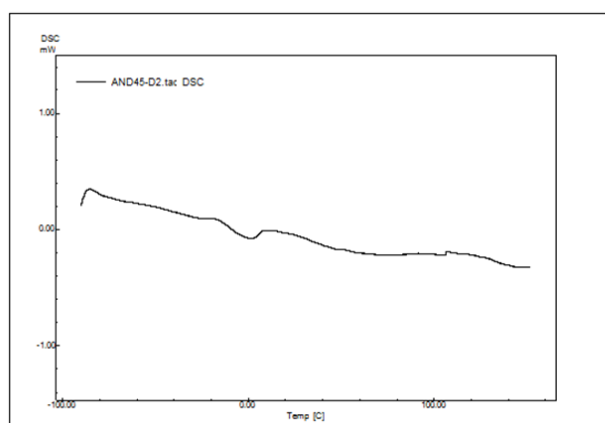
ANEXO AC - Termograma da análise de DSC para o filme PVC 30.



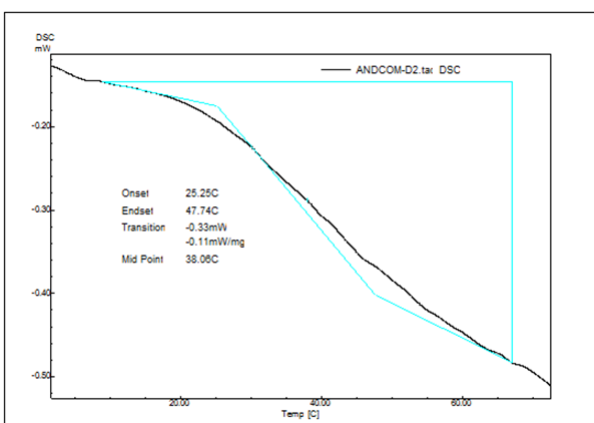
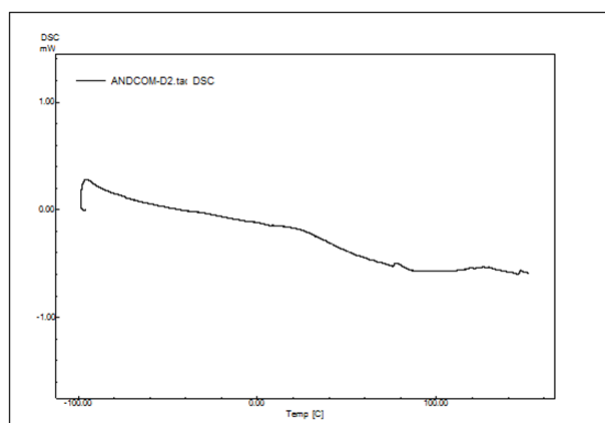
ANEXO AD - Termograma da análise de DSC para o filme PVC 35.



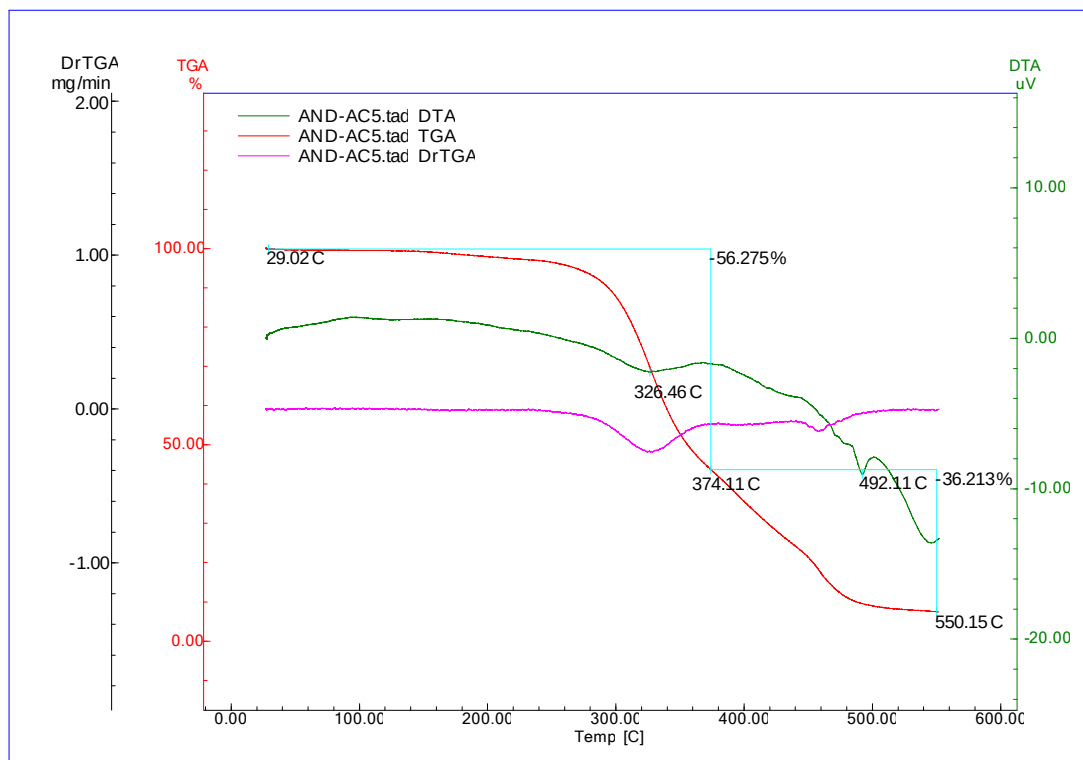
ANEXO AE - Termograma da análise de DSC para o filme PVC 40.



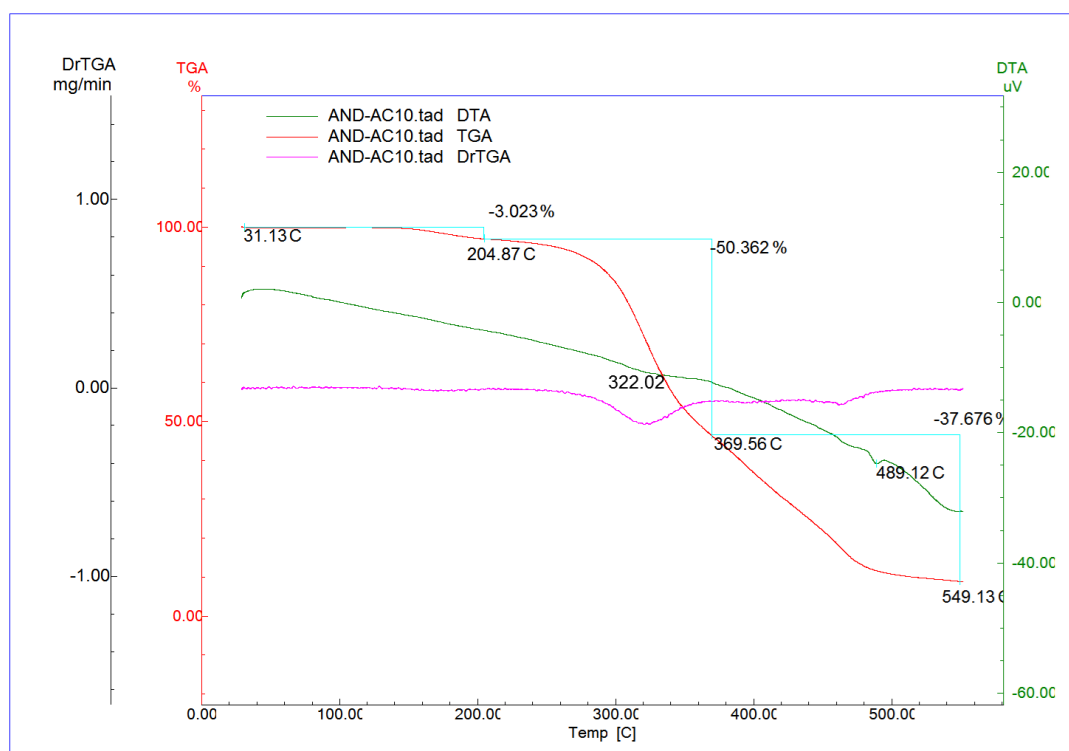
ANEXO AF - Termograma da análise de DSC para o filme PVC 45.



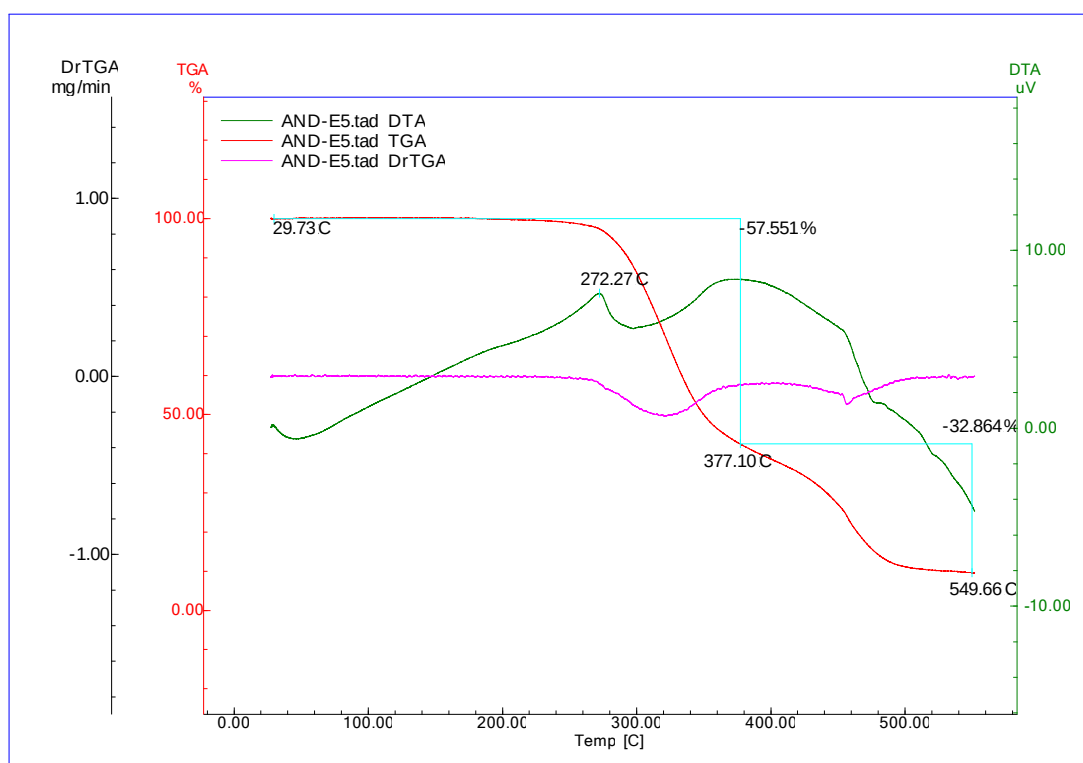
ANEXO AG - Termograma da análise de DSC para o filme PVC comercial.



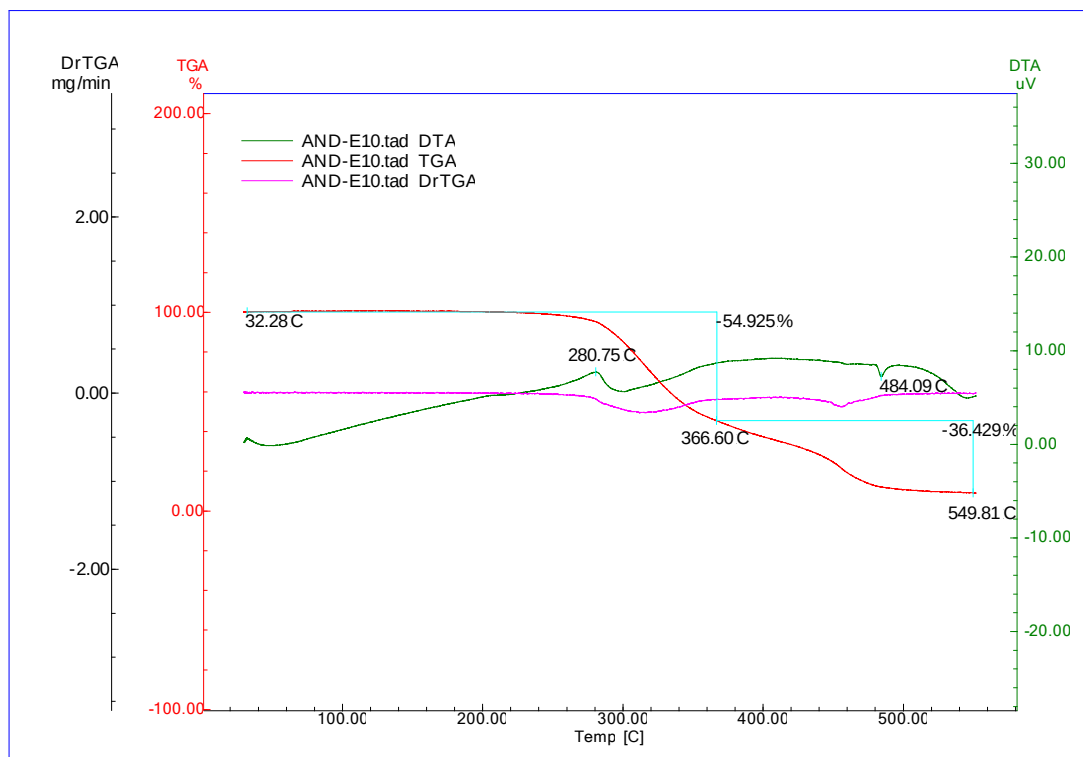
ANEXO AH – Termograma da análise de TGA-DTA do filme PVC AC 5.



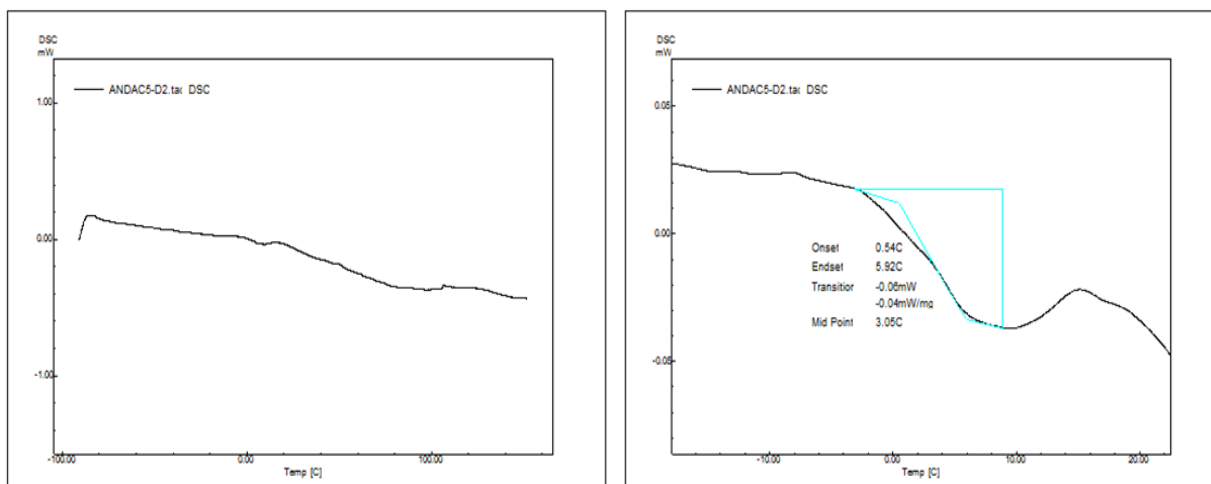
ANEXO AI – Termograma da análise de TGA-DTA do filme PVC AC 10.



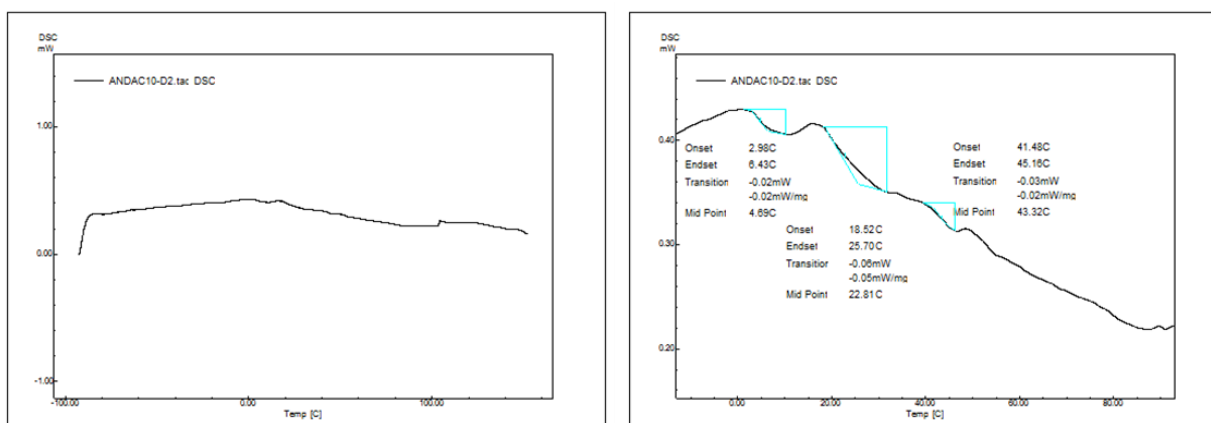
ANEXO AJ – Termograma da análise de TGA-DTA do filme PVC Vit E 5.



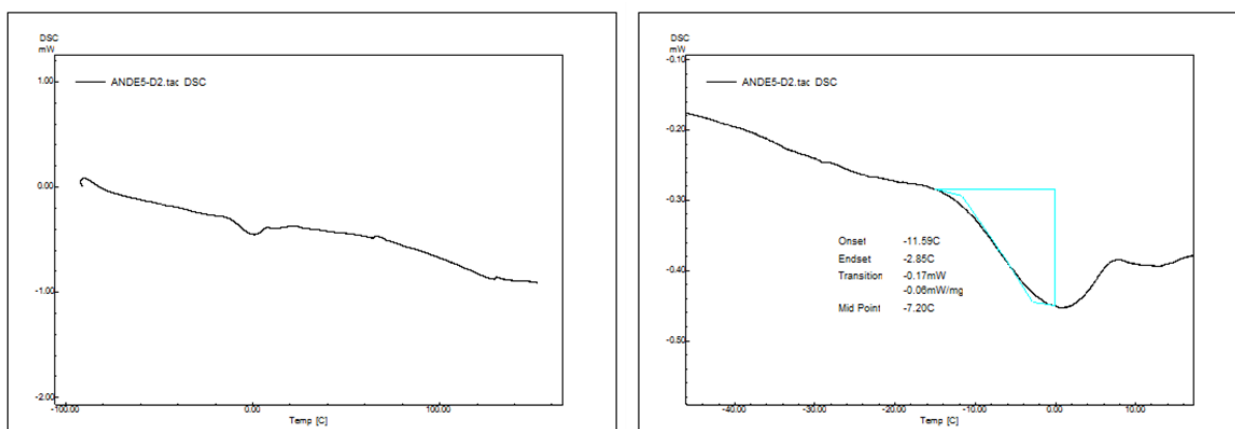
ANEXO AK – Termograma da análise de TGA-DTA do filme PVC Vit E 10.



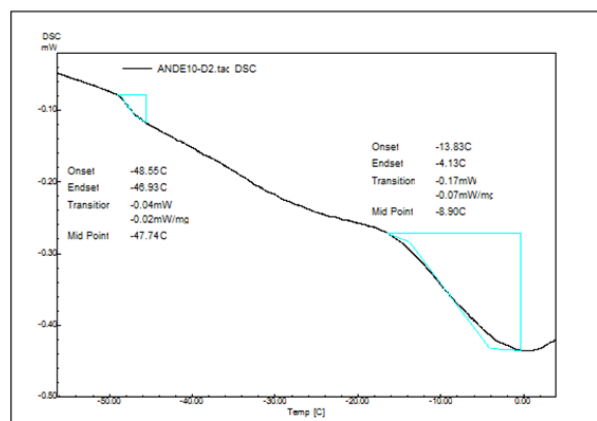
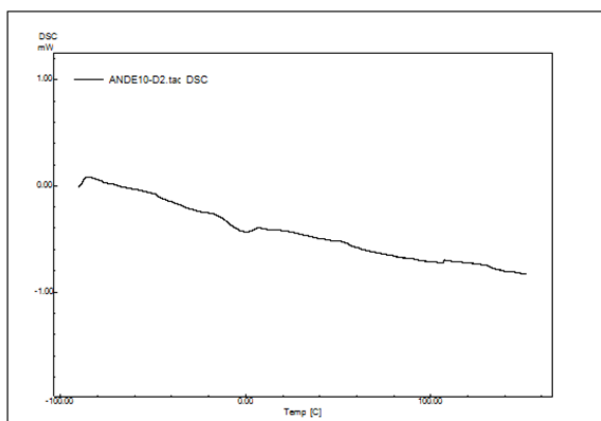
ANEXO AL – Termograma da análise de DSC para o filme AC 5.



ANEXO AM – Termograma da análise de DSC para o filme AC 10.



ANEXO AN - Termograma da análise de DSC para o filme Vit E 5.



ANEXO AO - Termograma da análise de DSC para o filme Vit E 10.