

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel
Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos



Tese de Doutorado

**Desenvolvimento de embalagens ativas absorvedoras de etileno
utilizando nanofibras e fibras ultrafinas incorporadas de TiO₂**

Bruna Wendt Böhmer Maas
Química de Alimentos, MSc.

Pelotas, 2023.

Bruna Wendt Böhmer Maas

**Desenvolvimento de embalagens ativas absorvedoras de etileno
utilizando nanofibras e fibras ultrafinas incorporadas de TiO₂**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Comitê de orientação:

Prof. Dr. Rui Carlos Zambiasi - UFPel

Prof^a. Dr^a. Elessandra da Rosa Zavareze - UFPel

Prof^a. Dr^a. Deborah Murowaniecki Otero - UFBA

Dr^a. Laura Martins Fonseca - UFPel

Pelotas, 2023.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas.

Catálogo na Publicação

M414d Maas, Bruna Wendt Böhmer

Desenvolvimento de embalagens ativas absorvedoras de etileno utilizando nanofibras e fibras ultrafinas incorporadas de TiO₂ / Bruna Wendt Böhmer Maas ; Rui Carlos Zambiasi, Elessandra Zavareze, orientadores ; Deborah Otero, Laura Martins Fonseca, coorientadores. —Pelotas, 2023.

104 f. : il.

Tese (Doutorado) — Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Biopolímeros. 2. Fotocatálise. 3. Electrospinning. 4. Frutos climatéricos. I. Zambiasi, Rui Carlos, orient. II. Zavareze, Elessandra, orient. III. Otero, Deborah, coorient. IV. Fonseca, Laura Martins, coorient. V. Título.

CDD : 664.09

Elaborada por Ubirajara Buddin Cruz CRB:
10/901

Data da defesa: 10 de Março de 2023.

Banca Examinadora

Dra. Cristina Jansen Alves - Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof^a. Dra. Elizângela Gonçalves de Oliveira - Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande.

Dra. Laura Martins Fonseca - Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof^a. Dra. Tatiana Valesca Rodriguez Alicieo - Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá.

Agradecimentos

A Deus, em quem estão escondidos os mistérios da sabedoria e da ciência (Colossenses 2:3), pelo seu amor imensurável!

Ao meu filho, Theodoro, que chegou mudando toda minha a vida, mas sem dúvidas, para melhor!

Ao meu esposo Vitor, por ser meu maior incentivador e companheiro de vida!

Aos meus pais, Ledemar (*in memoriam*) e Vera, por toda educação e ensinamentos transmitidos, por todas abdições que fizeram para oferecer o melhor à mim e meus irmãos, sempre!

Aos meus irmãos, Leandro e Germano e sobrinhos Gustavo, Antonella, Valentinna e João Pedro, pelo simples fato de existirem.

Aos meus amigos Alexia Almeida, Cristina Jansen Alves, Fernanda Oliveira, Raquel Oliveira e Maicom Sampaio pelos momentos de dificuldades e alegrias que compartilhamos.

Às minhas amigas Tailise Zimmer, Francine Tavares e Karina Madruga pela amizade, companheirismo e toda a ajuda, vocês ajudaram muito para a execução deste trabalho, sem vocês a caminhada seria mais difícil.

À minha amiga Francine Bueno, pelos ensinamentos transmitidos ainda no período de iniciação científica.

Ao meu comitê de orientação, Rui Carlos Zambiasi, Elessandra Zavareze, Laura Martins Fonseca e Deborah Otero, tenho muita admiração pelos profissionais que são, obrigada por todo suporte para a realização e conclusão deste trabalho.

À professora Patrícia Diaz e ao colega Guilherme Menegazzi por todo auxílio com os ensaios reológicos.

À banca avaliadora, por se disponibilizar a contribuir com este trabalho.

A todos colegas, amigos, professores e funcionários do DCTA que de alguma forma fizeram parte desta trajetória, contribuindo para meu crescimento.

À UFPel e ao Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

Dedico este trabalho a minha família e amigos.

Resumo

MAAS, Bruna Wendt Böhmer. **Desenvolvimento de embalagens ativas absorvedoras de etileno utilizando nanofibras e fibras ultrafinas incorporadas de TiO₂**. 104p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Uma tecnologia emergente que visa prolongar a vida útil de frutos e hortaliças é a utilização de compostos com ação fotocatalítica frente ao etileno, promovendo sua conversão completa em dióxido de carbono e água, como é o caso do dióxido de titânio (TiO₂). Em função disso, a tese está dividida em dois estudos. O estudo 1 é abordado no Capítulo 1, tendo como título “Ação fotocatalítica de nanofibras de zeína-TiO₂ como absorvedoras de etileno no armazenamento de tomates cereja”. Nesse estudo, objetivou-se produzir e caracterizar nanofibras de zeína incorporadas com TiO₂ pela técnica de *electrospinning*, e avaliar sua atividade fotocatalítica frente ao etileno durante o armazenamento de tomates cereja. Primeiramente, no experimento I, foram produzidas nanofibras de zeína (30% de zeína (p/v) dissolvidas em etanol 70% (v/v)), incorporadas de TiO₂ nas concentrações de 0, 1, 2, 3, 4 e 5% (p/p). As soluções poliméricas foram avaliadas quanto a viscosidade aparente e condutividade elétrica. As nanofibras foram caracterizadas quanto a morfologia, distribuição de tamanho, propriedades termogravimétricas, grupos funcionais e ângulo de contato. No experimento II, as nanofibras que apresentaram menor diâmetro médio (nanofibras incorporadas de 5% de TiO₂, com 63 nm), foram selecionadas para os ensaios de aplicação na forma de sachê e utilizadas na conservação de tomates cereja. A concentração de etileno no interior das embalagens foi monitorada periodicamente por cromatografia gasosa. A adição de TiO₂ reduziu o diâmetro das nanofibras e alterou suas propriedades térmicas. Na avaliação de grupos funcionais foi observada interação entre a zeína e TiO₂. No ensaio de aplicação, as embalagens contendo o sachê de nanofibras de zeína incorporadas de TiO₂ exibiram menor concentração de etileno, demonstrando o potencial dos sachês como absorvedores de etileno, para a aplicação como embalagens ativas na conservação de tomates. O estudo 2, abordado no Capítulo 2, tem como título “Produção e caracterização de fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado incorporadas de TiO₂”. Neste estudo, objetivou-se produzir e caracterizar fibras ultrafinas de amido incorporadas de TiO₂. Para isto, foram produzidas fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado ambas nas concentrações de 20 e 30% (p/v), incorporadas de TiO₂ nas concentrações de 0, 3 e 5% (p/p). As soluções poliméricas foram avaliadas quanto a condutividade elétrica e a reologia. As fibras ultrafinas foram caracterizadas quanto a morfologia, distribuição de tamanho, análise termogravimétrica e grupos funcionais. A condutividade elétrica das soluções poliméricas aumentou com o incremento na concentração de TiO₂. Quanto a reologia, as soluções poliméricas apresentaram comportamento pseudoplástico não newtoniano. As fibras ultrafinas apresentaram morfologia homogênea e cilíndrica, a adição de TiO₂ reduziu o diâmetro das fibras ultrafinas em relação

as amostras sem incorporação deste composto, e alterou suas propriedades térmicas. As interações entre os diferentes amidos e o TiO_2 foram observadas com base no espectro de infravermelho pela avaliação dos grupos funcionais. A partir dos dados destes estudos, espera-se obter uma aplicação de nanofibras e fibras ultrafinas no processo de conservação de frutos climatéricos, pela fotocatalise de etileno, e assim, estender seu *shelf life*.

Palavras-chave: Biopolímeros; fotocatalise; *electrospinning*; frutos climatéricos.

Abstract

MAAS, Bruna Wendt Böhmer. **Development of active ethylene-absorbing packaging using nanofibers and ultra-fine fibers incorporated with TiO₂**. 104p. Doctoral Thesis (PhD in Food Science and Technology) - Department of Agroindustrial Science and Technology, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2020.

An emerging technology that aims to extend the shelf life of fruits and vegetables is the use of compounds with photocatalytic action against ethylene, promoting its complete conversion into carbon dioxide and water, as is the case of titanium dioxide (TiO₂). As a result, the thesis is divided into two studies. Study 1 is addressed in Chapter 1, entitled "Photocatalytic action of zein-TiO₂ nanofibers as ethylene absorbers in the storage of cherry tomatoes". electrospinning, and to evaluate its photocatalytic activity against ethylene during storage of cherry tomatoes. First, in experiment I, zein nanofibers were produced (30% zein (w/v) dissolved in 70% ethanol (v/v)), incorporated TiO₂ at concentrations of 0, 1, 2, 3, 4 and 5% (w/w). The polymer solutions were evaluated for apparent viscosity and electrical conductivity. The nanofibers were characterized for morphology, size distribution, properties thermogravimetric measurements, functional groups, and contact angle. In experiment II, the nanofibers that presented the smallest average diameter (incorporated nanofibers of 5% TiO₂, with 63 nm), were selected for the application tests in the form of a sachet and used in conservation of cherry tomatoes. The ethylene concentration inside the packages was periodically monitored by gas chromatography. The addition of TiO₂ reduced the diameter of the nanofibers and altered their thermal properties. In the evaluation of functional groups, an interaction between zein and TiO₂ was observed. In the application test, the packages containing the sachet of zein nanofiber membranes incorporated in TiO₂ exhibited a lower concentration of ethylene, demonstrating the potential of the sachets as ethylene absorbers, for application as active packaging in the conservation of tomatoes. Study 2, discussed in Chapter 2, is entitled "Production and characterization of ultrafine fibers of germinated and non-germinated wheat starch incorporated with TiO₂". In this study, the objective was to produce and characterize ultrafine starch fibers incorporated with TiO₂. For this purpose, ultrafine fibers of germinated and non-germinated wheat starch were produced, both at concentrations of 20 and 30% (w/v), incorporated with TiO₂ at concentrations of 0, 3, and 5% (w/w). Polymeric solutions were evaluated for electrical conductivity and rheology. The ultrafine fibers were characterized according to morphology, size distribution, thermogravimetric analysis and functional groups. The electrical conductivity of polymeric solutions increased with the increase in TiO₂ concentration. As for rheology, the polymeric solutions showed non-Newtonian pseudoplastic behavior. The ultrafine fibers presented homogeneous and cylindrical morphology, the addition of TiO₂ reduced the diameter of the ultrafine fibers in relation to the samples without incorporation of this compound, and altered their thermal properties. Interactions between different starches and TiO₂ were observed based on the infrared spectrum by evaluating the functional groups. From the data of these studies, it is expected to

obtain an application of nanofibers and ultrafine fibers in the process of conservation of climacteric fruits, by ethylene photocatalysis, and thus, to extend their shelf life.

Keywords: Biopolymers; photocatalysis; *electrospinning*; climacteric fruits.

Lista de Figuras

Figura 1 - Diferentes embalagens ativas de alimentos.....	24
Figura 2 - Estruturas das fases cristalinas do dióxido de titânio: (a) anatase (b) rutilo (c) brookita.....	27
Figura 3 - Estação de <i>electrospinning</i>	29
Figura 4 - Estrutura dos grânulos de amido, amilose e amilopectina.....	35
Figura 5 - Desenho esquemático dos experimentos referentes ao capítulo I... 43	
Figura 6 - Morfologia e distribuição de diâmetro das nanofibras de zeína: (a) nanofibras de zeína com 0% de TiO ₂ ; (c) nanofibras de zeína com 1% de TiO ₂ ; (e) nanofibras de zeína com 2% de TiO ₂ ; (g) nanofibras de zeína com 3% de TiO ₂ ; (i) nanofibras de zeína com 4% de TiO ₂ ; (k) nanofibras de zeína com 5% de TiO ₂	51
Figura 7 - Curvas TGA de nanofibras de zeína incorporadas com diferentes concentrações de TiO ₂ (0, 1, 2, 3, 4 e 5%).....	52
Figura 8 - Espectros de FTIR-ATR para as nanofibras de zeína incorporadas com diferentes concentrações de TiO ₂ (0, 1, 2, 3, 4 e 5%) e para o TiO ₂ puro.....	54
Figura 9 - Ângulo de contato das nanofibras de zeína incorporadas com diferentes concentrações de TiO ₂ (0, 1, 2, 3, 4 e 5%).....	55
Figura 10 - Cromatograma obtido na determinação de etileno por CG-FID.....	59
Figura 11 - Desenho esquemático dos experimentos referentes ao capítulo II.65	
Figura 12 – Viscosidade das soluções poliméricas de (a) amido de trigo germinado e (b) amido de trigo não germinado incorporados com diferentes concentrações de TiO ₂	70
Figura 13 - Morfologia e distribuição de diâmetro das fibras ultrafinas de amido de trigo germinado: (a) G20% + 0% TiO ₂ ; (c) G30% + 0% TiO ₂ (e) G20% + 3% TiO ₂ ; (g) G30% + 3% TiO ₂ ; (i) G20% + 5% TiO ₂ ; (k) G30% + 5% TiO ₂	76
Figura 14 - Morfologia e distribuição de diâmetro das fibras ultrafinas de amido de trigo não germinado: (a) NG20% + 0% TiO ₂ ; (c) NG30% + 0% TiO ₂ (e) NG20% + 3% TiO ₂ ; (g) NG30% + 3% TiO ₂ ; (i) NG20% + 5% TiO ₂ ; (k) NG30% + 5% TiO ₂	78
Figura 15 - Espectros de FTIR-ATR para: (a) amido de trigo germinado puro, amido de trigo não germinado puro e TiO ₂ puro (b) fibras ultrafinas de amido de trigo germinado (G) (20 e 30%) e (c) fibras ultrafinas de amido de trigo não	

germinado (NG) (20 e 30%) incorporadas com diferentes concentrações de TiO_2
(0, 3 e 5%)..... 84

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação de frutos e hortaliças segundo a produção de etileno	23
Tabela 2 - Parâmetros que influenciam na morfologia das fibras.....	31
Tabela 3 - Delineamento experimental para a produção e caracterização de nanofibras de zeína incorporadas com TiO ₂	42
Tabela 4- Delineamento experimental para a aplicação das nanofibras de zeína incorporadas com TiO ₂ (5%) durante 22 dias de armazenamento de tomates cereja	43
Tabela 5 - Condutividade elétrica e viscosidade aparente das soluções poliméricas com diferentes concentrações de TiO ₂	48
Tabela 6 - Atividade fotocatalítica dos sachês de nanofibras incorporadas com TiO ₂ (5%) frente ao etileno durante o armazenamento de tomates cereja por 22 dias.....	57
Tabela 8 - Condutividade elétrica das soluções poliméricas com diferentes concentrações de amido de trigo germinado e não germinado e de TiO ₂	68
Tabela 9 - Parâmetros reológicos das soluções poliméricas com diferentes concentrações de amido de trigo germinado, não germinado e de TiO ₂	72
Tabela 10 - TGA de amidos de trigo germinado e não germinado puros e de fibras ultrafinas com diferentes concentrações de amido de trigo germinado, não germinado e de TiO ₂	80

Sumário

1 Introdução	18
2 Hipóteses	20
3 Objetivos	21
3.1 Objetivo geral.....	21
3.2 Objetivos específicos	21
4 Revisão da literatura	22
4.1 Etileno.....	22
4.2 Embalagens ativas.....	24
4.3 Embalagens absorvedoras de etileno: TiO ₂ e ação fotocatalítica frente ao etileno	26
4.4 Encapsulação em fibras por electrospinning.....	28
4.5 Polímeros utilizados na técnica de electrospinning.....	32
4.5.1 Zeína.....	33
4.5.2 Amido.....	34
4.5.2.1 Amido de trigo.....	37
5 Capítulo I- Ação fotocatalítica de nanofibras de zeína-TiO ₂ como absorvedoras de etileno no armazenamento de tomates cereja.....	39
5.1 Introdução	40
5.2 Material e métodos	41
5.2.1 Material	41
5.2.2 Delineamento experimental	42
5.2.2.1 Desenho esquemático dos experimentos referentes ao capítulo I.	43

5.2.3 Metodologia do Experimento I.....	43
5.2.3.1 Preparo das soluções poliméricas de zeína com a incorporação de TiO ₂	43
5.2.3.2 Caracterização das soluções poliméricas.....	44
5.2.3.3 Produção das nanofibras de zeína-TiO ₂ e dos sachês formados por membranas de nanofibras de zeína-TiO ₂	44
5.2.3.4 Caracterização das nanofibras de zeína-TiO ₂	45
5.2.3.4.1 Morfologia e distribuição de diâmetro por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
5.2.3.4.2 Propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TGA)	45
5.2.3.4.3 Grupos funcionais (FTIR – ATR).....	45
5.2.3.4.4 Ângulo de contato	45
5.2.4 Metodologia utilizada no experimento II.....	46
5.2.4.1 Aplicação da radiação ultravioleta tipo C (UV-C) nos sachês....	46
5.2.4.2 Ação fotocatalítica dos sachês	46
5.2.4.2.1 Aplicação dos sachês como absorvedores de etileno.....	46
5.2.5 Análise estatística	47
5.3 Resultados e discussão	47
5.3.1 Caracterização das soluções poliméricas	47
5.3.2 Caracterização das nanofibras de zeína-TiO ₂	49
5.3.2.1 Morfologia e distribuição de diâmetro (MEV).....	49
5.3.2.2 Propriedades térmicas das nanofibras (TGA).....	52
5.3.2.3 Grupos funcionais (FTIR – ATR)	53
5.3.2.4 Ângulo de contato.....	55
5.3.3 Atividade fotocatalítica das nanofibras.....	56
5.4 Conclusão	59

6 Capítulo II- Produção e caracterização de fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado incorporadas de TiO ₂	60
6.1 Introdução	62
6.2 Material e métodos.....	64
6.2.1 Material	64
6.2.2 Delineamento experimental	64
6.2.2.1 Desenho esquemático dos experimentos referentes ao Capítulo II	65
6.2.3 Metodologia	65
6.2.3.1 Preparo das soluções poliméricas de amido com a incorporação de TiO ₂	65
6.2.3.2 Caracterização das soluções poliméricas de amido com a incorporação de TiO ₂	66
6.2.3.3 Produção de fibras ultrafinas de amido-TiO ₂	66
6.2.3.4 Caracterização das fibras ultrafinas de amido-TiO ₂	67
6.2.3.4.1 Morfologia e distribuição de diâmetro por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
6.2.3.4.2 Propriedades termogravimétricas (TGA).....	67
6.2.3.4.3 Grupos funcionais (FTIR – ATR).....	67
6.2.4 Análise estatística	68
6.3 Resultados e discussão	68
6.3.1 Caracterização das soluções poliméricas	68
6.3.1.1 Condutividade elétrica das soluções poliméricas	68
6.3.1.2 Reologia das soluções poliméricas.....	69
6.3.2 Caracterização das fibras ultrafinas de amido-TiO ₂	73
6.3.2.1 Morfologia e distribuição de diâmetro	73
6.3.2.2 Propriedades termogravimétricas das fibras ultrafinas (TGA) ...	79

6.3.2.3 Grupos funcionais (FTIR – ATR)	82
6.4 Conclusão	85
6.5 Considerações finais	87
6.6 Referências bibliográficas	87

1 Introdução

O aumento da população global e do poder de compra das crescentes populações resultará em um incremento projetado na demanda de alimentos. De acordo com a última estatística publicada pela FAO – *Food and Agricultural Organization* (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura, 2022), em 2050, a população será cerca de 9,8 bilhões, sendo 29% maior que a atual, e o crescimento mais expressivo será nos países em desenvolvimento, onde 70% da população será urbana e com níveis de renda superiores aos atuais. Para alimentar essa maior população urbana e com maior poder aquisitivo, a produção de alimentos deverá aumentar em 70%, o que ocasionará maiores perdas em alimentos, principalmente dos alimentos mais perecíveis.

Atualmente, as perdas pós-colheita na produção de frutos e hortaliças são significativas. A melhor distribuição e acesso aos alimentos pela população mundial pode ser alcançada evitando-se estas perdas. No último relatório publicado pela FAO (2019), foi constatado que a América Latina e o Caribe são responsáveis por 20% da quantidade total de alimentos perdidos desde a pós-colheita até o varejo. Apesar da região abrigar apenas 9% da população mundial, um quinto das perdas de alimentos em todo o mundo, desde a pós-colheita até o varejo, ocorre na América Latina e no Caribe. Além das perdas mencionadas, estes fatos acarretam em desperdício de recursos usados na produção, como insumos, água e energia.

De acordo com Melo et al. (2013), as perdas no Brasil em relação a pós-colheita de frutos e hortaliças constituem um custo elevado ao setor varejista, representado 600 milhões de reais ao ano, sendo que 86% destas perdas ocorrem durante a exposição do produto a venda, outros 9% acontecem no transporte e 5% na armazenagem. Isso porque frutos e hortaliças são tecidos vivos com metabolismo ativo e sujeitos a mudanças contínuas, mesmo após a colheita (LIN et al., 2023)

O etileno desempenha um papel-chave durante a vida pós-colheita de frutos e hortaliças, devido a sua ação como hormônio vegetal. O etileno é responsável por uma variedade de efeitos: acelera a senescência, estimula a perda de clorofila, promove o amolecimento dos tecidos, propicia o brotamento e estimula o metabolismo dos fenilpropanóides (CHITARRA e CHITARRA,

2005). A senescência prematura de produtos frescos é causada pela exposição ao etileno exógeno ou endógeno, e esta pode ser controlada de várias maneiras, incluindo o uso de inibidores de biossíntese e tecnologias de remoção deste composto (ANAND e BARUA, 2022).

Uma tecnologia emergente que se apresenta como alternativa para preservar a segurança e a qualidade dos frutos e hortaliças é o uso de embalagens ativas, adicionadas de fotocatalisadores de etileno. O dióxido de titânio (TiO_2) tem sido relatado por exibir atividade de fotodegradação frente ao etileno quando exposto à luz UV, por meio da geração de espécies reativas de oxigênio, incluindo íons superóxido (O_2^-) e radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que irão reagir com o etileno, promovendo sua degradação completa em dióxido de carbono e água (KARTHIKEYAN, NITHYA e JOTHIVENKATACHALAM, 2017; VARSHOSAZ et al., 2018).

Maneerat e Hayata (2008) relataram a oxidação fotocatalítica de etileno usando TiO_2 como constituinte de um filme de polipropileno durante o armazenamento de frutos. Da mesma forma, Chiara et al. (2015) utilizaram nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ na fotodegradação de etileno em um reator. Para que as reações de fotocatalise ocorram é necessário o contato do etileno com a superfície do catalisador (TiO_2), pois é ali que as espécies reativas de oxigênio estarão concentradas.

Sendo assim, a área superficial do TiO_2 passa a ser crucial para promover as reações de fotocatalise do etileno. Neste contexto, o desenvolvimento de materiais com pequeno diâmetro de partícula é promissor, em razão da alta área superficial específica (YANG et al., 2022). Além disso, a possibilidade destes sistemas apresentarem novas propriedades relacionadas ao tamanho das partículas pode contribuir ainda mais para processos catalíticos (SANI et al., 2022).

Quanto menor o tamanho médio de partícula de TiO_2 , maior a velocidade e porcentagem de fotodecomposição. Isto ocorre devido à maior área de superfície para adsorção e decomposição do etileno e um maior número de fótons espalhados (KARTHIKEYAN, NITHYA e JOTHIVENKATACHALAM, 2017). Neste aspecto, a produção de fibras pela técnica de *electrospinning* se apresenta como uma alternativa para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 . A produção de fibras por *electrospinning* possibilita o uso de uma vasta gama de

polímeros sintéticos, naturais e suas misturas. O uso de polímeros naturais visando a produção de fibras para aplicação em alimentos é uma alternativa sustentável e segura, uma vez que estes polímeros, no geral, apresentam biodegradabilidade, são renováveis, biocompatíveis e não apresentam toxicidade (KOH e KHOR, 2022; KAKU et al., 2023; SLOUTSKI e COHN, 2023). Deste modo, para prolongar a vida útil de frutos climatéricos com alta produção de etileno, o desenvolvimento de embalagens ativas utilizando fibras provenientes de diferentes polímeros naturais incorporadas de TiO_2 é uma alternativa promissora. Em vista disso, esse trabalho está subdividido em dois capítulos abrangendo a produção de fibras incorporadas de TiO_2 por *electrospinning*. O primeiro capítulo aborda a produção e caracterização de nanofibras de zeína incorporadas de TiO_2 em diferentes concentrações e sua aplicação na conservação de tomates cereja. No segundo capítulo é reportada a produção e caracterização de fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado de normal teor de amilose incorporadas de TiO_2 em diferentes concentrações, para possível aplicação em embalagens ativas.

2 Hipóteses

- Nanofibras de zeína e fibras ultrafinas de amidos de trigo germinado e não germinado podem ser produzidas por *electrospinning*;
- Nanofibras de zeína e fibras ultrafinas de amidos de trigo germinado e não germinado apresentam potencial para encapsulação de TiO_2 ;
- A produção de nanofibras de zeína incorporadas com TiO_2 permite a obtenção de alta área superficial, facilitando a absorção de fótons emitidos pela luz UV-C;
- As nanofibras de zeína incorporadas com TiO_2 apresentam atividade fotocatalítica frente ao etileno quando expostas a luz UV-C;
- As diferentes concentrações de TiO_2 incorporadas nas nanofibras de zeína influenciam na ação fotocatalítica;
- Embalagens ativas absorvedoras de etileno são uma alternativa viável na conservação de frutos climatéricos.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar nanofibras de zeína incorporadas com TiO_2 , bem como de utilizar as membranas de nanofibras no desenvolvimento de embalagens ativas e avaliar sua ação fotocatalítica frente ao etileno durante o armazenamento de tomates cereja. Objetivou também produzir e caracterizar fibras ultrafinas de amidos de trigo germinado e não germinado, incorporadas com TiO_2 .

3.2 Objetivos específicos

- Produzir nanofibras de zeína incorporadas com TiO_2 nas concentrações de 0, 1, 2, 3, 4 e 5%, pela técnica de *electrospinning*;
- Caracterizar as nanofibras de zeína incorporadas com TiO_2 quanto a morfologia, estabilidade térmica, grupos funcionais e ângulo de contato;
- Avaliar a atividade fotocatalítica, mediante ensaios de fotodegradação do etileno, no acondicionamento de tomates cereja formando um sistema de embalagem ativa contendo as nanofibras de zeína incorporadas de TiO_2 na forma de sachê;
- Produzir fibras ultrafinas de amidos de trigo germinado e não germinado, incorporadas com TiO_2 nas concentrações de 3 e 5%, pela técnica de *electrospinning*;
- Caracterizar as fibras ultrafinas de amidos de trigo germinado e não germinado, incorporadas com TiO_2 quanto a morfologia, estabilidade térmica e grupos funcionais.

4 Revisão da literatura

4.1 Etileno

Sendo considerando um dos mais simples hidrocarbonetos insaturados existentes, o etileno é um composto volátil de importância particular como hormônio vegetal. A emissão de etileno ocorre por plantas superiores, e atua controlando mecanismos fisiológicos (CHITARRA e CHITARRA, 2005; CAPPELLIN et al., 2014). O etileno regula a maturação e senescência de frutos e hortaliças (KESARI et al., 2007), pois estimula a expressão de genes que codificam para enzimas relacionadas às mudanças durante o processo de maturação e/ou senescência (JIANG e FU, 2000).

O etileno tem um duplo papel na pós-colheita, por um lado faz com que os frutos adquiram características sensoriais ideais para o seu consumo, mas também é responsável pela senescência de tecidos (BAPAT et al., 2010). Conforme o padrão de atividade respiratória, os frutos podem ser classificados em climatéricos ou não-climatéricos (BIALE, 1964). Em frutos climatéricos, é observado um pico na taxa respiratória, após um drástico incremento na síntese de etileno (YANG e HOFFMAN, 1984; LELIÈVRE et al., 1997). Este pico respiratório se dá no início da maturação fisiológica e após, declina (GAMAGE e REHMAN, 1999).

A produção de etileno pode ser classificada entre muito baixa até muito alta (Tabela 1).

Tabela 1 - Classificação de frutos e hortaliças segundo a produção de etileno

Classificação	Faixa de produção de etileno (20 °C) $\mu\text{L.C}_2\text{H}_4.\text{kg.h}^{-1}$	Produtos
Muito baixa	< 0,1	Alcachofra, aspargo, frutos cítricos, cereja, uva, morango, batata.
Baixa	0,1 - 1,0	Amora, abacaxi, abóbora, melancia, berinjela.
Moderada	1,0 - 10,0	Banana, manga, tomate, melão.
Alta	10,0 - 100,0	Maçã, mamão, abacate, ameixa, Kiwi.
Muito Alta	> 100,0	Maracujá, sapoti.

Fonte: KADER, 2002.

O amadurecimento é resultado de uma sequência de eventos bioquímicos, que levam a formação de pigmentos, alteração de aromas e tecidos, degradação da clorofila e abscisão do fruto (BLEECKER e KENDE, 2000). Sendo que a inviabilidade do consumo pode ocorrer poucos dias após a colheita devido ao excesso de amadurecimento (CHITARRA e CHITARRA, 2005).

O etileno é biologicamente ativo em concentrações mínimas, que podem variar de uma parte por milhão (1 ppm ou $1 \mu\text{L.L}^{-1}$) a uma parte por bilhão (1 ppb ou 1nL.L^{-1}) (KADER, 2002). O tomate por exemplo, por ser um fruto climatérico apresenta vida pós-colheita relativamente curta, sua durabilidade varia de cinco a sete dias dependendo do estágio de maturação em que é colhido (GUERREIRO et al., 2016), desta forma, as estratégias comerciais e as práticas de manejo pós-colheita destes frutos e demais produtos hortícolas são baseadas em evitar a exposição ao etileno e tentar minimizar a produção deste hormônio durante o armazenamento, transporte e manuseio, pelo controle de temperatura e/ou atmosfera (CHITARRA e CHITARRA, 2005). Para produtos hortícolas sensíveis ao etileno, como o tomate, o emprego de embalagens ativas contendo

absorvedores de etileno é um método alternativo para manter a qualidade após a colheita.

4.2 Embalagens ativas

As embalagens de alimentos têm função de exercer proteção e barreira a fatores externos como a luz, oxigênio, umidade e micro-organismos, conferindo segurança ao consumidor (LANDIM, 2016). A embalagem sempre representou uma grande importância para o desenvolvimento do comércio e distribuição de alimentos ao longo da história (MESTRINER, 2002). Na última década, houve uma demanda crescente em relação à extensão do prazo de validade de alimentos, segurança dos produtos e questões ambientais.

Atualmente, as embalagens somam novas funções, como a de despertar o desejo de compra, transmitir informações, ser suporte de ações promocionais e ainda mais recentemente, tem-se a utilização de embalagens ativas. Além de exercer as funções básicas de barreira ao ambiente externo, as embalagens ativas são planejadas para incorporar compostos que interajam intencionalmente com os alimentos (FANG et al., 2017), promovendo ação antioxidante, antibacteriana, emissão de CO₂, e absorção de etileno e oxigênio (Figura 1), e assim, estender o prazo de validade dos produtos.

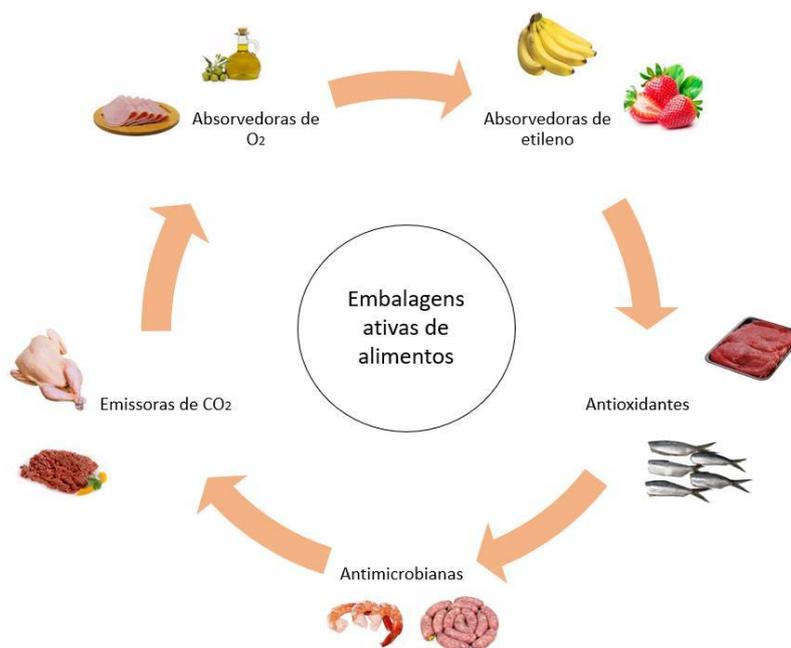


Figura 1 - Diferentes embalagens ativas de alimentos.

Fonte: Adaptado de VILELA et al. (2018).

De acordo com a regulamentação europeia (1935/2004/EC e 450/2009/EC), embalagens ativas são concebidas para incorporar deliberadamente componentes que libertem substâncias para o alimento e espaço envolvente (*headspace*), assim como, componentes que capturem substâncias do alimento e *headspace* (RESTUCCIA et al., 2010). Os sistemas podem estar em contato somente com a atmosfera ao redor do alimento ou em contato com a superfície do alimento (DAINELLI et al., 2008). Os sistemas de embalagens ativas podem ser classificados em três grupos, segundo o procedimento de incorporação do agente ativo:

1) *Em sachês, tiras e etiquetas*

Os sachês, tiras e etiquetas são sistemas que não são parte integrante do material que compõe a embalagem, mas encontram-se entre a embalagem e o alimento de forma independente. Geralmente são projetados com materiais com uma das faces permeável ao meio para possibilitar a transferência de massa, seja na libertação ou absorção. É um sistema amplamente difundido, utilizado normalmente para transferências gasosas (OZDEMIR e FLOROS, 2004). Esse sistema permite o uso de diferentes tipos de materiais, como fibras, na produção dos sachês a serem inseridos na formação das embalagens ativas.

2) *Diretamente nas matrizes poliméricas (em monocamada ou em multicamada)*

A incorporação de substâncias diretamente na matriz do polímero ocorre no momento da produção do material da embalagem, como no processo de extrusão, em que os materiais bioativos fundem-se com o polímero e inserem-se na rede polimérica.

3) *Adicionado à superfície da embalagem*

No sistema de filmes, por exemplo, ocorre a dispersão de substâncias ativas que ficam em contato direto com o alimento. Neste processo as substâncias aderem ao polímero quando este já se encontra formado, ficando na sua superfície (e não na rede polimérica). A grande vantagem deste sistema, em relação à incorporação de substâncias na matriz, é em função das substâncias ativas não serem expostas a condições críticas, como temperaturas

elevadas durante a formação da embalagem (NUSSINOVITCH, 2009).

O objetivo principal destas embalagens é prolongar o prazo de validade dos alimentos, e assim, reduzir as perdas. Alguns trabalhos têm reportado a produção de embalagens ativas incorporadas de absorvedores de etileno (BASSO et al., 2018; KAEWKLIN et al., 2018); no entanto, estes estudos ainda são escassos. O desenvolvimento de novas opções de embalagens que reduzam a concentração de etileno ao longo do armazenamento é de grande relevância no contexto de redução de perdas na pós-colheita de frutos e hortaliças.

4.3 Embalagens absorvedoras de etileno: TiO₂ e ação fotocatalítica frente ao etileno

O princípio da fotocatalise envolve a ativação de um semicondutor (normalmente TiO₂) por luz artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (B_v) e bandas de condução (B_c), sendo a região entre elas chamada de *band gap* (SOUZA, 2009).

Quando o TiO₂ é irradiado em um comprimento de onda capaz de ativar sua ação fotocatalítica, ocorre a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, produzindo um par de elétrons (e-) desemparelhados. Isto é seguido por uma série de reações de redução e oxidação, resultando na fotodegradação do etileno, produzindo dióxido de carbono (CO₂) e água (ALMEIDA, 2011). Para formar um par de elétrons é necessário que ocorra a absorção de fótons com energia superior ou igual a energia de *band gap* para deslocar o elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um buraco eletrônico (h⁺) na banda de valência (MANEERAT e HAYATA, 2008).

Sendo considerado biologicamente e quimicamente inerte, o TiO₂ é resistente à corrosão e não é tóxico (YOGANARASIMHAN e RAO, 1962). Com uma ampla gama de aplicações, o TiO₂ é utilizado em bloqueadores solares, tintas brancas e tem a aprovação pela *Food and Drug Administration* (FDA) para aplicação na indústria alimentícia.

O TiO₂ possui três conformações cristalinas distintas, a anatase, a rutilo e a brookita, como apresentadas na Figura 2 (CZANDERNA, RAO e HONIG, 1958).

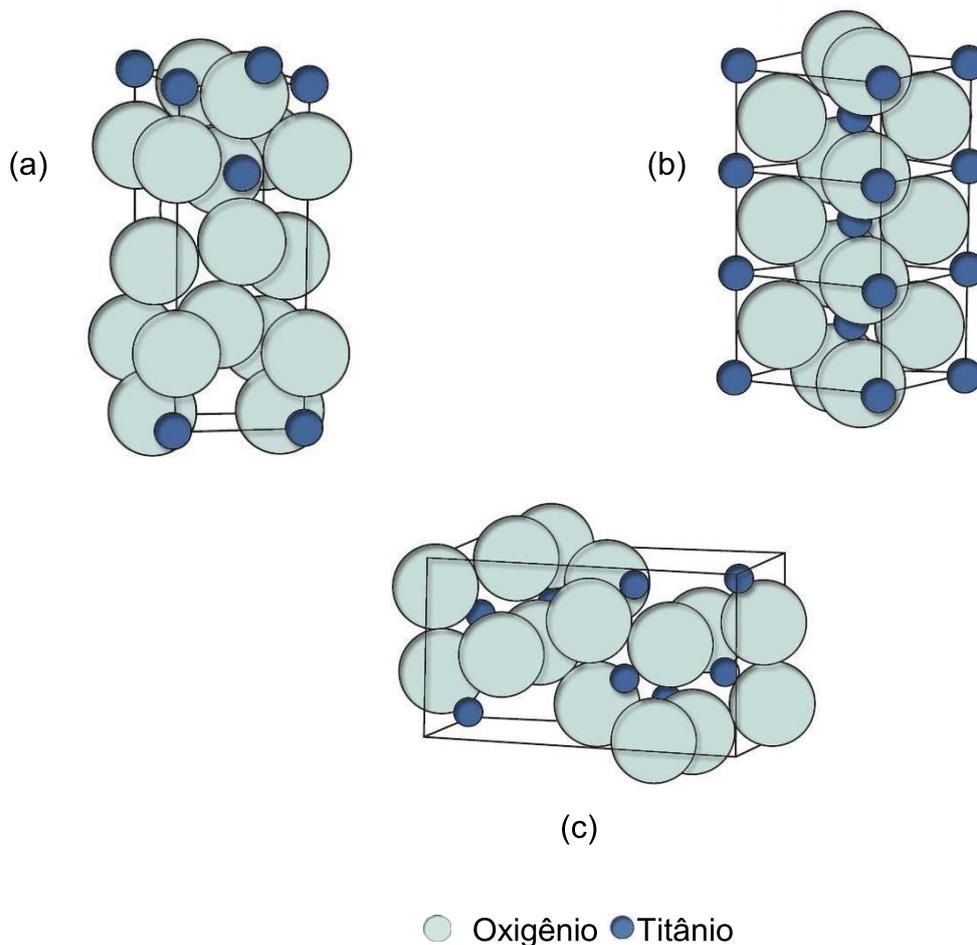


Figura 2 - Estruturas das fases cristalinas do dióxido de titânio: (a) anatase (b) rutilo (c) brookita.

Fonte: SUWA, INAGAKI e NAKA, 1984.

Tanto a fase anatase quanto a rutilo podem absorver raios UV-C. Na fase rutilo pode absorver também em comprimentos de onda próximos ao visível, no entanto, na fase anatase apresenta maior atividade fotocatalítica (SUWA, INAGAKI e NAKA, 1984). O TiO_2 é considerado o semicondutor mais amplamente utilizado e reconhecido na fotocatalise. Isso por ser um excelente fotocatalisador na degradação de compostos orgânicos (SHAYEGAN, LEE e HAGHIGHAT, 2018), de vírus (MONMATURAPOJ et al., 2018), de bactérias (FENG et al., 2017), de fungos (MUKHERJEE et al., 2020) e de células tumorais (SALAHUDDIN et al., 2020).

A ação fotocatalítica do TiO_2 pode ser aplicada em diversos campos, como

na purificação do ar e da água (FENG et al., 2017). Nos últimos anos, a atividade fotocatalítica do TiO₂ tem se tornado cada vez mais atrativa a nível industrial, quando comparada com as técnicas tradicionais usadas para o tratamento de águas e para a despoluição do ar (HUME-ROTHERY, 1969).

Atualmente, alguns trabalhos têm avaliado as propriedades fotocatalíticas do TiO₂ quando aplicado em superfícies de embalagem de alimentos expostas a luz UV-C, principalmente com ênfase em sua ação antibacteriana (CHAWENGKIJWANICH e HAYATA, 2008; TEYMOURINIA et al., 2019; SIEVERS et al., 2020; MALMIR et al., 2020) e com menor frequência, alguns trabalhos relacionam a sua utilização com a absorção de etileno (BASSO et al., 2018; KAEWKLIN et al., 2018).

No entanto, para que ocorra a absorção do etileno, é necessário que o TiO₂ apresente alta área superficial, permitindo assim, maior exposição à luz UV-C, e por consequência maior eficiência da fotocatalise. Nesse contexto, a produção de fibras pela técnica de *electrospinning* se apresenta como uma alternativa para a obtenção de materiais com diâmetro reduzido, os quais irão promover maior efeito fotocatalítico frente ao etileno.

4.4 Encapsulação em fibras por *electrospinning*

A técnica de *electrospinning* possibilita o processo de encapsulação de compostos, apresentando diversas vantagens, como de facilidade da incorporação de compostos nas fibras; uso de temperatura ambiente durante o processo, o que evita degradação de moléculas termosensíveis; diâmetro de partícula reduzido, permitindo a incorporação de diversos compostos sem alterar as características sensoriais do alimento; e pela facilidade relativa de operação (KIANFAR et al., 2019; DREYER et al., 2020).

As fibras obtidas no processo de *electrospinning* utilizadas para encapsulação apresentam diversas características que justificam sua aplicação na área de ciência e tecnologia de alimentos, mais especificamente na produção de embalagens ativas, dentre estas características destacam-se a alta razão superfície-volume, diâmetro em escala nano ou sub micron, alta eficiência de encapsulação e porosidade adequada (RENEKER e YARIN, 2008).

Novos estudos abrangendo o processamento de estruturas poliméricas em dimensões nanométricas têm recebido atenção em decorrência das

propriedades advindas da sua alta área superficial, e da vasta possibilidade de aplicações para estas estruturas (LI e XIA, 2004). O processo de eletrofiação, ou do inglês, *electrospinning*, apresenta-se como um método para a produção destas estruturas. Esta técnica foi proposta inicialmente por Formhals em 1938 e tem sido amplamente estudada para produção de diferentes fibras, a partir de diversos polímeros (ANTUNES et al., 2017; SILVA et al., 2018; FONSECA et al., 2019a).

Uma estação de *electrospinning*, conforme apresentada na Figura 3, é composta por um sistema de injeção da solução polimérica para controlar a vazão da solução, uma fonte de alta tensão e um coletor metálico onde são depositadas as fibras (RENEKER e YARIN, 2008).

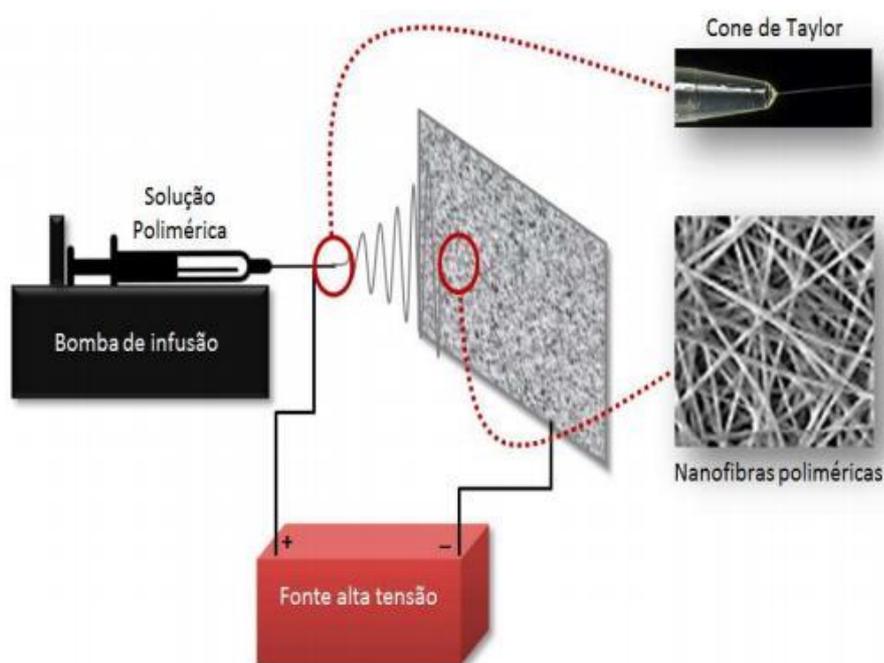


Figura 3 - Estação de *electrospinning*.

Fonte: FLÓIS, 2019.

A formação das nanofibras ocorre quando a solução polimérica contida na seringa é eletricamente carregada por alta voltagem, o que gera um jato que se desloca da seringa em direção ao coletor. Um eletrodo positivo conectado à agulha da seringa e um eletrodo negativo conectado ao coletor formam o campo elétrico que é imposto a superfície do líquido (RENEKER e YARIN, 2008).

A superfície do líquido adquire uma forma crítica, em que a configuração

se assemelha a um cone, denominado cone de Taylor, na qual dependerá das forças elásticas do fluxo, cargas elétricas, tensão superficial em fluidos elásticos ou viscoelásticos abaixo de seu tempo de relaxação (LI e XIA, 2004). A elevada tensão longitudinal a qual a solução é submetida afeta o diâmetro do jato. A mudança no formato do jato promove uma redistribuição dinâmica das cargas na sua superfície, levando a uma instabilidade, devido á flexão causada pela redistribuição das cargas elétricas (RENEKER e YARIN, 2008).

Os diversos parâmetros utilizados durante a técnica de *electrospinning* podem influenciar na morfologia das fibras, sendo estes parâmetros referentes a solução polimérica, ao processamento e ambientais, sendo no geral os descritos na Tabela 2. Vale ressaltar que os efeitos gerados na morfologia das fibras, de acordo com alterações nos parâmetros, são também relativos as características de cada polímero utilizado.

Tabela 2 - Parâmetros que influenciam na morfologia das fibras.

Parâmetros da solução	Efeito na morfologia das fibras
Concentração do polímero	Aumento do diâmetro das fibras com aumento da concentração
Viscosidade	Maiores diâmetros das fibras com alta viscosidade e maior formação de <i>beads</i> com baixa viscosidade
Tensão superficial	Nenhuma ligação conclusiva com a morfologia das fibras, a alta tensão gera instabilidade dos jatos
Condutividade elétrica	Diminuição do diâmetro das fibras com aumento da condutividade
Parâmetros do processo	
Taxa de alimentação	Diminuição do diâmetro das fibras com diminuição da taxa de fluxo, geração de esferas com taxa de fluxo muito alta
Distância entre a ponta da agulha e o coletor	Geração de esferas com distância muito pequena e muito grande, distância mínima para fibras uniformes
Tensão aplicada	Diminuição do diâmetro das fibras com aumento da tensão
Parâmetros ambientais	
Umidade	A umidade elevada resulta em poros circulares nas fibras
Temperatura	O aumento da temperatura resulta na diminuição do diâmetro das fibras

Fonte: BHARDWAJ e KUNDU, 2010.

Os parâmetros citados na Tabela 2 influenciam nas dimensões das fibras,

quando estas apresentam diâmetro inferior a 100 nm, são denominadas de nanofibras, e quando o diâmetro for acima de 100 nm são denominadas de fibras ultrafinas. Estes parâmetros também influenciam na formação de defeitos estruturais, como no aparecimento de esferas ou *beads*. O surgimento desses *beads* na estrutura das fibras se deve ao desnivelamento desigual da fibra durante o processo de estiramento (ZHANG et al., 2020).

Os polímeros utilizados na produção das fibras e a forma como interagem com o composto que está sendo encapsulado, também irão influenciar no aparecimento dos *beads*. Os polímeros utilizados poderão ser de origem sintética ou natural.

4.5 Polímeros utilizados na técnica de *electrospinning*

Diversos polímeros têm sido utilizados na técnica de *electrospinning*, tais como polímeros sintéticos, naturais e pela mistura de ambos. Quando as fibras são produzidas para a encapsulação de compostos, a seleção do polímero está diretamente relacionada com as características do composto que será encapsulado e à aplicação a qual se destina. Dentre os polímeros sintéticos, incluem-se poli (lático) (PLA) (MORADKHANNEJHAD et al., 2020), poli (ácido glicólico) (PGA) (FANG et al., 2019), poli (etileno glicol) (PEG) (MASSOUMI, HATAMZADEH, FIROUZI e JAYMAND, 2019), poli (álcool vinílico) (PVA) (CHUYSINUAN, et al., 2018; BRUNI et al., 2020), poli (óxido de etileno) (PEO) (KIANFAR et al., 2019), poli (caprolactona) (PCL) (ALP-ERBAY et al., 2019), dentre outros.

Já os biopolímeros naturais mais usados para eletrofiação incluem a celulose (DREYER et al., 2020), quitina (GOPI et al., 2018), quitosana (KAEWKLIN et al., 2018), colágeno (LUO et al., 2018), gelatina (DENG et al., 2020), zeína (ANTUNES et al., 2017; SILVA et al., 2018), amido (FONSECA et al., 2019a; FONSECA et al., 2019b; FONSECA et al., 2019c), proteína extraída de feijão (HALAL et al., 2019), dentre outros.

No caso da aplicação em alimentos, polímeros de grau alimentício, sendo proteínas como a zeína e polissacarídeos como o amido, são alternativas interessantes, uma vez que não apresentam toxicidade, são biodegradáveis, renováveis e biocompatíveis.

4.5.1 Zeína

As proteínas foram muito exploradas para produção de fibras por *electrospinning* para diversas aplicações, em função das suas propriedades estruturais e funcionais, além da sua natureza biocompatível e biodegradável (MOOMAND e LIM, 2014; MOOMAND e LIM, 2015; DENG et al., 2018).

A extração de proteínas vegetais ocorre a partir de plantas ou subprodutos agroindústrias, disponível de forma econômica e altamente biocompatível (REDDY e YANG, 2011). As proteínas do milho são classificadas em quatro grupos conforme sua solubilidade, sendo estas: globulinas (solúveis em solução salina), albuminas (solúveis em água), glutelinas (insolúveis em água e álcool) e prolaminas (insolúveis em água e solúveis em álcool 70%) (MANI e BHATTACHARYA, 2001; SHUKLA e CHERYAN, 2001). As proteínas do milho são constituídas por um total de 80% de zeína (LASZTITY, 1996; ANDERSON, 2011).

A zeína é composta por 17 aminoácidos, em que 64% destes possuem caráter apolar, devido as moléculas hidrofóbicas, como prolina, leucina e fenilalanina. No tocante a porção polar (hidrofílica), a glutamina é o aminoácido mais predominante (CORRADINI, 2004). A zeína pode ser classificada em α , β , γ ou δ , onde a α e β zeína são as duas principais frações. A α -zeína representa aproximadamente 80% da prolamina total presente no milho. Em comparação com a β -zeína, a fração α contém menos histidina, arginina, prolamina e metionina (SHUKLA e CHERYAN, 2001).

A solubilidade e reatividade química do polímero são determinadas por seus grupos funcionais; para a zeína, os grupos funcionais são as aminas, amidas, carboxilas, hidroxilas e fenóis. A zeína é considerada insolúvel em água devido a presença de hidrocarbonetos nas cadeias laterais, porém, é solubilizada em etanol 70% (CORRADINI, 2004). Vários solventes como etanol (ANTUNES et al., 2017), metanol (KARTHIKEYAN et al., 2012), ácido acético (YANG, ZHA, YU e LIU, 2013, DENG et al., 2018) e dimetilformamida (KAYACI e UYAR, 2012), são usados para eletrospinning de nanofibras de zeína. Yao et al. (2009) produziram nanofibras de zeína apresentando morfologia sem *beads* e com formato de fitas, usando etanol como solvente. Segundo estes autores, as nanofibras com formato de fitas foram produzidas devido à rápida evaporação do etanol, que inicialmente formava uma camada em torno das fibras e,

posteriormente, a camada foi colapsada devido à evaporação do solvente restante.

A zeína tem muitas aplicações, incluindo engenharia de tecidos, liberação de medicamentos, cosméticos e embalagens de alimentos. Ansari et al. (2019) desenvolveram nanofibras de zeína incorporadas de medicamento para administração controlada visando tratamento para a doença de Parkinson. A morfologia destas fibras foi uniforme, sem *beads* com diâmetro médio de 185 nm. O perfil de liberação das nanofibras de zeína carregadas com o medicamento demonstrou uma liberação controlada. Lui et al. (2019) encapsularam óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris* L.) utilizando zeína como matriz polimérica, obtendo fibras com diâmetro uniforme e atividade antibacteriana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Na área de alimentos, a zeína foi amplamente utilizada para encapsular diversos compostos bioativos, como ácido gálico (NEO et al., 2013), curcumina (BRAHATHEESWARAN et al., 2012; SUN, WILLIAMS, HOU e ZHU, 2013), ácido ferúlico (YANG, ZHA, YU e LIU, 2013), taninos (OLIVEIRA et al., 2014) e ácido fólico (EVANGELHO et al., 2019). A zeína também foi utilizada para encapsular óleo essencial de eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill.), em que as fibras apresentaram diâmetro médio variando entre 181 e 225 nm e estrutura homogênea, além disso, as fibras exibiram ação antimicrobiana frente a bactérias Gram positivas e Gram negativas (ANTUNES et al., 2017).

4.5.2 Amido

O amido é o carboidrato mais abundante na dieta humana (PÉREZ e BERTOFT, 2010), e está presente em estruturas granulares de diferentes formas e tamanhos na maior parte das plantas superiores, incluindo folhas, caules, frutos, raízes e brotos (ZOBEL, 1988). O amido é composto por duas macromoléculas: amilose (cadeia essencialmente linear) e amilopectina (cadeia ramificada) (PÉREZ, BALDWIN, e GALLANT, 2009), conforme apresentado na Figura 4, sendo que a proporção dessas macromoléculas varia de acordo com a origem do amido (ZOBEL, 1988).



Figura 4 - Estrutura dos grânulos de amido, amilose e amilopectina.

Fonte: Adaptado de PÉREZ e BERTOFT, 2010.

Diversos trabalhos têm reportado a produção de fibras por *electrospinning* (eletrofiação) utilizando o amido como polímero. Inicialmente, alguns tentaram produzir fibras de amilose isolada (HIEMSTRA e MUETGEERT, 1959), isso porque a amilose apresenta uma estrutura linear, o que permite a orientação das cadeias durante o processo de eletrofiação. Porém, o alto custo de purificar a amilose é um entrave (PÉREZ, BALDWIN, e GALLANT, 2009). Assim, são encontrados vários estudos que utilizam amidos de alta amilose para a produção de fibras por *electrospinning*, ou ainda combinados com outros polímeros carreadores que possibilitam o uso de amidos com conteúdo de amilose normal (29,0% e 32,5% p/p) (FONSECA et al., 2019c).

Kong e Ziegler (2014) produziram fibras de amido de milho de alta amilose (70%, p/p) por *electrospinning* em uma configuração modificada denominada *electro-wet-spinning*, a qual faz o uso de um banho de coagulação. Estes autores utilizaram como solvente dimetilsulfóxido (DMSO) 95% (v/v, em água), sendo que as fibras apresentaram uniformidade e diâmetro médio de 2600 nm. A razão da utilização do banho de coagulação foi para facilitar a evaporação do DMSO. Cárdenas et al. (2016) produziram fibras de amido de batata (70% de amilose) usando *electro-wet-spinning* e DMSO como solvente, e obtiveram fibras com

diâmetro médio variando de 15000 à 25000 nm.

Amini et al. (2018) produziram nanofibras de um *blend* de amido de tapioca (amilose) e PVP (polivinilpirrolidona) solubilizados em DMSO, com diâmetro médio de 60-90 nm pela técnica de *electrospinning*. Wang, Jong e Ziegler (2019) também produziram nanofibras a partir de um *blend* de amido de milho de alta amilose (70%) e nanocelulose solubilizados em DMSO, obtendo nanofibras com diâmetro médio de 24 a 71 nm.

Outra alternativa para promover a formação de nanofibras de amido é pela utilização de ácido fórmico como solvente. A reação de esterificação promovida pelo ácido fórmico induz a adição do grupamento formato na posição C6 das unidades de glicose presentes no amido (GOTTLIEB, CALDWELL e HIXON, 1940). Lancuški et al. (2015) produziram fibras a partir de amido de milho contendo 70% de amilose em diferentes soluções de ácido fórmico em água. Os autores concluíram que usando ácido fórmico nas concentrações de 90 e 100% (v/v, em água) foi possível obter fibras uniformes e sem *beads*, com diâmetros entre 80 e 300 nm.

Lancuški et al. (2017) desenvolveram fibras de amido de milho com alta amilose (70%) usando ácido fórmico como solvente pela técnica de *coaxial electrospinning* (outra variação da técnica, que utiliza uma agulha coaxial), visando a produção de um material encapsulante para liberação controlada de fármacos. Estes autores, obtiveram fibras com diâmetro médio de 4000 nm, e no mesmo estudo também foi avaliada a eficiência de encapsulação da bactéria *lactobacillus paracasei*, onde foi constatado um aumento na sobrevivência bacteriana, em comparação a amostra controle (bactéria livre, ou seja, não encapsulada).

Fonseca et al. (2019a) produziram fibras de amido de milho com diferentes teores de amilose (72, 55 e 29%) solubilizados em ácido fórmico (75%, v/v) pela técnica de *electrospinning*, obtendo fibras com diâmetro médio variando de 70 a 294 nm. Em outro estudo, Fonseca et al. (2019b) produziram fibras de amido de batata de normal amilose (32% de amilose) em ácido fórmico (75%, v/v) e avaliaram o efeito do tempo de agitação de 0, 24, 48 e 72 h, obtendo nanofibras com diâmetro variando entre 128-143 nm. Fonseca et al. (2019c) produziram pela técnica de *electrospinning* nanofibras de amido de batata (32% de amilose) em ácido fórmico (75%, v/v) utilizadas para encapsulação de

carvacrol e obtiveram nanofibras com diâmetro médio variando de 73 a 95 nm.

Alguns estudos reportaram a produção de fibras a partir de amidos de normal teor de amilose, como no estudo de Pires et al. (2022), em que a curcumina foi encapsulada em cápsulas e fibras de amido de batata por *electrospinning* e *electrospray* e Da Cruz et al. (2023) que encapsularam extrato de casca de cebola roxa em fibras ultrafinas de amido de batata-doce e obtiveram diâmetros médios entre 251–611 nm. Não sendo encontrados estudos que tenham utilizado amido de trigo para este fim.

4.5.2.1 Amido de trigo

O trigo é amplamente utilizado como alimento básico e como matéria-prima industrial. A farinha de trigo perfaz uma infinidade de funções para atender a demanda diversificada de alimentos, como pães, biscoitos, massas, bolos, etc. (VERAVERBEKE e DELCOUR, 2002). O componente principal da farinha de trigo é o amido, sendo responsável por 75% do peso seco, este é extraído do endosperma dos grãos de trigo (SAYASLAN et al., 2000). A qualidade dos produtos obtidos a partir da farinha de trigo é determinada pelas características do amido de trigo (SIMSEK et al., 2014).

A ocorrência de chuva na fase pré-colheita do trigo, especialmente no processo de enchimento das sementes, causa germinação de espiga, também conhecida como brotação pré-colheita (GUARIENTI et al., 2017). Este fenômeno acarreta uma série de alterações fisiológicas nos grãos de trigo, reduzindo sua qualidade na panificação. Nos cereais intactos, a α -amilase apresenta-se em baixas concentrações, porém, durante a germinação, o nível desta enzima aumenta (HOSENEY, 1991; ICHINOSE et al., 2001), a qual é responsável por degradar as ligações α -(1,4), promovendo hidrólise de amido em glicose, maltose, dextrinas e oligossacarídeos (GAO et al., 2013; KHADKA, 2016). A enzima β -amilase hidrolisa as extremidades não redutoras da amilose e amilopectina, produzindo dextrina e maltose (KAKEFUDA, DUKE, HOSTAK, 1986; HOSENEY, 1991). A hidrólise completa do amido é dependente da ação das enzimas α -amilase, β -amilase, enzima desramificadora (limite dextrinase, pululanase ou enzima-R) e α -glicosidase (SUN e HENSON, 1991; KUNTZ e BAMFORTH, 2007; MUSLIN, KARPELENIA e HENSON, 2003).

Além disso, proteínas de armazenamento, como as que formam glúten

(gliadinas e gluteninas), também são hidrolisadas e, nos estágios mais avançados da germinação, liberam aminoácidos livres e cadeias peptídicas (HAJNAI et al., 2014, HADNADEV et al., 2013; OHM, LEE e CHO, 2016). Estas alterações são de grande importância no ponto de vista do processamento de alimentos, uma vez que a qualidade tecnológica da farinha é afetada com consequente diminuição do valor econômico (GUARIENTI et al., 2017).

A farinha de trigo germinado produz uma massa pegajosa, insuficientemente elástica e difícil de manusear, o que dificulta sua utilização na panificação, resultando em produtos com textura inadequada, baixo volume e crosta com coloração mais escura (SIMSEK et al., 2014). Por essas características, o trigo germinado é pouco utilizado na indústria de alimentos. Em vista disso, a extração de amido de trigo germinado para ser utilizado como matéria-prima para a produção de fibras ultrafinas pode ser uma alternativa para agregar valor a este resíduo agroindustrial.

Até o momento não existem trabalhos reportando a utilização do amido de trigo germinado e não germinado na produção de fibras ultrafinas pela técnica de *electrospinning*, além disso, não foi reportada a encapsulação do TiO₂ pela utilização destes materiais.

5 Capítulo I- Ação fotocatalítica de nanofibras de zeína-TiO₂ como absorvedoras de etileno no armazenamento de tomates cereja

Artigo publicado na revista Food Packaging and Shelf Life, pág. 100508, v. 24, 2020.

doi: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100508>

Resumo

O etileno é o hormônio responsável pelo amadurecimento de frutos e hortaliças, sua presença em ambientes de transporte e armazenamento de produtos hortícolas promove a ativação de genes envolvidos na síntese de enzimas responsáveis por diversas mudanças nos tecidos, acelerando a senescência. Uma tecnologia emergente para prolongar a vida útil destes produtos é a utilização de compostos com ação fotocatalítica frente ao etileno, promovendo sua conversão completa em dióxido de carbono e água, como é o caso do dióxido de titânio (TiO₂). Este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar nanofibras de zeína incorporadas com TiO₂ pela técnica de *electrospinning*, e avaliar sua atividade fotocatalítica frente ao etileno durante o armazenamento de tomates cereja. O trabalho foi dividido em experimentos I e II, sendo que no primeiro foram produzidas e caracterizadas as soluções poliméricas e nanofibras de zeína (30% de zeína (p/v) dissolvidas em etanol 70% (v/v)), incorporadas de TiO₂ nas concentrações de 0, 1, 2, 3, 4 e 5%. As soluções poliméricas foram avaliadas quanto a viscosidade e condutividade elétrica. As nanofibras foram caracterizadas pelas análises de morfologia, distribuição de tamanho, propriedades termogravimétricas, espectros de FTIR e ângulo de contato. No experimento II foi realizada a ativação da ação fotocatalítica dos sachês formados pelas nanofibras com menor diâmetro médio (5% TiO₂), através da radiação UV-C, e posteriormente, efetuou-se a aplicação destes sachês durante o armazenamento de tomates cereja (22 dias), quando foi periodicamente quantificada a concentração de etileno por cromatografia gasosa. A adição de TiO₂ reduziu o diâmetro das nanofibras e alterou as propriedades térmicas, uma vez que as nanofibras incorporadas de TiO₂ apresentaram menor perda de massa quando comparadas aquelas sem adição de TiO₂. Foram caracterizados os grupos funcionais e observadas interações entre a zeína e o TiO₂ nos espectros de FTIR. Na análise de ângulo de contato as nanofibras apresentaram caráter hidrofílico. No ensaio de aplicação os recipientes contendo os sachês formados pelas nanofibras apresentaram menor concentração de etileno devido a ação fotocatalítica do TiO₂, e sua ação foi mantida durante 22 dias de armazenamento, indicando sua efetividade como embalagem ativa de alimentos.

Palavras-chave: *electrospinning*; fotocatalise; embalagens ativas.

5.1 Introdução

A demanda atual por vegetais frescos levou à necessidade de um aumento no prazo de validade destes produtos para manter sua qualidade e reduzir perdas. O desenvolvimento de novos sistemas para a conservação de alimentos tornou-se cada vez mais importante. Novos conceitos de embalagem foram introduzidos no mercado global, incluindo a embalagem ativa, projetada para interagir com alimentos e estender o prazo de validade ou adicionar características específicas a um determinado produto (KAEWKLIN, SIRIPATRAWAN, SUWANAGUL e LEE, 2018).

Os compostos bioativos podem ser incorporados em vários componentes das embalagens, incluindo rótulos, tampas ou estruturas multicamadas (VANDERROOST, RAGAERT, DEVLIEGHERE e DE MEULENAER, 2014). Para produzir os efeitos desejados, esses compostos podem estar em contato com a atmosfera que envolve o alimento ou em contato direto com a superfície do alimento (DAINELLI, GONTARD, SPYROPOULOS, VAN DEN BEUKEN e TOBBACK, 2008).

As embalagens ativas incluem absorvedores de oxigênio (MOHAN, RAVISHANKAR, GOPAL e KUMAR, 2009); eliminadores e emissores de dióxido de carbono (CO₂) (LIN et al., 2017); imobilizadores de enzimas (BALDINO, CARDEA e REVERCHON, 2014); absorvedores de umidade (GAONAFORERO, AGUDELO-RODRÍGUEZ, HERRERA, e CASTELLANOS, 2018); intensificadores de sabor e odor (WANG, HU, MARIGA, CAO e YANG, 2018); compostos antimicrobianos (SOTO, HERNÁNDEZ-ITURRIAGA, LOARCA-PIÑA, LUNA-BÁRCENAS e MENDOZA, 2019); e compostos antioxidantes (LIU, LIU, ZHANG, KAN e JIN, 2019).

Zhang, Li, Wang e Zhang (2020), elaboraram uma revisão sobre a produção de nanofibras por *electrospinning*, considerando suas possíveis aplicações em embalagens ativas de alimentos. Estes autores também relataram que o uso desses materiais, como fotocatalizadores de etileno para controlar as perdas pós-colheita em produtos frescos, ainda é escasso. Vários estudos relataram o uso de metais na produção de nanofibras para aplicações em embalagens ativas. Liu et al. (2018) estudaram as propriedades das nanofibras de etilcelulose/gelatina contendo nanopartículas de óxido de zinco, e observaram ação antimicrobiana e excelente hidrofobicidade de superfície.

Em estudos anteriores, foi reportado que o dióxido de titânio (TiO₂) possui capacidade de fotodegradar o etileno quando exposto à luz ultravioleta (UV-C) através da geração de elétrons (e⁻), que reagem com o etileno e iniciam sua conversão completa em CO₂ e água (HUSSAIN, BENSAID, GEOBALDO, SARACCO e RUSSO, 2010). Maneerat e Hayata (2008) relataram a oxidação fotocatalítica do etileno usando TiO₂ como constituinte de filmes de polipropileno utilizados no acondicionamento de frutos. Entretanto, para que a reação fotocatalítica ocorra de forma eficiente, é necessário que o etileno esteja em contato com a superfície do catalisador (TiO₂) e, portanto, é essencial que o TiO₂ apresente grande área superficial sobre a qual a fotocatalise do etileno possa acontecer.

Portanto, o desenvolvimento de partículas com diâmetro reduzido é relevante para a produção de materiais com grande área superficial (TAKENAKA, ARIKE, MATSUNE e KISHIDA, 2012). Quanto menor o tamanho das partículas de TiO₂, maior a velocidade e a porcentagem de fotocatalise. Isso se deve à maior área superficial disponível para adsorção e decomposição do etileno, bem como ao aumento associado no número de fótons dispersos (KARTHIKEYAN, NITHYA e JOTHIVENKATACHALAM, 2017).

Até o momento, ainda não foram realizados estudos sobre a encapsulação de TiO₂ em nanofibras produzidas por *electrospinning* para aumentar a fotocatalise do etileno durante o armazenamento de tomates cereja. Este novo material é promissor, e pode ser usado para a conservação de diferentes tipos de frutos e hortaliças. Portanto, esta pesquisa tem como objetivo produzir nanofibras de zeína incorporadas de TiO₂ e avaliar o desempenho fotocatalítico dessas nanofibras durante o armazenamento de tomates cereja.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Material

A zeína (97% de pureza, CAS 9010-66-6), etanol (99,9% de pureza, CAS 64-17-5) e nanopartículas de TiO₂ (99,7% de pureza, <25 nm, CAS 1317-70-0) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Brasil). O gás etileno (99,9% de pureza) foi adquirido da White-Martins (Brasil). Os tomates cereja (*Lycopersicon esculentum* Mill) foram adquiridos no mercado local da cidade de Pelotas/RS, Brasil, em Junho de 2019. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

5.2.2 Delineamento experimental

No experimento I, o qual é apresentado na Tabela 3, foram avaliados os parâmetros das soluções e efetuada a produção das nanofibras de zeína incorporadas com TiO₂. As nanofibras foram caracterizadas, e foi determinada a concentração de TiO₂ em que foi possível obter nanofibras com menor diâmetro.

Tabela 3 - Delineamento experimental para a produção e caracterização de nanofibras de zeína incorporadas com TiO₂

Variáveis independentes	Variáveis dependentes
TiO ₂ (% (p/v))	<u>Soluções poliméricas</u>
	Condutividade elétrica
0	Viscosidade
1	<u>Nanofibras</u>
2	Morfologia e distribuição
3	de tamanho
4	Propriedades térmicas
5	Grupos funcionais
	Ângulo de contato

No experimento II (Tabela 4), foram executados os ensaios de aplicação das membranas de nanofibras de zeína incorporadas com TiO₂ (5%) no armazenamento de tomates cereja durante 22 dias.

Tabela 4- Delineamento experimental para a aplicação das nanofibras de zeína incorporadas com TiO₂ (5%) durante 22 dias de armazenamento de tomates cereja

Variáveis independentes		
Tipo de armazenamento	Concentração de fibras nos sachês (mg/cm³)	Variáveis dependentes
Controle (sem fibras)	0	Concentração de etileno por CG (Cromatografia gasosa)
Sachês formados por nanofibras de zeína incorporadas com 5% de TiO ₂	0,36	
	0,53	

5.2.2.1 Desenho esquemático dos experimentos referentes ao capítulo I.

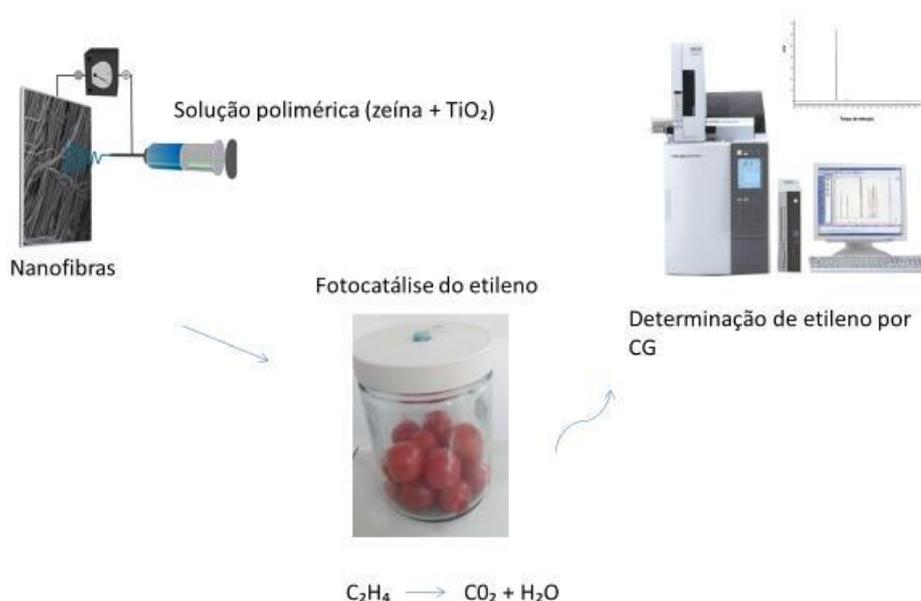


Figura 5 - Desenho esquemático dos experimentos referentes ao capítulo I.

5.2.3 Metodologia do Experimento I

5.2.3.1 Preparo das soluções poliméricas de zeína com a incorporação de TiO₂

Para as soluções com o TiO₂, este óxido foi adicionado em diferentes

concentrações (1, 2, 3, 4 e 5%, p/v), diretamente na solução de zeína, a qual foi preparada dissolvendo-se 3 g de polímero em 10 mL de etanol aquoso 70% (v/v), obtendo-se soluções com concentrações 30% (p/v). Também foi preparada uma solução polimérica de zeína pura nas mesmas condições, porém, sem a adição de TiO₂. Estas soluções foram mantidas sob agitação por 1 h utilizando agitador magnético (Fisotom, 35 Modelo 752/6 Serie 1521638, Brasil).

5.2.3.2 Caracterização das soluções poliméricas

A condutividade elétrica das soluções foi determinada utilizando um condutivímetro (HANNA Instruments, Model HI 98311, EUA) e o resultado foi expresso em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A viscosidade aparente das soluções foi avaliada através de viscosímetro digital (Brookfield RS-CPS, EUA). As soluções (aproximadamente 9 mL) foram colocadas em recipiente de aço inoxidável do viscosímetro e este foi acoplado ao equipamento utilizando um *spindle* n° 18. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

5.2.3.3 Produção das nanofibras de zeína-TiO₂ e dos sachês formados por membranas de nanofibras de zeína-TiO₂

A taxa de alimentação de 1 mL/h, diâmetro de agulha de 0,7 mm e a tensão em torno de 20kV foram os parâmetros utilizados para produzir as nanofibras de zeína incorporadas com TiO₂. As soluções poliméricas foram colocadas em seringas de 3 mL e uma bomba de infusão de seringa (KD Scientific, Model 100, Holliston, Inglaterra) para controle da taxa de fluxo da solução polimérica. O processo de *electrospinning* foi realizado através da utilização de um eletrodo positivo, conectado a uma fonte de alta tensão com corrente contínua (INSTOR, INSES-HV30, Brasil), com uma tensão de cerca de 20kV, ao qual foi acoplado diretamente na ponta da agulha metálica na saída da seringa e um eletrodo negativo foi conectado a um alvo metálico coberto com folha de alumínio posicionado no sentido horizontal à bomba de infusão a uma distância de 15 cm da ponta da agulha até o alvo, para a deposição das fibras, onde foram coletadas. No decorrer do processo a temperatura ambiente foi controlada a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ pelo condicionador de ar e a umidade relativa ficou em $45 \pm 2\%$ controlada por um desumidificador. Para a produção dos sachês que foram aplicados durante o armazenamento dos tomates cereja, as nanofibras foram

coletadas em uma folha de alumínio formando uma membrana de 15 cm × 7 cm.

5.2.3.4 Caracterização das nanofibras de zeína-TiO₂

5.2.3.4.1 Morfologia e distribuição de diâmetro por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises da morfologia e distribuição de diâmetro foram efetuadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Jeol, JSM-6610LV, EUA). Uma pequena porção das amostras foi colocada na superfície de um *stub* e subsequentemente revestida com ouro em um revestidor por crepitação. As imagens foram analisadas no microscópio eletrônico utilizando uma voltagem de aceleração de 10 kV. O diâmetro médio e a distribuição do diâmetro das amostras foram avaliados a partir das imagens do MEV, com o programa *ImageJ* (versão 2015).

5.2.3.4.2 Propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas das nanofibras de zeína com diferentes concentrações de TiO₂ e das partículas de TiO₂ puro foram feitas através de um analisador termogravimétrico (TGA, TA-60WS, Shimadzu, Quioto, Japão). As amostras (aproximadamente 5 mg) foram aquecidas em cápsulas de platina numa faixa de 30 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹. Uma cápsula de platina vazia foi utilizada como referência.

5.2.3.4.3 Grupos funcionais (FTIR – ATR)

A interação entre a zeína e TiO₂ foi investigada utilizando um espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR – ATR) (Irpstige21, Shimadzu, Japão). A análise dos espectros foi feita na região do infravermelho no intervalo de comprimento de onda de 4000-5000 cm⁻¹ e resolução espectral de 4 cm⁻¹. Os sinais foram processados utilizando o software GRAMS (Galactic Industries Corp., Salem, NH, EUA).

5.2.3.4.4 Ângulo de contato

A hidrofiliabilidade das nanofibras de zeína com diferentes concentrações de TiO₂ foi avaliada por medições de ângulo de contato, utilizando um

tensiômetro óptico (Theta Lite Modelo TL100 - Biolin Scientific, Suécia) à temperatura ambiente (25 ± 2 °C), com o software *OneAttension*. As nanofibras foram depositadas em lâminas de vidro e, em seguida, uma gota de água destilada (3,0 µL) foi colocada na superfície das nanofibras. O ângulo de contato com a água e o tempo de absorção foram registrados em uma câmera digital.

5.2.4 Metodologia utilizada no experimento II

5.2.4.1 Aplicação da radiação ultravioleta tipo C (UV-C) nos sachês

A ativação da ação fotocatalítica das nanofibras de zeína com 5% de TiO₂ (nanofibras com menor diâmetro) presentes nos sachês foi realizada pela aplicação de radiação ultravioleta (UV-C) com comprimento de onda de 254 nm, produzida por quatro lâmpadas germicidas fluorescentes (Phillips® 30W, Holanda). Os sachês foram colocados em uma bandeja plástica para aplicação da radiação UV-C. A intensidade da radiação emitida foi determinada usando um medidor de luz ultravioleta digital (RS-232 Modelo MRUR-203, Instrutherm®, Brasil). Os sachês foram expostos à radiação sem nenhuma variação na distância (15 cm de distância), de modo que uma dose de 5 J.cm^{-2} pudesse ser obtida continuamente, conforme mencionado na Equação 1:

$$D = I \times T \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

D = Dose (J.cm^{-2})

I = Intensidade ($0,860\text{mW.cm}^{-2}$)

T = Tempo (5820 s)

5.2.4.2 Ação fotocatalítica dos sachês

5.2.4.2.1 Aplicação dos sachês como absorvedores de etileno

Os tomates cereja (*Lycopersicon esculentum* var. Cerasiforme) utilizados para este experimento foram adquiridos no comércio local da cidade de Pelotas-RS, estes foram selecionados de acordo com a cor (mais de 80% da superfície com cor vermelha), e integridade física. Os frutos foram sanitizados em solução de hipoclorito de sódio a 0,5% e depois secos à temperatura ambiente (25 ± 2 °C), posteriormente pesados (aproximadamente 200 g) e depositados

aleatoriamente em frascos de vidro com 750 cm³ de volume, os quais foram fechados hermeticamente.

Uma seringa *gas-tight* com volume de 1000 µL (Agilent, Austrália), foi usada para retirar amostras de gás dos frascos, que foram selados com um septo de silicone (Perkin Elmer) na tampa. Os sachês de nanofibras de zeína incorporadas de 5% de TiO₂ foram acondicionados no interior dos frascos de vidro nas concentrações de 0,36 e 0,53 mg.cm⁻³. No frasco controle não foi adicionado sachê de nanofibras.

Para a determinação da concentração de etileno por cromatografia gasosa (CG), utilizou-se uma coluna Elite com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e fase estacionária de 0,25 µm (Crossband, 100% de dimetil polissiloxano). O forno foi inicialmente mantido a uma temperatura de 60 °C por 2 min, após a temperatura foi aumentada em 45 °C.min⁻¹ até chegar em 150 °C. O injetor foi utilizado no modo Split (20:1) para injetar um volume de 1000 µL a 125 °C. O nitrogênio foi utilizado como gás carreador (1,5 mL.min⁻¹). O detector FID foi utilizado a uma temperatura de 225 °C com hidrogênio (45 mL.min⁻¹) e ar sintético (450 mL.min⁻¹). O tempo total de análise foi de 4 minutos.

A concentração de etileno foi calculada usando curva de calibração padrão (1, 2, 3, 4 e 5 µL.L⁻¹ de etileno), levando em consideração a área de pico de cada amostra. O cálculo foi realizado considerando a concentração de etileno detectada, o volume livre nos frascos de vidro e a massa dos frutos. Os resultados foram expressos em µg.L⁻¹.g⁻¹.h⁻¹.

5.2.5 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey com nível de 5% de significância.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Caracterização das soluções poliméricas

A condutividade elétrica de uma solução polimérica é determinada principalmente pelo tipo de polímero, pelo solvente utilizado e pela disponibilidade de compostos ionizáveis. Para que o processo de eletrofiliação ocorra é necessário que a solução polimérica apresente uma condutividade mínima (WANG et al., 2019), porque sua carga estática deve ser suficiente para

estabelecer uma força repulsiva maior que a tensão superficial (DENG, 2019).

A condutividade elétrica das soluções com diferentes concentrações de TiO₂ variou de 907 a 948 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Condutividade elétrica e viscosidade aparente das soluções poliméricas com diferentes concentrações de TiO₂

TiO ₂ (% p/v)*	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Viscosidade aparente (Pa.s) **
0	947 ^{ab}	0,78 ± 0.12 ^{b,c}
1	948 ^a	0,82 ± 0.05 ^b
2	944 ^b	0,67 ± 0.08 ^{c,d}
3	927 ^c	1,20 ± 0.14 ^a
4	921 ^d	1,10 ± 0.05 ^{a,b}
5	907 ^e	1,35 ± 0.25 ^a

*Concentração de TiO₂ nas soluções poliméricas.

**Taxa de cisalhamento de 35 s⁻¹.

a,b,c,d,e Letras iguais na coluna não apresentam diferença significativa (p<0,05) pelo teste de Tukey.

De acordo com a Tabela 5, para os valores de condutividade elétrica, a solução polimérica contendo 0% de TiO₂ não apresentou diferença significativa (p<0,05) das soluções contendo 1 e 2% de TiO₂. A condutividade das soluções poliméricas nas concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5% de TiO₂ diferiram significativamente entre si (p<0,05). Em um estudo envolvendo a produção de nanofibras de PVA-TiO₂, foi observado um incremento na condutividade elétrica, de 600 a 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nas soluções poliméricas, o que foi associado ao aumento na concentração de TiO₂ de 1 a 4% (AHMADPOOR et al., 2013), o qual é um comportamento distinto ao observado no presente estudo.

De acordo com a Tabela 5, pode-se observar que a viscosidade aparente (taxa de cisalhamento de 35 s⁻¹) variou de 0,67 a 1,35 Pa.s. A viscosidade de uma solução depende da concentração do polímero, que influencia diretamente no emaranhamento que ocorre entre as cadeias poliméricas (HAIDER et al., 2013).

A viscosidade das soluções no presente estudo foi considerada adequada para o desenvolvimento bem-sucedido das nanofibras por *electrospinning*, o que pode ser atribuído à alta concentração de zeína usada nas soluções (30% p/v),

o que levou à formação de um jato contínuo e estável e a produção de nanofibras homogêneas e com poucos *beads*.

5.3.2 Caracterização das nanofibras de zeína-TiO₂

5.3.2.1 Morfologia e distribuição de diâmetro (MEV)

A morfologia e distribuição de diâmetro das nanofibras de zeína incorporadas com diferentes concentrações de TiO₂ é mostrada na Figura 6.

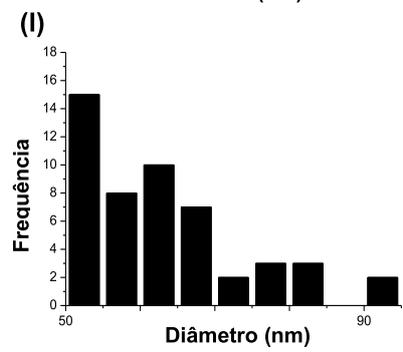
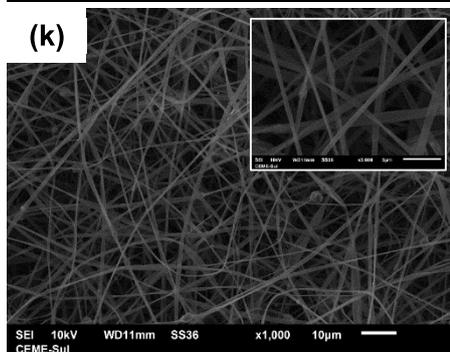
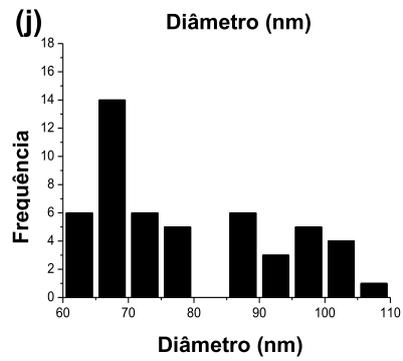
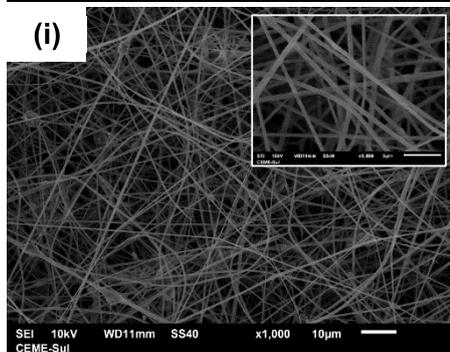
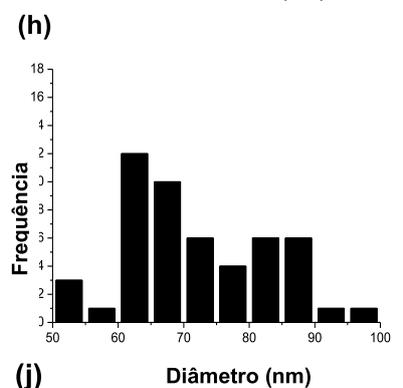
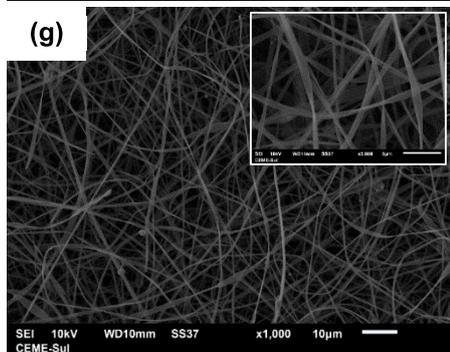
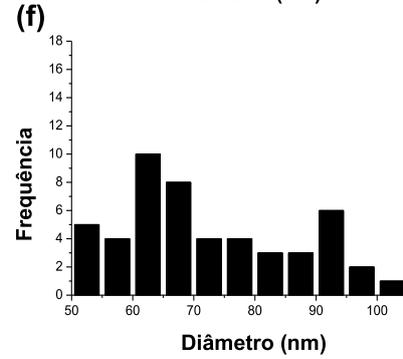
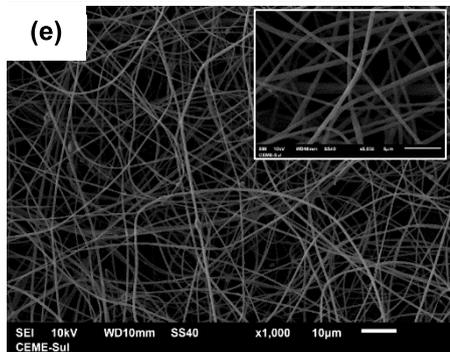
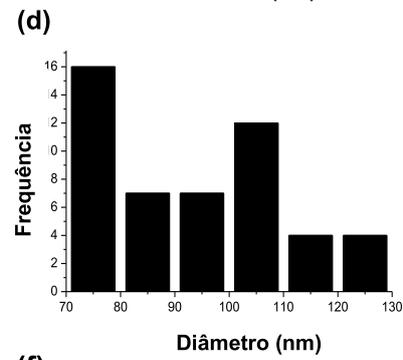
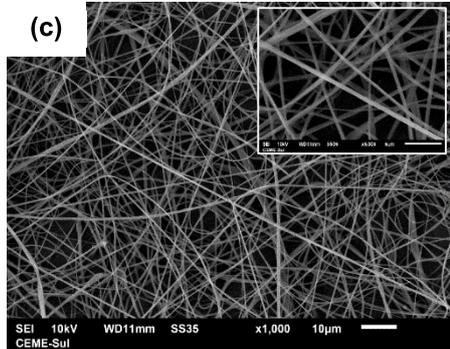
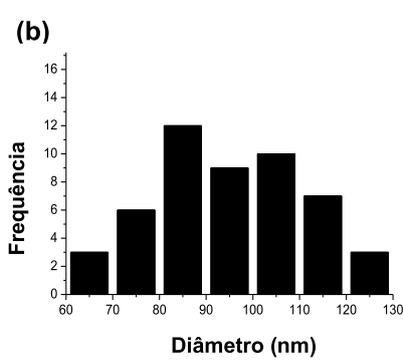
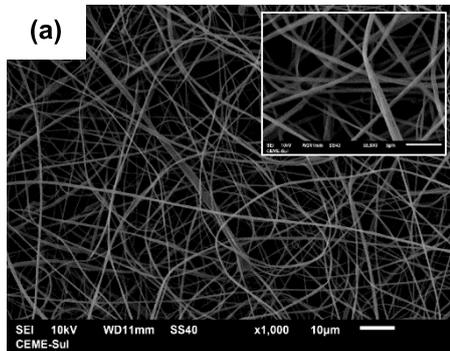


Figura 6 - Morfologia e distribuição de diâmetro das nanofibras de zeína: (a) nanofibras de zeína com 0% de TiO₂; (c) nanofibras de zeína com 1% de TiO₂; (e) nanofibras de zeína com 2% de TiO₂; (g) nanofibras de zeína com 3% de TiO₂; (i) nanofibras de zeína com 4% de TiO₂; (k) nanofibras de zeína com 5% de TiO₂.

Como pode ser observado nas micrografias, as nanofibras produzidas com zeína pura (0% de TiO₂) e aquelas incorporadas de 1% de TiO₂ apresentaram formato homogêneo e cilíndrico com um diâmetro médio de 95 e 93 nm, respectivamente. As nanofibras contendo 2, 3, 4 e 5% de TiO₂ também apresentaram formato homogêneo e cilíndrico, mas com diâmetros médios em valores mais baixos, sendo estes: 72, 71, 78 e 63 nm, respectivamente. É provável que quando a concentração de TiO₂ aumentou, a densidade de cargas em solução também aumentou, promovendo maior alongamento do jato de eletrofiação, e observou-se a formação de nanofibras com diâmetro menor (RENEKER e YARIN, 2008).

Threepopnatkul e Kulsetthanchalee (2018), quando avaliaram o efeito da adição de ZnO e TiO₂ em fibras de poliestireno, também observaram a redução no diâmetro com um aumento na concentração de TiO₂. Da mesma forma Chun, Lee e Jo (2013), quando produziram fibras de PVP adicionadas de TiO₂ (0,001; 0,004; 0,008; 0,012%), obtiveram diâmetros de 296, 269, 202, 168 nm, respectivamente.

De acordo com Costa et al. (2012) as soluções poliméricas com maior condutividade elétrica formarão nanofibras com menor diâmetro médio. Comportamento distinto foi observado no presente estudo, em que com a redução na condutividade elétrica das soluções poliméricas (Tabela 5) se observou redução no diâmetro das nanofibras. Resultado semelhante foi encontrado por Antunes et al. (2017), quando produziram fibras ultrafinas de zeína contendo óleo essencial de eucalipto e a inclusão de um complexo de ciclodextrina, e também verificaram que à medida que a condutividade elétrica das soluções reduziu o diâmetro médio das fibras também diminuiu.

Apesar das diferentes condutividades elétricas e viscosidades observadas entre as soluções poliméricas, todas as nanofibras produzidas não apresentaram *beads* e exibiram uma morfologia homogênea, sugerindo que,

embora a adição de TiO_2 tenha impactado as características das soluções e o diâmetro médio das nanofibras, não interferiu na morfologia das nanofibras.

5.3.2.2 Propriedades térmicas das nanofibras (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para avaliar as propriedades térmicas e a estabilidade das nanofibras de zeína com a adição de diferentes concentrações de TiO_2 . A Figura 7 ilustra a perda de massa e as temperaturas de decomposição inicial (T_i) e final (T_f).

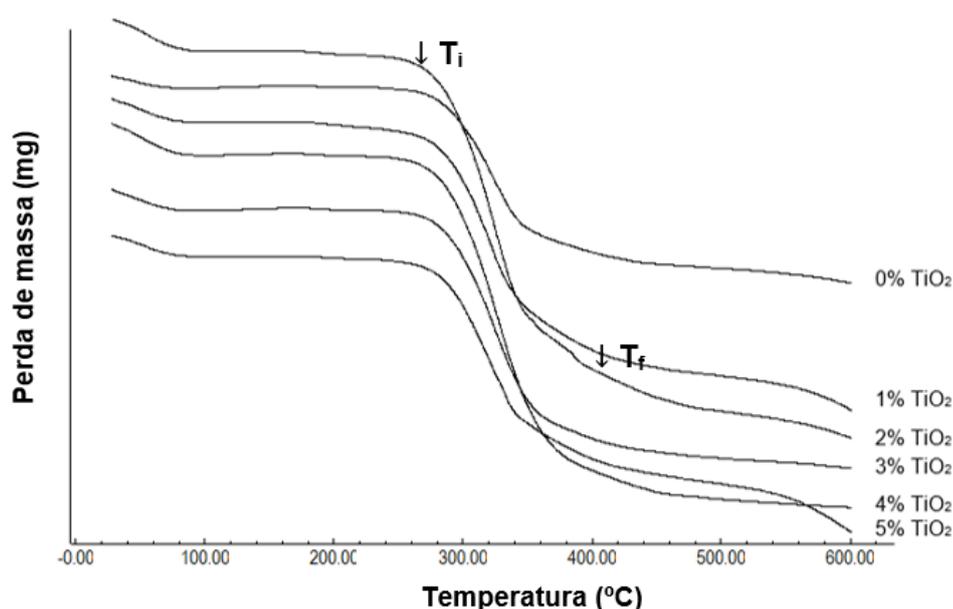


Figura 7 - Curvas TGA de nanofibras de zeína incorporadas com diferentes concentrações de TiO_2 (0, 1, 2, 3, 4 e 5%).

Estima-se que o processo de degradação da zeína inicie em aproximadamente 200 °C, seguido de decomposição a 280 °C e se torna mais significativa à medida que a temperatura é elevada para 400 °C (TORRES-GINER, LAGARON e GIMENEZ, 2008).

Foi observada uma temperatura de decomposição inicial (T_i) de 233,2 °C para as nanofibras de zeína pura, que foi um pouco menor que a das nanofibras de zeína incorporadas com 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de TiO_2 . A temperatura final de decomposição (T_f) das nanofibras de zeína pura também foi maior que a das demais, indicando que a incorporação de TiO_2 nas nanofibras promoveu um

aumento na estabilidade térmica, que pode estar relacionado à alta resistência ao calor exibida pelo TiO₂.

Resultados semelhantes foram relatados por Babitha e Korrapati (2017), que estudaram fibras de zeína e polidopamina com a adição de TiO₂, e por Athanasoulia, Mikropoulou, Karapati, Tarantili e Trapalis (2018), que avaliaram as propriedades de nanocompósitos de poliácido láctico e TiO₂. Duas etapas estão geralmente envolvidas na degradação térmica dos biopolímeros; um estágio inicial, relacionado à deterioração da rede de biopolímeros, e no segundo estágio ocorre a degradação das ligações covalentes internas dos monômeros que compõem os biopolímeros (TORRES-GINER et al., 2008).

As nanofibras de zeína pura (0% de TiO₂) apresentaram um pico de perda de massa em aproximadamente 240-390 °C (Figura 7), atingindo 69,8 %, que pode ser atribuída à degradação de proteínas (NEO et al., 2013) e clivagem da ligações peptídicas, correspondentes à dissociação de cadeias poliméricas (GORRASSI e VERTUCCIO, 2016). A perda de massa observada para as nanofibras incorporadas de TiO₂ (1, 2, 3, 4, e 5%) foi inferior (47,7; 59,9; 65,8; 63,7 e 46,3%). Resultados semelhantes foram relatados por Mallick et al. (2018), ao avaliarem as propriedades térmicas de nanocompósitos de poliácido láctico e TiO₂. Os autores observaram que a perda de massa dos nanocompósitos adicionados de TiO₂ permaneceu bem abaixo (40%) a do poliácido láctico sozinho.

Não foi observada perda de massa para o TiO₂ puro, indicando que o composto é termicamente estável até a temperatura máxima de 600 °C, aplicada durante o experimento.

5.3.2.3 Grupos funcionais (FTIR – ATR)

A Figura 8 demonstra os espectros de FTIR obtidos para as nanofibras de zeína com diferentes concentrações de TiO₂ (0, 1, 2, 3, 4 e 5%), e para o TiO₂ puro.

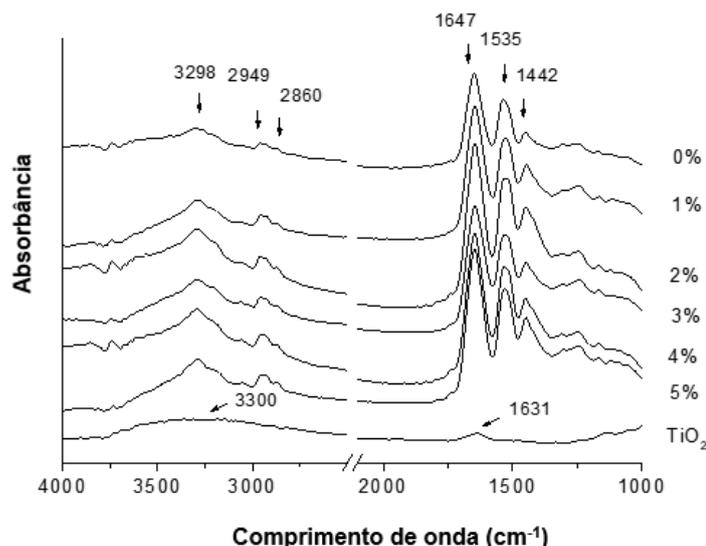


Figura 8 - Espectros de FTIR-ATR para as nanofibras de zeína incorporadas com diferentes concentrações de TiO_2 (0, 1, 2, 3, 4 e 5%) e para o TiO_2 puro.

Os espectros de infravermelho referentes ao TiO_2 puro apresentaram uma banda localizada em 1631cm^{-1} , característica deste composto (BOYER et al., 2016). O espectro das nanofibras de zeína pura exibiu pequenas diferenças quando comparado ao espectro das nanofibras com diferentes concentrações de TiO_2 .

As bandas mais intensas identificadas em 1647 e 1535cm^{-1} são atribuídas principalmente aos grupamentos peptídeo e referem-se aos grupos amida I e II, característicos da zeína (WANG et al., 2017). A banda de absorção de amida I está associada ao alongamento axial da ligação $\text{C}=\text{O}$ e a banda de absorção de amida II está vinculada à deformação angular da ligação $\text{N}-\text{H}$ e ao alongamento da ligação $\text{C}-\text{N}$ (DASHDORJ et al., 2015).

As bandas observadas em 2949cm^{-1} são atribuídas ao alongamento da ligação $\text{C}-\text{H}$ nos grupos funcionais CH_3 e CH_2 , presentes na zeína (DASHDORJ et al., 2015). A banda localizada em 3298cm^{-1} , observada em todos os espectros das nanofibras, está relacionada ao alongamento das ligações $\text{O}-\text{H}$, características da amida A, que ocorre naturalmente na zeína (MAGOSHI, NAKAMURA E MURAKAMI, 1992).

As bandas de absorção relacionadas ao grupo amida II foram deslocadas para valores menores com o aumento da concentração de TiO_2 , indicando uma possível interação entre os componentes das nanofibras (zeína e TiO_2) durante

o processo de eletrospinação, o que pode ser devido à interação entre o grupamento NH da zeína e o TiO_2 , especialmente via ligações do tipo pontes de hidrogênio. Comportamento semelhante foi relatado por Alizadeh-Sani, Khezerlou e Ehsani (2018), quando produziram filmes bionanocompósitos formados de proteína de soro de leite carregados com nanopartículas de TiO_2 , celulose e óleo essencial de alecrim.

5.3.2.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato representa o ângulo formado entre a água e a superfície de um material, que neste caso se refere à interação entre a matriz polimérica e o meio aquoso. Na Figura 9 são apresentadas as imagens e os valores do ângulo de contato das nanofibras de zeína incorporadas de TiO_2 em diferentes concentrações (0, 1, 2, 3, 4, e 5%).

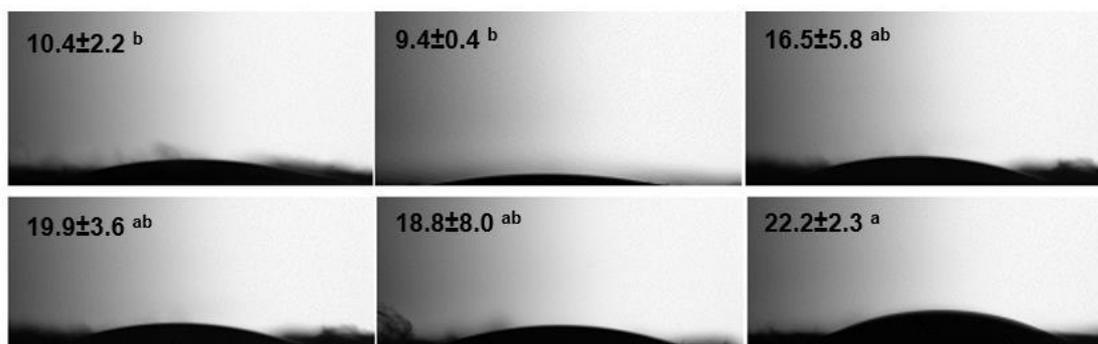


Figura 9 - Ângulo de contato das nanofibras de zeína incorporadas com diferentes concentrações de TiO_2 (0, 1, 2, 3, 4 e 5%).

Foi observado um ângulo de contato com a água menor que 90° em todas as nanofibras analisadas (Figura 9), indicando que as superfícies desses materiais são predominantemente hidrofílicas, conforme sugerido por Jayasekara et al. (2004).

As nanofibras incorporadas de 5% de TiO_2 demonstraram o maior ângulo de contato e diferiram significativamente ($p < 0,05$) das nanofibras de zeína pura e das nanofibras contendo 1% de TiO_2 , as quais apresentaram o menor ângulo de contato. O ângulo de contato das nanofibras com 2, 3 e 4% de TiO_2 demonstraram valores intermediários e não diferiram significativamente entre si e também em comparação às demais ($p < 0,05$).

A hidrofiliçidade das nanofibras pode ser atribuída à morfologia e porosidade na superfície, e as diferenças nos valores de ângulo de contato podem ser atribuídas às diferentes concentrações de TiO₂.

Em um estudo anterior, filmes contendo dióxido de titânio e prata (TiAg) e nióbio e prata (NbAg) apresentaram comportamento hidrofílico, com ângulos de contato de 55,7° e 60,6°, respectivamente (WOJCIESZAK et al., 2016).

Resultados semelhantes foram relatados por Prietto et al. (2018), quando desenvolveram fibras ultrafinas de zeína incorporadas com antocianinas, para as quais foi observado um ângulo de contato de 0° nas fibras de zeína pura e naquelas incorporadas de antocianinas em diferentes concentrações.

5.3.3 Atividade fotocatalítica das nanofibras

Os resultados obtidos para a atividade fotocatalítica dos sachês formados por nanofibras de zeína incorporadas com 5% de TiO₂, em diferentes concentrações (0; 0,36; 0,53 mg.cm⁻³), durante o armazenamento de tomates cereja são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Atividade fotocatalítica dos sachês de nanofibras incorporadas com TiO₂ (5%) frente ao etileno durante o armazenamento de tomates cereja por 22 dias

Tempo de armazenamento (dias)	Nanofibras (mg .cm ⁻³)	Concentração de etileno (µg.L ⁻¹ .g ⁻¹ .h ⁻¹)
0	0	9,12 ^b
	0,36	9,21 ^a
	0,53	9,19 ^a
3	0	9,87 ^a
	0,36	9,81 ^b
	0,53	9,85 ^a
6	0	10,14 ^a
	0,36	9,78 ^c
	0,53	9,82 ^b
10	0	10,29 ^a
	0,36	9,42 ^c
	0,53	9,61 ^b
14	0	10,87 ^a
	0,36	9,46 ^b
	0,53	9,46 ^b
18	0	11,24 ^a
	0,36	10,47 ^b
	0,53	10,12 ^c
22	0	11,38 ^a
	0,36	9,38 ^c
	0,53	10,27 ^b

^{a,b,c} Letras iguais na coluna não apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O etileno é biologicamente ativo em concentrações atmosféricas mínimas (0,10 µg.L⁻¹), induzindo uma perda significativa de qualidade em frutos e hortaliças (YAHIA e BRECHT, 2012). Para frutos que produzem grandes quantidades de etileno, como tomate cereja, a redução na concentração de etileno representa a possibilidade de prolongar a vida útil (KELLER et al., 2013).

A quantidade de etileno produzido neste estudo variou de 9,12 a 11,38 µg.L⁻¹.g⁻¹.h⁻¹, considerada de moderada a alta. Os resultados observados neste estudo estão de acordo com a classificação para tomates descrita por vários

autores (YAHIA e BRECHT, 2012; KELLER et al., 2013; FAGUNDES et al., 2015).

No dia 0, a concentração de etileno na embalagem controle (sem sachê) foi menor do que aquelas que continham os sachês de nanofibras. No dia 3, a concentração de etileno na embalagem controle e na embalagem com 0,53 mg/cm³ de nanofibras no sachê não diferiram entre si, apenas diferiu da concentração de etileno da embalagem com 0,36 mg/cm³ de nanofibras no sachê ($p < 0,05$), a qual apresentou uma concentração mais baixa de etileno. No entanto, as embalagens contendo os sachês de nanofibras apresentaram menor concentração de etileno em comparação com a embalagem controle nos demais tempos de armazenamento, apresentando a diferença significativa ($p < 0,05$) conforme exposto na Tabela 6.

Esses dados indicam que os sachês de nanofibras podem fotodegradar o etileno; essa ação fotocatalítica ocorre quando o etileno entra em contato com as espécies ativas na superfície do fotocatalisador, sua ligação dupla C=C pode ser atacada com a formação de acetaldeído e, em seguida, ácido acético que é oxidado em CO₂ e H₂O (DE CHIARA et al., 2015).

A partir dos resultados obtidos, é possível considerar os sachês formados por nanofibras de zeína-TiO₂ como uma alternativa promissora para a produção de embalagens ativas que atuam na redução da concentração de etileno durante o armazenamento de tomates cereja, e esta aplicação pode ser estendida para outros frutos com alta produção deste hormônio vegetal, prolongando a vida útil de muitos produtos hortícolas. Um pico típico de etileno pode ser visto no cromatograma da Figura 10.



Figura 10 - Cromatograma obtido na determinação de etileno por CG-FID.

5.4 Conclusão

A condutividade elétrica de todas as soluções poliméricas diminuiu à medida que a concentração de TiO_2 aumentou. A viscosidade aparente (em uma taxa de cisalhamento de 35 s^{-1}) das soluções poliméricas variou de 0,67 a 1,35 Pa.s. As soluções de zeína (30% p/v) incorporadas de 0%, 1%, 2%, 3%, 4% ou 5% (p/v) de TiO_2 , demonstraram que são eletrofiáveis, formando nanofibras com diâmetros entre 63 e 95 nm, sendo que a incorporação de TiO_2 nas nanofibras promoveu uma redução do diâmetro.

A incorporação de TiO_2 alterou as propriedades térmicas das nanofibras, resultando em menor perda de massa em comparação com as nanofibras de zeína pura. Os espectros de infravermelho demonstraram algumas alterações nas bandas das nanofibras com diferentes quantidades de TiO_2 , o que sugere uma possível interação entre a zeína e o TiO_2 . Todas as nanofibras apresentaram comportamento hidrofílico na análise de ângulo de contato.

As nanofibras demonstraram atividade fotocatalítica frente ao etileno durante os 22 dias de armazenamento, devido à sua alta área superficial, reduzindo a concentração de etileno durante o armazenamento de tomates cereja.

6 Capítulo II- Produção e caracterização de fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado incorporadas de TiO₂

Resumo

A germinação de espiga, também conhecida como brotação pré-colheita, se deve a ocorrência de chuva na fase de pré-colheita do trigo. Este fenômeno acarreta uma série de alterações fisiológicas nos grãos de trigo, reduzindo sua qualidade na panificação, por isso, na maior parte das vezes, o trigo germinado é destinado para ração animal ou descartado. Contudo, esta matéria-prima pode ser utilizada para alguns produtos alternativos, como por exemplo, para a produção de fibras ultrafinas, visando sua aplicação em embalagens de alimentos, que pode ser uma boa alternativa para agregar valor ao trigo germinado. Neste estudo, objetivou-se produzir e caracterizar fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado incorporadas de TiO₂. Para isto, foram produzidas fibras ultrafinas de amido de trigo germinado (20 e 30%, (p/p)) e não germinado (20 e 30%, (p/p)), incorporadas de TiO₂ nas concentrações de 0, 3, e 5% (p/p). As soluções poliméricas foram avaliadas quanto a condutividade elétrica e a reologia. As fibras ultrafinas foram caracterizadas quanto a morfologia, distribuição de tamanho, propriedades termogravimétricas e espectro de infravermelho. A condutividade elétrica das soluções poliméricas aumentou com o incremento da concentração de TiO₂. Quanto a reologia, as soluções poliméricas apresentaram comportamento pseudoplástico não newtoniano. As fibras ultrafinas apresentaram morfologia homogênea e cilíndrica, a adição de TiO₂ reduziu o diâmetro das fibras ultrafinas em comparação com as amostras sem incorporação deste composto e alterou suas propriedades térmicas. As interações entre os amidos e o TiO₂ foram observadas com base no espectro de infravermelho pela avaliação dos grupos funcionais. Os resultados obtidos indicam a viabilidade de obtenção de fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado de normal teor de amilose (30,2 e 29,5%, respectivamente) incorporadas de TiO₂, demonstrando que esses amidos apresentam alta capacidade de eletrospinning, e assim, gerando inovação na área de embalagens ativas de alimentos, além de valorizar o amido de trigo germinado que ainda é pouco utilizado na indústria de alimentos.

Palavras-chave: *electrospinning*; embalagem ativa; germinação.

Abstract

The cob germination, also known as pre-harvest sprouting, due to rainfall in the pre-harvest phase of wheat, this phenomenon causes a series of physiological changes in wheat grains, reducing its quality in bakery, so, therefore, most of the time, germinated wheat is intended for animal or discarded feed. However, this raw material can be used for some alternative products, such as the production of ultra-thin fibers, aiming at its application in food packaging, which can be a good alternative to add value to the germinated wheat. In this study, it was aimed to produce and characterize ultra-thin fibers of germinated and non-germinated starch incorporated from TiO₂. For this, ultra -thin fibers of germinated wheat starch (20 and 30% (p/p)) and non -germinated (20 and 30% (p/p)) were produced, and incorporated by TiO₂ at 0, 3, and 5 concentrations and 5 % (p/p). Polymeric solutions were evaluated for electrical conductivity and reology. Ultra -thin fibers were characterized on morphology, diameter distribution, thermogravimetric analysis and functional groups. The electrical conductivity of polymeric solutions increased by increasing the concentration of TiO₂. As for reological, polymeric solutions showed non -Newtonian pseudoplastic behavior. The ultra -thin fibers presented homogeneous and cylindrical morphology, the addition of TiO₂ reduced the diameter of the ultra -thin fibers compared to the samples without incorporation of this compound and changed their thermal properties. Interactions between starches and TiO₂ were observed based on the infrared spectrum by evaluating functional groups. The results indicate the feasibility of obtaining ultra -thin fibers of germinated wheat starch and non -germinated from normal amylose content (30.2 and 29.5%, respectively) incorporated by TiO₂. It demonstrate that these starches are electrophable, and thus, generating innovation in the area of active food packaging, as well as valuing the germinated wheat starch that is still little used in the food industry.

Keywords: electrospinning; active packaging; germination.

6.1 Introdução

Uma embalagem considerada ativa é planejada para incorporar de forma intencional os compostos a serem absorvidos ou liberados diretamente no alimento ou no ambiente que envolve o alimento em questão (SILVESTRE et al., 2011). O composto ativo é comumente incorporado em elementos específicos da embalagem, como rótulos, tampas ou em estruturas multicamadas (DAINELLI et al., 2008; VANDERROOST et al., 2014). Atualmente, tem sido reportada a produção de embalagens ativas com diversas formas de ação, dentre estas estão absorvedores de odor, umidade, emissores de compostos antioxidantes, antimicrobianos e absorvedores de etileno. A absorção do etileno no interior da embalagem que envolve o alimento é uma alternativa para prolongar a vida útil de frutos e hortaliças.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um fotocatalisador eficiente e muito útil como absorvedor de etileno (LIN et al., 2015; ZHANG et al., 2017), sendo considerado “*Generally Recognized as Safe (GRAS)*” (LIN et al., 2015). Quando o TiO_2 é exposto a luz UV, são geradas espécies reativas de oxigênio, incluindo íons superóxido (O_2^-) e radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que irão converter o etileno em CO_2 e H_2O (HUSSAIN et al., 2011; de CHIARA et al., 2015). Esta reação de conversão do etileno em CO_2 e H_2O é dependente da área superficial do TiO_2 , uma vez que as espécies reativas de oxigênio são formadas na superfície deste catalisador, e quanto maior for a superfície de contato, maior será a ação fotocatalítica. Em vista disso, a obtenção de TiO_2 em diâmetro reduzido é uma forma de otimizar a sua atividade fotocatalítica (BÖHMER-MAAS et al., 2020).

A técnica de *electrospinning* tem sido amplamente usada para a produção de materiais com diâmetro bastante reduzido, como nanofibras e fibras ultrafinas. Dentre as vantagens desta técnica, cita-se a possibilidade de produzir materiais a partir de polímeros naturais. A utilização de polímeros biodegradáveis na produção de fibras ultrafinas é uma opção sustentável, que reduz o impacto ao meio ambiente. Isso porque os polímeros biodegradáveis possuem um tempo para serem decompostos muito menor em comparação aos outros polímeros, pois estes apresentam em sua composição funções orgânicas nas cadeias alifáticas, sendo estas: carbonilas, ésteres, hidroxilas, hidroxiácidos, que são mais suscetíveis à ação de micro-organismos (ZHONG, GODWIN, JIN e XIAO, 2019).

Dentre os polímeros biodegradáveis disponíveis, destaca-se o amido, principalmente devido à atrativa combinação de preço, desempenho e disponibilidade (ZHAO, TEIXEIRA, SALDAÑA e GÄNZLE, 2019). Contudo, o principal desafio na produção de fibras de amido por *electrospinning* está associado à sua própria estrutura química, uma vez que a presença da amilopectina (constituente ramificado) dificulta a orientação das moléculas durante o processo de eletrofiação. Além disso, existe maior dificuldade da ação do campo elétrico sob moléculas mais volumosas, e por conseguinte, para a formação do Cone de Taylor e do jato que dá origem às fibras (GHAFOOR, ALEEM, ALI e MIR, 2018). Essa característica é particular para amidos com alto teor de amilopectina, pois apresentam restrição de movimento molecular, e dificuldade de emaranhamento e associação das cadeias para formação de fibras ultrafinas (FONSECA et al., 2019b).

Por essa razão, até o momento, estudos que utilizam a técnica de *electrospinning* na produção de fibras ultrafinas de amido, se direcionavam principalmente, a amidos com alto teor de amilose, utilizando diferentes solventes como DMSO (KONG e ZIEGLER, 2014, AMINI et al., 2018; WANG, JONG e ZIEGLER, 2019), soda cáustica (LI et al., 2016) e ácido fórmico (LANCUŠKI et al., 2015; LANCUŠKI et al., 2017; FONSECA et al., 2019a, FONSECA et al., 2019b), todos demonstrando-se eficazes na capacidade de encapsulação de compostos bioativos.

No entanto, até o momento são poucos os trabalhos que abordaram a produção de fibras ultrafinas pela técnica de *electrospinning* utilizando amido de teor normal de amilose (PIRES et al., 2022; DA CRUZ et al., 2023).

Além disso, não há estudos envolvendo a produção de fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado, visando a aplicação em embalagens ativas. Como forma de valorizar a utilização do amido de trigo germinado, que é pouco utilizado na indústria e ao mesmo tempo de promover a inserção de novos polímeros para a produção de fibras ultrafinas por *electrospinning* na pesquisa, este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado, incorporadas de TiO₂ pela da técnica de *electrospinning*, visando sua aplicação futura em embalagens ativas de alimentos.

6.2 Material e métodos

6.2.1 Material

Grãos de trigo da cultivar BRS Marcante (*Triticum aestivum* L.), com brotação pré-colheita no campo e grãos não germinados do mesmo lote, foram fornecidos pela Embrapa Trigo, Passo Fundo, RS, Brasil. O amido foi isolado como descrito por Baranzelli et al. (2019). Os amidos de trigo germinado (*Falling Number*: 168s) e não germinado com teor de amilose de 30,2 e 29,5% (p/p, base seca), respectivamente, como determinado no estudo de Porto et al. (2019). O ácido fórmico foi adquirido da Sigma-Aldrich (Brasil). Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico.

6.2.2 Delineamento experimental

Foram avaliados os parâmetros das soluções e realizada a produção e caracterização das fibras ultrafinas de amido incorporadas com TiO₂ (Tabela 7).

Tabela 7 - Delineamento experimental para a produção e caracterização de fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado incorporadas com TiO₂

Variáveis independentes			
TiO₂ (%(p/v))	Tipo de amido	Concentração de amido	Variáveis dependentes
0	Germinado	20%	<u>Soluções poliméricas</u>
3	Não	30%	Condutividade elétrica
5	germinado		Reologia
			<u>Fibras ultrafinas</u>
			Morfologia e distribuição de tamanho
			Propriedades térmicas
			Grupos funcionais

6.2.2.1 Desenho esquemático dos experimentos referentes ao Capítulo II

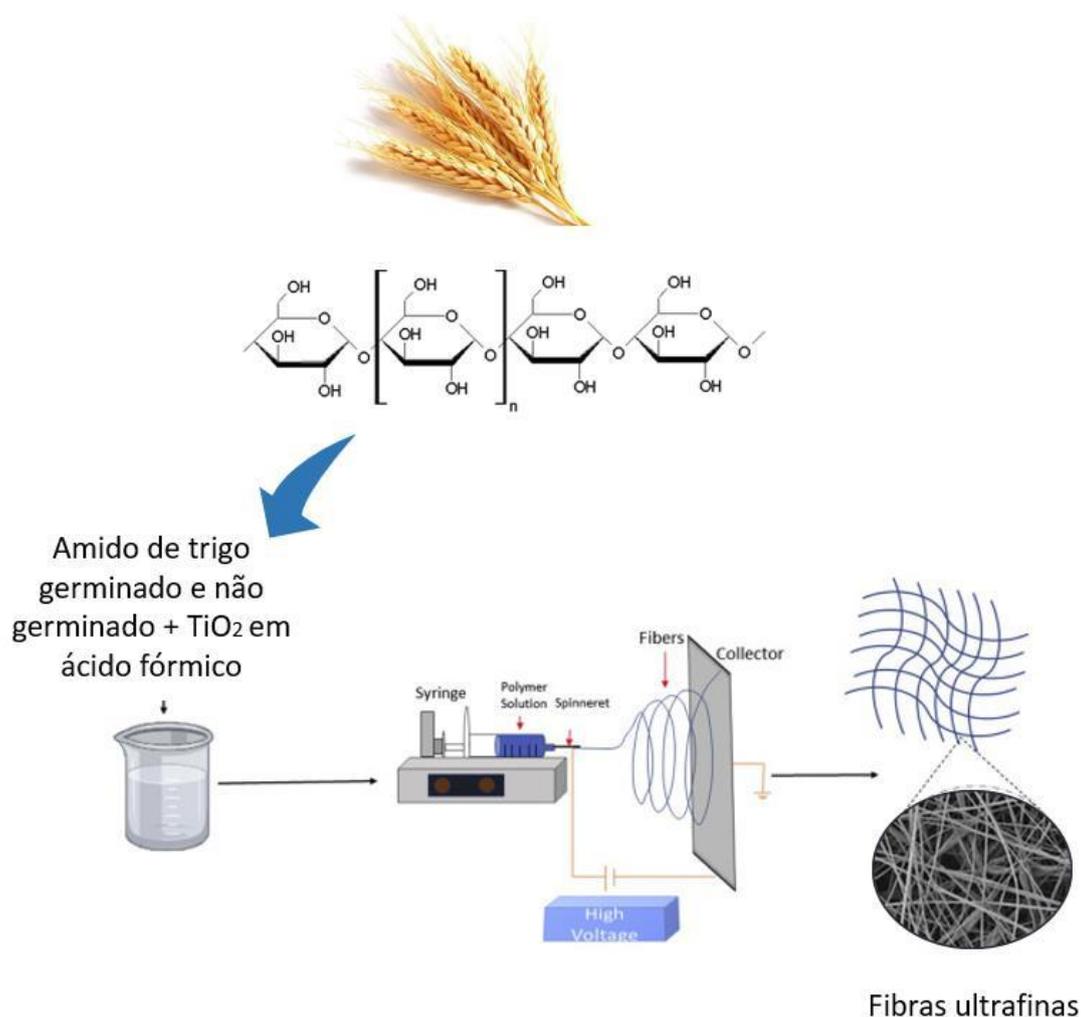


Figura 11 - Desenho esquemático dos experimentos referentes ao Capítulo II.

6.2.3 Metodologia

6.2.3.1 Preparo das soluções poliméricas de amido com a incorporação de TiO₂

As soluções de amido de trigo (germinado e não germinado) foram preparadas dissolvendo-se 2 e 3 g de polímero em 10 mL de ácido fórmico 75% (v/v), obtendo-se soluções com concentrações 20% e 30% (p/v), respectivamente (essas concentrações foram testadas previamente, e verificou-se que estas foram as que permitiram a obtenção de materiais com menor diâmetro médio). O TiO₂ foi adicionado em diferentes concentrações (0, 3 e 5%,

p/v), diretamente na solução de amido de trigo (germinado e não germinado), após essas soluções foram mantidas por 48 h em agitação utilizando agitador magnético (Fisotom, 35 Modelo 752/6 Serie 1521638, Brasil). Também foram preparadas soluções poliméricas de amido puro (germinado e não germinado) nas mesmas condições, porém, sem a adição de TiO₂ (controle).

6.2.3.2 Caracterização das soluções poliméricas de amido com a incorporação de TiO₂

6.2.3.2.1 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica das soluções foi determinada de um condutímetro (HANNA Instruments, Model HI 98311, EUA), e os resultados foram expressos em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

6.2.3.2.2 Reologia

A viscosidade das soluções poliméricas foi avaliada com um reômetro (Rheostress RS 150, Alemanha) conectado à um controlador de temperatura (Hooke DC 50, Alemanha). Foi utilizada a geometria da placa cônica, com um cone rotativo (C 60) de 60 mm de diâmetro, ângulo de 2° e intervalo 0,104 mm. Um teste de deformação de cisalhamento rotatório foi realizado com taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) na faixa de 0 a 100 s^{-1} por 300 s a 25°C . Os parâmetros reológicos foram analisados de acordo com o modelo de Herschel – Bulkley (Equação 2).

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), τ_0 é a tensão de escoamento (Pa), k é o índice de consistência (Pa.s), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e n é o índice de comportamento do fluxo.

6.2.3.3 Produção de fibras ultrafinas de amido-TiO₂

A taxa de alimentação de $3 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, diâmetro de agulha de 0,7 mm e a tensão em torno de 25 kV, foram os parâmetros utilizados no *electrospinning* para produzir as fibras ultrafinas de amido de trigo (germinado e não germinado)

incorporadas com TiO₂. As soluções poliméricas (produzidas conforme Seção 6.2.3.3). Foram colocadas em uma seringa de 3 mL adaptada à uma bomba de infusão (KD Scientific, Model 100, Holliston, Inglaterra), para o bombeamento na solução no sistema e controle da taxa de fluxo da solução polimérica.

O processo de *electrospinning* foi realizado através da utilização de um eletrodo positivo, conectado a uma fonte de alta tensão com corrente contínua (INSTOR, INSES-HV30, Brasil), com uma tensão de cerca de 20 kV, ao qual foi acoplado diretamente na ponta da agulha metálica na saída da seringa contendo a solução. Um eletrodo negativo foi conectado a um alvo metálico coberto com folha de alumínio posicionado no sentido horizontal à bomba de infusão a uma distância de 15 cm da ponta da agulha até o alvo, para a deposição das fibras ultrafinas, onde foram coletadas. No decorrer do processo, a temperatura ambiente foi controlada a 23 ± 2 °C por condicionador de ar e a umidade relativa em torno $45 \pm 2\%$, controlada por um desumidificador.

6.2.3.4 Caracterização das fibras ultrafinas de amido-TiO₂

6.2.3.4.1 Morfologia e distribuição de diâmetro por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e distribuição de diâmetro das fibras ultrafinas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme descrito anteriormente no Capítulo I, item 5.2.3.4.1.

6.2.3.4.2 Propriedades termogravimétricas (TGA)

As propriedades termogravimétricas dos amidos de trigo germinado e não germinado, das partículas de TiO₂, e das fibras ultrafinas incorporadas com diferentes concentrações de TiO₂ foram avaliadas conforme descrito anteriormente no Capítulo I, item 5.2.3.4.2.

6.2.3.4.3 Grupos funcionais (FTIR – ATR)

A interação entre os amidos e o TiO₂ foi investigada pela análise dos grupos funcionais por FTIR-ATR, conforme descrito anteriormente no Capítulo I, item 5.2.3.4.3.

6.2.4 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey com nível de 5% de significância.

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Caracterização das soluções poliméricas

6.3.1.1 Condutividade elétrica das soluções poliméricas

De acordo com os dados expostos na Tabela 8, a condutividade elétrica das soluções poliméricas com diferentes amidos de trigo (germinado e não germinado), com diferentes concentrações desses amidos (20 e 30%), e com diferentes concentrações de TiO₂ (0, 3 e 5%), variou de 2337 a 3605 μS.cm⁻¹.

Tabela 8 - Condutividade elétrica das soluções poliméricas com diferentes concentrações de amido de trigo germinado e não germinado e de TiO₂

Solução polimérica	Condutividade elétrica (μS.cm ⁻¹)
*G20% + 0% TiO ₂	3287 ^f
G20% + 3% TiO ₂	3407 ^d
G20% + 5% TiO ₂	3565 ^b
G30% + 0% TiO ₂	2837 ⁱ
G30% + 3% TiO ₂	2925 ^h
G30% + 5% TiO ₂	3507 ^c
**NG20% + 0% TiO ₂	3129 ^g
NG20% + 3% TiO ₂	3317 ^e
NG20% + 5% TiO ₂	3605 ^a
NG30% + 0% TiO ₂	2337 ^k
NG30% + 3% TiO ₂	2408 ^j
NG30% + 5% TiO ₂	2929 ^h

*G: Amido de trigo germinado; **NG: Amido de trigo não germinado.

a,b,c,d,e,f,g,h,i,j,k Letras iguais na coluna não apresentam diferença significativa (p<0,05) pelo teste de Tukey.

De acordo com estes dados, com exceção das soluções de amido de trigo germinado 30% + 3% TiO₂ e não germinado 30% + 5% TiO₂, as demais soluções poliméricas diferiram significativamente entre si (p< 0,05). Dentre as soluções com amido germinado, a solução na concentração de 30% + 0% TiO₂ foi a que

apresentou a menor condutividade elétrica ($2836 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); e por outro lado, a maior condutividade foi observada na solução na concentração de 20% + 5% de TiO_2 ($3565 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Da mesma forma, para as soluções de amido não germinado, a menor condutividade observada foi para a solução de 30% + 0% de TiO_2 ($2337 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), e a maior condutividade elétrica foi para a solução com 20% + 5% de TiO_2 ($3605 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

No geral, as soluções com 20% de amido apresentaram maior condutividade em relação as soluções com 30% de amido, provavelmente em função da maior disponibilidade de íons H^+ livres em solução provenientes do ácido fórmico, que foi usado como solvente, pois a maior concentração de amido poderia estar ocasionando um aprisionamento de íons hidrogênios no meio, resultando em menor condutividade elétrica nas soluções com 30% de amido. Resultados semelhantes foram reportados por Fonseca et al. (2019a), quando produziram fibras de amido de milho (29,7% de teor de amilose) na concentração de 12% (w/v) solubilizados em ácido fórmico (75%, v/v) pela técnica de *electrospinning*, obtendo condutividade elétrica de 3050, 3290 e $3150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nos diferentes tempos de agitação (24, 48 e 72 h, respectivamente) durante o preparo das soluções poliméricas.

Comparando a condutividade elétrica entre as soluções com a mesma concentração de amido germinado e não germinado (20 e 30%), pode-se observar que com o aumento na concentração de TiO_2 (de 3 para 5%) houve elevação na condutividade elétrica. Isso ocorre devido ao aumento de íons em solução, em decorrência da maior concentração de TiO_2 , o que promove um incremento na condutividade elétrica (KIANFAR et al., 2019).

Comportamento semelhante foi reportado por Ahmadpoor, Nateri e Motaghitalab (2013), quando produziram nanofibras de PVA- TiO_2 , e verificaram um aumento na condutividade elétrica das soluções poliméricas conforme a concentração de TiO_2 foi elevada de 1 a 4%.

6.3.1.2 Reologia das soluções poliméricas

A curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das soluções poliméricas está ilustrada na Figura 12 (a) e (b) e os parâmetros reológicos estão sumarizados na Tabela 9.

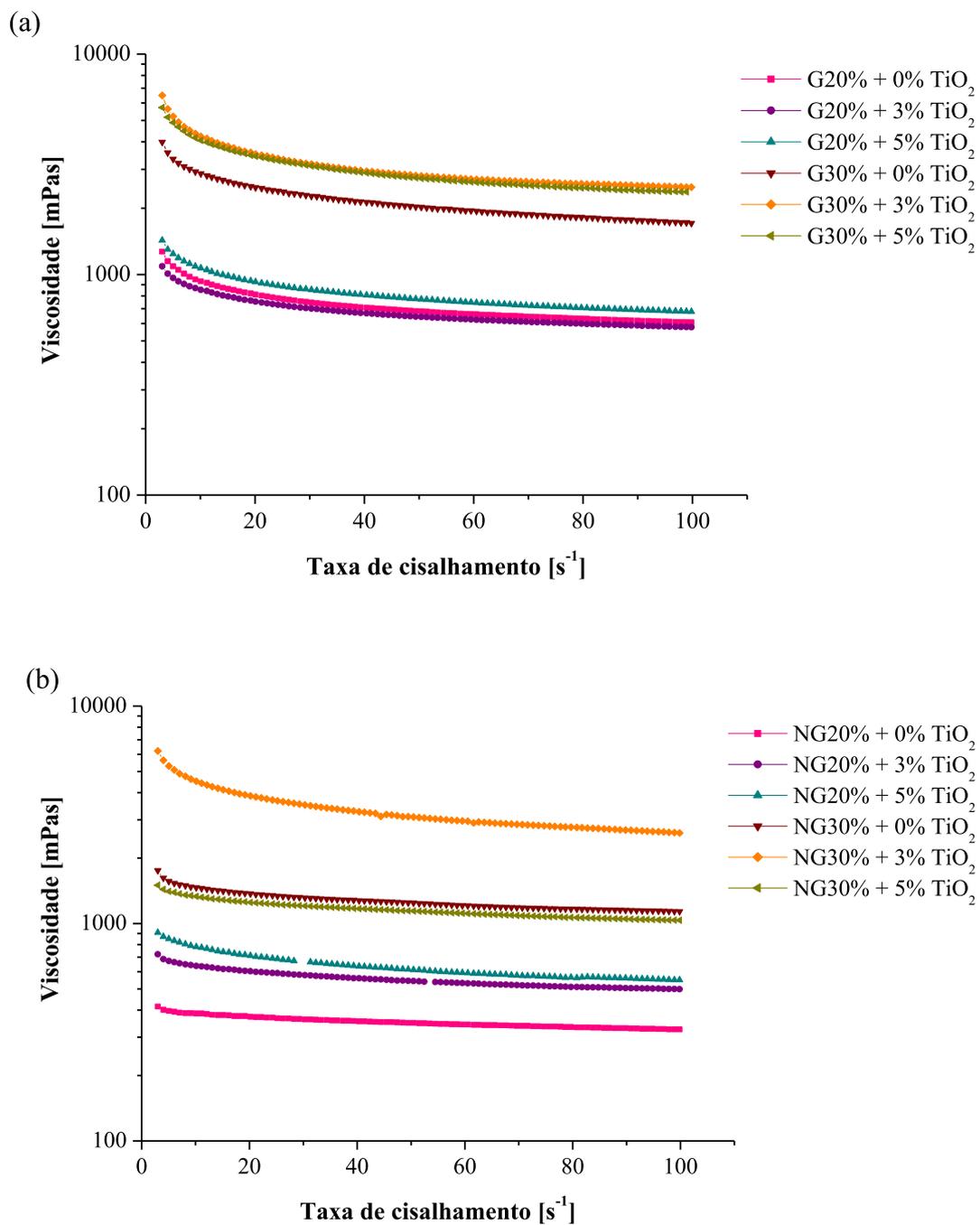


Figura 12 – Viscosidade das soluções poliméricas de (a) amido de trigo germinado e (b) amido de trigo não germinado incorporados com diferentes concentrações de TiO₂

Na Figura 12 pode-se observar que a viscosidade de todas as soluções poliméricas permaneceu constante de acordo com o aumento da taxa de cisalhamento, em toda a faixa avaliada (0 a 100 s^{-1}). Pode-se observar que os resultados foram bem descritos pelo modelo de Herschel–Bulkley, com coeficientes de determinação (R^2) variando entre 0,943 e 0,999 (Tabela 9).

Tabela 9 - Parâmetros reológicos das soluções poliméricas com diferentes concentrações de amido de trigo germinado, não germinado e de TiO₂

Soluções poliméricas				Valores do modelo reológico		
Amido	Concentração de amido [%]	Concentração de TiO ₂ [%]	Índice de consistência (κ) [Pa.s ⁿ]	Índice de fluxo (n) [-]	R ²	
Germinado	20	0	1,42 ± 0,01 ^d	0,814 ± 0,001 ^{ab}	0,998	
		3	1,28 ± 0,06 ^d	0,823 ± 0,007 ^{ab}	0,999	
		5	1,70 ± 0,05 ^{cd}	0,801 ± 0,004 ^{ab}	0,997	
Não germinado	30	0	4,82 ± 0,03 ^b	0,774 ± 0,000 ^{bc}	0,999	
		3	7,13 ± 0,13 ^a	0,768 ± 0,002 ^{bc}	0,995	
		5	7,62 ± 0,35 ^a	0,738 ± 0,012 ^{bc}	0,998	
	20	0	2,09 ± 0,18 ^c	0,863 ± 0,007 ^a	0,975	
		3	0,76 ± 0,08 ^e	0,888 ± 0,007 ^a	0,977	
30	5	1,15 ± 0,03 ^d	0,837 ± 0,004 ^{ab}	0,990		
	0	2,09 ± 0,18 ^c	0,863 ± 0,007 ^a	0,975		
	3	7,66 ± 0,21 ^a	0,697 ± 0,109 ^c	0,997		
		5	1,49 ± 0,08 ^d	0,914 ± 0,001 ^a	0,943	

^{a,b,c,d} Letras iguais na coluna não apresentam diferença significativa (p<0,05) pelo teste de Tukey.

O índice de consistência (k) é representativo da viscosidade no modelo matemático aplicado. As soluções poliméricas de amido de trigo germinado apresentaram valores de k aumentados de acordo com a incorporação do TiO_2 . No entanto, para as soluções de amido de trigo não germinado, foi observada uma redução nesse parâmetro com a incorporação de TiO_2 ($p < 0.05$).

Os maiores valores de k observados para as soluções de amido de trigo germinado foram na concentração de 30% incorporadas com 3 e 5% de TiO_2 e para a solução de amido de trigo não germinado na concentração de 30% incorporada com 3% de TiO_2 ($p < 0.05$). O fato dos maiores valores de k serem observados nas soluções em concentração de 30% de amido, tanto para amido germinado quanto para não germinado, se deve justamente a maior concentração de amido em relação a soluções na concentração de 20% desse polímero.

Quanto ao índice de fluxo (n), esse demonstra o comportamento da solução, sendo que valores menores que 1 indicam comportamento pseudoplástico não newtoniano. De acordo com a Tabela 10, todas as soluções poliméricas apresentaram valores de $n < 1$, indicando um comportamento pseudoplástico não newtoniano.

Comportamentos reológicos semelhantes foram reportados por Fonseca et al. (2019a), quando produziram fibras utilizando amidos de milho nativos e aniônicos, modificados com tripolifosfato de sódio, com teor de amilose de 29,7%, 55% e 72% (p/p), utilizando ácido fórmico como solvente, os quais também verificaram valores de n inferiores a 1.

6.3.2 Caracterização das fibras ultrafinas de amido- TiO_2

6.3.2.1 Morfologia e distribuição de diâmetro

As condições utilizadas no *electrospinning* permitiram a formação de fibras ultrafinas contínuas, sem fragmentação, sem formação de *beads* e com superfícies lisas. Exceção foi observada apenas para as amostras de amido germinado 20 + 0% TiO_2 e não germinado 20% + 0% TiO_2 (Figuras 13 (a) e 14 (a)), as quais foram formadas predominantemente por cápsulas, e não formaram fibras ultrafinas. Ou seja, para as amostras de amidos germinado e não germinado na concentração de 20%, somente se observou a formação de fibras ultrafinas naquelas amostras incorporadas de TiO_2 (Figuras 13 (e), 13 (i), 14 (e))

e 14(i)).

O diâmetro médio para as fibras ultrafinas de amido de trigo germinado variou de 3337 a 307 nm (Figura 13), e para as fibras ultrafinas de amido de trigo não germinado variou de 3051 a 276 nm (Figura 14).

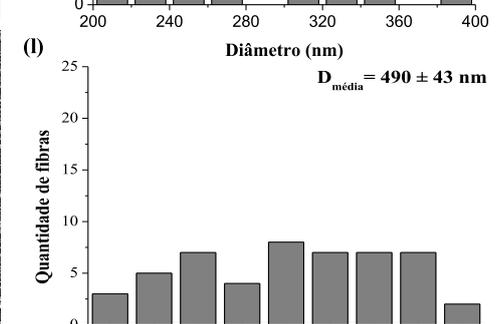
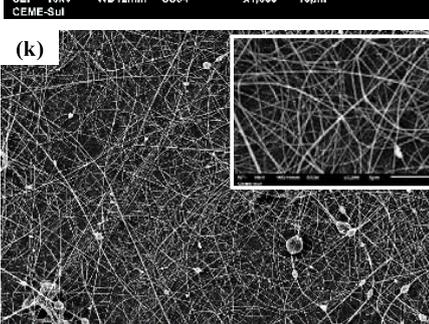
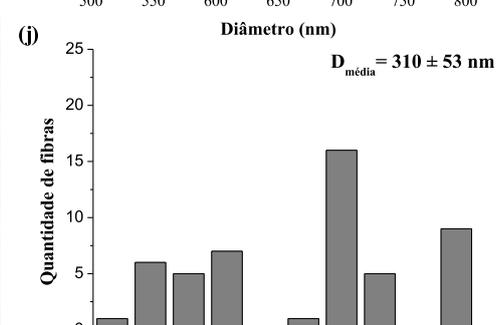
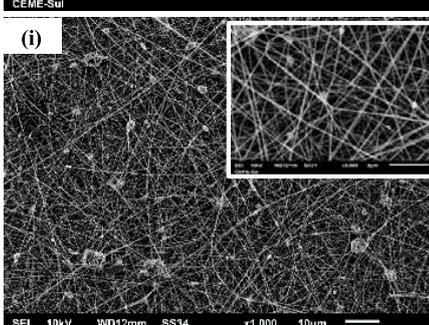
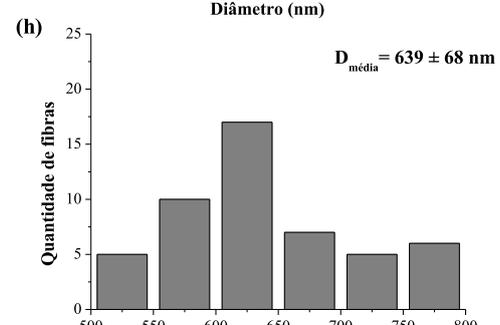
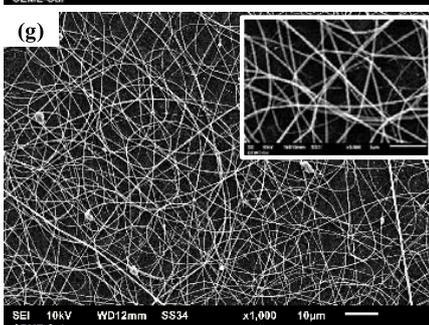
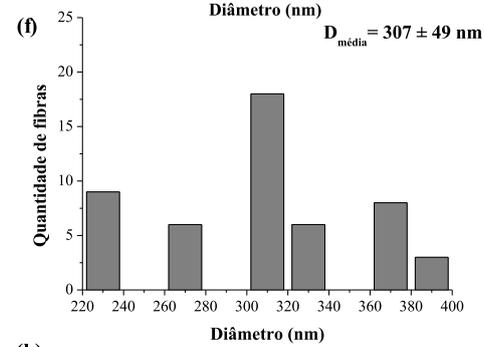
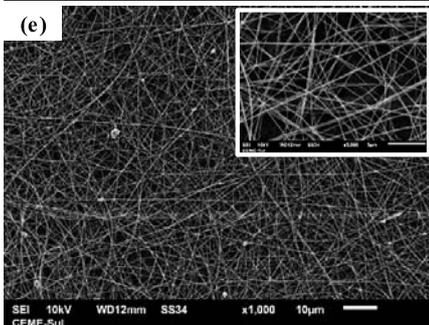
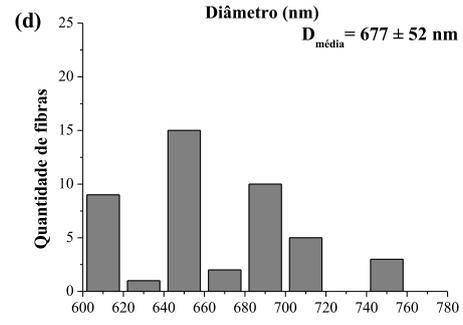
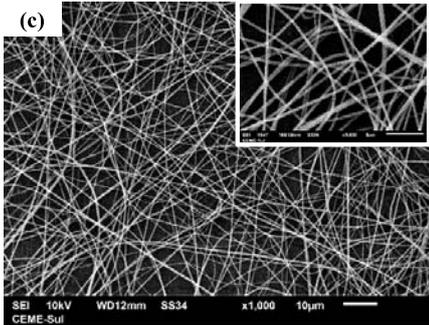
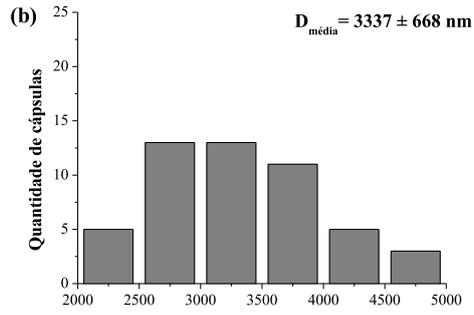
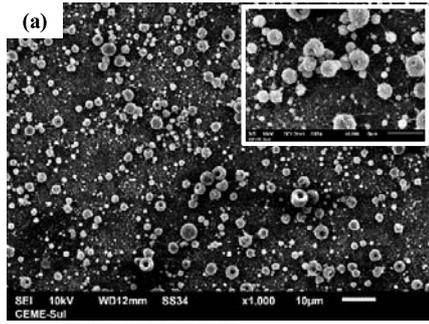


Figura 13 - Morfologia e distribuição de diâmetro das fibras ultrafinas de amido de trigo germinado: (a) G20% + 0% TiO₂; (c) G30% + 0% TiO₂ (e) G20% + 3% TiO₂; (g) G30% + 3% TiO₂; (i) G20% + 5% TiO₂; (k) G30% + 5% TiO₂.

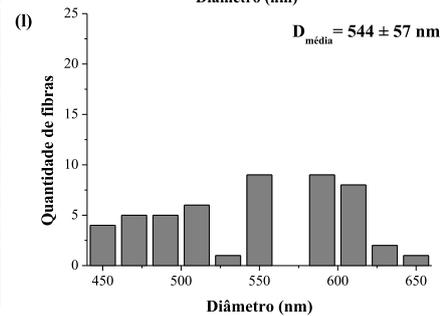
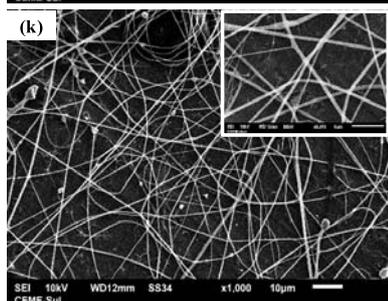
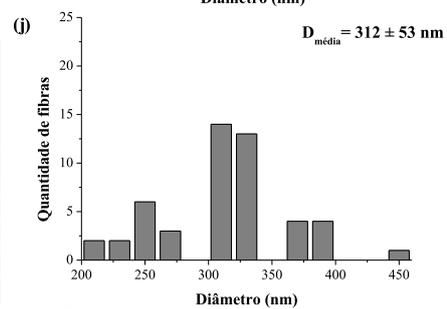
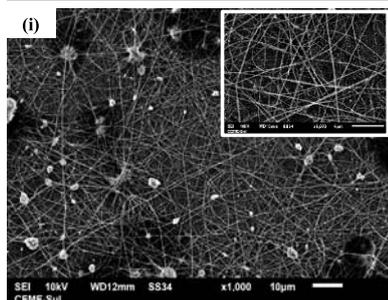
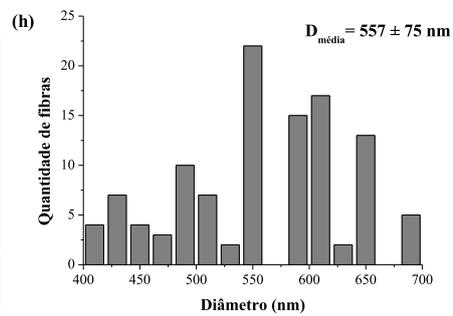
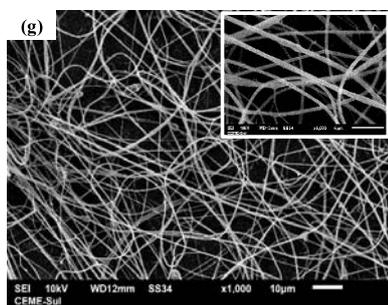
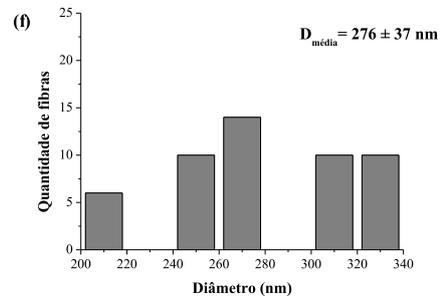
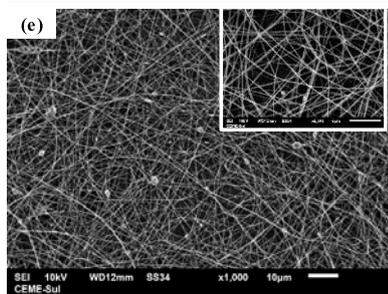
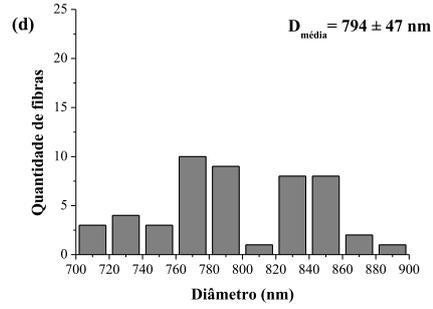
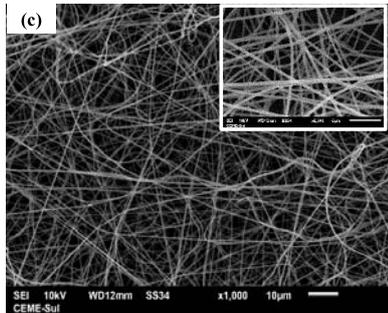
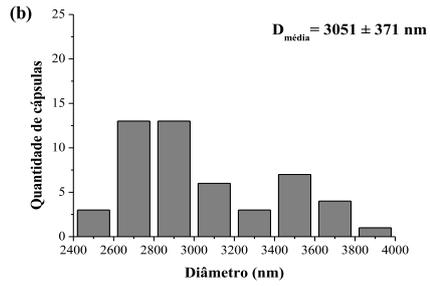
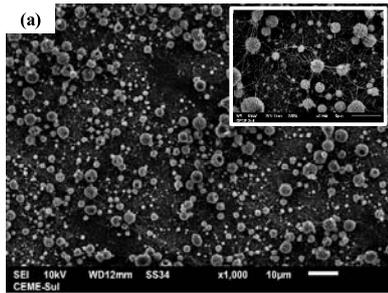


Figura 14 - Morfologia e distribuição de diâmetro das fibras ultrafinas de amido de trigo não germinado: (a) NG20% + 0% TiO₂; (c) NG30% + 0% TiO₂ (e) NG20% + 3% TiO₂; (g) NG30% + 3% TiO₂; (i) NG20% + 5% TiO₂; (k) NG30% + 5% TiO₂.

Diversos fatores podem influenciar no diâmetro das fibras ultrafinas, dentre eles as condições de operação do *electrospinning*, como a taxa de alimentação, a tensão e a distância do coletor, bem como as características das soluções (condutividade elétrica e viscosidade), dentre outros (BHARDWAJ e KUNDU, 2010). Pela literatura, os menores diâmetros estão diretamente relacionados com maiores condutividades elétricas, isso porque quanto maior a condutividade elétrica da solução polimérica, maior será a concentração de cargas em solução. Conseqüentemente, a força de repulsão entre essas cargas da solução e o campo elétrico externo será maior, promovendo maior alongamento do jato de eletrofiação, formando fibras de menor diâmetro médio (Sun et al., 2014).

Conforme visualizado na Figura 13, para as fibras ultrafinas de amido germinado, os menores diâmetros médios foram observados nas concentrações de 20% + 3% de TiO₂ (307 nm) e 20% + 5% de TiO₂ (310 nm). Da mesma forma, para as fibras ultrafinas formadas por amido não germinado, as fibras que possuíam menor diâmetro médio estavam na concentração de 20% + 3% de TiO₂ (276 nm) e de 20% + 5% de TiO₂ (312 nm) (Figura 14). Estes resultados podem estar relacionados com a maior condutividade elétrica observada para suas respectivas soluções poliméricas (Tabela 8) em comparação com as soluções poliméricas de amido germinado e não germinado na concentração de 30%.

Somado a isso, o maior diâmetro médio observado nas fibras ultrafinas incorporadas de TiO₂ foram obtidos a partir das soluções de amido na concentração de 30%, esse comportamento pode ter sido influência do maior valor de *k* apresentado por essas soluções em relação as soluções na concentração de 20% desse polímero incorporadas de TiO₂ (Tabela 9), uma vez que, de forma geral, soluções poliméricas com maior viscosidade produzirão fibras ultrafinas com maior diâmetro (ANTUNES et al., 2019).

No entanto, as fibras ultrafinas de amido germinado e não germinado sem

a incorporação de TiO₂ apresentaram maior diâmetro médio em relação às incorporadas de TiO₂, sendo que para o amido germinado na concentração de 20% o diâmetro médio foi de 3337 nm e para a solução na concentração de 30% foi de 677 nm; e para as fibras ultrafinas formadas por amido não germinado na concentração de 20% foi de 3051 nm e na concentração de 30% de 794 nm. Estes dados corroboram com a hipótese de que a condutividade elétrica das soluções também influenciou no diâmetro médio das fibras ultrafinas, já que as soluções poliméricas que formaram estas fibras apresentaram menor condutividade elétrica quando comparadas com as soluções na mesma concentração de amido, porém incorporadas de TiO₂ (Tabela 8).

Portanto, estes dados sugerem que a incorporação do TiO₂, bem como a condutividade elétrica e a viscosidade das soluções poliméricas que deram origem as fibras ultrafinas, influenciaram no diâmetro médio destas. Böhmer-Maas et al. (2020), também verificaram que a incorporação de TiO₂ promoveu uma redução no diâmetro médio das fibras, quando produziram nanofibras de zeína incorporadas de TiO₂. Zhang et al. (2021), produziram nanofibras compostas de poliacrilonitrila/ β -ciclodextrina incorporadas de TiO₂ e óxido de grafeno por *electrospinning*, e também verificaram que a incorporação de TiO₂ promoveu um incremento na condutividade elétrica das soluções poliméricas e uma redução do diâmetro médio das nanofibras.

6.3.2.2 Propriedades termogravimétricas das fibras ultrafinas (TGA)

A análise dos parâmetros termogravimétricos (TGA) foi realizada para investigar a degradação térmica das fibras ultrafinas e seus constituintes. Por meio da análise de TGA foi possível avaliar o comportamento dos materiais quando submetidos a temperaturas elevadas, informação que é importante para uma possível aplicação destes materiais em embalagens obtidas por meio de altas temperaturas de processamento. Na Tabela 10, são apresentadas as temperaturas de decomposição inicial (T_i) e final (T_f), bem como a perda de massa das fibras ultrafinas.

Tabela 10 - TGA de amidos de trigo germinado e não germinado puros e de fibras ultrafinas com diferentes concentrações de amido de trigo germinado, não germinado e de TiO₂

Amostras	T _i (°C)	T _f (°C)	Perda massa (%)
Amido germinado	302.65	320.50	55.822
Amido não germinado	299.31	322.24	54.336
G20% + 0% TiO ₂	304.02	321.54	54.155
G20% + 3% TiO ₂	299.44	319.36	55.499
G20% + 5% TiO ₂	301.65	320.31	55.285
G30% + 0% TiO ₂	306.13	323.55	54.029
G30% + 3% TiO ₂	304.09	325.77	53.294
G30% + 5% TiO ₂	301.62	319.02	49.424
NG20% + 0% TiO ₂	301.86	324.27	56.377
NG20% + 3% TiO ₂	302.34	326.43	56.667
NG20% + 5% TiO ₂	299.85	323.51	48.186
NG30% + 0 % TiO ₂	303.83	326.08	50.829
NG30% + 3% TiO ₂	300.19	326.24	53.117
NG30% + 5%TiO ₂	300.45	325.99	52.784

T_i= Temperatura inicial de decomposição; T_f= Temperatura final de decomposição; G= Amido de trigo germinado; NG= Amido de trigo não germinado.

De acordo com os dados da Tabela 10, a decomposição do amido de trigo germinado puro ocorreu entre 302,65 °C (T_i) e 320,5 °C (T_f), e para o amido de trigo não germinado puro entre 299,3 (T_i) e 322,2 °C (T_f); sendo que essas faixas de temperatura de decomposição são características para a degradação das cadeias poliméricas do amido (LIANG e GAO, 2023; DU et al., 2023).

Com exceção das fibras ultrafinas de amido de trigo germinado 20% + 3% de TiO_2 , 20% + 5% de TiO_2 , e 30% + 5% de TiO_2 , todas as demais apresentaram pequeno incremento da T_i e da T_f em comparação com os amidos puros. De forma geral, as fibras ultrafinas apresentaram discreta redução no percentual de perda de massa em comparação com os amidos germinado e não germinado puros, com exceção das fibras ultrafinas de amido de trigo não germinado 20% + 0% TiO_2 e 20% + 3% TiO_2 , que apresentaram discreto aumento no percentual de perda de massa.

A similaridade nas propriedades termogravimétricas dos amidos puros e das fibras ultrafinas formadas a partir destes amidos, é em decorrência da evaporação do ácido fórmico durante o processo de eletrofiação, o que promove o emaranhamento das cadeias poliméricas, necessário para a formação das fibras ultrafinas, de modo que estas sejam compostas predominantemente pelo amido e TiO_2 naquelas incorporadas com este composto.

No entanto, durante o preparo da solução polimérica (amido + ácido fórmico e TiO_2) ocorrem interações intermoleculares entre o amido, o solvente e o TiO_2 , o que mantém o emaranhamento das cadeias após o processo de eletrofiação, e que pode conferir maior estabilidade térmica para as fibras ultrafinas. Além disso, é provável que a redução na perda de massa e os aumentos de T_i observados em muitas das amostras, seja em decorrência da incorporação do TiO_2 nas fibras ultrafinas, o que promove maior estabilidade térmica, semelhante ao reportado por Böhmer-Maas et al. (2020), quando produziram nanofibras de zeína incorporadas de TiO_2 .

Tanto a T_i quanto o percentual de perda de massa no presente estudo foram inferiores aos reportados por Fonseca et al. (2019b), quando avaliaram as propriedades térmicas de nanofibras de amido de batata (com teor de amilose de 32,54%) frente a diferentes tempos de agitação da solução, e observaram uma T_i entre 240 e 252 °C, e perda de massa entre 72,8 e 75,1%.

Não foi observada perda de massa para o TiO_2 puro, indicando que o

composto é termicamente estável até a temperatura de 600 °C, temperatura máxima que foi aplicada durante o experimento. A partir dos resultados obtidos por meio da análise de TGA é possível inferir que estes materiais podem ser submetidos a altas temperaturas de processamento, no caso de processos que demandem temperaturas elevadas.

6.3.2.3 Grupos funcionais (FTIR – ATR)

Bandas características de amido de trigo germinado puro, amido de trigo não germinado puro, e TiO₂ puro foram observadas nos espectros de FTIR-ATR (Figura 15 (a)).

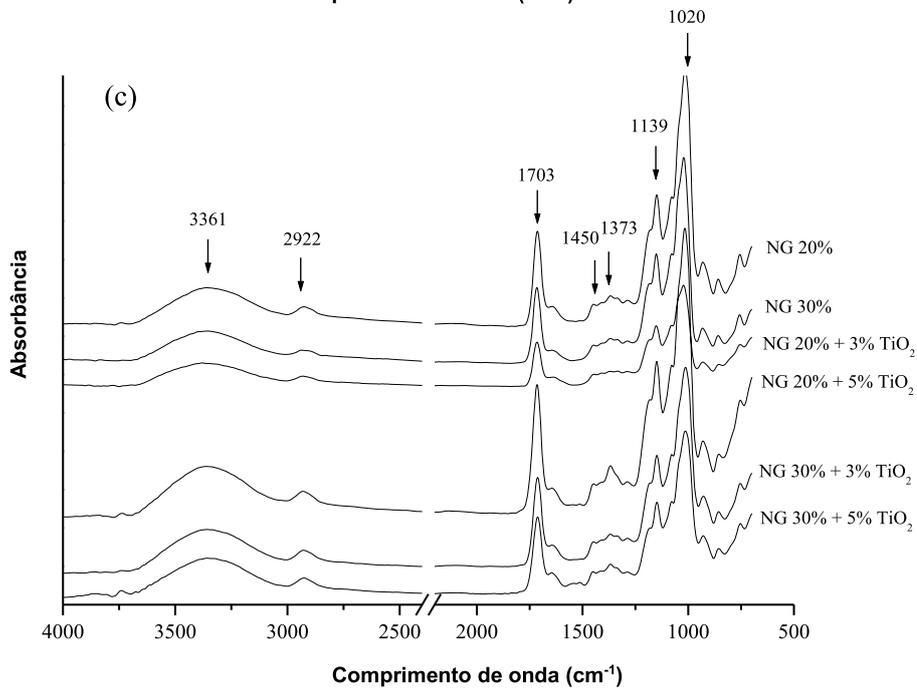
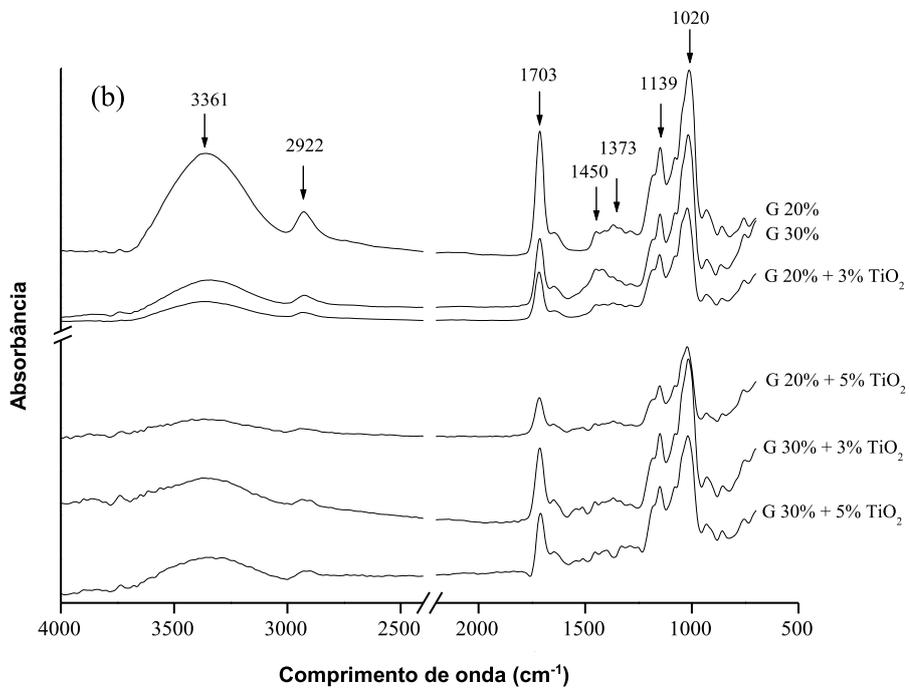
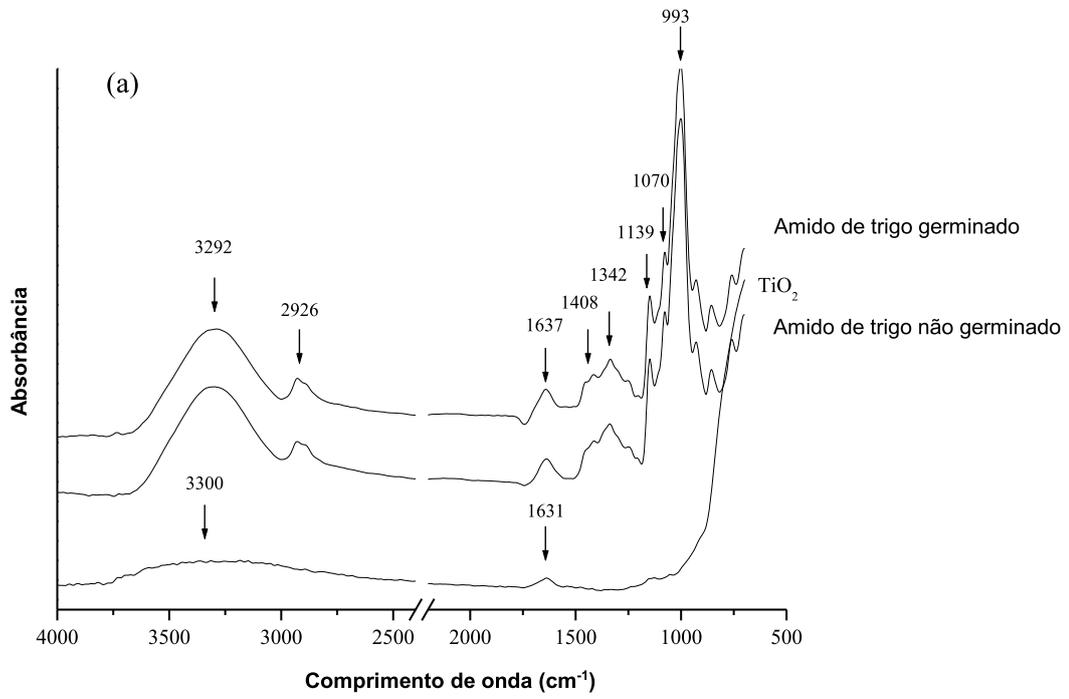


Figura 15 - Espectros de FTIR-ATR para: (a) amido de trigo germinado puro, amido de trigo não germinado puro e TiO_2 puro (b) fibras ultrafinas de amido de trigo germinado (G) (20 e 30%) e (c) fibras ultrafinas de amido de trigo não germinado (NG) (20 e 30%) incorporadas com diferentes concentrações de TiO_2 (0, 3 e 5%).

No espectro do TiO_2 puro foram observadas duas bandas nas regiões de 1631 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , as quais são características deste composto e estão relacionadas ao alongamento promovido pelos grupos -OH livres ou pela vibração de ligações de hidrogênio na superfície do TiO_2 (Boyer et al., 2016). Espectro igual para o TiO_2 puro foi reportado por Böhmer-Maas et al. (2020), quando produziram nanofibras de zeína incorporadas de TiO_2 em diferentes concentrações.

Quando comparados os espectros dos amidos puros, estes não apresentaram diferenças em suas bandas. Comparando os espectros dos amidos puros com os espectros das fibras ultrafinas formadas por esses amidos sem adição de TiO_2 , e das fibras ultrafinas formadas por esses amidos e incorporadas de TiO_2 (3 e 5%), são verificadas diferenças na região das bandas (Figura 15 (a), (b) e (c)).

Para os amidos germinado e não germinado puros se observou uma banda na região de 993 cm^{-1} , e esta não foi observada para os espectros de nenhuma das fibras ultrafinas, tanto de amido germinado como não germinado; esta banda pode estar relacionada a vibração causada pela deformação da ligação C-O-H (SILVA et al., 2020), e também uma banda na região de 1070 cm^{-1} ; enquanto que para todas as fibras ultrafinas esta banda foi deslocada para a região de 1020 cm^{-1} . Uma única semelhança foi constatada, onde na região de 1139 cm^{-1} foram observadas bandas nos espectros dos amidos puros e também em todos os espectros das fibras ultrafinas. As bandas observadas nas regiões de 1020 cm^{-1} e 1139 cm^{-1} estão associadas as ligações de C-C e O-H e ao alongamento assimétrico da ligação glicosídica C-O-C (WANG et al., 2014).

Na região de 1342 cm^{-1} foi observada uma banda de absorção para os amidos puros (Figura 15 (a)), a qual pode estar relacionada ao alongamento das ligações de C-O e deformações das ligações C-C-H e C-O-H (ASL et al., 2021), sendo que para todos os espectros das fibras ultrafinas esta foi deslocada para a região de 1373 cm^{-1} (Figura 15 (b) e (c)). Todas as demais bandas observadas nos espectros dos amidos puros foram deslocadas para outras regiões nos

espectros de todas as fibras ultrafinas. A banda localizada na região de 1408 cm^{-1} foi deslocada para 1450 cm^{-1} , a de 1637 cm^{-1} para 1703 cm^{-1} , estas são atribuídas à deformação C-O (WU, GENG, CHANG, YU e MA, 2009); a de 2926 cm^{-1} para 2922 cm^{-1} e a de 3292 cm^{-1} para 3361 cm^{-1} , que são bandas de maior extensão, correspondem ao alongamento do grupo O-H (VANMARCKE et al., 2017).

Essas mudanças nas frequências das bandas de absorção dos amidos puros e eletrofiados podem ser explicadas pelas interações amido-ácido fórmico que ocorrem em solução durante o processo de eletrofiação, e essas interações ocorrem via ligações de hidrogênio entre o amido-ácido fórmico (LANCUŠKI et al., 2015).

Comportamento semelhante foi reportado por Fonseca et al. (2019a), quando produziram fibras ultrafinas a partir de amidos de milho nativos e aniônicos (modificados com tripolifosfato de sódio) com teores de amilose < 70% (p/p), utilizando ácido fórmico 75% como solvente para o preparo das soluções que foram eletrofiadas. Cárdenas et al. (2016), produziram microfibras de fécula de batata com alto teor de amilose, e também encontraram bandas semelhantes nos espectros por FTIR-ATR.

Não foram observadas diferenças nos espectros das fibras ultrafinas de amido germinado e não germinado (20 e 30%) sem adição de TiO_2 e nas fibras ultrafinas de amido germinado não germinado incorporadas de TiO_2 (3 e 5%).

6.4 Conclusão

Quanto a condutividade elétrica todas as soluções poliméricas diferiram significativamente entre si ($p < 0,05$) à medida que a concentração de TiO_2 foi elevada, com exceção das soluções de amido de trigo germinado 30% + 3% TiO_2 e não germinado 30% + 5% TiO_2 , que não apresentaram diferença significativa entre si, porém diferiram das demais.

As soluções poliméricas na concentração de 20% de amido apresentaram maior condutividade elétrica em comparação com as soluções poliméricas na concentração de 30%, tanto para as soluções com o amido germinado como para as soluções com o amido não germinado. A viscosidade de todas as soluções poliméricas permaneceu constante mesmo com o aumento da taxa de cisalhamento (0,1 a 100 s^{-1}) e apresentaram valores de índice de fluxo inferiores

a 1, indicando um comportamento pseudoplástico não newtoniano.

A partir destas soluções poliméricas foi possível obter fibras ultrafinas com superfície homogênea, lisa e poucos *beads* para todas aquelas incorporadas de TiO_2 , isso porque nas soluções em que o TiO_2 não havia sido incorporado foram formadas predominantemente cápsulas (na concentração de 20%, tanto para o amido germinado como para o não germinado). Para as soluções na concentração de 30% de amido de trigo germinado e não germinado sem a incorporação de TiO_2 foram formadas fibras ultrafinas, porém, com diâmetros maiores do que os observados para as amostras em que o TiO_2 havia sido incorporado.

Quanto as propriedades térmicas dos amidos puros e das fibras ultrafinas foram observadas faixas de temperatura de decomposição características das cadeias poliméricas de amido. Para o TiO_2 puro não foi observada perda de massa até a temperatura máxima aplicada na análise, demonstrando a ampla estabilidade térmica deste composto em temperaturas elevadas.

Com exceção das fibras ultrafinas de amido de trigo germinado 20% + 3% de TiO_2 , 20% + 5 % de TiO_2 e 30% + 5% de TiO_2 , todas as demais apresentaram pequeno incremento da temperatura inicial e da temperatura final de decomposição em comparação com os amidos puros. A redução na perda de massa e os aumentos de temperatura inicial de decomposição observados na maioria das amostras pode ter sido em decorrência da incorporação do TiO_2 nas fibras ultrafinas, o que promoveu maior estabilidade térmica.

Na análise de grupos funcionais, quando comparados os espectros dos amidos puros com os espectros das fibras ultrafinas, foram observados deslocamentos de bandas de absorção para diferentes comprimentos de onda, o que sugere uma possível interação entre os amidos e o ácido fórmico, que foi utilizado como solvente no preparo das soluções poliméricas utilizadas no processo de eletrofiação. No entanto, entre as fibras ultrafinas com e sem incorporação de TiO_2 não foram observadas diferenças nos espectros.

Portanto, através dos resultados desse estudo espera-se contribuir para área de ciência e tecnologia de alimentos, e principalmente na área de processamento de embalagens ativas e biodegradáveis, pela possibilidade de elaboração de sachês com fibras ultrafinas que possam ser testadas em embalagens de frutos como absorvedores de etileno.

6.5 Considerações finais

No presente estudo foram desenvolvidas nanofibras de zeína incorporadas com TiO_2 e também fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado incorporadas de TiO_2 por meio da técnica de *electrospinning*. Os resultados obtidos foram influenciados pela concentração de TiO_2 e pelo tipo de polímero utilizado. No primeiro estudo, referente ao Capítulo I, foi possível obter nanofibras com diâmetro médio entre 63 e 95 nm, sendo que o diâmetro médio das nanofibras foi reduzido com a incorporação de TiO_2 .

As nanofibras demonstraram atividade fotocatalítica frente o etileno durante os 22 dias de armazenamento, uma vez que a concentração de etileno reduziu durante o armazenamento de tomates cereja nas amostras contendo os sachês de nanofibras, esses resultados indicam o potencial destas nanofibras para a aplicação em embalagens ativas de alimentos, visando estender a vida de prateleira de frutos com alta sensibilidade ao etileno.

No segundo estudo, referente ao Capítulo II, foi possível obter fibras ultrafinas utilizando amidos de trigo germinado e não germinado, com teor normal de amilose incorporadas de TiO_2 . A morfologia e o diâmetro das fibras ultrafinas variou conforme o tipo e concentração de amido e a concentração de TiO_2 , apresentando valores entre 276 e 3337 nm. Os resultados obtidos podem contribuir para a área de embalagens ativas de alimentos, pois indicam a viabilidade de se obter fibras ultrafinas a partir de polímeros até então não estudados pela técnica de *electrospinning* e permitem a valorização do amido de trigo germinado, pouco aproveitado pela indústria de alimentos.

A partir dos resultados obtidos espera-se aplicar as fibras ultrafinas de amido de trigo germinado e não germinado nas concentrações de 20% de amido incorporadas com 3% de TiO_2 (concentrações em que foi possível obter menor diâmetro médio) na produção de embalagens ativas visando a redução da concentração de etileno durante o armazenamento de frutos climatéricos.

6.6 Referências bibliográficas

ALMEIDA, Maurício Knack. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. 2011. 97f. Mestrado (Dissertação em Gestão e Tecnologia Ambiental) -

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.

ALP-ERBAY, E., FIGUEROA-LOPEZ, K. J., LAGARON, J. M., ÇAĞLAK, E., TORRES-GINER, S. The impact of electrospun films of poly (ϵ -caprolactone) filled with nanostructured zeolite and silica microparticles on in vitro histamine formation by *Staphylococcus aureus* and *Salmonella Paratyphi* A. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, p. 100414, 2019.

AMINI, M., HADDADI, S. A., GHADERI, S., SA, A. R., ANSARIZADEH, M. H. Preparation and characterization of PVDF/Starch nanocomposite nanofibers using electrospinning method. **Materials Today: Proceedings**, v.5(7), p.15613-15619, 2018.

ANDERSON, T. J. **Extraction of zein from corn co-products**. 2011. 120 f. Thesis (Master of Science) - Iowa State University, Ames, 2011.

ANSARI, A. Q., ANSARI, S. J., KHAN, M. Q., KHAN, M. F., QURESHI, U. A., KHATRI, Z., KIM, I. S. Electrospun Zein nanofibers as drug carriers for controlled delivery of Levodopa in Parkinson syndrome. **Materials Research Express**, v. 6(7), p. 075405, 2019.

ANTUNES, M. D., DA SILVA DANNENBERG, G., FIORENTINI, Â. M., PINTO, V. Z., LIM, L. T., DA ROSA ZAVAREZE, E., DIAS, A. R. G. Antimicrobial electrospun ultrafine fibers from zein containing eucalyptus essential oil/cyclodextrin inclusion complex. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 874-882, 2017.

ASL, M. A., KARBASI, S., BEIGI-BOROUJENI, S., BENISI, S. Z., & SAEED, M. Evaluation of the effects of starch on polyhydroxybutyrate electrospun scaffolds for bone tissue engineering applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 191, 500-513, 2021.

ATHANASOULIA, I. G., MIKROPOULOU, M., KARAPATI, S., TARANTILI, P., TRAPALIS, C. Study of thermomechanical and antibacterial properties of TiO₂/Poly (lactic acid) nanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, v. 5(14), p. 27553-27562, 2018.

BABITHA, S., KORRAPATI, P. S. Biodegradable zein–polydopamine polymeric scaffold impregnated with TiO₂ nanoparticles for skin tissue engineering. **Biomedical Materials**, v. 12(5), p. 055008, 2017.

BALDINO, L., CARDEA, S., REVERCHON, E. Supercritical assisted enzymatic

membranes preparation, for active packaging applications. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 409-418, 2014.

BARANZELLI, J., KRINGEL, D.H., MALLMANN, J.F., BOCK, E., EL HALAL, S.L.M., PRIETTO, L., ZAVAREZE, E.R., MIRANDA, M.Z., DIAS, A.R.G. Impact of Wheat (*Triticum aestivum* L.) Germination Process on Starch Properties for Application in Films, **Starch-Stärke**, v. 71, 2019.

BASSO, A., MOREIRA, R. D. F. P. M., JOSÉ, H. J. Effect of operational conditions on photocatalytic ethylene degradation applied to control tomato ripening. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 294-301, 2018.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 325–347, 2010.

BIALE, Jacob. Respiration of fruits. In: Handbuch der Pflanzenphysiologie. Berlin: Springer Verlag, 1960, p. 536-592.

BLEECKER, A. B., KENDE, H. Ethylene: a gaseous signal molecule in plants. **Annual review of cell and developmental biology**, v. 16, n. 1, p. 1-18, 2000.

BOYER, S. M., LIU, J., ZHANG, S., EHRLICH, M. I., MCCARTHY, D. L., TONG, L., JONES JR, W. E. The role of ruthenium photosensitizers in the degradation of phenazopyridine with TiO₂ electrospun fibers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p. 46-53, 2016.

BÖHMER-MAAS, B. W., FONSECA, L. M., OTERO, D. M., DA ROSA ZAVAREZE, E., & ZAMBIAZI, R. C. Photocatalytic zein-TiO₂ nanofibers as ethylene absorbers for storage of cherry tomatoes. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 24, 100508, 2020.

BRAHATHEESWARAN, Dhandayuthapani et al. Hybrid fluorescent curcumin loaded zein electrospun nanofibrous scaffold for biomedical applications. **Biomedical Materials**, v. 7, n. 4, p. 045001, 2012.

BRUNI, G. P., DE OLIVEIRA, J. P., GÓMEZ-MASCARAQUE, L. G., FABRA, M. J., MARTINS, V. G., DA ROSA ZAVAREZE, E., LÓPEZ-RUBIO, A. Electrospun β-carotene-loaded SPI: PVA fiber mats produced by emulsion-electrospinning as bioactive coatings for food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, p. 100426, 2020.

CAPPELLIN, L., MAKHOUL, S., SCHUHFRIED, E., ROMANO, A., DEL CARP, O., HUISMAN, C. L. RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide.

Progress in Solid State Chemistry, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

CÁRDENAS, W., GÓMEZ-PACHON, E. Y., MUÑOZ, E., VERA-GRAZIANO, R. Preparation of potato starch microfibers obtained by electro wet spinning. **Materials Science and Engineering**, v. 138, p. 012001. 2016.

CHAWENGIJWANICH, C., HAYATA, Y. Desenvolvimento de filmes de embalagem de alimentos revestidos com pó de TiO₂ e sua capacidade de inativar Escherichia coli in vitro e em testes reais. **Revista Internacional de Microbiologia Alimentar**, v. 123, n. 3, p. 288-292, 2008.

CHITARRA, Maria Isabel Fernandes, CHITARRA, Adimilson Bosco. Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio. Lavras: UFLA, 2005, 394 p.

CHUN, H. H., LEE, J. Y., JO, W. K. Photocatalysis of low-concentration gaseous organic pollutants over electrospun iron-doped titanium dioxide nanofibers. **Solid State Sciences**, v. 25, p. 103-109, 2013.

CHUYSINUAN, P., THANYACHAROEN, T., TECHASAKUL, S., UMMARTYOTIN, S. Electrospun characteristics of gallic acid-loaded poly vinyl alcohol fibers: Release characteristics and antioxidant properties. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3(2), p. 175-180, 2018.

CORRADINI, E., CURTI, P. S., MENIQUETI, A. B., MARTINS, A. F., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C. Recent advances in food-packing, pharmaceutical and biomedical applications of zein and zein-based materials. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15(12), p. 22438-22470, 2014.

CORRADINI, E., CURTI, P. S., MENIQUETI, A. B., MARTINS, A. F., RUBIRA, A. F., MUNIZ, C. E. Recent advances in food-packing, pharmaceutical and biomedical applications of zein and zein-based materials. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, p. 22438-22470, 2014.

COSTA, R. G., OLIVEIRA, J. E. D., PAULA, G. F. D., PICCIANI, P. H. D. S., MEDEIROS, E. S. D., RIBEIRO, C., & MATTOSO, L. H. Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22(2), p. 170-177, 2012.

CZANDERNA, A. W., RAO, C. R., HONIG, J. M. The anatase-rutile transition. Part 1.—Kinetics of the transformation of pure anatase. **Transactions of the Faraday Society**, v. 54, p. 1069-1073, 1958.

DA CRUZ, E. P., JANSEN, E. T., FONSECA, L. M., DOS SANTOS HACKBART, H. C., SIEBENEICHLER, T. J., PIRES, J. B., ... & DIAS, A. R. G. Red onion skin

extract rich in flavonoids encapsulated in ultrafine fibers of sweet potato starch by electrospinning. **Food Chemistry**, 406, 134954, 2023.

DA SILVA, F. T., DA CUNHA, K. F., FONSECA, L. M., ANTUNES, M. D., EL HALAL, S. L. M., FIORENTINI, Â. M., DIAS, A. R. G. Action of ginger essential oil (*Zingiber officinale*) encapsulated in proteins ultrafine fibers on the antimicrobial control in situ. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.118, p. 107-115, 2018.

DA SILVA, F. T., DE OLIVEIRA, J. P., FONSECA, L. M., BRUNI, G. P., DA ROSA ZAVAREZE, E., & DIAS, A. R. G. Physically cross-linked aerogels based on germinated and non-germinated wheat starch and PEO for application as water absorbers for food packaging. **International journal of biological macromolecules**, v. 155, 6-13, 2020.

DAINELLI, D., GONTARD, N., SPYROPOULOS, D., ZONDERVAN-VAN DEN BEUKEN, E., TOBBACK, P. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, v.19, S103-S112, 2008.

DAINELLI, D., GONTARD, N., SPYROPOULOS, D., VAN DEN BEUKEN, E.Z., TOBBACK, P. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, p.103–112, 2008.

DASHDORJ, U., REYES, M. K., UNNITHAN, A. R., TIWARI, A. P., TUMURBAATAR, B., PARK, C. H., KIM, C. S. Fabrication and characterization of electrospun zein/Ag nanocomposite mats for wound dressing applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 80, p. 1-7, 2015.

DU, Z., LV, H., WANG, C., HE, D., XU, E., JIN, Z., ... & CUI, B. Organic solvent-free starch-based green electrospun nanofiber mats for curcumin encapsulation and delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, 123497, 2023.

DE CHIARA, M. L. V., PAL, S., LICCIULLI, A., AMODIO, M. L., COLELLI, G. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. **Biosystems Engineering**, v. 132, p. 61-70, 2015.

DE CHIARA, M. L. V., PAL, S., LICCIULLI, A., AMODIO, M. L., COLELLI, G. Photocatalytic degradation of ethylene on mesoporous TiO₂/SiO₂

nanocomposites: Effects on the ripening of mature green tomatoes. **Biosystems Engineering**, v. 132, p. 61-70, 2015.

DE OLIVEIRA MORI, C. L., DOS PASSOS, N. A., OLIVEIRA, J. E., MATTOSO, L. H. C., MORI, F. A., CARVALHO, A. G., TONOLI, G. H. D. Electrospinning of zein/tannin bio-nanofibers. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 298-304, 2014.

DENG, L., LI, Y., FENG, F., ZHANG, H. Study on wettability, mechanical property and biocompatibility of electrospun gelatin/zein nanofibers cross-linked by glucose. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 1-10, 2019.

DENG, L., LI, Y., ZHANG, A., ZHANG, H. (2020). Characterization and physical properties of electrospun gelatin nanofibrous films by incorporation of nano-hydroxyapatite. **Food Hydrocolloids**, p. 105640, 2020.

DENG, L., ZHANG, X., LI, Y., QUE, F., KANG, X., LIU, Y., ZHANG, H. Characterization of gelatin/zein nanofibers by hybrid electrospinning. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 72-80, 2018.

DO EVANGELHO, J. A., CRIZEL, R. L., CHAVES, F. C., PRIETTO, L., PINTO, V. Z., DE MIRANDA, M. Z., DA ROSA ZAVAREZE, E. Thermal and irradiation resistance of folic acid encapsulated in zein ultrafine fibers or nanocapsules produced by electrospinning and electrospaying. **Food Research International**, v. 124, p.137-146, 2019.

DREYER, J. P., STOCK, R. I., NANDI, L. G., BELLETTINI, I. C., MACHADO, V. G. Electrospun Blends Comprised of Poly (methyl methacrylate) and Ethyl (hydroxyethyl) cellulose Functionalized with Perichromic Dyes. **Carbohydrate Polymers**, p. 115991, 2020.

EL HALAL, S. L. M., FONSECA, L. M., DO EVANGELHO, J. A., BRUNI, G. P., DOS SANTOS HACKBART, H. C., DA ROSA ZAVAREZE, E., DIAS, A. R. G. Electrospun Ultrafine Fibers from Black Bean Protein Concentrates and Polyvinyl Alcohol. **Food Biophysics**, v.14(4), 446-455, 2019.

ESCOBAR-PUENTES, A. A., GARCÍA-GURROLA, A., RINCÓN, S., ZEPEDA, A., & MARTÍNEZ-BUSTOS, F. Effect of amylose/amylopectin content and succinylation on properties of corn starch nanoparticles as encapsulants of anthocyanins. **Carbohydrate polymers**, v. 250, 116972, 2020.

FAGUNDES, C., MORAES, K., PÉREZ-GAGO, M. B., PALOU, L., MARASCHIN, M., & MONTEIRO, A. R. Effect of active modified atmosphere and cold storage

on the postharvest quality of cherry tomatoes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 73-81, 2015.

FANG, Y., ZHU, X., WANG, N., ZHANG, X., YANG, D., NIE, J., MA, G. Biodegradable core-shell electrospun nanofibers based on PLA and γ -PGA for wound healing. **European Polymer Journal**, v. 116, p. 30-37, 2019.

FANG, Z., ZHAO, Y., WARNER, R.D., JOHNSON, S.K. Active and intelligent packaging in meat industry. **Trends Food Science Technology**, v. 61, p. 60–71, 2017.

FENG, Y., TAN, H., LI, C., WANG, Y., ZHANG, Y., WEN, P., XU, L. Preparation and characterization of nano TiO₂ antibacterial corrugating medium. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17(12), 8912-8917, 2017.

FLÓIS, Vânia. Propriedades físico-química de membranas de ecovio® eletrofiadas e incorporadas por ultrassom com liga de índio/selênio. 2019. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2019.

FONSECA, L. M., DE OLIVEIRA, J. P., DE OLIVEIRA, P. D., DA ROSA ZAVAREZE, E., DIAS, A. R. G., LIM, L. T. Electrospinning of native and anionic corn starch fibers with different amylose contents. **Food Research International**, v. 116, p. 1318-1326, 2019a.

FONSECA, L. M., DA SILVA, F. T., ANTUNES, M. D., MELLO EL HALAL, S. L., LIM, L. T., DIAS, A. R. G. Aging time of soluble potato starch solutions for ultrafine fibers formation by electrospinning. **Starch-Stärke**, v.71(1-2), p.1800089, 2019b.

FONSECA, L. M., DOS SANTOS CRUXEN, C. E., BRUNI, G. P., FIORENTINI, Â. M., DA ROSA ZAVAREZE, E., LIM, L. T., DIAS, A. R. G. Development of antimicrobial and antioxidant electrospun soluble potato starch nanofibers loaded with carvacrol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1182-1190, 2019c.

GAMAGE, T. V., RAHMAN, Shafiur. Post harvest handling of foods of plant origin. **Handbook of Food Preservation**. New York: Marcel Dekker Inc., 1999. 46 p.

GAO, F.; RAMPITSCH, C.; CHITNIS, V.R.; HUMPHREYS, G.D.; JORDAN, M.C.; AYELE, B.T. Integrated analysis of seed proteome and mRNA oxidation reveals distinct post-transcriptional features regulating dormancy in wheat (*Triticum aestivum* L.). **Plant Biotechnology Journal**, v. 11, n. 8, p. 921-932, 2013.

GAONA-FORERO, A., AGUDELO-RODRÍGUEZ, G., HERRERA, A. O.,

CASTELLANOS, D. A. Modeling and simulation of an active packaging system with moisture adsorption for fresh produce. Application in 'Hass' avocado. **Food Packaging and Shelf Life**, v.17, p. 187-195, 2018.

GHAFOOR, B., ALEEM, A., ALI, M. N., MIR, M. Review of the fabrication techniques and applications of polymeric electrospun nanofibers for drug delivery systems. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 48, p. 82-87, 2018.

GOPI, S., KARGL, R., KLEINSCHKE, K. S., PIUS, A., THOMAS, S. Chitin nanowhisker-Inspired electrospun PVDF membrane for enhanced oil-water separation. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 249-259, 2018.

GORRASSI, G., VERTUCCIO, L. Evaluation of zein/halloysite nano-containers as reservoirs of active molecules for packaging applications: Preparation and analysis of physical properties. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p. 66-7, 2016.

GOTTLIEB, D., CALDWELL, C. G., HIXON, R. M. Action of formic acid on starch. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62(12), 3342-3344, 1940.

GU, L., WANG, J., QI, R., WANG, X., XU, P., HAN, X. A novel incorporating style of polyaniline/TiO₂ composites as effective visible photocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 357, p. 19-25, 2012.

GUARIENTI, Eliana Maria et al. Método para Avaliar a Germinação Pré-Colheita em Genótipos de Trigo: Desenvolvimento Analítico e Aplicação. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2017. 47 p.

GUERREIRO, D.; MADUREIRA, J.; SILVA, T.; MELO, R.; SANTOS, P.M.P.; FERREIRA, A.; TRIGO, M.J.; FALCÃO, A.N.; MARGAÇA, F.M.A.; VERDE, S.C. Postharvest treatment of cherry tomatoes by gamma radiation: Microbial and physicochemical parameters evaluation. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 36, p. 1-9, 2016.

HADNADEV, M., DAPČEVIĆ HADNADEV, T., ŠIMURINA, O., FILIPČEV, B. Empirical and fundamental rheological properties of wheat flour dough as affected by different climatic conditions. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 15(7), p. 1381-1391, 2013.

HAIDER, S., AL-ZEGHAYER, Y., ALI, F. A. A., HAIDER, A., MAHMOOD, A., AL-MASRY, W. A., AIJAZ, M. O. Highly aligned narrow diameter chitosan electrospun nanofibers. **Journal of Polymer Research**, v. 20(4), p. 105, 2013.

HAJNAL, E. J., TOMIĆ, J., TORBICA, A., RAKITA, S., POJIĆ, M., ŽIVANČEV, D., HADNAĐEV, T. D. Content of free amino groups during postharvest wheat and flour maturation in relation to gluten quality. **Food Chemistry**, v. 164, p. 158-165, 2014.

HIEMSTRA, P., & MUETGEERT, J. (1959). Process for the production of amylose articles by extrusion of aqueous sodium hydroxide solution thereof into concentrated aqueous ammonium sulphate solution. US Patent 2902336.

HOSENEY, Carl. Principios de Ciencia y Tecnologia de los Cereales. Zaragoza: Acribia, 1991, 321 p.

HUME-ROTHERY, William. The Structure of Metals and Alloys. London: The Institute of Metals, 1969, 74 p.

HUSSAIN, M., BENSAD, S., GEOBALDO, F., SARACCO, G., RUSSO, N. (2011). Photocatalytic degradation of ethylene emitted by fruits with TiO₂ nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50(5), p. 2536-2543, 2011.

HUSSAIN, M., BENSAD, S., GEOBALDO, F., SARACCO, G., RUSSO, N. Photocatalytic degradation of ethylene emitted by fruits with TiO₂ nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 2536-2543, 2010.

ICHINOSE, Y., TAKATA, K., KUWABARA, T., IRIKI, N., ABIKO, T., YAMAUCHI, H. Effects of increase in α -amylase and endo-protease activities during germination on the breadmaking quality of wheat. **Food Science and Technology Research**, v. 7(3), p. 214-219, 2001.

JAYASEKARA, R., HARDING, I., BOWATER, I., CHRISTIE, G. B. Y., LONERGAN, G. T. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. **Polymer testing**, v. 23(1), p. 17-27. 2004.

JIANG, Y., FU, J. Ethylene regulation of fruit ripening: molecular aspects. **Plant Growth Regulation**, v. 30, n. 3, p. 193-200, 2000.

KADER, A. A. (Ed.). **Postharvest technology of horticultural crops**, 3rd ed. Oakland: University of California, 2002. p. 39-47.

KAEWKLIN, P., SIRIPATRAWAN, U., SUWANAGUL, A., LEE, Y. S. Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, 523-529, 2018.

KAEWKLIN, P., SIRIPATRAWAN, U., SUWANAGUL, A., LEE, Y. S. Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 523-529, 2018.

KAKEFUDA, G.; DUKE, S. H.; HOSTAK, M. S. Chloroplast and extrachloroplastic starch-degrading enzymes in *Pisum sativum* L. **Planta**, v. 168, n. 2, p. 175-182, 1986.

KAKU, Y., ISOBE, N., OGAWA, N. O., OHKOUCHI, N., IKUTA, T., SAITO, T., & FUJISAWA, S. Chitin nanofiber-coated biodegradable polymer microparticles via one-pot aqueous process. **Carbohydrate Polymers**, 120828, 2023.

KARTHIKEYAN, K. T., NITHYA, A., JOTHIVENKATACHALAM, K. Photocatalytic and antimicrobial activities of chitosan-TiO₂ nanocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1762-1773, 2017.

KARTHIKEYAN, K., GUHATHAKARTA, S., RAJARAM, R., KORRAPATI, P. S. ELECTROSPUN zein/eudragit nanofibers based dual drug delivery system for the simultaneous delivery of aceclofenac and pantoprazole. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 438(1-2), p.117-122, 2012.

KAYACI, F., UYAR, T. Electrospun zein nanofibers incorporating cyclodextrins. **Carbohydrate Polymers**, v. 90(1), p. 558-568, 2012.

KELLER, N., DUCAMP, M. N., ROBERT, D., KELLER, V. Ethylene removal and fresh product storage: a challenge at the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation. **Chemical Reviews**, v. 113(7), p. 5029-5070, 2013.

KHADKA, Pramod. Proteomics Study of Pre-Harvest Sprouting in Wheat. 2016. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – South Dakota State University, EUA, 2016.

KHAN, W. S., ASMATULU, R., CEYLAN, M., JABBARNIA, A. Recent progress on conventional and non-conventional electrospinning processes. **Fibers and Polymers**, v. 14(8), p. 1235-1247, 2013.

KIANFAR, P., VITALE, A., DALLE VACCHE, S., BONGIOVANNI, R. Photocrosslinking of chitosan/poly (ethylene oxide) electrospun nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 217, p. 144-151, 2019.

KOH, L. M., & KHOR, S. M. Current state and future prospects of sensors for evaluating polymer biodegradability and sensors made from biodegradable

polymers: A review. **Analytica Chimica Acta**, 339989, 2022.

KONG, L., ZIEGLER, G. R. Quantitative relationship between electrospinning parameters and starch fiber diameter. **Carbohydrate polymers**, v. 92(2), p. 1416-1422, 2013.

KUNTZ, R. J.; BAMFORTH, C. W. Time course for the development of enzymes in barley. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 113, n. 2, p. 196–205, 2007.

LANCUŠKI, A., AMMAR, A. A., AVRAHAMI, R., VILENSKY, R., VASILYEV, G., ZUSSMAN, E. Design of starch-formate compound fibers as encapsulation platform for biotherapeutics. **Carbohydrate Polymers**, v. 158, 68-76, 2017.

LANCUSKI, A., VASILYEV, G., PUTAUX, J.L., ZUSSMAN, E. Rheological properties and electrospinnability of high-amylose starch in formic acid. **Biomacromolecules**, v. 16, p. 2529-2536, 2015.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, p. 82-92, 2016.

LASZTITY, R. The Chemistry of Cereal Proteins. 2. ed. London: CRC Press, 1996.

LENUCCI, M. S., CADINU, D., TAURINO, M., PIRO, G., DALESSANDRO, G. LESS, D. H., FRANCIS, F. J. Standardization of pigment analysis in Cramberries. **Hortiscience**, Alexandria, v. 7, n. 1, p. 83-84, 1972.

LIANG, Q., & GAO, Q. Effect of amylose content on the preparation for carboxymethyl starch/pullulan electrospun nanofibers and their properties as encapsulants of thymol. **Food Hydrocolloids**, v.136, 108250, 2023.

LI, D., XIA, Y. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. **Nano letters**, v. 4(5), p. 933-938, 2004.

LIN, Q., LU, Y., ZHANG, J., LIU, W., GUAN, W., WANG, Z. Effects of high CO₂ in-package treatment on flavor, quality and antioxidant activity of button mushroom (*Agaricus bisporus*) during postharvest storage. **Postharvest Biology and Technology**, v. 123, p. 112-118, 2017.

LIU, J., LIU, S., ZHANG, X., KAN, J., JIN, C. (2019). Effect of gallic acid grafted chitosan film packaging on the postharvest quality of white button mushroom (*Agaricus bisporus*). **Postharvest Biology and Technology**, v. 147, p. 39-47, 2019.

LIU, Y., LI, Y., DENG, L., ZOU, L., FENG, F., ZHANG, H. Hydrophobic

ethylcellulose/gelatin nanofibers containing zinc oxide nanoparticles for antimicrobial packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, p. 9498-9506, 2018.

LUO, X., GUO, Z., HE, P., CHEN, T., LI, L., DING, S., LI, H. Study on structure, mechanical property and cell cytocompatibility of electrospun collagen nanofibers crosslinked by common agents. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.113, p. 476-486, 2018.

MAGOSHI, J., NAKAMURA, S., MURAKAMI, K. I. Structure and physical properties of seed proteins. I. Glass transition and crystallization of zein protein from corn. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45(11), p. 2043-2048, 1992.

MALLICK, S., AHMAD, Z., TOUATI, F., BHADRA, J., SHAKOOR, R. A., AL-THANI, N. J. PLA-TiO₂ nanocomposites: Thermal, morphological, structural, and humidity sensing properties. **Ceramics International**, v. 44(14), p. 16507-16513, 2018.

MALMIR, S., KARBALAEI, A., POURMADADI, M., HAMED, J., YAZDIAN, F., NAVAEI, M. Antibacterial properties of a bacterial cellulose CQD-TiO₂ nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, p. 115835, 2020.

MANEERAT, C., HAYATA, Y. Gas-phase photocatalytic oxidation of ethylene with TiO₂-coated packaging film for horticultural products. **Transactions of the ASABE**, v. 51, p. 163-168, 2008.

MANEERAT, C., HAYATA, Y. Gas-phase photocatalytic oxidation of ethylene with TiO₂-coated packaging film for horticultural products. **Transactions of the ASABE**, v. 51, p. 163-168, 2008.

MANI, R., BATTACHARYA, M. Properties of mixtures molded by injection of starch and modified biodegradable polyesters. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 3, p. 515-526, 2001.

MASSOUMI, B., HATAMZADEH, M., FIROUZI, N., JAYMAND, M. Electrically conductive nanofibrous scaffold composed of poly (ethylene glycol)-modified polypyrrole and poly (ϵ -caprolactone) for tissue engineering applications. **Materials Science and Engineering: C**, **98**, 300-310, 2019.

MELO, Celma de Cássia Rocha. Perdas pós-colheita de bananas 'prata-anã' na propriedade rural e no mercado varejista: um estudo de caso. 2013. 93 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

MESTRINER, F. (2002). Design de embalagem curso básico. São Paulo: Makron Books.

MOHAN, C. O., RAVISHANKAR, C. N., GOPAL, T. S., KUMAR, K. A. Nucleotide breakdown products of seer fish (*Scomberomorus commerson*) steaks stored in O₂ scavenger packs during chilled storage. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 10(2), p. 272-278, 2009.

MONMATURAPOJ, N., SRI-ON, A., KLINSUKHON, W., BOONNAK, K., PRAHSARN, C. Antiviral activity of multifunctional composite based on TiO₂-modified hydroxyapatite. **Materials Science and Engineering: C**, v. 92, 96-102, 2018.

MOOMAND, K., LIM, L. Effects of solvent and n-3 rich fish oil on physicochemical properties of electrospun zein fibres. **Food Hydrocolloids**, v. 46, p. 191-200, 2015.

MOOMAND, K., LIM, L. T. Oxidative stability of encapsulated fish oil in electrospun zein fibres. **Food Research International**, v. 62, p. 523-532, 2014.

MUKHERJEE, K., ACHARYA, K., BISWAS, A., & JANA, N. R. (2020). TiO₂ Nanoparticles Co-Doped with Nitrogen and Fluorine as Visible Light-Activated Antifungal Agents. *ACS Applied Nano Materials*.

MUSLIN, E. H.; KARPELENIA, C. B.; HENSON, C. A. The impact of thermostable α-glucosidase on the production of fermentable sugars 63 during mashing. **Journal of the American Society of Brewing Chemists**, v. 61, n. 3, p. 142-145, 2003.

NEO, Y. P., RAY, S., JIN, J., GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M., NIEUWOUDT, M. K., LIU, D., QUECK, S. Y. Encapsulation of food grade antioxidant in natural biopolymer by electrospinning technique: A physicochemical study based on zein–gallic acid system. **Food Chemistry**, v. 136, p. 1013–1021, 2013.

NEO, Y. P., RAY, S., JIN, J., GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M., NIEUWOUDT, M. K., LIU, D., QUECK, S. Y. Encapsulation of food grade antioxidant in natural biopolymer by electrospinning technique: A physicochemical study based on zein–gallic acid system. **Food Chemistry**, v. 136, p. 1013–1021, 2013.

Nussinovitch, A. (2009). Biopolymer films and composite coatings. Stefan K., Ian T. N., Johan B. U. (Eds.), In *Modern biopolymer science* (pp. 295–326). London: Elsevier Science.

OHM, J., LEE, C. W., CHO, K. Germinated wheat: Phytochemical composition

and mixing characteristics. **Cereal Chemistry**, v. 93, p. 612-617, 2016.

OZDEMIR, M.; FLOROS, J.D. Active food packaging technologies. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 44, p. 185–193, 2004.

PÉREZ, S., BALDWIN, P. M., GALLANT, D. J. (2009). Structural features of starch granules I. In *Starch* (pp. 149-192). Academic Press.

PÉREZ, S., BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch-Stärke**, v. 62(8), p. 389-420, 2010.

PIRES, J. B., FONSECA, L. M., SIEBENEICHLER, T. J., CRIZEL, R. L., DOS SANTOS, F. N., DOS SANTOS HACKBART, H. C., ... & DIAS, A. R. G. Curcumin encapsulation in capsules and fibers of potato starch by electrospraying and electrospinning: Thermal resistance and antioxidant activity. **Food Research International**, 162, 112111, 2022.

PORTO, M.D.A., SANTOS, J.P., HACKBART, H., BRUNI, G.P., FONSECA, L.M., ZAVAREZE, E.R., DIAS, A.R.G. Immobilization of α -amylase in ultrafine polyvinyl alcohol (PVA) fibers via electrospinning and their stability on different substrates, v. 126, p. 834–841, 2019.

PRIETTO, L., PINTO, V. Z., EL HALAL, S. L. M., MORAIS, M. G., COSTA, J. A. V., LIM, L. T., DIAS, A.R.G., ZAVAREZE, E. R. Ultrafine fibers of zein and anthocyanins as natural pH indicator. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98(7), p. 2735-2741, 2018.

REDDY, N., YANG, Y. Potential of plant proteins for medical applications. **Trends in Biotechnology**, v. 29(10), p. 490-498, 2011.

RENEKER, D. H., YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, p. 2387-2425, 2008.

RENEKER, D.H., YARIN, A.L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49(10), p. 2387-2425, 2008.

RESTUCCIA, D., SPIZZIRRI, U.G., PARISI, O.I., CIRILLO, G., CURCIO, M., LEMMA, F., PUOCI, F., VINCI, G., PICCI N. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control*, v. 21, 1425–1435, 2010.

SALAHUDDIN, N., ABDELWAHAB, M., GABER, M., ELNEANAHEY, S. Synthesis and Design of Norfloxacin drug delivery system based on PLA/TiO₂ nanocomposites: Antibacterial and antitumor activities. **Materials Science and**

Engineering: C, v. 108, p. 110337, 2020.

Sayaslan, A., Chung, O. K., Seib, P. A., Seitz, L. M. Volatile compounds in five starches. **Cereal chemistry**, v. 77(2), p. 248-253, 2000.

SHAYEGAN, Z., LEE, C. S., HAGHIGHAT, F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2408-2439, 2018.

SHUKLA, R., CHERYAN, M. Zein: the industrial protein from corn. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 171-192, 2001.

SIEVERS, N. V., POLLO, L. D., CORÇÃO, G., CARDOZO, N. S. M. In situ synthesis of nanosized TiO₂ in polypropylene solution for the production of films with antibacterial activity. **Materials Chemistry and Physics**, p. 122824, 2020.

SIMSEK, SENAY et al. Effect of pre-harvest sprouting on physicochemical changes of proteins in wheat. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 2, p. 205–212, 2014.

SLOUTSKI, A., & COHN, D. Reverse thermo-responsive biodegradable shape memory-displaying polymers. **Polymer**, 267, 125640, 2023.

SOTO, K. M., HERNÁNDEZ-ITURRIAGA, M., LOARCA-PIÑA, G., LUNA-BÁRCENAS, G., MENDOZA, S. Antimicrobial effect of nisin electrospun amaranth: pullulan nanofibers in apple juice and fresh cheese. **International Journal of Food Microbiology**, v. 295, p. 25-32, 2019.

SOUZA, M. M. V. M. **Tecnologia do hidrogênio**. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2009.

SUN, X. Z., WILLIAMS, G. R., HOU, X. X., ZHU, L. M. Electrospun curcumin-loaded fibers with potential biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94(1), p. 147-153, 2013.

SUN, Z.; HENSON, C. A. A quantitative assessment of the importance of barley seed α -amylase, β -amylase, debranching enzyme, and α glucosidase in starch degradation. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 284, p. 298-305, 1991.

SUWA, Y., INAGAKI, M., NAKA, S. Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 5, p. 1397-1405, 1984.

TAKENAKA, S., ARIKE, T., MATSUNE, H., & KISHIDA, M. (2012). Coverage of carbon nanotubes with titania nanoparticles for the preparation of active titania-

based photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 358-366, 2012.

TAKENAKA, S., ARIKE, T., MATSUNE, H., KISHIDA, M. Coverage of carbon
TAKENAKA, S., ARIKE, T., MATSUNE, H., KISHIDA, M. Coverage of carbon
nanotubes with titania nanoparticles for the preparation of active titania-based
photocatalysts. **App. Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 358-366, 2012.

TAYLOR, B. Biosystematics of the tomato. In: ATHERTON, J. G.; RUDICH, J.
The tomato crop: A Scientific Basis for Improvement. New York: Chapman
and Hall, 1986. p. 1-30.

TEYMOURINIA, H., SALAVATI-NIASARI, M., AMIRI, O., YAZDIAN, F.
Application of green synthesized TiO₂/Sb₂S₃/GQDs nanocomposite as high
efficient antibacterial agent against *E. coli* and *Staphylococcus aureus*. **Materials
Science and Engineering: C**, v. 99, p. 296-303, 2019.

THREEPOP NATKUL, P., KULSETTHANCHALEE, C. Effect of ZnO and TiO₂ on
properties of polystyrene/nitrile rubber electrospun fiber mats. **Materials Today:
Proceedings**, v. 5(5), p. 10917-10924, 2018.

TORRES-GINER, S., GIMENEZ, E., LAGARÓN, J. M. Characterization of the
morphology and thermal properties of zein prolamine nanostructures obtained by
electrospinning. **Food Hydrocolloids**, v. 22(4), p. 601-614, 2008.

VANDERROOST, M., RAGAERT, P., DEVLIEGHERE, F., DE MEULENAER, B.
Intelligent food packaging: The next generation. **Trends in Food Science &
Technology**, v. 39(1), p. 47-62, 2014.

VANMARCKE, A., LEROY, L., STOCLET, G., DUCHATEL-CRÉPY, L.,
LEFEBVRE, J. M., JOLY, N., & GAUCHER, V. Influence of fatty chain length and
starch composition on structure and properties of fully substituted fatty acid starch
esters. **Carbohydrate polymers**, v. 164, 249-257, 2017.

VARSHOSAZ, J., ARBABI, B., PESTEHCHIAN, N., SABERI, S., DELAVARI, M.
Chitosan-titanium dioxide-glucantime nanoassemblies effects on promastigote
and amastigote of *Leishmania major*. **International Journal of Biological
Macromolecules**, v. 107, p. 212-221, 2018.

VERAVERBEKE, W. S., DELCOUR, J. A. Wheat protein composition and
properties of wheat glutenin in relation to breadmaking functionality. **Critical
Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 42(3), p. 179-208, 2002.

VILELA, C., KUREK, M., HAYOUKA, Z., RÖCKER, B., YILDIRIM, S., ANTUNES,

M. D. C., FREIRE, C. S. A concise guide to active agents for active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, 212-222, 2018.

WANG, B., LI, C., PANG, J., QING, X., ZHAI, J., LI, Q. Novel polypyrrolesensitized hollow TiO₂/fly ash cenospheres: Synthesis, characterization, and photocatalytic ability under visible light. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 9989-9996, 2012.

WANG, F., HU, Q., MARIGA, A. M., CAO, C., YANG, W. Effect of nano packaging on preservation quality of Nanjing 9108 rice variety at high temperature and humidity. **Food Chemistry**, v. 239, p. 23-31, 2018.

WANG, H., HAO, L., WANG, P., CHEN, M., JIANG, S., JIANG, S. Release kinetics and antibacterial activity of curcumin loaded zein fibers. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 437-446, 2017.

WANG, S., LUO, H., ZHANG, J., ZHANG, Y., HE, Z., & WANG, S. Alkali-induced changes in functional properties and in vitro digestibility of wheat starch: the role of surface proteins and lipids. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 62(16), p. 3636-3643, 2014.

WANG, H., KONG, L., ZIEGLER, G. R. Fabrication of starch-Nanocellulose composite fibers by electrospinning. **Food Hydrocolloids**, v. 90, p. 90-98, 2019.

WANG, Y. H., ZHAO, M., BARKER, S. A., BELTON, P. S., CRAIG, D. Q. M. A spectroscopic and thermal investigation into the relationship between composition, secondary structure and physical characteristics of electrospun zein nanofibers. **Materials Science and Engineering: C**, v. 98, p. 409-418, 2019.

WEN, H. F., YANG, C., YU, D. G., LI, X. Y., ZHANG, D. F. Electrospun zein nanoribbons for treatment of lead-contained wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 263-272, 2016.

WOJCIESZAK, D., MAZUR, M., KACZMAREK, D., MAZUR, P., SZPONAR, B., DOMARADZKI, J., KEPINSKI, L. Influence of the surface properties on bactericidal and fungicidal activity of magnetron sputtered Ti–Ag and Nb–Ag thin films. **Materials Science and Engineering: C**, v. 62, p. 86-95, 2016.

XU, J., XU, N., ZHOU, T., XIAO, X., GAO, B., FU, J., ZHANG, T. Polydopamine coatings embedded with silver nanoparticles on nanostructured titania for long-lasting antibacterial effect. **Surface and Coatings Technology**, v. 320, p. 608-613, 2017.

YAHIA, E.M., BRECHT, J.K. (2012). Tomatoes, In D. Rees, G. Farrell, J.E.

Orchard (Eds.), **Crop Post-Harvest: Science and Technology: Perishables** (pp. 5-23). Oxford, UK.

YANG, J. M., ZHA, L. S., YU, D. G., LIU, J. Coaxial electrospinning with acetic acid for preparing ferulic acid/zein composite fibers with improved drug release profiles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, 737-743, 2013.

YANG, S. F., HOFFMAN, N. E. Ethylene biosynthesis and its regulation in higher plants. **Annual Review of Plant Physiology**, v. 35, p. 155-189, 1984.

YAO, C., LI, X., SONG, T. Preparation and characterization of zein and zein/poly-L-lactide nanofiber yarns. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114(4), 2079-2086, 2009.

YOGANARASIMHAN, S. R., RAO, C. N., R. Mechanism of crystal structure transformations. Part 3.—factors affecting the anatase-rutile transformation. **Transactions of the Faraday Society**, v. 58, p. 1579-1589, 1962.

ZHANG, R., MA, Y., LAN, W., SAMEEN, D. E., AHMED, S., DAI, J. & LIU, Y. Enhanced photocatalytic degradation of organic dyes by ultrasonic-assisted electro spray TiO₂/graphene oxide on polyacrylonitrile/ β -cyclodextrin nanofibrous membranes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, 105343, 2021.

ZHAO, Y., TEIXEIRA, J. S., SALDAÑA, M. D., GÄNZLE, M. G. Antimicrobial activity of bioactive starch packaging films against *Listeria monocytogenes* and reconstituted meat microbiota on ham. **International Journal of Food Microbiology**, v. 305, p.108253, 2019.

ZHONG, Y., GODWIN, P., JIN, Y., XIAO, H. Biodegradable Polymers and Green-based Antimicrobial Packaging Materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, 2019.

ZOBEL, H. F. Starch crystal transformations and their industrial importance. **Starch-Stärke**, v. 40(1), p. 1-7, 1988.