



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

TANARA SARTORI MASIERO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS
BIODEGRADÁVEIS SENSÍVEIS À PRESSÃO**

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE
PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES**

CAMPINAS
2018

TANARA SARTORI MASIERO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS BIODEGRADÁVEIS
SENSÍVEIS À PRESSÃO**

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE PRESSURE
SENSITIVE ADHESIVES**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutora em Engenharia de Alimentos.

Thesis presented to the School of Food Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Food Engineering.

Orientadora: PROFA. DRA. ROSIANE LOPES DA CUNHA

Co-orientador: PROF. DR. PAULO JOSÉ DO AMARAL SOBRAL

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA
TANARA SARTORI MASIERO, E ORIENTADA
PELA PROFA. DRA. ROSIANE LOPES DA CUNHA

CAMPINAS
2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 140272/2014-3

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5536-8177>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Márcia Regina Garbelini Sevillano - CRB 8/3647

Sartori Masiero, Tanara, 1989-
Sa77d Desenvolvimento e caracterização de adesivos biodegradáveis sensíveis à pressão / Tanara Sartori Masiero. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Rosiane Lopes da Cunha.

Coorientador: Paulo José do Amaral Sobral.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Glúten. 2. Glutenina. 3. Gliadinas. 4. Viscoelasticidade. 5. Adesão. I. Cunha, Rosiane Lopes da. II. Sobral, Paulo José do Amaral. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development and characterization of biodegradable pressure sensitive adhesives

Palavras-chave em inglês:

Gluten

Glutenin

Gliadins

Viscoelasticity

Adhesion

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Doutora em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Rosiane Lopes da Cunha [Orientador]

Miriam Dupas Hubinger

Carlos Raimundo Ferreira Grosso

Carmen Cecilia Tadini

Delia Rita Tapia Blácido

Data de defesa: 08-06-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha

Orientadora

DEA/FEA/ UNICAMP

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger

Membro Titular

DEA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso

Membro Titular

DEPAN/FEA/UNICAMP

Profa. Dra. Carmen Cecilia Tadini

Membro Titular

Escola Politécnica /USP

Profa. Dra. Delia Rita Tapia Blácido

Membro Titular

FFCLRP/USP

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

À professora Florencia Cecilia Menegalli, que idealizou este projeto e me orientou por quase toda esta longa caminhada. Florzinha, meu eterno agradecimento pela orientação, incentivo e carinho de sempre. O destino quis que estivesse me orientando de outro plano, mas será eterna em meu coração.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida, pela oportunidade de chegar até aqui e pelas infinitas bênçãos em minha vida, por estar sempre comigo e me mostrar o caminho.

À Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli (*in memorian*) pela orientação deste trabalho e pelo constante apoio e confiança. Obrigada também por ter enriquecido meu conhecimento, contribuindo para a minha formação profissional e pessoal. Foi uma honra te conhecer e te ter como minha orientadora.

À Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha por me acolher com muito carinho, naquele momento difícil para todos nós. Obrigada pela orientação, com toda a sua dedicação, por todas as sugestões que enriqueceram o trabalho e pelo exemplo de pessoa e profissional que tem sido para mim.

Ao Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral pela acolhida e pela co-orientação, com toda sua experiência na área de filmes, que foi de grande valia para a finalização do trabalho.

Aos membros da banca examinadora, composta pelos professores Carlos Raimundo Ferreira Grosso, Miriam Dupas Hubinger, Delia Rita Tapia Blácido e Carmen Cecilia Tadini, pela atenção com que corrigiram este trabalho e pelas valiosas sugestões.

À Unicamp por abrir suas portas para realização do doutorado e ao Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos por disponibilizar todo o necessário para a realização desta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de minha bolsa de doutorado.

Às funcionárias do laboratório de Engenharia de Processos (LEP) da FEA-UNICAMP Zildene e Vanessa, por todo o apoio.

Aos funcionários da Secretaria do DEA, Frederico e Reinaldo por sua disposição e atenção.

Ao meu amor, marido, amigo, companheiro e parceiro de todas as horas, Caco, pela paciência, conselhos, incentivo e por todo o amor e carinho. Além de agradecer, também dedico todo este trabalho a você.

Aos meus pais, Lucí e Jerônimo, por todo o apoio e incentivo e principalmente pelo enorme carinho e amor incondicionais.

Ao meu irmão, minha cunhada e minha afilhada linda, Jean, Flávia e Maria Eduarda e à minha irmã e meu cunhado, Carlana e Maurício, pela amizade e amor.

Aos meus sogros queridos Regina e Ranulpho, pelo carinho, apoio e atenção de sempre.

Às amigas do coração Helo, Lari, Gabi e Aline, que estiveram sempre presentes, apoiando, incentivando e tornando tudo mais leve. Obrigada pela amizade que construímos.

Às minhas amadas amigas de sempre e para sempre, Mariana, Laura, Fernanda, Daniela, Aline, Morgana, Juliana, Elenizi e Tamires, pela torcida e incentivo.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram, diretamente ou indiretamente, para a realização deste trabalho e para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Muito obrigada!

RESUMO

O objetivo deste estudo foi desenvolver e caracterizar adesivos sensíveis à pressão (PSAs) biodegradáveis para potencial aplicação em alimentos, fármacos, biomedicina e afins. Após a definição das possíveis matérias-primas a serem utilizadas para este fim, foram desenvolvidos PSAs à base de glúten e glicerol e avaliou-se a influência da utilização de glúten de diferentes origens (Asiática e Europeia) e de suas frações ricas em glutenina e gliadina nas suas propriedades adesivas. Estes adesivos foram avaliados individualmente e laminados sobre um filme de pectina. Apesar de algumas diferenças apresentadas entre as amostras desenvolvidas a partir dos glúten de diferentes origens e suas respectivas frações, a origem não mostrou ser um fator determinante na obtenção dos adesivos. As amostras obtidas a partir do glúten na sua forma integral mostraram ser mais adequadas para a obtenção dos adesivos, visto a importância dos componentes viscoso e elástico (gliadina e glutenina) atuando em conjunto. A proporção entre glúten e glicerol mostrou forte influência nas propriedades adesivas. A etapa seguinte foi avaliar a influência da proporção entre glúten e glicerol e da umidade de acondicionamento nas propriedades dos PSAs laminados. A baixas concentrações de glicerol, os adesivos apresentaram baixa força de adesão e, a altas concentrações de glicerol, baixa coesividade. Assim, o adesivo que apresentou a melhor relação entre as propriedades adesivas foi o adesivo com proporção intermediária entre glúten e glicerol (razão 1:1). A umidade relativa de acondicionamento também influenciou as propriedades avaliadas, visto que interfere no conteúdo de umidade dos adesivos. Na etapa seguinte, a estabilidade do adesivo com proporção intermediária de glúten e glicerol foi avaliada por 60 dias e foi observado que as propriedades adesivas não foram fortemente afetadas nos primeiros 30 dias de análise, considerando a natureza e os componentes do adesivo. A aplicação dos adesivos mostrou que podem ser potencialmente aplicados sobre produtos alimentares, principalmente naqueles com menor hidrofilicidade. Por fim, foram desenvolvidos filmes à base de misturas de glúten e pectina em diferentes proporções para possível aplicação como materiais de suporte dos adesivos ou como embalagem de alimentos. Em comparação aos filmes puros de glúten e pectina e a um filme bicamada dos dois biopolímeros, os filmes à base de mistura pectina:glúten apresentaram boas propriedades de barreira à água e à luz e melhora na resistência à tração. Os resultados experimentais obtidos no decorrer do estudo mostram que foi possível o desenvolvimento de um produto inovador com boas propriedades adesivas inclusive quando aplicados a materiais complexos, como os alimentos. Além disso, o produto mostra competitividade com materiais adesivos comerciais com a vantagem de ser um material totalmente biodegradável e formulado a partir de materiais de grau alimentício.

Palavras-chave: Glúten; Glutenina; Gliadina; Viscoelasticidade; Adesão.

ABSTRACT

This study aimed at developing and characterizing biodegradable pressure sensitive adhesives (PSAs) for potential application in food, pharmaceutical materials, biomedicine and related applications. Thus, after the definition of the possible raw materials to this purpose, PSAs were developed from gluten and glycerol. The influence on the adhesive properties by the use of glutes from different origins (Asiatic and European) and their gliadin and glutenin rich fractions were evaluated. These adhesives were assessed individually and also over a pectin-based support film. Despite some differences presented among the samples developed from glutes of different origins and their respective fractions, the origin was not fundamental for adhesive production. Integral gluten showed to be more adequate for the development of adhesives, considering the importance of the simultaneous action of viscous and elastic components (gliadin and glutenin). The gluten and glycerol proportion showed high influence on the adhesive properties. The next step was the evaluation of the gluten and glycerol proportion and storage relative humidity on the laminated PSAs properties. At low glycerol concentration, the adhesives presented low force of adhesion, and at high glycerol content, they presented low cohesiveness. Thus, the adhesive that presented the best balance of the adhesive properties was that with intermediate proportion between gluten and glycerol. The storage relative humidity also showed influence on the properties evaluated, since it interferes with adhesive moisture content. After, the adhesive aging of the sample with intermediate proportion between gluten and glycerol was evaluated for 60 days, from which it was observed that the adhesive properties were not affected in the first 30 days of analysis, considering the adhesive nature and the adhesive components. The application of the adhesives showed that they can be potentially used on food materials, mainly those showing lower hydrophilicity. Lastly, films based on blends of gluten and pectin in different proportions were developed for possible application as adhesive support materials or as food packaging. Compared to pure gluten and pectin films and to a bilayer film of the two biopolymers, the blend films showed good barrier properties and improved tensile strength. The experimental results obtained during this study show that it was possible to develop an innovative product with good adhesive properties even when applied to complex materials such as food. In addition, the adhesives show competitiveness with commercial adhesive materials with the advantage of being fully biodegradable materials, which were formulated from food grade components.

Keywords: Gluten; Glutenin; Gliadin; Viscoelasticity; Adhesion.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1 Representação esquemática das forças de adesão e coesão	28
Figura 2.2 Composição dos principais PSAs. (1, 2 e 3) Fitas adesivas; (4) etiquetas adesivas	31
Figura 2.3 Composição do grão de trigo e etapas para obtenção do glúten	37
Figura 2.4 Glúten e suas frações: gliadina e glutenina	38
Figura 2.5 Representação das principais análises realizadas em PSAs laminados	42
Figura 2.6 Diagrama esquemático do teste de <i>loop tack</i>	44
Figura 2.7 Instrumento de medição do teste de <i>rolling ball</i>	45
Figura 2.8 Diagrama esquemático dos diferentes testes de <i>peel adhesion</i> : a) 180°; b) 90° e c) T-peel	46

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 Esquema da análise de adesividade	62
Figura 3.2 - Curva típica da análise de adesividade	62
Figura 3.3 Distribuição de tamanho dos glútenes de diferentes origens	65
Figura 3.4 Perfil eletroforético das amostras de glúten asiático e europeu e suas respectivas frações de glutenina e gliadina em meio não-redutor (A) e em meio redutor (B), obtido por análise de eletroforese SDS-PAGE. P: Padrão de massa molecular; 1: Glúten A; 2: lutenina A; 3: Gliadina A; 4: Glúten E; 5: Glutenina E; 6: Gliadina E	67
Figura 3.5 Aparência visual dos PSAs à base de glúten laminados sobre filme de pectina....	69
Figura 3.6 Comparação entre os PSAs laminados obtidos a partir dos glútenes A e E e as fitas adesivas comerciais. FP + Ads.: Adesivo aplicado sobre filme de pectina. ^{a-f} : Letras diferentes indicam diferença estatística significativa (p<0,05).	73
Figura 3.7 Trabalho de adesão dos adesivos dos glútenes A e E e suas frações ricas em glutenina e gliadina	75
Figura 3.8 Coesividade dos adesivos dos glútenes A e E e suas frações ricas em glutenina e gliadina	75
Figura 3.9 Trabalho de adesão dos PSAs laminados obtidos a partir dos glútenes A e E e suas frações ricas em glutenina e gliadina. FP + Ads.: Adesivo aplicado sobre filme de pectina. ..	76

Figura 3.10 Coesividade dos PSAs laminados obtidos a partir dos glútenos A e E e suas frações ricas em glutenina e gliadina. FP + Ads.: Adesivo aplicado sobre filme de pectina.....	77
---	----

CAPÍTULO 4

Figure 4.1 FT-IR spectra of adhesives, the raw material (gluten), and the pectin film in the region from (a) 700 to 3800 cm^{-1} and (b) 700 to 1800 cm^{-1}	94
Figure 4.2 (a) Profilometry images, (b) surface profile and (c) morphology of the 1_0.6, 1_1 and 1_1.4 adhesives.....	97
Figure 4.3 Water soluble fraction and contact angle of adhesives. ^{a, b, c} : Same letters in the columns of the same style means that there are no statistical differences between the values ($p > 0.05$).....	99
Figure 4.4 Light transmittance of 1_0.6, 1_1 and 1_1.4 adhesives and pectin film support material	101
Figure 4.5 Tack, peel adhesion and shear strength of 1_0.6, 1_1 and 1_1.4 adhesives stored at 33%, 58% and 90% RH. ^{a-f} : Same letters in the columns of each graph means that there are no statistical differences between the values ($p > 0.05$); *: This sample did not present tack force; **It was not possible to measure	103
Figure 4.6 Tack, peel adhesion and shear strength of adhesive 1_1 aged for 60 days at 58% RH. ^{a, b, c} : Same letters in the same line means that there are no statistical differences between the values ($p > 0.05$).	104
Figure 4.7 Force of adhesion of the adhesives 1_0.6, 1_1, and 1_1.4 applied on the apple peel, pork skin, mango and flatbread surface. ^{a, b} : Same letters in the columns of the same substrate indicate that there was no statistical difference ($p > 0.05$)	106

CAPÍTULO 5

Figure 5.1 Zeta potential of wheat gluten and pectin dispersions as function of pH	123
Figure 5.2 FTIR spectra of films and the raw material (pectin and gluten) in powder form	124
Figure 5.3 FTIR spectra of pectin and gluten films and blend films P(1)/G(3.75) (a), P(1)/G(1) (b), and P(3.75)/G(1) (c) in the region from 1450 and 1800 cm^{-1}	127
Figure 5.4 X-ray diffraction patterns of the films.....	128
Figure 5.5 Water vapor permeability and soluble fraction of the films.....	130
Figure 5.6 Water uptake of the films during conditioning at 95% RH as a function of square root of time	131

Figure 5.7 Mechanical properties of the films.....	133
Figure 5.8 Light transmission of the films	135
Figure 5.9 Atomic force microscopy AFM images of the films	137

APÊNDICE 1

Figura A1. 1 - Etapas do desenvolvimento experimental da definição da formulação dos PSAs comestíveis.	170
--	-----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 Patentes sobre adesivos e colas comestíveis	30
Tabela 2.2 Composição geral dos PSAs	34
Tabela 2.3 Composição parcial em aminoácidos das proteínas do glúten	40

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 Composição centesimal (% m/m) dos glúten de diferentes origens	63
Tabela 3.2 Propriedades de cor dos glúten de diferentes origens	64
Tabela 3.3 - Diâmetros médios e índice de polidispersidade das amostras de glúten de diferentes origens.....	65
Tabela 3.4 Rendimento e quantidade de proteína das frações ricas em glutenina e gliadina extraídas dos glúten de diferentes origens	66
Tabela 3.5 Percentual de intensidade das faixas de massa molecular, em relação à intensidade total de cada proteína analisada por SDS-PAGE em condições redutoras.....	69
Tabela 3.6 Umidade dos adesivos de glúten de diferentes origens e suas respectivas frações ricas em glutenina e gliadina com diferentes proporções de glicerol, acondicionadas 48 h a 58% UR.....	71
Tabela 3.7 Força de adesão dos adesivos de glúten de diferentes origens e suas respectivas frações ricas em glutenina e gliadina com diferentes proporções de glicerol	72

CAPÍTULO 4

Table 4.1 Moisture content (% w.b.) of the adhesives stored at different relative humidity conditions	95
Table 4.2 Adhesive roughness parameters obtained by the root mean square (R_{RMS}) and the surface area ratio (S_{dr}).....	98
Table 4.3 Optical properties of 1_0.6, 1_1, and 1_1.4 adhesives	100
Table 4.4 Water and soy oil contact angle with the surface of the substrates	105

CAPÍTULO 5

Table 5.1 Glycerol content of film formulations	117
Table 5.2 pH and zeta potential of film forming solutions (FFS).....	123

Table 5.3 Moisture content after 48 h of conditioning at 58% RH, apparently density and thickness of films.....	129
Table 5.4 Water content at equilibrium (M_{∞}) of the films after conditioning at 95% RH	132
Table 5.5 Optical properties of the films	134
Table 5.6 Roughness and surface conductivity of the films	138

APÊNDICE 1

Tabela A1.1 - Testes preliminares de adesivos	171
Tabela A1.2 - Testes preliminares de filmes	172
Tabela A1.3 - Testes preliminares de PSAs (filmes mais adesivos)	174
Tabela A1.4 Ensaios preliminares de obtenção do adesivo.....	176
Tabela A1.5 Ensaios preliminares de obtenção dos filmes	178
Tabela A1.6 Ensaios preliminares de obtenção dos PSAs laminados.....	178

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

<i>INTRODUÇÃO GERAL, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE</i>	20
1.1 INTRODUÇÃO GERAL	21
1.2 OBJETIVOS	23
1.2.1 Objetivo geral	23
1.2.2 Objetivos específicos	23
1.3 ESTRUTURA DA TESE	24
REFERÊNCIAS	25

CAPÍTULO 2

<i>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	27
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1.1 Adesivos.....	28
2.1.2 Adesivos sensíveis à pressão (PSAs)	30
2.1.2.1 Propriedades químicas e físicas dos PSAs	32
2.1.2.2 Formulação dos PSAs	33
2.1.3 Glúten	37
2.1.3.1 Gliadina.....	39
2.1.3.2 Glutenina	40
2.1.4 Testes de adesividade	41
2.1.4.1 Avaliação de PSAs líquidos.....	41
2.1.4.2 Avaliação de PSAs laminados	41

CAPÍTULO 3

<i>DESENVOLVIMENTO DE ADESIVOS SENSÍVEIS À PRESSÃO A PARTIR DO GLÚTEN E SUAS FRAÇÕES PROTEICAS</i>	53
3.1 INTRODUÇÃO	55
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	56
3.2.1 Matéria-prima	56
3.2.2 Extração das frações proteicas do glúten.....	57
3.2.3 Caracterização da matéria-prima	58

3.2.3.1 <i>Análise da composição centesimal</i>	58
3.2.3.2 <i>Análise de cor</i>	58
3.2.3.3 <i>Distribuição de tamanho</i>	59
3.2.3.4 <i>Eletroforese em gel de poliacrilamida (SDS-PAGE)</i>	59
3.2.4 Desenvolvimento dos PSAs a partir de glúten de diferentes origens e suas frações proteicas	60
3.2.5 Obtenção dos PSAs laminados	61
3.2.6 Caracterização das amostras de adesivos	61
3.2.6.1 <i>Umidade</i>	61
3.2.6.2 <i>Adesividade, trabalho de adesão e distância de separação</i>	61
3.2.7 Análise estatística	63
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
3.3.1 Caracterização da matéria-prima	63
3.3.1.1 <i>Análise da composição centesimal</i>	63
3.3.1.2 <i>Análise de cor</i>	64
3.3.1.3 <i>Distribuição de tamanho e diâmetros médios</i>	64
3.3.1.4 <i>Rendimento das frações proteicas extraídas dos glúten de diferentes origens</i>	65
3.3.1.5 <i>Eletroforese SDS-PAGE</i>	66
3.3.2 Caracterização dos PSAs	69
3.3.2.1 <i>Aparência visual dos PSAs laminados</i>	69
3.3.2.2 <i>Umidade</i>	70
3.3.2.3 <i>Adesividade</i>	71
3.3.2.4 <i>Trabalho de adesão e coesividade</i>	74
3.4 CONCLUSÃO	77
REFERÊNCIAS	79

CAPÍTULO 4

<i>BIODEGRADABLE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES PRODUCED FROM VITAL WHEAT GLUTEN</i>	83
4.1 INTRODUCTION	85
4.2 MATERIAL AND METHODS	87
4.2.1 Material	87

4.2.2 Carrier film production	87
4.2.3 Adhesive production and aging evaluation	88
4.2.4 Adhesives characterization	88
4.2.4.1 <i>Functional groups evaluation.....</i>	88
4.2.4.2 <i>Adhesive morphology and roughness</i>	88
4.2.4.3 <i>Moisture and water-soluble fraction</i>	89
4.2.4.4 <i>Contact angle.....</i>	90
4.2.4.5 <i>Optical properties.....</i>	90
4.2.4.6 <i>Light transmittance (Tr)</i>	90
4.2.4.7 <i>Adhesiveness tests.....</i>	91
4.2.5 Adhesive application	91
4.2.5.1 <i>Contact angle of substrates</i>	92
4.2.5.2 <i>Adhesive force evaluation.....</i>	92
4.2.6 Statistical analysis	92
4.3 RESULTS AND DISCUSSION	92
4.3.1 Functional groups evaluation.....	92
4.3.2 Adhesive moisture content	94
4.3.3 Adhesive surface roughness and morphology	95
4.3.4 Adhesive water-soluble fraction and contact angle.....	98
4.3.5 Optical properties and light transmittance.....	100
4.3.6 Adhesiveness of PSAs at different relative humidities of storage – Tack, peel adhesion and shear strength.....	101
4.3.7 Adhesive aging	104
4.3.8 Adhesive application	105
4.3.8.1 <i>Substrates characterization</i>	105
4.3.8.2 <i>Adhesive properties</i>	105
4.4 CONCLUSION	106
ACKNOWLEDGEMENTS	107
REFERENCES.....	108

CAPÍTULO 5

<i>PROPERTIES OF FILMS PRODUCED FROM BLENDS OF PECTIN AND GLUTEN.....</i>	<i>112</i>
---	------------

5.1 INTRODUCTION.....	114
------------------------------	------------

5.2 MATERIAL AND METHODS	116
5.2.1 Material	116
5.2.2 Films production	116
5.2.3 Zeta potential and pH of film-forming solutions (FFS)	117
5.2.4 Films characterization	118
5.2.4.1 <i>Functional groups and crystallinity of films</i>	<i>118</i>
5.2.4.2 <i>Thickness, apparently density and moisture content</i>	<i>118</i>
5.2.4.3 <i>Water-soluble fraction.....</i>	<i>119</i>
5.2.4.4 <i>Water vapor permeability.....</i>	<i>119</i>
5.2.4.5 <i>Water uptake.....</i>	<i>120</i>
5.2.4.6 <i>Mechanical properties.....</i>	<i>120</i>
5.2.4.7 <i>Optical properties.....</i>	<i>120</i>
5.2.4.8 <i>Light transmittance (Tr)</i>	<i>121</i>
5.2.4.9 <i>Film surface morphology.....</i>	<i>121</i>
5.2.5 Statistical analysis	122
5.3 RESULTS AND DISCUSSION	122
5.3.1 Zeta potential of pectin and gluten dispersed in water as affected by pH	122
5.3.2 Zeta potential and pH of film-forming solutions (FFS)	123
5.3.3 Functional groups of films.....	124
5.3.4 Crystallinity of films	128
5.3.5 Film thickness, apparently density and moisture content	129
5.3.6 Film water-soluble fraction and water vapor permeability	130
5.3.7 Water uptake	131
5.3.8 Mechanical properties	132
5.3.9 Optical properties and light transmission.....	134
5.3.10 Film surface morphology.....	136
5.4 CONCLUSION	138
ACKNOWLEDGEMENTS	139
REFERENCES.....	140

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO GERAL.....	144
-----------------------------	------------

6.1 DISCUSSÃO GERAL	145
----------------------------------	------------

REFERÊNCIAS.....	148
 CAPÍTULO 7	
CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	149
7.1 CONCLUSÃO GERAL.....	150
7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	152
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	154
 APÊNDICE 1	
ENSAIOS PRELIMINARES: DEFINIÇÃO DA FORMULAÇÃO DOS PSAS COMESTÍVEIS	168
1.1 OBJETIVO	170
1.2 MATERIAL E MÉTODOS	170
1.2.1 Matéria-prima	170
1.2.2 Testes de adesivos.....	171
1.2.3 Testes de filmes	172
1.2.3.1 Filme de farinha de mandioca.....	172
1.2.3.2 Filme de glúten.....	172
1.2.3.3 Filme de gelatina.....	173
1.2.3.4 Filme de pectina	173
1.2.4 Testes de PSAs laminados	173
1.2.5 Avaliação dos resultados.....	174
1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	174
1.3.1 Ensaios preliminares.....	174
1.4 CONCLUSÃO	179
REFERÊNCIAS.....	180
 ANEXO 1	
COMPROVANTE DE DEPÓSITO DE PATENTE JUNTO AO INPI - INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL.....	181

Capítulo 1

-INTRODUÇÃO GERAL

-OBJETIVOS

-ESTRUTURA DA TESE

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Adesivos são materiais com características específicas capazes de unir superfícies diversas através da fixação entre elas. Este termo geral também inclui, entre outros materiais adesivos, as colas (ASTM-D907-12a, 2012). Desde os primeiros registros históricos e provavelmente antes disso, existe uma busca constante para encontrar adesivos com propriedades específicas para as mais diversas aplicações (Lambuth, 2003).

Os adesivos são muito utilizados industrialmente e estão onipresentes nos mais diversos objetos existentes e nas tarefas do cotidiano, tanto no ambiente de trabalho, quanto domesticamente. Grande parte dos adesivos existentes são produzidos a partir de materiais derivados do petróleo, devido ao custo mais baixo aliado às boas propriedades tecnológicas que esses materiais conferem aos adesivos. No entanto, devido à crescente preocupação com o meio ambiente, pesquisas para o desenvolvimento de adesivos a partir de fontes renováveis, com maior biodegradabilidade, em substituição aos compostos fósseis, têm sido realizadas (Cohen *et al.*, 2012; Ferdosian *et al.*, 2017; Jenkins *et al.*, 2017). Os adesivos podem ser classificados em função das suas propriedades físicas e químicas, e em função das suas condições de uso. Dentre os diversos tipos de adesivos encontram-se os adesivos *hot-melt*, os adesivos à base de solventes (cola branca), os adesivos emulsionados, os adesivos sensíveis à pressão, os adesivos multicomponentes (necessitam de reação química para aderirem) e os adesivos monocomponente (necessitam de energia externa para aderirem).

Os adesivos sensíveis à pressão, comumente conhecidos como PSA, sigla para o termo em inglês *Pressure Sensitive Adhesive*, são materiais autoadesivos que podem aderir instantaneamente aos substratos a que são aplicados a partir de uma leve pressão (com o dedo, por exemplo). São compostos majoritariamente por uma fração elástica (elastômero) e um componente viscoso (resina), responsáveis por conferirem características adequadas de adesividade aos PSAs. Além do adesivo, na estrutura dos PSAs é necessário um material de suporte (filme) para carregá-lo, ou seja, a estrutura é laminada (Benedek, 2005). A principal vantagem deste tipo de adesivo é a sua habilidade em aderir a materiais à temperatura ambiente sem a necessidade de ativação com água, solventes, calor ou radiação, distinguindo-se assim das outras formas adesivas existentes (Creton, 2003). Esta classe de adesivos é amplamente utilizada em fitas adesivas e etiquetas, para embalagem de produtos, por exemplo.

Os PSAs devem apresentar uma flexibilidade adequada a fim de se adaptarem a superfícies rugosas; uma boa capacidade de espalhamento sobre as superfícies (substratos) aos quais serão aplicados, provendo assim uma adesão adequada; e ainda, devem apresentar uma

força interna suficiente para não deixar resíduos sobre os substratos no descolamento, ou seja, boa coesividade (Brockmann *et al.*, 2009). Desta forma, a obtenção deste tipo de adesivo torna-se desafiante devido às suas características contraditórias e à dificuldade em estabelecer relações quantitativas entre a composição e suas propriedades reológicas e adesivas (Faria, 2008).

Adesivos produzidos a partir de materiais comestíveis surgem como uma nova tendência no desenvolvimento de diversas tecnologias na área de alimentos. Devido às características dos compostos comestíveis e da complexidade apresentada pelos adesivos, poucos produtos e pesquisas nesta área são encontrados. Alguns produtos adesivos comestíveis foram patenteados recentemente (Schreiner, 2010; Adams *et al.*, 2012; Busque e Comajuncosa, 2013; Molly I-Chin Busby *et al.*, 2016), porém todos eles necessitam de ativação ou cura (térmica e evaporação do solvente, entre outros). Estes adesivos são aplicados principalmente em produtos de confeitaria.

Entre os materiais comestíveis e biodegradáveis, que podem ser utilizados para o desenvolvimento de adesivos, destaca-se o glúten. O glúten é a fração proteica do trigo, obtida após lavagens sucessivas da massa de farinha de trigo com água para remoção dos grânulos de amido e dos demais constituintes hidrossolúveis (Guilbert *et al.*, 2002; Wieser, 2007). O glúten apresenta características viscoelásticas únicas, quando comparado a outras proteínas de origem vegetal, apresentando alta capacidade de coesão, viscosidade e elasticidade. O glúten de trigo é composto majoritariamente por uma fração que confere propriedades elásticas, as gluteninas e outra de caráter viscoso, as gliadinas.

Atualmente, não são encontradas pesquisas sobre o desenvolvimento de PSAs comestíveis, provavelmente devido à complexidade envolvida nas suas características e na forma de obtenção. Assim, o desenvolvimento desta linha de pesquisa torna-se interessante, visto que a existência destes materiais pode contribuir com a ampliação das mais diversas áreas da tecnologia de alimentos, além de possuírem um caráter ambientalmente correto devido à sua alta biodegradabilidade.

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo desenvolver e caracterizar adesivos sensíveis à pressão de caráter alimentício, biodegradáveis, para potencial aplicação nas áreas de alimentos, fármacos e biomedicina.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver e caracterizar adesivos sensíveis à pressão, biodegradáveis para potencial aplicação na área de alimentos, fármacos e biomedicina.

1.2.2 Objetivos específicos

(i) Desenvolver PSAs comestíveis a partir de glúten vital de diferentes origens (asiático e europeu), bem como a partir de suas frações ricas em glutenina e gliadina e caracterizá-los quanto às suas propriedades adesivas, individualmente e sobre um filme suporte de pectina (laminado).

(ii) Avaliar a influência da proporção entre glúten e glicerol, da umidade de acondicionamento e do envelhecimento sobre as propriedades dos PSAs laminados.

(iii) Desenvolver e caracterizar filmes à base de misturas de glúten e pectina visando a utilização como material de suporte para PSAs ou para uso em embalagem de alimentos.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A tese está estruturada em forma de capítulos, os quais apresentam as etapas do desenvolvimento do projeto de pesquisa. O Capítulo 1 apresenta uma introdução e justificativa geral e os objetivos pretendidos. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre temas relacionados aos PSAs e a principal matéria-prima utilizada neste trabalho, o glúten. O Capítulo 3 apresenta os resultados sobre o desenvolvimento e caracterização de PSAs a partir de glúten vital de trigo de diferentes origens, os quais foram avaliados individualmente e aplicados sobre um filme suporte à base de pectina, gerando o depósito de uma patente junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). No Capítulo 4, o artigo apresentado diz respeito à avaliação do efeito da proporção entre glúten e glicerol nas propriedades adesivas dos PSAs laminados sobre filme suporte de pectina, além do efeito da umidade de acondicionamento e o envelhecimento destes adesivos. Além disso, apresenta um estudo da aplicação dos adesivos produzidos em materiais de grau alimentar com diferentes graus de hidrofiliicidade. O artigo apresentado no Capítulo 5 refere-se ao desenvolvimento e caracterização de filmes à base de misturas de glúten e pectina em diferentes proporções, os quais podem ser potencialmente usados como filmes suporte dos adesivos, a fim de melhorar as propriedades adesivas dos mesmos em substituição ao filme de pectina, ou como embalagem de alimentos. O Capítulo 6 traz uma discussão integrada dos capítulos experimentais, bem como os resultados mais relevantes, melhorando assim o entendimento geral da tese. As conclusões gerais obtidas no desenvolvimento da tese estão apresentadas no Capítulo 7, seguido das referências bibliográficas. O Apêndice 1 apresenta os resultados dos experimentos preliminares, os quais foram importantes na definição dos métodos e matérias-primas utilizadas nos demais artigos. O Anexo 1 apresenta o formulário comprobatório do depósito da patente junto ao INPI.

REFERÊNCIAS

- Adams, A. S.; Sedivy, J. R.; Temple, V. J., inventores **Edible glus and applicators for same**. United States patent US 2012/0207884 A1. 2012.
- ASTM-D907-12a. **Standard Terminology of Adhesives**. West Conshohocken, PA: ASTM International 2012.
- Benedek, I. Buildup and Classification of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005. p.5-54. ISBN 978-1-57444-542-8.
- Brockmann, W.; Geiß, P. L.; Klingen, J.; Schröder, B. Chemistry and Properties of Adhesives and Primers. In: (Ed.). **Adhesive Bonding**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. p.39-100. ISBN 9783527623921.
- Busque, O. R.; Comajuncosa, R. A. F. D. M., inventores **Edible adhesive**. United States patent US 2013/0142926 A1. 2013.
- Cohen, E.; Binshtok, O.; Dotan, A.; Dodiuk, H. Prospective materials for biodegradable and/or biobased pressure-sensitive adhesives: a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 27, n. 18-19, p. 1998-2013, 2013/10/01 2012. ISSN 0169-4243.
- Creton, C. Pressure-Sensitive Adhesives: An Introductory Course. **MRS Bulletin**, v. 28, n. 06, p. 434-439, 2003. ISSN 1938-1425.
- Faria, T. D. M. **Adesivo de borracha termoplástica reforçado com nanoargila**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Ferdosian, F.; Pan, Z.; Gao, G.; Zhao, B. Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application. **Polymers**, v. 9, n. 2, p. 70, 2017. ISSN 2073-4360.
- Guilbert, S.; Gontard, N.; Morel, M. H.; Chalier, P.; Micard, V.; Redl, A. Formation and Properties of Wheat Gluten Films and Coatings. In: GENNADIOS, A. (Ed.). **Protein-Based Films and Coatings**. Boca Raton: CRC Press, 2002. cap. 3,
- Jenkins, C. L.; Siebert, H. M.; Wilker, J. J. Integrating Mussel Chemistry into a Bio-Based Polymer to Create Degradable Adhesives. **Macromolecules**, v. 50, n. 2, p. 561-568, 2017. ISSN 0024-9297.
- Lambuth, A. L. Protein Adhesives for Wood. In: (Ed.). **Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded**: CRC Press, 2003. ISBN 978-0-8247-0986-0.
- Molly I-Chin Busby, G.; Zachary K. Gooding, B.; John MacKinnon, V. H., inventores; Morton Salt, Inc., assignee. **Compositions for adhering seasonings on food substrates**. USA patent US 2016/0374366 A1. 2016.
- Schreiner, A. P., inventor **Edible adhesive tape**. United States patent US 2010/0272864 A1. 2010.

Wieser, H. Chemistry of gluten proteins. **Food Microbiology**, v. 24, n. 2, p. 115-119, 4. 2007.
ISSN 0740-0020.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

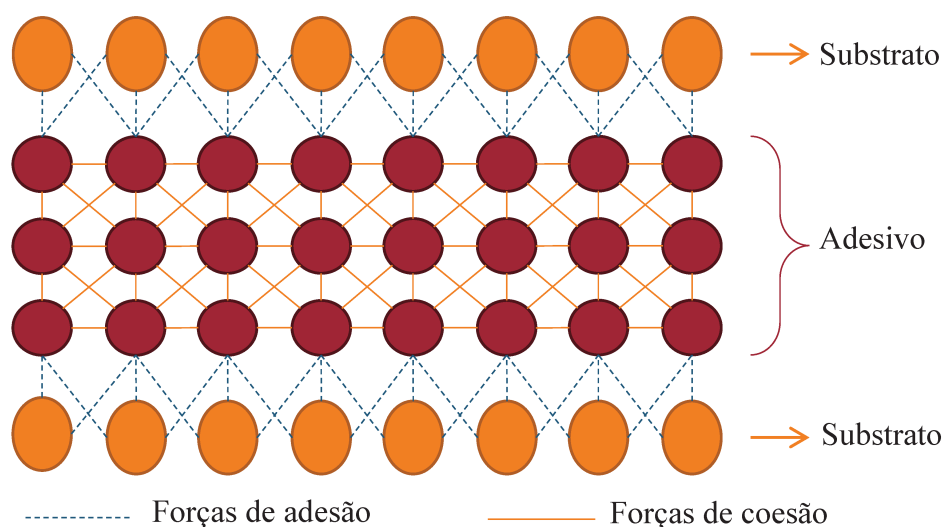
2.1.1 Adesivos

Adesivos, de uma forma geral, são substâncias capazes de unir materiais através de uma fixação superficial (ASTM-D907-12a, 2012). As superfícies dos materiais a serem unidos são chamadas de substratos ou aderentes.

As principais forças agindo sobre materiais unidos por adesivos, ou seja, as forças relacionadas à propriedade de aderência dos adesivos são a adesão e a coesão, as quais precisam ser conhecidas para o melhor entendimento deste princípio. Segundo a terminologia descrita na ASTM D907-12a (2012) a adesão é definida como o estado em que duas superfícies são mantidas unidas por meio de forças de interface; e a coesão é o estado em que os constituintes de uma massa de material são mantidos unidos por forças químicas e físicas.

A força de adesão atua entre as moléculas de corpos diferentes, como por exemplo, moléculas de adesivo e de substrato. A adesão é uma força que atua contra a separação do adesivo quando este se “espalha” pelo substrato. A espalhabilidade é regulada por uma força interna chamada de tensão superficial, a qual, em geral, deve ser menor no adesivo do que no substrato, a fim de se obter boas condições de contato (Braude, 1943).

As forças de coesão (resistência à tração) são forças intermoleculares de atração, que atuam entre moléculas de uma mesma substância, que no caso dos adesivos são as moléculas que formam o adesivo (Braude, 1943; Kumar, 2005). A Figura 2.1 apresenta uma representação das forças de adesão e coesão.



Fonte: Adaptado de Soni e Kamani (2016)

Figura 2.1 Representação esquemática das forças de adesão e coesão

Os adesivos são formados basicamente por polímeros naturais ou sintéticos. Os polímeros conferem essencialmente a força necessária (coesão) para a camada adesiva, mas em alguns casos eles também podem apresentar propriedades de adesão (Haller *et al.*, 2001).

Os adesivos podem ser classificados com base em diversas propriedades, tais como, a sua composição química, o mecanismo de adesão e a forma de aplicação. Com base no mecanismo de adesão, os adesivos podem ser classificados em: (1) adesão sem reação química, tais como os adesivos *hot-melt*, em que o filme adesivo é obtido por ação do calor, os adesivos sensíveis à pressão, os quais são aderidos por meio de uma leve pressão, e as colas à base de solvente em que é necessária a evaporação do solvente para a completa adesão; e (2) adesão com reação química, como, por exemplo, os adesivos anaeróbicos e os adesivos de silicone.

Existem inúmeros tipos de adesivos sendo comercializados, os quais apresentam características específicas para a utilização no segmento industrial, ou em utilizações básicas (como colas à base de água e fitas adesivas). Embora já existam adesivos biodegradáveis e algumas pesquisas neste sentido (Jenkins *et al.*, 2017; Ferdosian *et al.*, 2017), grande parte dos adesivos ainda é produzida a partir de matérias-primas de origem fóssil, o que pode ser um problema no que diz respeito ao meio ambiente.

Materiais adesivos têm sido muito empregados em embalagens de alimentos. Estes podem ficar em contato com o alimento desde que sejam produzidos seguindo os padrões estabelecidos nas normas das agências reguladoras. Porém, no que diz respeito à utilização e disponibilidade de adesivos comestíveis ainda há muitas pesquisas a serem realizadas, visto que são pouco encontrados e comercializados.

A Tabela 2.1 apresenta algumas patentes de colas e adesivos comestíveis. Como pode ser observado, as patentes encontradas apresentam o desenvolvimento de adesivos ou colas comestíveis que possuem, principalmente, mecanismos de adesão por aquecimento ou evaporação do solvente. Assim, nota-se que existem outras diversas formas adesivas que podem ser pesquisadas e desenvolvidas para aplicação em alimentos, como por exemplo, na área de adesivos sensíveis à pressão, os quais não necessitam de processos adicionais após a aplicação, dependendo apenas de uma leve pressão para aderirem a substratos de interesse. São portanto, de uso muito mais simples.

Tabela 2.1 Patentes sobre adesivos e colas comestíveis

Patente	Composição	Mecanismo de adesão	Referência
Composto <i>hot-melt</i> comestível	Adesivo à base de amido e plastificante	Adesão por aplicação de calor	Billmers, Asplund e Huang (2005)
Adesivo comestível à base de açúcar	Adesivo à base de dissacarídeos e ácidos orgânicos	Adesão por aplicação de calor	Erhan, Erhan e Eskins (2003)
Coberturas adesivas comestíveis para produtos alimentares multicomponentes	Coberturas à base de gorduras comestíveis	Adesão por aplicação de calor	Abu-Ali e Moore (2007)
Adesivo comestível	Adesivo à base de amido, ácidos orgânicos, conservantes e água	Adesão por evaporação de solvente (água)	Busque e Comajuncosa (2013)
Fita adesiva comestível	Adesivo à base de gelatina	Adesão por “ativação” com água	Schreiner (2010)
Colas comestíveis e aplicadores para as mesmas	Colas à base de amido ou goma	Adesão por evaporação do solvente	Adams, Sedivy e Temple (2012)
Adesivo particulado comestível	Adesivo à base de polissacarídeos	Adesão por evaporação do solvente	Luhadiya (2002)

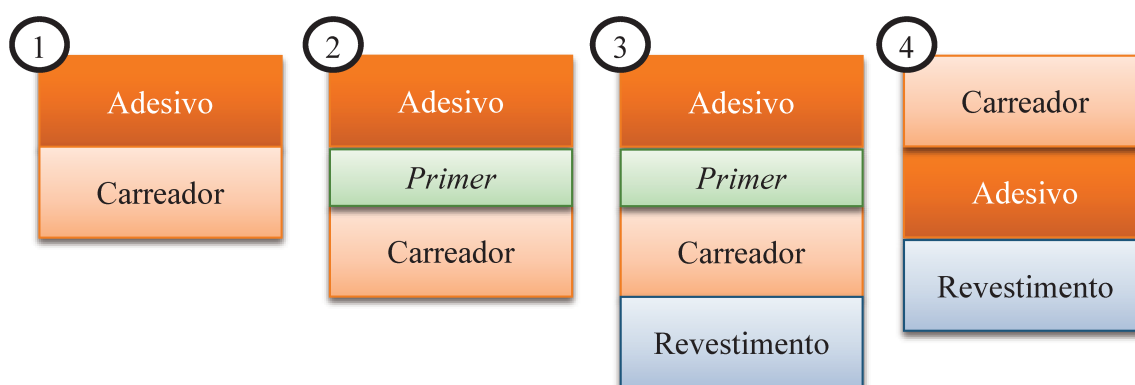
2.1.2 Adesivos sensíveis à pressão (PSAs)

Os adesivos sensíveis à pressão (PSAs, do inglês *Pressure Sensitive Adhesives*), também conhecidos como adesivos com poder de adesão permanente, são materiais poliméricos que, como o próprio nome diz, apresentam adesividade permanente à temperatura ambiente e são capazes de aderir às superfícies através de forças não covalentes, simplesmente pela

aplicação de uma leve pressão (como a pressão de um dedo ou da mão, por exemplo) (Goulding, 2003; Brockmann *et al.*, 2009; Vendamme *et al.*, 2014).

Os PSAs possuem poder de adesão em seu estado sólido e, portanto, diferem drasticamente de outros tipos de adesivos, pois não necessitam de ativação por água, solvente ou calor, como no caso das colas e dos adesivos *hot-melt*, ou seja, o potencial de adesão dos PSAs é obtido sem alterar as suas características físicas ou químicas. Adicionalmente, alguns destes produtos sensíveis à pressão possuem uma força de coesão suficiente, de forma que eles podem ser removidos das superfícies sem deixar resíduos (Brockmann *et al.*, 2009). A principal aplicação dos PSAs é em forma de fitas adesivas, seguida pela aplicação de etiquetas/rótulos adesivos (Goulding, 2003).

As fitas adesivas são geralmente compostas por uma fina camada de adesivo aplicada sobre um material de suporte não adesivo (filme carreador). As etiquetas adesivas, além dos itens citados são compostas também por um revestimento, ou seja, um material de suporte complementar. Em alguns casos específicos é necessária a utilização de um *primer* a fim de garantir uma boa fixação do adesivo sobre o material de suporte. Além disso, para algumas fitas adesivas é necessária a aplicação de um material de revestimento no lado de trás do carreador, a qual não é necessária nos casos em que o próprio carreador possui propriedades antiaderentes (Benedek, 2005b). A Figura 2.2 apresenta a composição das principais fitas e etiquetas adesivas.



Fonte: Benedek (2005b)

Figura 2.2 Composição dos principais PSAs. (1, 2 e 3) Fitas adesivas; (4) etiquetas adesivas

Segundo descrito por Benedek (2005a) os principais fatores que influenciam a adesão dos PSAs são as propriedades do adesivo, as propriedades do material de suporte, a

construção e geometria do laminado e a tecnologia usada no recobrimento. Entretanto, as propriedades de um PSA são determinadas principalmente pelas propriedades do adesivo, as quais podem ser reguladas por meio da composição química do adesivo, da escolha do carreador e do método de produção.

2.1.2.1 Propriedades químicas e físicas dos PSAs

Os PSAs não apresentam mudanças no seu estado físico quando aplicados, mas eles devem ter características de espalhabilidade sobre a superfície do substrato como as de um líquido. Por outro lado, os PSAs devem sustentar cargas e apresentar alta resistência ao cisalhamento, como um sólido (para que a remoção do adesivo não deixe resíduos) (Karmann e Kummer, 2001; Gurney *et al.*, 2015). Assim, a adesão dos PSAs é um fenômeno complexo determinado por dois fatores principais. Primeiro, a superfície deve ser aderida ao substrato de maneira que as forças de atração molecular atuem (espalhabilidade). O segundo fator é a energia de deformação do adesivo até que a ruptura ou separação da superfície ocorra (Karmann e Kummer, 2001). Este conflito é resolvido pela dependência da força mecânica sobre a taxa de deformação, ou seja, a viscoelasticidade que os PSAs devem apresentar.

A viscoelasticidade de um material ou de misturas de componentes é resultado de reações químicas ou de estruturas e interações macromoleculares, funções da formulação. Assim, um balanço adequado entre os componentes elásticos e viscosos deve ser atingido, a fim de alcançar as propriedades viscoelásticas desejadas. A composição química de adesivos inclui componentes não adesivos, os quais são requeridos para garantir as características de escoamento do adesivo, bem como sua resistência elástica. O adesivo deve possuir fluidez para efeitos de aplicação/recobrimento no material de suporte (Benedek, 2005c).

A viscoelasticidade e as propriedades de escoamento dos produtos sensíveis à pressão desempenham um papel fundamental no que diz respeito à sua aplicação. O desempenho dos PSAs é resultado de suas características intrínsecas e da interação dos seus componentes. As suas propriedades mecânicas características permitem a sua conversão e utilização final, as quais dependem de suas propriedades reológicas (Benedek, 2005e).

Os PSAs, portanto, devem apresentar uma correlação adequada representada pelas propriedades de resistência ao cisalhamento e adesão, o que é um desafio para o desenvolvimento deste tipo de adesivos. A alta resistência ao cisalhamento pode ser obtida pelo aumento da rigidez de um material adesivo. No entanto, isto vai tender a uma baixa espalhabilidade e falhas no processo de descolamento do adesivo, ou seja, a tensão necessária

para deformar o material pode tornar-se maior que a força de ligação interfacial resultando em uma fissura interfacial (Gurney *et al.*, 2015).

Fundamentalmente, os PSAs requerem um delicado balanço entre suas propriedades viscosas e elásticas. Assim, devido às suas propriedades adesivas e de aplicação os PSAs não podem ser sistemas Newtonianos, visto que não existe uma dependência linear entre sua viscosidade e a tensão de cisalhamento. A viscosidade não é uma constante material nos PSAs, pois depende do valor da força ou da taxa de cisalhamento (Benedek, 2004e). Os PSAs devem apresentar deformação irreversível na colagem e deformação reversível no descolamento. A razão de ambos os tipos de deformação (isto é, energia dissipada e armazenada) caracteriza o comportamento dos PSAs.

A influência da temperatura sobre o comportamento reológico de um composto macromolecular pode ser avaliada pela sua temperatura de transição vítrea (T_g). Em termos de propriedades físicas, a T_g representa a faixa de temperatura através da qual o polímero muda de um estado rígido, vítreo para um estado líquido, semelhante ao da borracha. Acima desta temperatura, as macromoléculas assumem um estado desordenado e fluem livremente e, portanto, elas podem formar ligações. Assim, o *tack*, o qual diz respeito à “pegajosidade” ou à adesividade do material, é uma característica de polímeros altamente amorfos acima de sua T_g (Benedek, 2004d; Benedek, 2005e). A T_g dos PSAs é geralmente o resultado de uma formulação contendo um elastômero base com baixa T_g e aditivos com alta T_g (Benedek, 2004b).

As propriedades de escoamento viscoelástico dos PSAs podem, portanto, ser caracterizadas a partir dos parâmetros reológicos e da T_g , os quais dependem principalmente da composição química e da estrutura do adesivo e da massa molecular do polímero base. A composição química e a estrutura dos polímeros podem ser influenciadas pela síntese e formulação dos adesivos (Benedek, 2004d; Benedek, 2005e).

2.1.2.2 Formulação dos PSAs

A formulação dos adesivos é dependente de sua base química. Em geral, os PSAs são produzidos a partir de um componente viscoelástico ou por multicomponentes, tendo, neste último caso, os componentes elástico e viscoso adicionados separadamente (Benedek, 2005d). A formulação dos PSAs também é influenciada, dentre outros inúmeros fatores, pelo propósito da utilização final. Entretanto, independente destes parâmetros um PSA é composto basicamente por um elastômero (componente elástico), o qual é misturado a resinas adesivas

(componente viscoso), estas responsáveis pela “pegajosidade” (*tack*) do adesivo (Satas, 2005). Além disso, outros componentes são comumente usados na formulação de PSAs, como, por exemplo, plastificantes, responsáveis por melhorarem a elongação e/ou a flexibilidade dos adesivos, e aditivos, como os antioxidantes, a fim de prover maior vida útil aos adesivos. Os antioxidantes mais utilizados na formulação de PSAs sintéticos são os compostos fenólicos (comumente as aminas aromáticas) (Wu, 2014).

Segundo Satas (2005), a composição geral de PSAs multicomponentes é formada conforme descrito na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Composição geral dos PSAs

Componente	Quantidade (g/100 g)
Elastômero	30 - 60
Resina	40 - 60
Plastificante	0 - 30
Antioxidante	1 - 2

Fonte: Adaptado de Satas (2005)

Os polímeros empregados na formulação dos PSAs devem cumprir requisitos contraditórios, pois precisam aderir aos substratos, apresentar alta resistência ao cisalhamento e *peel adhesion* (força necessária para o descolamento), além de não deixarem qualquer resíduo sobre o substrato no seu processo de remoção (Benedek, 2004b).

A adição de certos materiais de baixa massa molecular aos elastômeros em um processo chamado de *tackification* gera aderência (pegajosidade, *tack*), no entanto, devido à sua baixa massa molecular estes “tackificantes” (resinas adesivas) decrescem a força de coesão do elastômero. É importante, porém, que um PSA tenha força de adesão e força de coesão suficientes para manter duas superfícies unidas. De fato, isto representa o grande desafio na formulação dos PSAs, a fim de gerar um balanço nas suas características, de modo que os PSAs combinem mutuamente estas propriedades exclusivas. Uma combinação de polímeros de alta massa molecular com baixa Tg (elastômeros) e resinas de baixa massa molecular ou plastificantes pode gerar o balanço requerido destas propriedades (Brockmann *et al.*, 2009).

2.1.2.2.1 Elastômeros

O elastômero é o componente principal dos PSAs e tem influência principalmente sobre as propriedades físicas e químicas do adesivo (Karmann e Kummer, 2001). A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM – *American Society for Testing and Materials*) define elastômero como “material polimérico que à temperatura ambiente pode ser esticado até, pelo menos, duas vezes o seu comprimento original e que após cessar a tensão irá retornar rapidamente ao seu tamanho original”.

De forma geral, um elastômero é considerado como sendo qualquer material que é elástico ou resiliente e, em geral, se assemelha à borracha natural. Elastômeros são principalmente compostos por grandes moléculas que tendem a formar segmentos em espiral, similar a uma mola, ligados uns aos outros. Quando pequenas tensões são aplicadas, estas espirais tendem a esticar ou comprimir, mas exercem uma crescente resistência quando tensões adicionais são aplicadas. Esta propriedade é ilustrada pela reação de uma fita elástica, por exemplo. No estado bruto, quando estão aquecidos, os elastômeros tendem a ser macios e pegajosos, e quando resfriados, tendem a ser duros e quebradiços (Schweitzer, 2006).

Portanto, os elastômeros, geralmente, são polímeros de alta massa molecular que alongam ou esticam, são reticuláveis, possuem uma propriedade única de recuperação ou de retornar à configuração original após cessar a tensão — devido à sua capacidade de armazenar energia (módulo elástico) (Schwartz, 2002) — possuem alta resiliência e resistência à compressão, e ainda possuem alta resistência à tração quando estirados (William, 2003).

Alguns componentes elastoméricos apresentam baixo nível de adesividade. A fim de apresentarem viscoelasticidade, como mencionado anteriormente, eles necessitam de um componente viscoso (*tackificante*) (Benedek, 2005c). Tanto a borracha natural, quanto a sintética são exemplos de elastômeros usados no desenvolvimento de PSAs.

2.1.2.2.2 Resinas (*tackificantes*)

Os *tackificantes*, resinas adesivas ou resinas *tackificantes*, pertencem a uma classe única, que é caracterizada pela baixa massa molecular dos materiais, entre 300 e 3000 Da (Cohen *et al.*, 2012). Além disso, sua temperatura de transição vítrea é geralmente mais elevada que a temperatura ambiente (30 °C a 60 °C). Esta combinação nas propriedades torna estes materiais úteis para conferir aderência (*tack*) e propriedades viscoelásticas desejáveis na formulação de PSAs (Edward, 2007; Brockmann *et al.*, 2009). Betume (popularmente

conhecido como breu), resinas terpênicas e resinas de hidrocarbonetos, são exemplos de *tackificantes* usados nas formulações de PSAs (Cohen *et al.*, 2012).

Uma resina *tackificante* efetiva e desejável deve apresentar compatibilidade razoável com o polímero base (elastômero). Caso contrário, a resina pode migrar para a superfície do PSA e afetar seriamente o seu desempenho (Wu, 2014). A compatibilidade entre o elastômero e a resina pode ser detectada pela uniformidade da mistura ou por análise dinâmico mecânica (DMA). A compatibilidade pode ser predita a partir da temperatura do ponto de turvação em misturas adequadas de solventes (Cohen *et al.*, 2012).

As resinas devem apresentar boa força coesiva e prevenir a formação de uma camada limite fraca na interface. Os *tackificantes* também devem possuir uma tensão superficial relativamente baixa, de modo a espalhar-se pelo substrato instantaneamente (Edward, 2007).

2.1.2.2.3 Plastificantes

Os plastificantes são geralmente substâncias líquidas de baixa massa molecular (10^2 a 10^4 Da) que diminuem a Tg do adesivo (Karmann e Kummer, 2001). Os plastificantes são incorporados em uma formulação adesiva a fim de prover flexibilidade e/ou alongação adequadas, porém eles também podem reduzir a força de coesão do filme adesivo. Adicionalmente, podem ser usados para reduzir o módulo elástico de um adesivo sólido (Edward, 2007).

Os plastificantes, similarmente aos diluentes, são solventes não voláteis para a resina base, e quando incorporados na formulação separam as cadeias de polímero e tornam a sua deformação mais fácil de ser alcançada. Os plastificantes, geralmente, afetam as propriedades viscoelásticas da resina base, enquanto que diluentes apenas reduzem a viscosidade do sistema. Considerando que os diluentes resultam em sistemas adesivos quebradiços e duros, os plastificantes resultam em um aumento na flexibilidade dos materiais (Edward, 2007). Os plastificantes comumente usados nos PSAs são o polietilenoglicol e os ftalatos (Benedek, 2004c).

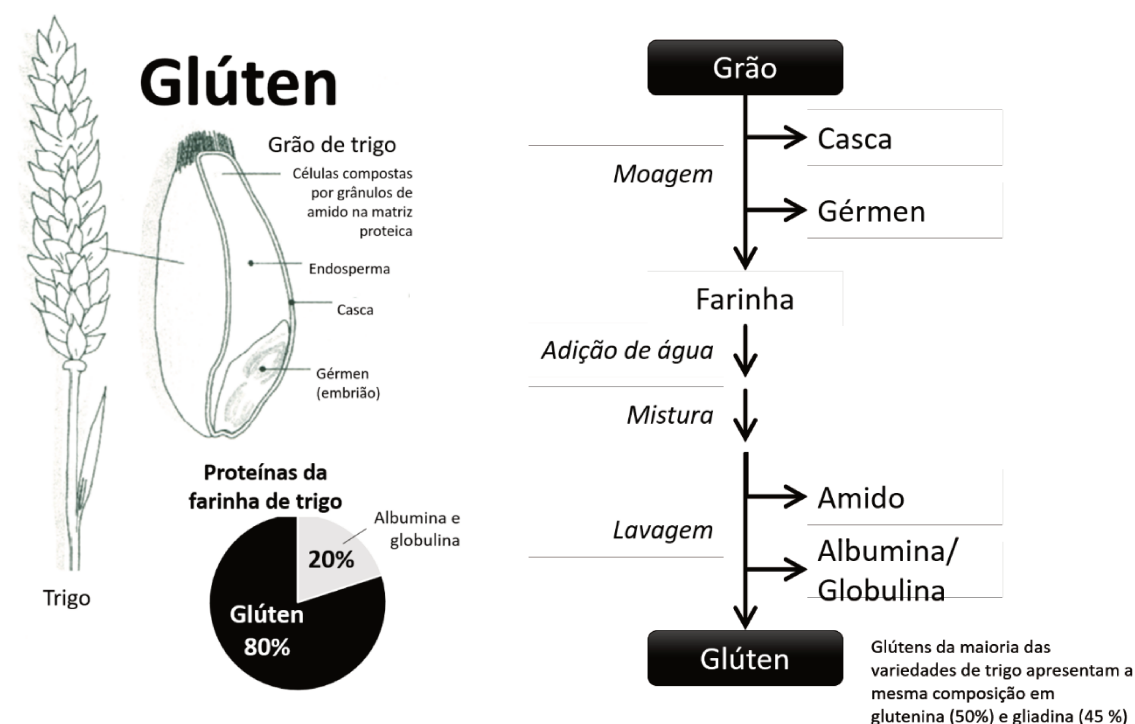
2.1.2.2.4 Antioxidantes

Os antioxidantes tipicamente utilizados nas formulações de PSAs são antioxidantes fenólicos, como o BHT - hidroxitolueno butilado. Segundo Benedek (2004c), as composições adesivas devem conter um antioxidante a fim de inibir a oxidação dos compostos do adesivo,

já que esta oxidação causaria a perda de sua propriedade de adesão durante o envelhecimento, através de mudanças nas propriedades químicas.

2.1.3 Glúten

O glúten é a fração proteica da farinha de trigo insolúvel em água. Assim, consiste em uma massa coesiva e elástica, obtida após lavagens sucessivas com água até que o amido e outros constituintes solúveis em água sejam removidos da massa de farinha de trigo, conforme diagrama apresentado na Figura 2.3 (Ortalo-Magné e Goodwin, 1990; Guilbert *et al.*, 2002; Hamer, 2003). O glúten de trigo é composto de uma mistura de moléculas de proteínas complexas que podem ser separadas em gluteninas e gliadinas com base na sua capacidade de extração em soluções de etanol. Nenhum destes grupos consistem de proteínas puras, e diferentes graus de mistura de proteínas podem ocorrer dependendo das condições de extração (Osborne e Voorhees, 1894).



Fonte: Hamer (2003)

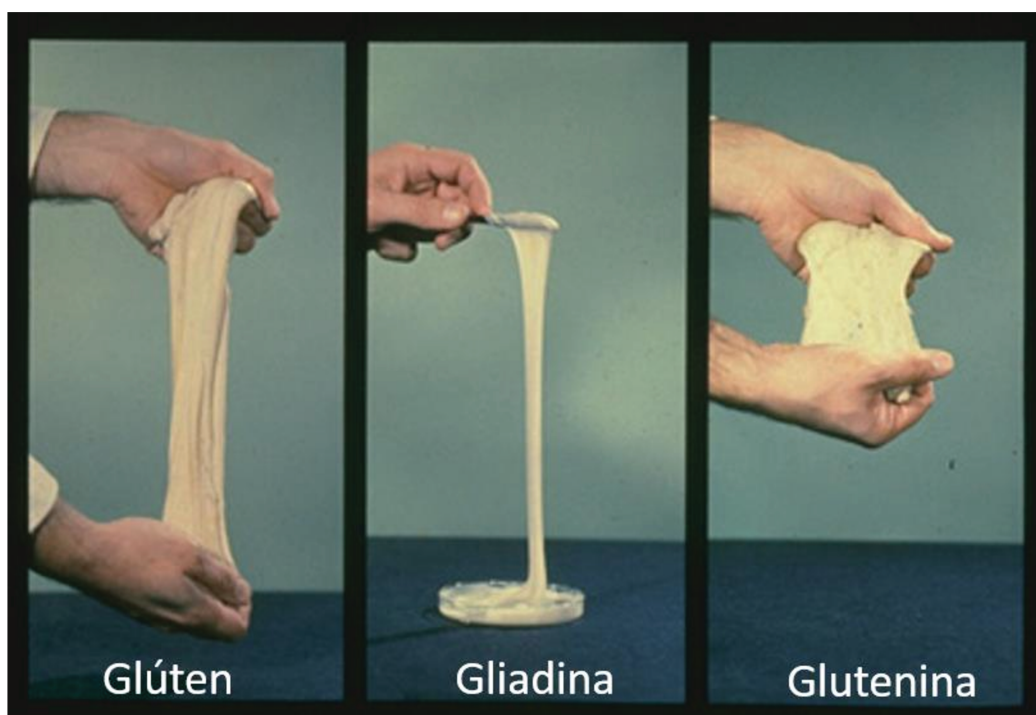
Figura 2.3 Composição do grão de trigo e etapas para obtenção do glúten

Dependendo da qualidade da lavagem para a remoção dos compostos hidrossolúveis da massa de trigo, o glúten pode ser composto de 75% a 85% de proteína, 5% a

10% de lipídios, 7% a 16% de carboidratos e 0,5% a 1,4% de minerais (Guilbert *et al.*, 2002; Song e Zheng, 2007; Wieser, 2007).

O glúten contém centenas de componentes proteicos, os quais estão presentes tanto como monômeros ou, ligados por pontes dissulfeto, como oligômeros e polímeros. Eles são únicos em termos de suas composições em aminoácidos, as quais são caracterizadas por altos conteúdos de glutaminas e de prolinas e pelo baixo conteúdo de aminoácidos com grupos laterais carregados. Basicamente, o glúten pode ser considerado como uma “cola” com dois componentes, na qual as gliadinas (componente viscoso) servem como plastificantes ou solvente para as gluteninas (componente elástico) (Figura 2.4). A mistura adequada dessas duas frações é essencial para obter as propriedades viscoelásticas desejadas e a qualidade do produto final (Wieser, 2007).

Assim, como a maioria das proteínas hidratáveis, o glúten de trigo passa por desnaturação e insolubilização irreversíveis quando aquecido a temperaturas críticas, o que pode resultar em estruturas de alta estabilidade dimensional (Ortalo-Magné e Goodwin, 1990).



Fonte: Autor_desconhecido (2014)

Figura 2.4 Glúten e suas frações: gliadina e glutenina

2.1.3.1 Gliadina

As gliadinas são constituídas por um grupo de proteínas, as quais são caracterizadas por cadeias de polipeptídios individuais (monômeros) associadas por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. Além disso, as gliadinas apresentam pontes dissulfeto intramoleculares e são solúveis em etanol 70% (Osborne e Voorhees, 1894; Shewry *et al.*, 1986).

As gliadinas têm sido classificadas em quatro grupos: α -, β -, γ - e ω -gliadinas em função do decréscimo da sua mobilidade em gel de eletroforese (SDS-PAGE). α -, β - e γ -gliadinas apresentam massa molecular relativa (Mr) entre 32.000 e 42.000 Da e as ω -gliadinas apresentam Mr entre 44.000 e 72.000 Da (Shewry *et al.*, 1986). Uma classificação alternativa foi proposta por Shewry *et al.*, (1986) com base nas relações biológicas, químicas e genéticas das proteínas. Estes autores dividiram as gliadinas em dois grupos: S - “pobre” em prolaminas (ω -gliadinas) e S - “rico” em prolaminas (α -, β - e γ -gliadinas).

A Tabela 2.3 apresenta a composição parcial em aminoácidos das proteínas do glúten. As ω -gliadinas consistem de sequencias repetidas de aminoácidos ricas em glutamina e prolina (PQQPFPQQ), sendo que não apresentam cisteína em sua composição. Assim, não há possibilidade de ligação dissulfeto a partir das ω -gliadinas (Wieser, 2007). Estudos químicos e genéticos sugerem que as α - e β - gliadinas são muito similares (Melnikova *et al.*, 2012). As α/β - gliadinas e as γ -gliadinas possuem quantidade muito menor de prolina e glutamina em sua composição, comparadas às ω -gliadinas, e diferem significativamente em conteúdo de alguns aminoácidos, como a tirosina. As α/β - gliadinas e as γ -gliadinas possuem dois domínios terminais (C e N). No domínio C-terminal elas são homologas, apresentando sequencias, contendo cisteína, não repetitivas, formando *crosslinks* homólogos intracadeia. No domínio N-terminal, as α/β - gliadinas apresentam unidades tais como QPQPFPQQPYP, que são repetidas 5 vezes e modificadas pela substituição de resíduos individuais, enquanto que a unidade típica N-terminal das γ -gliadinas é QPQPFP que é repetida até 16 vezes e intercalada por resíduos adicionais (Wieser, 2007; Shewry *et al.*, 1986).

As gliadinas são conhecidas por contribuírem com a viscosidade e a extensibilidade do glúten, porém, apresentam baixa elasticidade e polaridade. Assim, constituem o componente viscoso do glúten (Shewry *et al.*, 1986; Ortalo-Magné e Goodwin, 1990).

Tabela 2.3 Composição parcial em aminoácidos das proteínas do glúten

Aminoácido	Composição parcial de aminoácidos (mol. %)				
	ω -gliadina	α/β -gliadina	γ -gliadina	LMW-glutenina	HMW-glutenina
Glutamina (Q)	41 - 53	36 - 42	39 - 40	38	34 - 39
Prolina (P)	20 - 30	15 - 16	18 - 19	15	13 - 16
Glicina (G)	0.9 - 1.4	1.9 - 2.7	2.7	3.3	14 - 20
Fenilalanina (F)	8.1 - 9.0	3.7 - 3.9	1.4 - 1.7	4.7	0.3 - 1.1
Cisteína (C)	0	1.8 - 1.9	1.9 - 2.0	2.7	0.4 - 1.5
Metionina (M)	0 - 0.1	0.9 - 1.2	0.9 - 1.7	0.6	0 - 0.4
Tirosina (Y)	2.0	3.0	1.0	1.0	11

Fonte: Dados extraídos de Shewry *et al.*, (1986) e Wieser (2007)

2.1.3.2 Glutenina

A fração de glutenina é composta por agregados proteicos ligados por pontes dissulfeto (Wieser, 2007). Os agregados de glutenina não são solúveis em soluções de etanol e as subunidades individuais, depois da redução, somente são solúveis em baixos pHs (Tatham e Shewry, 1985). Ao contrário das gliadinas, as gluteninas apresentam alta elasticidade, baixa extensibilidade e uma elevada polaridade, caracterizando-se assim como a fração elástica do glúten (Ortalo-Magné e Goodwin, 1990).

O método mais amplamente usado para separar subunidades reduzidas de glutenina é a eletroforese por SDS-PAGE. Por esta técnica observam-se dois grupos de bandas formadas no gel, que têm sido chamadas de subunidades de alta massa molecular (HMW) e de baixa massa molecular (LMW) (Payne *et al.*, 1980; Jackson *et al.*, 1983). Estas últimas também são chamadas de gluteninas reduzidas solúveis em álcool.

As subunidades HMW diferem das gliadinas por seu alto conteúdo de glicina e baixo conteúdo de prolina. Também possuem altos valores de Mr entre 60.000 e 70.000 Da, analisados por sedimentação em ultracentrífuga, mas acima de 136.000 Da por análise em SDS-PAGE. Em contraste, as subunidades LMW têm composição em aminoácidos semelhante às α/β - e γ - gliadinas, apesar de tenderem a apresentar valores de Mr maiores. As gluteninas consistem de polímeros, com massas moleculares que podem chegar a milhões de Daltons (Shewry *et al.*, 1986).

As LMW gluteninas possuem dois diferentes domínios terminais (C e N) assim como as α/β - e γ -gliadinas. As LMW gluteninas apresentam cisteínas em sua composição, as quais são capazes de fazer ligações dissulfeto intracadeia. Além disso, dois resíduos de cisteína únicos das LMW-gluteninas formam ligações dissulfeto intercadeias com diferentes proteínas do glúten. As HMW gluteninas, no entanto, possuem três domínios estruturais: um domínio N-terminal não repetitivo (N-NR) e um repetitivo central (N-RC), e um domínio C-terminal (C). Os domínios N-NR e C são caracterizados pela ocorrência de resíduos carregados e pela presença da maioria ou todas as cisteínas das HMW gluteninas. O domínio N-RC contém em sua estrutura principal hexapeptídeos repetitivos (QQPGQG) com inserção de hexapeptídeos (YYPTSP) e tripeptídeos (QQP ou QPG) (Wieser, 2007).

2.1.4 Testes de adesividade

2.1.4.1 Avaliação de PSAs líquidos

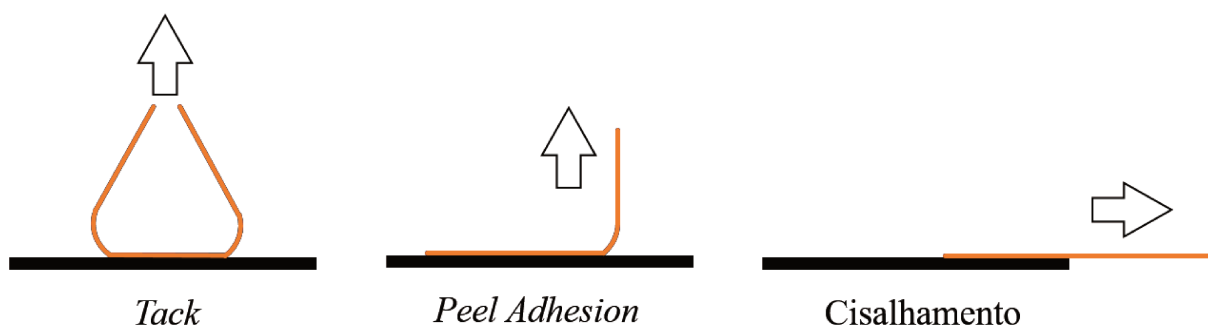
Os PSAs são laminados em seu estado líquido, ou seja, uma dispersão, solução ou adesivo fundido. Portanto, a avaliação dos adesivos deve iniciar com a análise das características dos PSAs líquidos, geralmente testando as propriedades de escoamento. As propriedades do adesivo líquido podem ser testadas incluindo o conteúdo de sólidos, as propriedades de escoamento e o conteúdo de monômeros livres (Benedek, 2004e).

O parâmetro mais importante dos PSAs é a sua viscosidade, que pode ser testada de acordo com métodos comuns de análise. A análise da dependência da viscosidade do adesivo com o tempo e a temperatura também é importante. A viscosidade dos adesivos em função da temperatura é determinada em um intervalo de temperatura que varia de acordo com a composição do produto a ser testado. Existem equipamentos e técnicas de medição, que fazem uso de geometrias de cone e placa, e permitem uma determinação mais rápida das curvas de viscosidade a diferentes taxas de cisalhamento e temperaturas, que requerem uma quantidade mínima de adesivo (Benedek, 2004e).

2.1.4.2 Avaliação de PSAs laminados

A maioria das propriedades dos PSAs pode ser examinada quando estes estão aplicados ao material de suporte, ou seja, após a laminação. Todas as amostras de PSAs devem ser examinadas quanto às suas principais características. Aqueles produzidos para aplicações

específicas devem ser examinados quanto às propriedades relacionadas a esta aplicação especial. As principais análises realizadas nos PSAs laminados estão representadas esquematicamente na Figura 2.5.



Fonte: Própria

Figura 2.5 Representação das principais análises realizadas em PSAs laminados

As propriedades que são essenciais na caracterização da natureza dos PSAs compreendem: *tack*, *peel adhesion* e cisalhamento. A primeira mede a habilidade do adesivo em aderir instantaneamente ao substrato, a segunda sua habilidade em resistir à remoção no descolamento e a terceira sua resistência às forças de cisalhamento, ou seja, é a medida da força interna ou das forças de coesão do próprio adesivo (Benedek, 2004b; Wu, 2014).

Para qualquer PSA, as propriedades de *tack* e *peel adhesion* podem ser consideradas como o resultado final de dois processos distintos, ou seja, os processos de colagem e de descolamento. A eficiência do processo de colagem está relacionada ao comportamento viscoso do adesivo. Quanto maior a espalhabilidade do adesivo, mais pronunciado será o grau de ligação. O processo de descolamento envolve uma deformação rápida da massa de adesivo. A resistência do polímero à deformação a altas taxas de cisalhamento é muito importante; quanto maior a resistência, maior a força que deve ser aplicada para separar o adesivo do aderente (resistência ao descolamento) (Benedek, 2004a).

Além destes métodos tipicamente usados em PSAs laminados, há um método muito utilizado em adesivos conhecido como teste de adesão, que pode ser usado em materiais laminados ou não (Karyu *et al.*, 2016; Mohammed *et al.*, 2016). Este método é realizado em texturômetro e consiste em colocar um “probe” cilíndrico (placa plana) em contato com a superfície adesiva e removê-lo a uma velocidade pré-definida. A força necessária para separar o “probe” do adesivo após um curto período de contato é obtida em um gráfico de força versus tempo. A partir desta análise, é possível determinar a força de adesão (força máxima), o trabalho

de adesão (área do gráfico) e a coesão do adesivo (distância de separação) (Gutschke *et al.*, 2010).

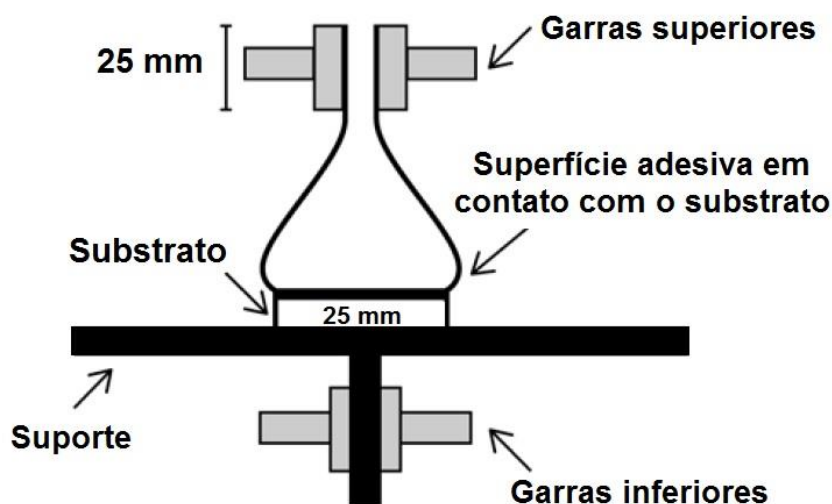
2.1.4.2.1 Tack

A ASTM-D907-12a (2012) define *tack* como a força necessária para separar o adesivo de um substrato, logo após ter entrado em contato sob uma leve pressão de curta duração. A propriedade de *tack* dos PSAs não é exatamente definida como uma característica física; deve ser definida como uma energia de separação. Esta propriedade é função da temperatura, ou seja, $Tack > 0$ se $T > T_g$ e é inversamente proporcional ao módulo de elasticidade.

O *tack* pode ser medido tanto por contato (qualitativo) ou quantitativamente por meio de um teste chamado *loop tack*. O teste *loop tack*, definido como o valor de aderência instantânea, é a força requerida para separar, a uma velocidade específica, o material adesivo (com a superfície adesiva virada para fora) imediatamente após ter sido colado em uma área específica de uma superfície padrão, na ausência de uma pressão significativa. O *tack* também pode ser medido pelo método de *rolling ball* (Benedek, 2004a).

(i) Loop tack

O teste de *loop tack* de um PSA deve seguir a norma da ASTM-D6195-03 (2011). Neste teste, conforme apresentado na Figura 2.6, um pedaço da fita adesiva dobrada em forma de uma gota (*loop*) é colocado em contato com uma superfície fixa de aço inoxidável, com área de contato de 25 x 25 mm e com uma pressão de contato gerada apenas pelo próprio PSA. O pedaço da fita é então removido imediatamente da superfície metálica. A força máxima requerida para o descolamento da fita adesiva é registrada e utilizada como uma medida do *tack* do PSA. O teste de *loop tack* pode ser realizado usando um equipamento específico para tal ou um texturômetro padrão. O teste de *loop tack* é designado para prover uma medida quantitativa das propriedades de *tack* do PSA e pode ser usado para controle da qualidade e para fins de pesquisa.

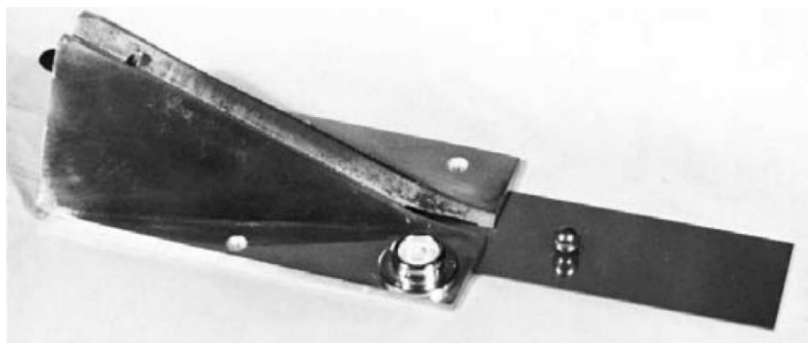


Fonte: ASTM-D6195-03 (2011)

Figura 2.6 Diagrama esquemático do teste de *loop tack*

(ii) Rolling-ball

O teste de *tack* chamado de *rolling ball* é um teste simples, rápido, de baixo custo e fácil de realizar. Ele é provavelmente o teste de *tack* mais antigo e mais amplamente usado. Este teste deve ser realizado seguindo a norma ASTM-D3121-06 (2006), a qual descreve um teste padrão de *tack* de um PSA pelo método de *rolling ball*. O instrumento de medição utilizado neste teste está apresentado na Figura 2.7. A análise é realizada com o instrumento posicionado em uma superfície dura e horizontal, como vidro ou metal. Uma esfera de aço é colocada no topo da rampa, que deve apresentar uma inclinação de $21,5^\circ$, e rola para a superfície da amostra de PSA que deve estar alinhada à rampa e com a superfície adesiva voltada para cima. A distância percorrida pela bola antes de parar determina o *rolling ball tack* do PSA. As duas grandes forças de desaceleração da bola são (1) a força gerada pela adesão entre a esfera e o adesivo e (2) a energia requerida para empurrar o adesivo fora do percurso da bola. Este teste é utilizado principalmente para o controle de qualidade.



Fonte: ASTM-D3121-06 (2006)

Figura 2.7 Instrumento de medição do teste de *rolling ball*

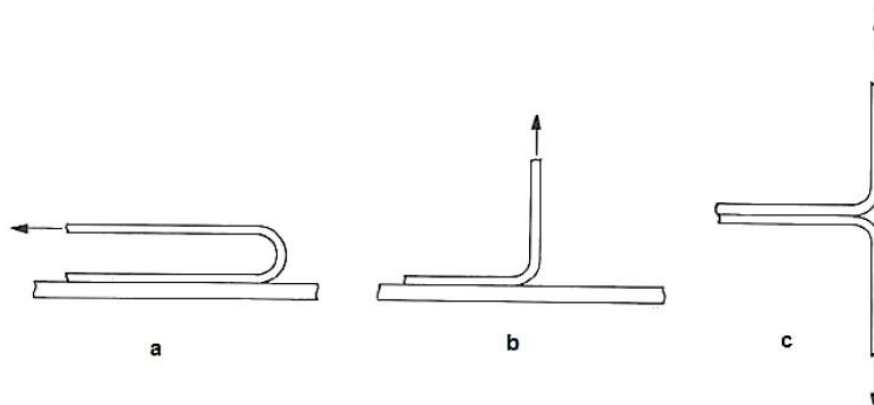
2.1.4.2.2 Peel Adhesion

O *peel adhesion* é a força requerida para remover um PSA laminado de uma superfície de teste específica em condições padrão (ângulo e taxa específicos). Em alguns casos não somente o valor da força de descolamento, mas também o modo de ruptura, ou seja, a deformação ou destruição dos componentes dos PSAs laminados ou do substrato, tem sido avaliado a fim de se obter uma avaliação correta da habilidade de remoção dos PSAs. Os resultados de um teste de *peel adhesion* são muito usados para fins de comparação entre diferentes adesivos, mas devido à uma distribuição de forças complexa, não é possível investigar quantitativamente as origens moleculares da adesão (Benedek, 2004a).

O teste de *peel adhesion* de um PSA deve seguir a norma da ASTM-D3330/D3330M-04 (2010). Neste teste uma amostra de fita de certa largura é aplicada a um painel de teste. Após 1 min, a fita adesiva é removida do painel a um ângulo fixo e velocidade específica e a força de resistência ao descolamento é medida com auxílio de um texturômetro. O *peel adhesion* é relacionado com a força por unidade de largura da amostra de fita (N/cm). Os ângulos de teste mais comumente usados são de 180° (Figura 2.8.a) e 90° (Figura 2.8.b). O teste de *peel adhesion* a 180° é mais fácil de ser realizado que a 90°, visto que o ângulo de 180° é mais fácil de ser mantido durante o teste. Porém, a grandes ângulos, como 180° a camada de suporte se deforma mais que em ângulos menores, o que pode causar a sua fratura durante o teste, dependendo do material utilizado.

A ASTM-D1876-08 (2008) descreve um método padrão de análise de *peel adhesion* pelo método T-*peel*, o qual é um teste de *peel adhesion* utilizado para a determinação

da força necessária para separar uma ligação adesivo-adesivo ou para separar uma fita adesiva de um substrato flexível (Figura 2.8.c).



Fonte: Adaptado de Bürgin *et al.* (2014)

Figura 2.8 Diagrama esquemático dos diferentes testes de *peel adhesion*: a) 180°; b) 90° e c) T-*peel*

2.1.4.2.3 Resistência ao cisalhamento (coesão)

Os PSAs devem possuir propriedades viscoelásticas específicas que lhes permitam responder a ambos os processos de colagem e de descolamento. Para adesivos permanentes o processo mais importante é o de descolamento, o adesivo não deve quebrar durante as forças de descolamento (principalmente cisalhamento e *peel*), ou seja, adesivos com *tack* permanente devem possuir um nível mais alto de coesão ou resistência ao cisalhamento que adesivos não permanentes. A coesão é importante como um índice das características do processamento de etiquetas adesivas e também das propriedades requeridas para a aplicação final. A resistência ao cisalhamento é medida como a força requerida para puxar o material sensível à pressão em paralelo à superfície em que foi aderido, com uma pressão definida (Benedek, 2004a).

A resistência ao cisalhamento dos PSAs pode ser analisada de maneira estática ou dinâmica, com analisador de textura. A ASTM-D3654/D3654M-06 (2011) descreve um método padrão de análise estática da resistência ao cisalhamento, em que o PSA laminado é aplicado a um painel de teste (angulação de 0° a 2°) com uma área de contato de 12 x 12 mm ou 24 x 24 mm. Após 1 min, um acessório de massa conhecida (500 g ou 1000 g) é fixado à extremidade livre da fita. O tempo até a falha na adesão, ou seja, o tempo entre a ligação da massa constante e a completa separação da fita do painel de teste é usado como uma indicação

da resistência ao cisalhamento do PSA. O método FTM 18 descrito pela FINAT (2001) diz respeito ao método dinâmico de avaliação da resistência ao cisalhamento de adesivos sensíveis à pressão a velocidade constante. O cisalhamento dinâmico é definido como a força por unidade de largura requerida para remover o adesivo aplicado em uma superfície de área específica na direção paralela a esta superfície. Assim, o PSA laminado é aplicado em um painel com uma área de contato 12,7 x 12,7 mm ou 25 x 25 mm e a extremidade oposta é presa à garra superior do texturômetro, a qual se move paralelamente à velocidade constante até a completa remoção do adesivo da placa. A média da máxima força por unidade de largura das replicatas é o valor da força de cisalhamento do PSA laminado.

A resistência ao cisalhamento pode ser utilizada para prever as propriedades de um produto PSA na sua aplicação final, tais como a capacidade de selar embalagens, poder de fixação vertical e é muito utilizado para verificar a força de coesão dos adesivos.

REFERÊNCIAS

- Abu-Ali, J.; Moore, G., inventores **Edible adhesive coatings for multi-component food products**. United States patent US 2007/0237860 A1. 2007.
- Adams, A. S.; Sedivy, J. R.; Temple, V. J., inventores **Edible glus and applicators for same**. United States patent US 2012/0207884 A1. 2012.
- ASTM-D907-12a. **Standard Terminology of Adhesives**. West Conshohocken, PA: ASTM International 2012.
- ASTM-D1876-08. **Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)**. ASTM International. West Conshohocken, PA 2008.
- ASTM-D3121-06. **Standard Test Method for Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball (Withdrawn 2015)**. ASTM International. West Conshohocken, PA 2006.
- ASTM-D3330/D3330M-04. **Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape**. ASTM International. West Conshohocken, PA 2010.
- ASTM-D3654/D3654M-06. **Standard Test Methods for Shear Adhesion of Pressure-Sensitive Tapes**. ASTM International. West Conshohocken, PA 2011.
- ASTM-D6195-03. **Standard Test Methods for Loop Tack**. ASTM International. West Conshohocken, PA 2011.
- Autor_desconhecido. Gluten 101. 2014. Disponível em: <
<https://thehungrydinosaurappetite.wordpress.com/2014/05/12/gluten-101/> >. Acesso em: 26/02/2018.
- Benedek, I. Adhesive Performance Characteristics. In: (Ed.). **Pressure-Sensitive Adhesives and Applications**: CRC Press, 2004a. ISBN 978-0-8247-5059-6.
- _____. Introduction. In: (Ed.). **Pressure-Sensitive Adhesives and Applications**: CRC Press, 2004b. ISBN 978-0-8247-5059-6.
- _____. Manufacture of Pressure-Sensitive Adhesives. In: (Ed.). **Pressure-Sensitive Adhesives and Applications**: CRC Press, 2004c. ISBN 978-0-8247-5059-6.
- _____. Physical Basis for the Viscoelastic Behavior of Pressure-Sensitive Adhesives. In: (Ed.). **Pressure-Sensitive Adhesives and Applications**: CRC Press, 2004d. ISBN 978-0-8247-5059-6.
- _____. Test Methods. In: (Ed.). **Pressure-Sensitive Adhesives and Applications**: CRC Press, 2004e. ISBN 978-0-8247-5059-6.

- Benedek, I. Adhesive Properties of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005a. p.273-330. ISBN 978-1-57444-542-8.
- _____. Buildup and Classification of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005b. p.5-54. ISBN 978-1-57444-542-8.
- _____. Chemical Basis of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005c. p.145-224. ISBN 978-1-57444-542-8.
- _____. Manufacture of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005d. p.331-472. ISBN 978-1-57444-542-8.
- _____. Physical Basis of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005e. p.55-118. ISBN 978-1-57444-542-8.
- Billmers, R. L.; Asplund, B. W.; Huang, D. P., inventores; National Starch & Chemical Investment Holding Corporation, assignee. **Edible hot melt composition**. United States patent US 6,846,502 B1. 2005.
- Braude, F. **Adhesives**. Brooklyn, N. Y.: Chemical publishing co., 1943.
- Brockmann, W.; Geiß, P. L.; Klingen, J.; Schröder, B. Chemistry and Properties of Adhesives and Primers. In: (Ed.). **Adhesive Bonding**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. p.39-100. ISBN 9783527623921.
- Bürgin, V.;Daniels, A. U.;Francioli, S.;Schulenburg, J.;Wirz, D. 90º Peel off tests of tissue engineered osteochondral constructs: a new method to determine the osteochondral integration. **International Journal of Tissue Engineering**, v. 2014, p. 1-6, 2014.
- Busque, O. R.; Comajuncosa, R. A. F. D. M., inventores **Edible adhesive**. United States patent US 2013/0142926 A1. 2013.
- Cohen, E.; Binshtok, O.; Dotan, A.; Dodiuk, H. Prospective materials for biodegradable and/or biobased pressure-sensitive adhesives: a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 27, n. 18-19, p. 1998-2013, 2012. ISSN 0169-4243.
- Edward, M. P. ADHESIVE FORMULATION. In: (Ed.). **Handbook of Adhesives and Sealants, Second Edition**: McGraw Hill Professional, Access Engineering, 2007. cap. 12.
- Erhan, S. M.; Erhan, S. Z.; Eskins, K., inventores; The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture, assignee. **Sugar-based edible adhesives**. United States patent US 6,613,378 B1. 2003.

- Ferdosian, F.; Pan, Z.; Gao, G.; Zhao, B. Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application. **Polymers**, v. 9, n. 2, p. 70, 2017. ISSN 2073-4360.
- FINAT. **FTM 18 Dynamic shear** FINAT Test Methods for Self-adhesive Materials: 42-44 p. 2001.
- Goulding, T. M. Pressure-Sensitive Adhesives. In: (Ed.). **Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded**: CRC Press, 2003. ISBN 978-0-8247-0986-0.
- Guilbert, S.; Gontard, N.; Morel, M. H.; Chalier, P.; Micard, V.; Redl, A. Formation and Properties of Wheat Gluten Films and Coatings. In: GENNADIOS, A. (Ed.). **Protein-Based Films and Coatings**. Boca Raton: CRC Press, 2002. cap. 3.
- Gurney, R. S.; Morse, A.; Siband, E.; Dupin, D.; Armes, S. P.; Keddie, J. L. Mechanical properties of a waterborne pressure-sensitive adhesive with a percolating poly(acrylic acid)-based diblock copolymer network: Effect of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, n. 0, p. 8-16, 6/15/ 2015. ISSN 0021-9797.
- Gutschke, E.; Bracht, S.; Nagel, S.; Weitschies, W. Adhesion testing of transdermal matrix patches with a probe tack test – In vitro and in vivo evaluation. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 75, n. 3, p. 399-404, 8// 2010. ISSN 0939-6411.
- Haller, W.; Onusseit, H.; Gierenz, G.; Gruber, W.; Rich, R. D.; Henke, G.; Thiele, L.; Hoffmann, H.; Dausmann, D.; Dausmann, D.; Özelli, R.-N.; Wndhövel, U.; Sattler, H.-P.; Dierichs, W.; Tauber, G.; Hirthammer, M.; Matz, C.; Holloway, M.; Melody, D.; Rust, E.-U.; Halteren, A. v. Adhesives. In: GIERENZ, G. e KARMANN, W. (Ed.). **Adhesives and Adhesive Tapes**: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. cap. 1, p.1-95. ISBN 9783527612802.
- Hamer, R. J. Gluten. In: AALBERSBERG, W. Y.; HAMER, R. J., et al (Ed.). **Progress in Biotechnology**: Elsevier, v. Volume 23, 2003. cap. IV, p.87-131. ISBN 0921-0423.
- Jackson, E. A.; Holt, L. M.; Payne, P. I. Characterisation of high molecular weight gliadin and low-molecular-weight glutenin subunits of wheat endosperm by two-dimensional electrophoresis and the chromosomal localisation of their controlling genes. **Theoretical and Applied Genetics**, v. 66, n. 1, p. 29-37, 1983. ISSN 1432-2242.
- Karmann, W.; Kummer, A. B. Adhesive Tapes. In: GIERENZ, G. e KARMANN, W. (Ed.). **Adhesives and Adhesive Tapes**: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. cap. 2, p.97-134. ISBN 9783527612802.
- Jenkins, C. L.; Siebert, H. M.; Wilker, J. J. Integrating Mussel Chemistry into a Bio-Based Polymer to Create Degradable Adhesives. **Macromolecules**, v. 50, n. 2, p. 561-568, 2017. ISSN 0024-9297.
- Karyu, N.; Noda, M.; Fujii, S.; Nakamura, Y.; Urahama, Y. Effect of adhesive thickness on the wettability and deformability of polyacrylic pressure-sensitive adhesives during probe tack test. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 27. 2016. ISSN 1097-4628.

- Kumar, N. **Comprehensive Physics XI**. Laxmi Publications, 2005. ISBN 9788170087335.
- Luhadiya, A. P., inventor **Edible particulate adhesive**. United States patent US 2002/0187220 A1. 2002.
- Melnikova, N. V.; Kudryavtseva, A. V.; Kudryavtsev, A. M. Catalogue of alleles of gliadin-coding loci in durum wheat (*Triticum durum* Desf.). **Biochimie**, v. 94, n. 2, p. 551-557, 2012. ISSN 0300-9084
- Mohammed, I. K.; Charalambides, M. N.; Kinloch, A. J. Modeling the effect of rate and geometry on peeling and tack of pressure-sensitive adhesives. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 233, p. 85-94, 2016. ISSN 0377-0257.
- Ortalo-Magné, F.; Goodwin, B. K. **The World Wheat Gluten Industry: An Econometric Investigation of the U.S. Import Demand for Wheat Gluten**. Agricultural Experiment Station, Kansas State University, 1990.
- Osborne, T. B.; Voorhees, C. L. Proteins of the Wheat Kernel. **Journal of the American Chemical Society**, v. 16, n. 8, p. 524-535, 1894. ISSN 0002-7863.
- Payne, P. I.; Law, C. N.; Mudd, E. E. Control by homoeologous group 1 chromosomes of the high-molecular-weight subunits of glutenin, a major protein of wheat endosperm. **Theoretical and Applied Genetics**, v. 58, n. 3, p. 113-120, 1980. ISSN 1432-2242.
- Satas, D. Pressure-Sensitive Adhesives and Adhesive Products. In: (Ed.). **Coatings Technology Handbook, Third Edition**: CRC Press, 2005. p.94-1-94-7. ISBN 978-1-57444-649-4.
- Schreiner, A. P., inventor **Edible adhesive tape**. United States patent US 2010/0272864 A1. 2010.
- Schwartz, M. **Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes**. 2nd. CRC Press, 2002. ISBN 978-1-56676-661-6.
- Schweitzer, P. A. Elastomers. In: (Ed.). **Corrosion of Polymers and Elastomers**: CRC Press, 2006. p.443-562. (Corrosion Technology). ISBN 978-0-8493-8245-1.
- Shewry, P. R.;Tatham, A. S.;Forde, J.;Kreis, M.;Mifflin, B. J. The classification and nomenclature of wheat gluten proteins: A reassessment. **Journal of Cereal Science**, v. 4, n. 2, p. 97-106, 1986/04/01 1986. ISSN 0733-5210.
- Song, Y.; Zheng, Q. Dynamic rheological properties of wheat flour dough and proteins. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 3, p. 132-138, 3// 2007. ISSN 0924-2244.
- Soni, D. K.; Kamani, P. K. **Adhesion : A key property of paints and coatings**: Chemarc 2016.

-
- Tatham, A. S.; Shewry, P. R. The conformation of wheat gluten proteins. The secondary structures and thermal stabilities of α -, β -, γ - and ω -Gliadins. **Journal of Cereal Science**, v. 3, n. 2, p. 103-113, 1985/04/01 1985. ISSN 0733-5210.
- Vendamme, R.; Schüwer, N.; Eevers, W. Recent synthetic approaches and emerging bio-inspired strategies for the development of sustainable pressure-sensitive adhesives derived from renewable building blocks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 17, p. n/a-n/a, 2014. ISSN 1097-4628.
- Wieser, H. Chemistry of gluten proteins. **Food Microbiology**, v. 24, n. 2, p. 115-119, 4. 2007. ISSN 0740-0020.
- William, F. H. Elastomeric Adhesives. In: (Ed.). **Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded**: CRC Press, 2003. ISBN 978-0-8247-0986-0.
- Wu, Y. **Pressure Sensitive Adhesives based on Oleic Acid**. 2014. Thesis (Master of Science). Wood Science and Chemical Engineering, Oregon State University, Oregon.

Capítulo 3

DESENVOLVIMENTO DE ADESIVOS SENSÍVEIS À PRESSÃO A PARTIR DO GLÚTEN E SUAS FRAÇÕES PROTEICAS

Os resultados deste Capítulo geraram o depósito de uma patente junto ao INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial e serão submetidos ao periódico “Brazilian Journal of Food Technology”

DESENVOLVIMENTO DE ADESIVOS SENSÍVEIS À PRESSÃO A PARTIR DO GLÚTEN E SUAS FRAÇÕES PROTEICAS

Tanara Sartori¹, Rosiane Lopes da Cunha¹, Florencia Cecilia Menegalli¹ (*in memorian*)

¹ Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 13083-862, SP, Brasil

RESUMO

Os adesivos sensíveis à pressão (PSAs) devem ter um balanço adequado nas suas propriedades viscoelásticas para que apresentem as características de adesão e coesão necessárias. A viscoelasticidade dos PSAs é definida pelos componentes da fórmula, que geralmente é composta por um componente viscoso e um componente elástico. O glúten vital de trigo é composto majoritariamente por duas frações proteicas: as gluteninas e as gliadinas, responsáveis pelas características viscoelásticas do glúten. As gluteninas representam o componente elástico do glúten e as gliadinas o componente viscoso. Assim, o glúten mostra ser uma matéria-prima completa para o desenvolvimento de PSAs biodegradáveis. O objetivo deste trabalho foi desenvolver PSAs biodegradáveis, a partir de glúten de diferentes origens (asiática e europeia) e suas frações ricas em gluteninas e gliadinas e avaliar o efeito da concentração de glicerol (0,2, 0,6, 1,0 e 1,4 (m/m_{proteína})) nas propriedades adesivas (adesividade e coesão). Os adesivos foram avaliados, individualmente e sobre um material de suporte à base de pectina, quanto às suas propriedades adesivas de força de adesão, trabalho de adesão e coesividade. A origem do glúten não mostrou ser um fator determinante na obtenção dos adesivos. As amostras obtidas a partir do glúten na sua forma integral mostraram ser mais adequadas para a obtenção dos adesivos, visto a importância dos componentes viscoso e elástico (gliadina e glutenina) atuando em conjunto. A proporção entre proteína e glicerol mostrou ter grande influência nas propriedades adesivas dos PSAs desenvolvidos, sendo que a proporção mais adequada entre proteína e glicerol foi de 1:1. Assim, o glúten, independente da origem, juntamente com proporções adequadas de glicerol, mostrou ser uma matéria-prima potencial para a obtenção de adesivos, comestíveis e biodegradáveis.

3.1 INTRODUÇÃO

Adesivos de diversas variedades são encontrados em praticamente todos os objetos que utilizamos cotidianamente, portanto, consistem em um tipo de material importantíssimo industrialmente desde seu uso no processo de embalagem em praticamente todos os segmentos industriais, até sua composição em peças automobilísticas, por exemplo. Além da indústria em geral, adesivos são muito importantes nas áreas de ortodontia e biomedicina (Park *et al.*, 2017). Adesivos sensíveis à pressão (PSAs) caracterizam-se por suas propriedades únicas de adesão, a qual se dá por meio de uma leve pressão. Assim, processos adicionais tais como tratamento térmico, cura ou modificação química não são necessários para sua utilização (Li *et al.*, 2015). Para que tais propriedades sejam alcançadas, a formulação dos PSAs é composta, geralmente, por um componente com característica predominantemente viscosa e um componente altamente elástico, além de plastificante e antioxidantes, em alguns casos. Os PSAs necessitam geralmente de um material de suporte não adesivo para que possam ser aplicados, ou seja, são compostos laminados com pelo menos uma camada de adesivo e uma camada de filme suporte (Benedek, 2005).

Os primeiros adesivos eram produzidos a partir de matérias-primas naturais, como amido e proteína, os quais por consequência apresentavam alta biodegradabilidade. Porém, atualmente os adesivos em sua maioria são formulados a partir de materiais sintéticos derivados do petróleo, devido à alta performance dos adesivos obtidos a partir destes materiais (Adams, 2005; Pocius, 2012). No entanto, há um apelo por materiais biodegradáveis que possam substituir, em parte ou totalmente, os materiais sintéticos utilizados na produção de adesivos, obtendo assim produtos com baixa toxicidade e alta biodegradabilidade (Ding *et al.*, 2015; Jenkins *et al.*, 2017). Dentre os biopolímeros que podem ser usados para este propósito encontram-se as proteínas e os carboidratos derivados de plantas, além de óleos e ceras (Kim *et al.*, 2015; Ferdosian *et al.*, 2017).

O glúten de trigo corresponde à fração proteica deste cereal, que é chamado de glúten vital de trigo quando isolado e seco em condições que mantenham suas propriedades viscoelásticas. O glúten possui propriedades viscoelásticas únicas, além de apresentar boas propriedades adesivas e termoplásticas (Morris e Rose, 1996; Azeredo *et al.*, 2014). Esta proteína já foi reportada como subproduto da indústria de amido de trigo (Guilbert *et al.*, 2002). No entanto, devido às suas propriedades únicas o glúten vital tem sido muito usado para o melhoramento de farinhas usadas em produtos de panificação (Day, 2011) e sua exportação de países como China, Bélgica e França para a maior parte dos países do mundo tem aumentado

continuamente nos últimos anos (United Nations, 2017). O glúten vital de trigo é composto por aproximadamente 80% de proteínas que são divididas em gluteninas e gliadinas, as quais conferem ao glúten suas propriedades viscoelásticas (Nordqvist *et al.*, 2012). A composição e qualidade das proteínas do glúten dependem da variedade do trigo utilizado, da sua origem e do processamento para obtenção do glúten vital de trigo (Ortolan e Steel, 2017).

As gliadinas representam o componente viscoso do glúten e são proteínas solúveis em solução alcoólica (60-70%) ricas em prolina e glutamina. Esta fração das proteínas do glúten apresenta principalmente cadeias simples de polipeptídios, os quais são associados por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas e também ligações dissulfeto intramoleculares. As gliadinas são divididas em ω -, γ -, β - e α -gliadina em função da massa molecular (Shewry *et al.*, 1986; Guilbert *et al.*, 2002). As gluteninas são parcialmente solúveis (ou pelo menos dispersáveis) em soluções de etanol ácidas e básicas. Este grupo de proteínas consiste de polímeros constituídos por cadeias de polipeptídios (subunidades) unidas por pontes dissulfeto, o que confere às gluteninas excelentes propriedades elásticas. As gluteninas são divididas quanto à sua massa molecular em gluteninas de alta (70-105 kDa) ou baixa (30-65 kDa) massa molecular (Tsiami *et al.*, 1997; Guilbert *et al.*, 2002). Devido às suas características diferentes, estes dois grupos de proteínas juntas (glúten) ou individualmente podem desempenhar variadas funções na estrutura dos adesivos (Nordqvist *et al.*, 2012).

Adesivos sensíveis à pressão elaborados com materiais de grau alimentar ainda não são encontrados devido às características complexas que apresentam. O desenvolvimento de PSAs biodegradáveis de grau alimentar pode ser muito importante para a aplicação em diversas áreas da tecnologia de alimentos. Além disso, devido às matérias-primas utilizadas, estes seriam totalmente biodegradáveis. Assim, estes PSAs poderiam ser aplicados para outras finalidades a fim de diminuir a utilização de adesivos sintéticos. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi desenvolver PSAs de grau alimentar e biodegradáveis, a partir de glúten de diferentes origens e suas frações ricas em gluteninas e gliadinas e avaliar o efeito da concentração de glicerol nas propriedades adesivas.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Matéria-prima

Glúten vital de trigo de origem chinesa denominado Glúten A (Fooding Group Limited - China) importado pela Pantec (São Paulo, Brasil) e glúten vital de trigo de origem

européia denominado Glúten E (Roquette) gentilmente cedido pela Labonathus Biotecnologia Internacional Ltda. foram utilizados para a obtenção dos adesivos. Pectina de baixo grau de metoxilação (GENU *Pectin Type* LM-102 AS-BNB) gentilmente cedida pela CP Kelco Brasil S/A (São Paulo, Brasil), foi usada para a preparação do filme suporte. Todos os demais produtos químicos utilizados possuíam grau reagente.

3.2.2 Extração das frações proteicas do glúten

A extração das frações proteicas foi realizada seguindo a metodologia descrita por Hernández-Muñoz et al. (2003). Inicialmente, 100 g de glúten vital de trigo foram dispersos em 400 mL de uma solução de etanol 70% (v/v). A mistura foi submetida a agitação “overnight” à temperatura de 25 °C e após este período foi centrifugada a 10.000 g por 30 min a 23 °C. O sobrenadante resultante, contendo a fração rica em gliadina, foi coletado para obtenção dos adesivos ou liofilização. O precipitado, consistindo majoritariamente de gluteninas, foi ressuspenso em uma solução 50% (v/v) etanol/água. O pH foi ajustado para 5,0 com uma solução de ácido acético 0,05 N e a mistura submetida à agitação a 40 °C por 1 h. A porção insolúvel, contendo amido e agregados proteicos, foi eliminada por centrifugação a 10.000 g por 10 min a 23 °C. As gluteninas presentes no sobrenadante foram separadas das gliadinas residuais pela precipitação com etanol. Para tal, etanol foi adicionado ao sobrenadante para uma concentração final de etanol de 70% (v/v). O pH foi ajustado para 6,75 com hidróxido de sódio e a mistura foi deixada por 12 h a 2 °C. As gluteninas precipitadas foram obtidas por centrifugação a 10.000 g por 30 min e então utilizadas para a produção dos adesivos ou liofilizadas. A liofilização foi realizada em um liofilizador de bancada modelo LS 3000B (Terroni, Brasil).

O rendimento das extrações das frações ricas em gluteninas e gliadinas foi calculado em base seca segundo a Equação 3.1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa da fração obtida (g)}}{\text{Massa de glúten inicial (g)}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

3.2.3 Caracterização da matéria-prima

3.2.3.1 Análise da composição centesimal

O conteúdo de umidade das amostras de glúten foi analisado gravimetricamente, em triplicata, através da secagem da amostra a 105 °C por 24 h (AOAC, 2005). A análise de proteína (P) foi realizada em um analisador de elementos CHNS-O, modelo Flash 2000, Thermo Fisher Scientific Inc (Delft, Holanda). A determinação de lipídios (L) foi realizada a partir do método de Bligh e Dyer (1959). A quantidade de cinzas (C) das amostras foi obtida segundo metodologia padrão da AOAC (2005). O conteúdo de carboidratos totais (CT) foi estimado por diferença, em base seca, conforme a Equação 3.2.

$$CT = 100 - (P+L+C) \quad (3.2)$$

3.2.3.2 Análise de cor

A análise de cor das amostras de glúten em pó foi realizada usando um colorímetro (UltraScan VIS, HunterLab, Virginia, USA) no modo de refletância, com a classificação do sistema CIELab e iluminante D₆₅ (*daylight*) (Hunterlab, 1996). Os parâmetros foram classificados diretamente pelo software *EasyMatch QC*: *L* (branco = 100, preto = 0); *a* (vermelho = positivo, verde = negativo); *b* (amarelo = positivo; azul = negativo). A diferença de cor (ΔE^*) foi determinada utilizando a Equação 3.3:

$$\Delta E^* = [(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2]^{1/2} \quad (3.3)$$

Onde: L^* : índice de luminosidade da amostra; L_0^* : índice de luminosidade do padrão; a^* e b^* : parâmetros croma da amostra; a_0^* e b_0^* : parâmetros croma do padrão. O equipamento foi calibrado usando uma placa branca como referência ($L_0^* = 100$, $a_0^* = 0$ e $b_0^* = 0$), que foi utilizado como padrão.

3.2.3.3 Distribuição de tamanho

A distribuição de tamanho e o diâmetro médio das amostras de glúten vital em pó foram determinados em triplicata por difração a laser (Lazer Scattering Spectrometer Mastersizer S, model MAM 5005 – Malvern Instrument Ltd., Surrey, Inglaterra) pela dispersão das partículas em etanol absoluto. Ultrassom foi usado para desfazer agregados. O diâmetro médio das amostras foi calculado pela aproximação de Fraunhofer que é dada pelo diâmetro médio de volume ou diâmetro médio de De Brouckere ($D_{[4,3]}$) (Equação 3.4) (Fan e Zhu, 1998). A distribuição de tamanho das amostras foi medida como *Span*, o qual foi calculado pela Equação 3.5 (Jinapong *et al.*, 2008).

$$D_{[4,3]} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \cdot d_i^4}{\sum_{i=1}^n n_i \cdot d_i^3} \quad (3.4)$$

Onde: d_i e n representam o diâmetro e o número de partículas, respectivamente.

$$Span = \left(\frac{d_{(0,9)} - d_{(0,1)}}{d_{(0,5)}} \right) \quad (3.5)$$

Onde: $d_{0,9}$, $d_{0,1}$ e $d_{0,5}$ são os diâmetros equivalentes de volume em 90%, 10% e 50% do volume acumulado, respectivamente.

3.2.3.4 Eletroforese em gel de poliacrilamida (SDS-PAGE)

As amostras de glúten e suas frações foram avaliadas por eletroforese em gel de poliacrilamida seguindo a metodologia desenvolvida por Laemmli (1970). 2,5 mg de cada amostra liofilizada foram extraídas em 1 mL de tampão de amostra não redutor contendo 0,002% (m/v) de azul de bromofenol, 6,2% (v/v) de tampão TRIS-HCl 1 M pH 6,8, 2% (m/v) de SDS, 10% (m/v) de glicerol, e redutor contendo mais 5% (v/v) de β -mercaptoetanol, por 3 h a 25 °C. Então, as amostras foram colocadas em um banho termostático a 92 °C por 4 min. Após, 10 μ L de cada amostra foi usado para a análise de SDS-PAGE. As amostras foram separadas em gel de poliacrilamida composto por um gel de empacotamento de 5% e um gel de resolução de 12%. A corrida foi realizada a uma voltagem de 120 V em um sistema de eletroforese de placa vertical Mini-Protein (Bio-Rad Laboratories, Hercules, EUA). Os géis foram então corados com 0,25% (m/v) de Azul Brilhante de Coomassie em etanol: ácido

acético: água (45:10:45% (v/v)), e descorados por difusão através de lavagens sucessivas com solução de etanol: ácido acético: água (10:5:85% (v/v)). O marcador de peso molecular (de 6 a 180 kDa) utilizado foi a escala de proteína pré-corada BenchMark™ (Carlsbad, Canada). O *software Gel Analyser 2000* foi utilizado para analisar qualitativamente as diferenças nas intensidades das bandas do gel das amostras em condições redutoras.

3.2.4 Desenvolvimento dos PSAs a partir de glúten de diferentes origens e suas frações proteicas

Os PSAs foram desenvolvidos a partir de glúten de diferentes origens (Glúten A e E), além de suas frações proteicas, gliadina e glutenina variando a concentração de glicerol em 0,2, 0,6, 1,0 e 1,4 (m/m_{proteína}).

Os adesivos produzidos a partir dos glúten A e E e suas frações ricas em glutenina e gliadina foram desenvolvidos com 7% (m/m) da respectiva proteína e diferentes proporções de glicerol. Solução de etanol na concentração de 50% (v/v) foi utilizada para o desenvolvimento dos PSAs à base de glúten e glutenina e na concentração de 70% (v/v) para os PSAs à base de gliadina. Para o desenvolvimento dos adesivos à base de glúten, primeiramente, o glúten foi disperso na fração de etanol absoluto e o glicerol solubilizado na água. Então, as duas frações foram misturadas e submetidas a aquecimento a 70 °C e agitação por 10 min. O PSA obtido a partir da fração rica em glutenina foi desenvolvido a partir da mistura de todos os componentes, ajuste do pH para 5,0 com solução de ácido acético 0,1 M, a fim de facilitar a solubilização da glutenina, e aquecimento a 70 °C e agitação por 30 min. Os adesivos obtidos a partir das frações ricas em gliadina foram desenvolvidos pela dissolução do glicerol na solução de etanol e posterior mistura da fração rica em gliadina. A mistura foi aquecida a 70 °C sob agitação mecânica por 10 min. Após os processos citados, todas as soluções adesivas obtidas foram submetidas à secagem imediatamente em placas de Petri a 40 °C e 40% UR por 12 h. As amostras secas foram acondicionadas em dessecadores contendo solução saturada de NaBr com UR de 58% (UR média de Campinas-SP) por 48 h antes da caracterização das mesmas.

3.2.5 Obtenção dos PSAs laminados

Os PSAs laminados foram obtidos primeiramente pelo desenvolvimento do filme suporte à base de pectina como descrito por Norajit *et al.* (2010). O filme de pectina foi produzido pela dispersão da pectina (4% m/m) em água sob agitação mecânica a 25 °C por 30 min. Esta solução foi aquecida a 70 °C antes da adição do glicerol (1,5 m/m de pectina) e esta mistura foi mantida sob agitação por 15 min. Então, cloreto de cálcio (0,005 m/mg de pectina) foi adicionado à suspensão, mantendo a agitação por mais 15 min. A solução filmogênica obtida (49 g) foi vertida em placa de acrílico (18 x 21 cm) e os filmes foram secos a 40 °C e 50% de umidade relativa por 15 h. Depois da secagem, os filmes foram submetidos à reticulação pela imersão em 200 mL de solução 2% (m/v) de cloreto de cálcio por 30 s. Os filmes foram submetidos a secagem novamente a 40 °C por 2 h. Após obtenção do filme suporte aspergiu-se aproximadamente 60 g de cada solução adesiva sobre os filmes suporte com auxílio de um borrifador, submetendo-os a secagem a 40 °C e 40% UR por 12 h. Após a secagem, os PSAs laminados foram acondicionados em dessecadores contendo solução saturada de NaBr a 58% UR por 48 h para posterior caracterização.

3.2.6 Caracterização das amostras de adesivos

3.2.6.1 Umidade

O conteúdo de umidade dos PSAs foi analisado gravimetricamente, em triplicata, por secagem das amostras a 105 °C por 24 h (AOAC, 2005).

3.2.6.2 Adesividade, trabalho de adesão e distância de separação

As propriedades adesivas dos adesivos à base de glúten e dos PSAs laminados foram verificadas em um texturômetro TA XT Plus Texture Analyzer, empregando-se o programa Texture Exponent 32 (Stable Micro Systems, Surrey, UK, Inglaterra). Um “probe” cilíndrico de metal com 6 mm de diâmetro foi utilizado e a velocidade de teste empregada foi de 1 mm/s. Neste teste, o “probe” move-se até entrar em contato com a superfície do adesivo, permanecendo em contato por 2 s com uma força constante de 5 N e, em seguida retorna a uma velocidade de 10 mm/s (Figura 3.1). A força necessária para separar o “probe” do adesivo é traçada em um diagrama de força x tempo (Gutschke *et al.*, 2010). Os adesivos foram analisados

dentro de placas de Petri e os PSAs laminados foram fixados na base do equipamento com auxílio de fita adesiva dupla face. Uma fita adesiva e uma fita crepe comercial também foram avaliadas para fins de comparação.



Figura 3.1 Esquema da análise de adesividade

A adesividade foi considerada como a força máxima requerida para remover o “probe” da amostra. O trabalho de adesão, ou seja, a quantidade total de energia envolvida na separação entre o “probe” e a amostra foi calculada a partir da área da curva de força x distância. A distância percorrida pelo “probe” até a separação do adesivo foi obtida a fim de avaliar a coesividade do adesivo, visto que quanto maior a distância menor a força de coesão do material (O’Connor e Willenbacher, 2004). A Figura 3.2 apresenta uma curva típica desta análise.

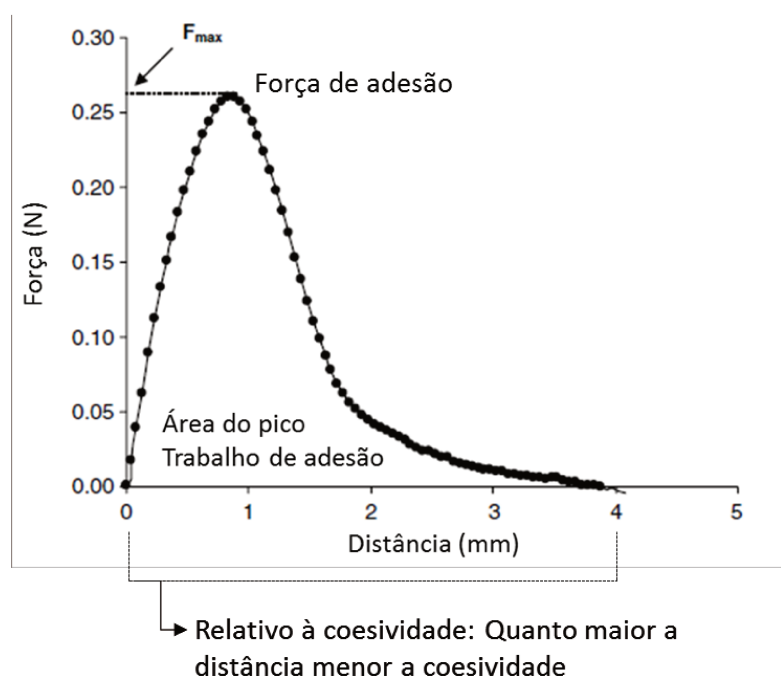


Figura 3.2 - Curva típica da análise de adesividade

3.2.7 Análise estatística

Os ensaios foram realizados no mínimo em triplicata. Os resultados obtidos foram analisados por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a nível de significância de 5%.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização da matéria-prima

3.3.1.1 Análise da composição centesimal

A Tabela 3.1 apresenta a composição centesimal dos glútenos de origem asiática e europeia. A partir dos resultados obtidos, observa-se que o glúten asiático apresentou maior fração proteica (83,4% m/m) que o glúten europeu (81,2% m/m) e este último apresentou maiores teores de lipídios, cinzas e carboidratos totais. O glúten europeu também apresentou maior umidade que o glúten asiático.

Apesar do glúten ser rico em proteínas (aproximadamente 70% a 85% m/m), também pode conter de 3,5% a 10% (m/m) de lipídios, 0,5% a 1,4% (m/m) de cinzas e 7% a 16% (m/m) de carboidratos dependendo do processo de obtenção do glúten (Guilbert *et al.*, 2002; Song e Zheng, 2007; Wieser, 2007).

Tabela 3.1 Composição centesimal (% m/m) dos glútenos de diferentes origens

Componentes	Glúten A*	Glúten E**
Umidade (b.u.)	9,06 ± 0,08 ^b	9,42 ± 0,03 ^a
Proteína (b.s.)	83,4 ± 1,6 ^a	81,2 ± 0,1 ^b
Lipídios (b.s.)	5,7 ± 0,2 ^b	7,3 ± 0,2 ^a
Cinzas (b.s.)	0,63 ± 0,02 ^b	0,76 ± 0,02 ^a
Carboidratos totais (b.s.)	10,27	10,73

^a, ^b Letras diferentes, em uma mesma linha, indicam diferença estatística significativa (p<0,05). *A: Glúten de origem asiática; **E: Glúten de origem europeia. (b.u.): base úmida; (b.s.): base seca.

3.3.1.2 Análise de cor

A Tabela 3.2 apresenta as propriedades de cor do glúten asiático e do glúten europeu em pó. Observa-se que com exceção do parâmetro b^* não houve diferença estatística significativa entre as propriedades de cor dos diferentes glúten, utilizando um padrão branco como referência. Ambos apresentaram altos valores de luminosidade, indicando que as amostras de glúten são claras. O glúten de origem europeia apresentou-se mais amarelado que o de origem asiática, devido ao maior valor do parâmetro b^* . Por outro lado, os valores de ΔE^* , sem diferença significativa, indicam que esta diferença de cor não pode ser percebida visualmente.

Tabela 3.2 Propriedades de cor dos glúten de diferentes origens

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
Glúten A [*]	80,1 ^a ±0,4	1,7 ^a ±0,1	17,1 ^b ±0,1	26,4 ^a ±0,4
Glúten E ^{**}	79,9 ^a ±0,5	1,7 ^a ±0,1	17,4 ^a ±0,2	26,6 ^a ±0,3

^{a, b} Letras diferentes, em uma mesma coluna, indicam diferença estatística significativa ($p < 0,05$). ^{*}A: Glúten de origem asiática; ^{**}E: Glúten de origem europeia

3.3.1.3 Distribuição de tamanho e diâmetros médios

A Figura 3.3 apresenta a distribuição de tamanho das partículas dos glúten de diferentes origens e a Tabela 3.3 apresenta os diâmetros médios e o índice de polidispersidade das amostras (*span*). O diâmetro das partículas do glúten pode influenciar na extração e solubilidade das proteínas, devido à área superficial em contato com outros componentes, como o solvente, por exemplo. Observa-se pela Figura 3.3 que as partículas de ambos os glúten apresentaram distribuição monomodal. Porém, o Glúten A apresentou um pico mais acentuado em uma faixa de diâmetros maiores. O Glúten E apresentou um pico menos acentuado, porém mostrou maior polidispersidade em comparação ao Glúten A o que pode ser confirmado pelos valores de *Span* apresentados na Tabela 3.3.

O diâmetro médio D [4,3] do Glúten A foi de 94,3 μm , muito maior que o do Glúten E (65 μm) e, como pode ser observado pelos valores $d(0,1)$, $d(0,5)$ e $d(0,9)$, a distribuição das partículas do Glúten A foi em diâmetros maiores e a do Glúten E em diâmetros menores, confirmando o que está apresentado na Figura 3.3.

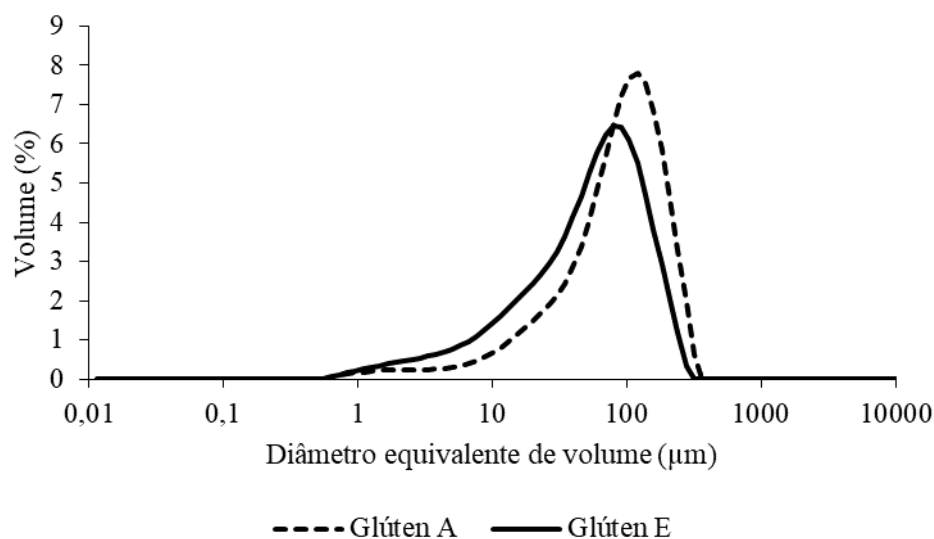


Figura 3.3 Distribuição de tamanho dos glútenos de diferentes origens

Tabela 3.3 - Diâmetros médios e índice de polidispersidade das amostras de glúten de diferentes origens

Amostra	Span	D [4, 3] (μm)	d (0,1) (μm)	d (0,5) (μm)	d (0,9) (μm)
Glúten A [*]	1,96 ^b ±0,01	94,3 ^a ±0,2	17,65 ^a ±0,25	84,80 ^a ±0,07	184,3 ^a ±0,4
Glúten E ^{**}	2,41 ^a ±0,05	65,4 ^b ±1,1	8,23 ^b ±0,04	54,41 ^b ±0,36	139,5 ^b ±3,1

^{a, b} Letras diferentes, em uma mesma coluna, indicam diferença estatística significativa ($p < 0,05$).

*A: Glúten de origem asiática; **E: Glúten de origem europeia

3.3.1.4 Rendimento das frações proteicas extraídas dos glútenos de diferentes origens

A Tabela 3.4 apresenta o rendimento da extração e quantidade de proteína das frações ricas em glutenina e gliadina extraídas dos glútenos de origem asiática e europeia. Observa-se que o rendimento das extrações feitas a partir do glúten europeu foi menor que as feitas a partir do glúten asiático, tanto para a extração das gluteninas quanto para a extração das gliadinas. Apesar destas diferenças, todas as frações apresentaram alto grau de pureza com valores de proteína superiores a 90 g/100 g de fração rica em proteínas.

As gluteninas e gliadinas constituem cerca de 75-85% das proteínas do trigo e em geral estão presentes neste cereal na mesma proporção (~50% de gliadina/~50% de glutenina - m/m) (Hamer, 2003; Žilić *et al.*, 2011). O rendimento da fração rica em gliadinas foi razoável com valores acima de 35% (m/m_{glúten}), visto que estas são solúveis em solução de etanol 70%

(Wrigley, 2006), facilitando sua extração. Porém, observa-se que o rendimento da extração da fração rica em glutenina foi baixo para ambos os glúten, mostrando que este método não é eficiente para a extração deste grupo de proteínas. Portanto, para a extração mais eficiente da fração rica em gluteninas, métodos mais adequados devem ser utilizados. No caso da extração a partir do glúten europeu (Glúten E) o rendimento foi ~50% menor que o da glutenina extraída a partir do glúten asiático (Glúten A). Por esta razão, as gluteninas do glúten europeu foram utilizadas somente para o desenvolvimento de um adesivo, na proporção de proteína e glicerol de 1:1.

Tabela 3.4 Rendimento e quantidade de proteína das frações ricas em glutenina e gliadina extraídas dos glúten de diferentes origens

Amostra	Rendimento (%) (m/m _{glúten})		Quantidade de proteína (g/100 g, b.s.*)	
	Glúten A	Glúten E	Glúten A	Glúten E
Glutenina	4,4	1,8	94,4 ± 0,2	94,9 ± 0,2
Gliadina	37,2	36,0	97,7 ± 0,4	91,7 ± 0,5

*b.s.: Base seca

3.3.1.5 Eletroforese SDS-PAGE

A Figura 3.4 apresenta o perfil eletroforético das amostras de glúten das diferentes origens e suas respectivas frações de glutenina e gliadina analisadas por SDS-PAGE em meio não-redutor (A) e redutor (B). Os padrões eletroforéticos das mesmas frações, porém, de diferentes origens (Glúten A e E (1 e 4), Glutenina A e E (2 e 5) e Gliadina A e E (3 e 6)) foram semelhantes em condições redutoras ou não-redutoras, embora a intensidade das bandas de cada amostra tenha sido diferente,

A Figura 3.4-B apresenta nas amostras 1 e 4 (Glúten A e E, respectivamente) bandas com massa molecular entre 82 kDa a 115 kDa correspondentes às gluteninas de alta massa molecular (HMW), as quais também estão presentes nas frações ricas em Glutenina A e E (2 e 5). Bandas nesta faixa de massa molecular aparecem apenas suavemente nas amostras das frações ricas em Gliadina A e E (3 e 6), mostrando que estas contêm traços de glutenina e, portanto, as amostras devem ser chamadas de frações ricas em gliadina.

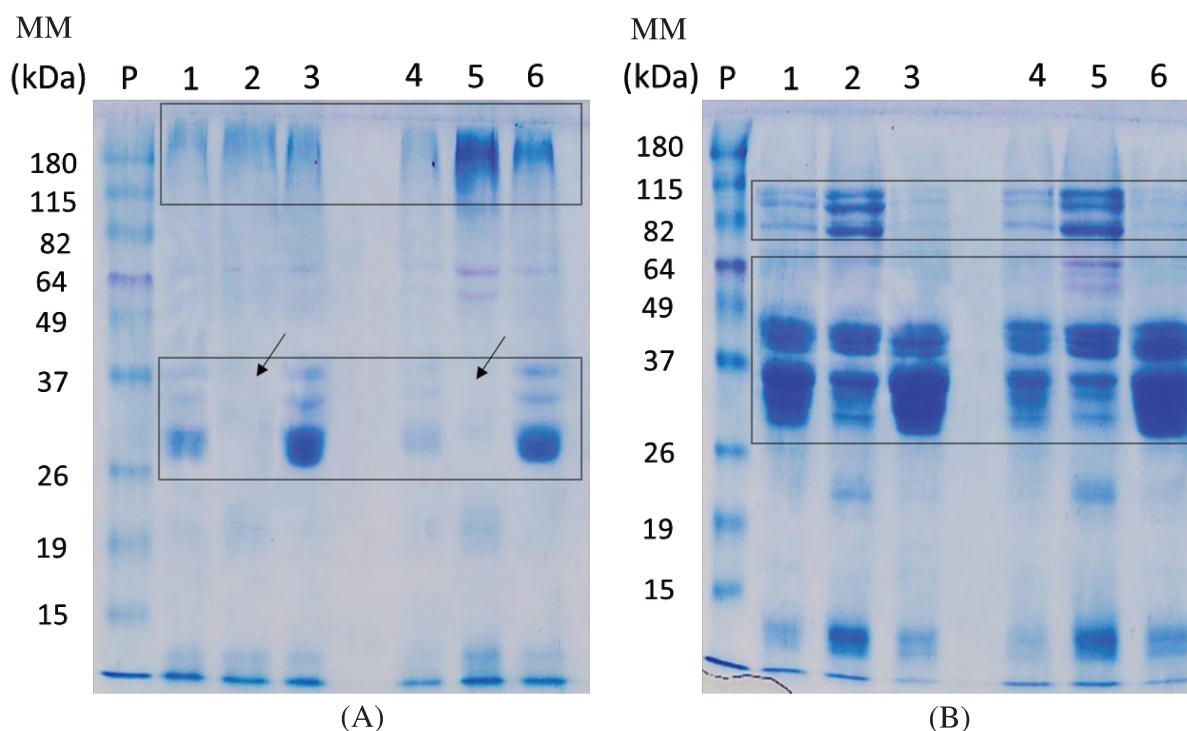


Figura 3.4 Perfil eletroforético das amostras de glúten asiático e europeu e suas respectivas frações de glutenina e gliadina em meio não-redutor (A) e em meio redutor (B), obtido por análise de eletroforese SDS-PAGE. P: Padrão de massa molecular; 1: Glúten A; 2: Glutenina A; 3: Gliadina A; 4: Glúten E; 5: Glutenina E; 6: Gliadina E

As bandas referentes às gluteninas de baixa massa molecular (LMW) e às α -, β -, γ - e ω -gliadinas podem ser observadas na faixa entre 27 e 60 kDa, sendo que na faixa de 27 a 40 kDa correspondem às α -, β -, γ - gliadinas e as LMW com média e alta mobilidade e a banda na faixa de 60 kDa corresponde às ω -gliadinas e às LMW de baixa mobilidade molecular (Shewry *et al.*, 1986). Porém, como pode ser observado nas amostras de gluteninas de ambas as origens (2 e 5), esta banda representa em maioria a fração de LMW de baixa mobilidade, visto que nessas amostras a banda aparece com maior intensidade e nas amostras de gliadinas (3 e 6) aparece apenas sutilmente.

Na análise de eletroforese por SDS-PAGE das amostras em condições redutoras, há uma clara sobreposição entre as bandas de glutenina LMW e das gliadinas nas amostras de glúten das diferentes origens. No gel com amostras não redutoras (Figura 3.4 - A) observa-se que apesar das gliadinas apresentarem alguns traços de glutenina em sua composição, como foi visto anteriormente, o mesmo não aconteceu com as gluteninas, visto que não aparecem bandas na faixa de 27 e 60 kDa na fração das gluteninas. Portanto, pode-se afirmar que as bandas observadas no gel para a fração de glutenina em condições redutoras são de origem

exclusivamente polimérica, ou seja, correspondem somente às bandas de LMW gluteninas, que estão ligadas por pontes dissulfeto.

Os resultados obtidos condizem com o que é encontrado na literatura. Wan et al. (2013) em seus estudos avaliaram diferentes glútenes de diferentes cultivares de trigo por eletroforese e encontraram as bandas correspondentes às gluteninas HMW e LMW, bem como às gliadinas nas mesmas faixas de massa molecular que as encontradas neste trabalho, para todos os cultivares analisados. Resultados semelhantes foram obtidos por Nadeem et al. (2016) e Melnyk et al. (2012), os quais avaliaram por eletroforese SDS-PAGE a composição em proteínas de glútenes de diferentes cultivares de trigo.

A partir do gel das amostras em condições redutoras apresentado na Figura 3.4 utilizou-se o software *Gel Analyser 2000* para analisar qualitativamente as diferenças nas intensidades das bandas entre os glútenes A e E. As frações de gliadina e glutenina dos glútenes de diferentes origens também foram avaliadas, porém não é correto comparar essas frações entre elas, visto que são frações ricas em gluteninas ou gliadinas, e não frações puras das mesmas. Sendo assim, não é possível definir a concentração de cada amostra e, portanto, a intensidade das bandas pode estar correlacionada qualitativamente com a concentração e pureza da amostra e não com a quantidade que de fato há em cada uma das amostras.

A Tabela 3.5 apresenta o percentual de intensidade das faixas de massa molecular entre 27-35, 40-70 e 80-115 kDa em relação a intensidade total das bandas de cada proteína analisada por SDS-PAGE em condições redutoras. Os dados referentes às amostras de glúten A e E, mostram que em ambos os casos os maiores percentuais de intensidade estão presentes na região de 27 kDa a 35 kDa, correspondente às frações de gliadinas e gluteninas LMW de alta mobilidade. Porém, o glúten A apresenta maior percentual nesta região que o glúten E. Por outro lado, o glúten E apresenta maior percentual de intensidade na região correspondente às gluteninas HMW (80 kDa a 115 kDa) e na região correspondente às gluteninas LMW de baixa mobilidade e às ω -gliadinas (40-70 kDa) do que o glúten A. Assim, é provável que o glúten de origem asiática possua um maior conteúdo em α -, β -, γ - gliadinas em relação ao glúten de origem europeia, o qual possivelmente apresenta maior fração de gluteninas de alta e baixa massa molecular.

Os dados referentes às frações ricas em gliadina das duas origens mostram que a extração foi eficiente e que estas apresentam um alto grau de pureza, visto que o maior percentual está concentrado na região referente às gliadinas. Em relação às frações ricas em glutenina, observa-se que o percentual está bem distribuído entre as regiões referentes às gluteninas HMW e LMW, mostrando que a extração foi eficiente.

Tabela 3.5 Percentual de intensidade das faixas de massa molecular, em relação à intensidade total de cada proteína analisada por SDS-PAGE em condições redutoras

MM (kDa)	Percentual em relação a intensidade total (%)					
	Glúten A	Glúten E	Glutenina A	Glutenina E	Gliadina A	Gliadina E
80-115	9,01	15,19	38,96	33,01	4,26	4,39
40-70	30,11	35,86	21,68	35,44	9,44	10,25
27-35	60,88	48,96	39,36	31,55	86,30	85,36

MM: massa molecular; A: glúten de origem asiática; E: glúten de origem europeia

3.3.2 Caracterização dos PSAs

3.3.2.1 Aparência visual dos PSAs laminados

A Figura 3.5 apresenta a aparência visual dos PSAs à base de glúten, laminados sobre o filme de pectina. A face superior é composta pelo filme de pectina, que apresentou alta transparência. A face em contato com a placa é referente ao adesivo sensível à pressão, o qual apresentou-se amarelado e com alta rugosidade, que pode ser observada através do filme de pectina.



Figura 3.5 Aparência visual dos PSAs à base de glúten laminados sobre filme de pectina

3.3.2.2 Umidade

A Tabela 3.6 apresenta a umidade das amostras de adesivos de glúten de origem asiática e europeia e das amostras elaboradas com as respectivas frações ricas em glutenina e gliadina com diferentes proporções de glicerol, acondicionadas por 48 h a 58% de UR. Devido ao baixo rendimento na extração da fração rica em glutenina a partir do glúten de origem europeia, não foi possível realizar todos os ensaios, então optou-se pelo ensaio com proporção de 1:1 de proteína e glicerol. Assim, nas demais análises deste adesivo serão apresentados somente os resultados para esta proporção de proteína e glicerol.

A partir dos resultados de umidade obtidos, verificou-se que independente da fração utilizada para o desenvolvimento dos adesivos, o teor de umidade aumentou com o aumento na proporção de glicerol presente na amostra, o que já era esperado, por se tratar de um plastificante hidrofílico. Porém, o incremento da umidade em relação ao conteúdo de glicerol foi maior nas amostras de adesivo desenvolvidas a partir das frações ricas em glutenina e gliadina. As amostras de adesivos contendo uma proporção de proteína e glicerol de 1:1 apresentaram maior conteúdo de umidade nas frações de origem europeia do que nas frações de origem asiática, independente da fração utilizada, com diferença estatística significativa ($p < 0,05$). Isto se deve, provavelmente, ao fato de que o Glúten E apresentou menor diâmetro médio que o Glúten A, o que significa que esta matéria-prima apresenta maior área superficial para interagir, tanto com o glicerol, quanto com as moléculas de água, aumentando a sua higroscopicidade e de suas frações. Além disso, o glúten de origem europeia apresentou maior conteúdo de lipídios em sua composição. Assim, a maior interação com grupos hidrofóbicos, pode ter deixado mais grupos hidrofílicos disponíveis para interação com a água e glicerol, causando este incremento na umidade.

Devido à composição dos adesivos produzidos neste trabalho (matérias-primas hidrofílicas), deseja-se que a umidade dos adesivos seja semelhante ao substrato a ser aplicado, a fim de que a transferência de umidade de um material para o outro não interfira nas propriedades adesivas dos PSAs. O aumento na umidade dos adesivos, pode influenciar negativamente na sua coesividade, o que prejudica suas propriedades adesivas.

Tabela 3.6 Umidade dos adesivos de glúten de diferentes origens e suas respectivas frações ricas em glutenina e gliadina com diferentes proporções de glicerol, acondicionadas 48 h a 58% UR

Matéria-prima	Proporção proteína:glicerol	Umidade (%)	
		Asiático	Europeu
Glúten	1,0 : 0,2	12,82 ^a ± 0,08	13,9 ^a ± 0,6
Glúten	1,0 : 0,6	34,3 ^a ± 0,4	35,7 ^a ± 0,4
Glúten	1,0 : 1,0	47,3 ^b ± 0,3	49,2 ^a ± 0,3
Glúten	1,0 : 1,4	57,5 ^a ± 0,5	58,6 ^a ± 0,3
Glutenina	1,0 : 0,2	19,5 ± 0,5	-
Glutenina	1,0 : 0,6	54 ± 1	-
Glutenina	1,0 : 1,0	59,0 ^b ± 0,7	63,4 ^a ± 0,1
Glutenina	1,0 : 1,4	76 ± 3	-
Gliadina	1,0 : 0,2	13,52 ^b ± 0,04	18,8 ^a ± 0,6
Gliadina	1,0 : 0,6	37,3 ^b ± 0,2	43,1 ^a ± 0,2
Gliadina	1,0 : 1,0	54,8 ^b ± 0,1	56,7 ^a ± 0,4
Gliadina	1,0 : 1,4	63,1 ^a ± 0,3	64,6 ^a ± 0,4

^{a, b} Letras diferentes, em uma mesma linha, indicam diferença estatística significativa ($p < 0,05$).

3.3.2.3 Adesividade

A Tabela 3.7 apresenta os resultados de força de adesão dos adesivos obtidos a partir dos glúten das duas origens e de suas frações ricas em gluteninas e gliadinas, os quais foram avaliados sobre a placa de Petri de vidro. Além disso, apresenta a força de adesão dos adesivos aplicados sobre um filme de pectina (PSAs laminados).

Os adesivos obtidos a partir do glúten A e suas frações, avaliados individualmente, apresentaram, em geral, maior adesividade do que os adesivos obtidos a partir do glúten E e suas frações. Porém, no caso dos adesivos obtidos a partir do glúten houve uma inversão nesse comportamento se aplicados sobre o filme de pectina. Assim, os PSAs laminados obtidos a partir do glúten E apresentaram maior adesividade do que os de glúten A, com diferença estatística significativa ($p < 0,05$) nos ensaios com proporção de glúten:glicerol de 1:0,6 e 1:1. Ensaios preliminares mostraram que os lipídios prejudicam o potencial adesivo do PSA desenvolvido. Assim, é provável que o maior conteúdo de lipídios presente na amostra do glúten E tenha prejudicado seu desempenho individual. Porém, quando aplicado sobre o filme de pectina, a transferência de glicerol do filme para o adesivo pode ter contribuído para diminuir a interferência dos lipídios nas propriedades de adesão.

A partir dos resultados, pode-se observar também que os maiores valores de força de adesão obtidos foram observados, em geral, nas amostras contendo proporção de proteína/glicerol de 1:1, independente da fração utilizada. Os maiores valores observados, no entanto, foram para as amostras obtidas a partir das frações ricas em glutenina e gliadina. Observa-se também que as amostras contendo baixo conteúdo de glicerol, ou seja, ensaios com proporção de proteína/glicerol de 1:0,2, apresentaram um aumento na força de adesão quando aplicados sobre o filme, apesar de apresentarem baixa adesividade quando analisados individualmente. Isso ocorre, provavelmente, devido à transferência de massa do glicerol presente no filme de pectina para a porção adesiva do PSA laminado, até alcançar condições de equilíbrio, visto que o filme base contém uma proporção muito maior de glicerol em sua composição (1:1,5 pectina/glicerol). No entanto, devido à complexidade das matérias primas utilizadas e das condições de processamento e de secagem para a obtenção dos PSAs, estimar o comportamento e as interações químicas que ocorreram entre os componentes não é trivial.

Tabela 3.7 Força de adesão dos adesivos de glúten de diferentes origens e suas respectivas frações ricas em glutenina e gliadina com diferentes proporções de glicerol

Matéria-prima	Razão Ptn:Gli	Adesivo _ Força (N)		Filme + Adesivo _ Força (N)	
		Asiático	Europeu	Asiático	Europeu
Glúten	1,0:0,2	0,03 ^{bE} ± 0,01	0,07 ^{aD} ± 0,01	1,9 ^{bFG} ± 0,2	2,5 ^{aD} ± 0,2
Glúten	1,0:0,6	4,8 ^{aD} ± 0,9	3,6 ^{bC} ± 0,3	3,6 ^{bDEF} ± 0,5	4,6 ^{aBC} ± 0,5
Glúten	1,0:1,0	5,4 ^{aCD} ± 0,9	3,5 ^{bC} ± 0,3	5,2 ^{bCDE} ± 0,8	6,8 ^{aA} ± 0,9
Glúten	1,0:1,4	4,6 ^{aD} ± 0,8	4,1 ^{aBC} ± 0,4	3,7 ^{aDEF} ± 0,6	4,3 ^{aBC} ± 0,8
Glutenina	1,0:0,2	0,07 ^E ± 0,01	-	0,12 ^G ± 0,07	-
Glutenina	1,0:0,6	7,3 ^B ± 1,0	-	6,1 ^{CD} ± 2,0	-
Glutenina	1,0:1,0	10,2 ^{aA} ± 0,6	5,9 ^{bAB} ± 0,5	12,2 ^{aA} ± 1,9	5,5 ^{bAB} ± 1,2
Glutenina	1,0:1,4	5,0 ^D ± 0,7	-	7,4 ^{BC} ± 1,8	-
Gliadina	1,0:0,2	0,07 ^{aE} ± 0,01	0,07 ^{aD} ± 0,01	2,7 ^{aEFG} ± 0,1	2,4 ^{aD} ± 0,3
Gliadina	1,0:0,6	5,0 ^{aD} ± 1,2	6,7 ^{aA} ± 1,1	3,7 ^{aDEF} ± 0,2	3,6 ^{aCD} ± 0,5
Gliadina	1,0:1,0	8,8 ^{aAB} ± 0,7	6,7 ^{bA} ± 1,6	9,0 ^{aAB} ± 1,6	2,9 ^{bD} ± 0,4
Gliadina	1,0:1,4	7,0 ^{aBC} ± 1,1	5,7 ^{aAB} ± 1,4	7,6 ^{aBC} ± 0,6	5,4 ^{bAB} ± 0,9

Ptn:Gli: Proteína:Glicerol. ^{a, b} Letras diferentes, em uma mesma linha, para cada tipo de amostra analisada (adesivo ou filme + adesivo), indicam diferença estatística significativa (p<0,05). ^{A-G} Letras diferentes, em uma mesma coluna indicam diferença estatística significativa (p<0,05)

Observa-se também que os adesivos obtidos a partir da fração rica em gliadina extraída do glúten E, apresentaram uma diminuição na força de adesão, quando aplicados sobre o filme de pectina, devido à possível formação de pontes de hidrogênio entre a pectina e as

gliadinas. Assim, a interação entre os dois biopolímeros pode ter afetado a adesividade do material.

O desenvolvimento de adesivos a partir das frações ricas em gluteninas e gliadinas foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito que cada proteína poderia proporcionar nas propriedades dos adesivos. Apesar de algumas formulações obtidas a partir das frações ricas em glutenina e gliadina terem apresentado resultados satisfatórios, pelo fato de se tratarem de matérias-primas com alto custo de obtenção e baixo rendimento (caso das gluteninas), optou-se por dar maior atenção às formulações obtidas a partir do glúten na sua forma integral. Porém, foi possível verificar que um balanço adequado dessas proteínas pode melhorar as propriedades dos adesivos à base de glúten.

A Figura 3.6 apresenta uma comparação entre a força de adesão dos PSAs laminados obtidos a partir dos glútenes de origem asiática e europeia e também, uma comparação com as fitas adesivas comerciais a partir de análise estatística. Como reportado anteriormente, a formulação contendo menor quantidade de glicerol não apresentou resultados satisfatórios, sendo estatisticamente diferente das fitas adesivas comerciais a 5% de significância. As demais formulações não apresentaram diferença estatística significativa comparadas a pelo menos uma das fitas adesivas comerciais ($p > 0,05$), ou seja, a partir desta análise, todas teriam condições de competir com as fitas adesivas comerciais. Finalmente, a formulação que mais se aproximou das características de força de adesão das fitas adesivas comerciais foi a de igual proporção de proteína:glicerol, isto é, 1:1 para os glútenes de ambas as origens.

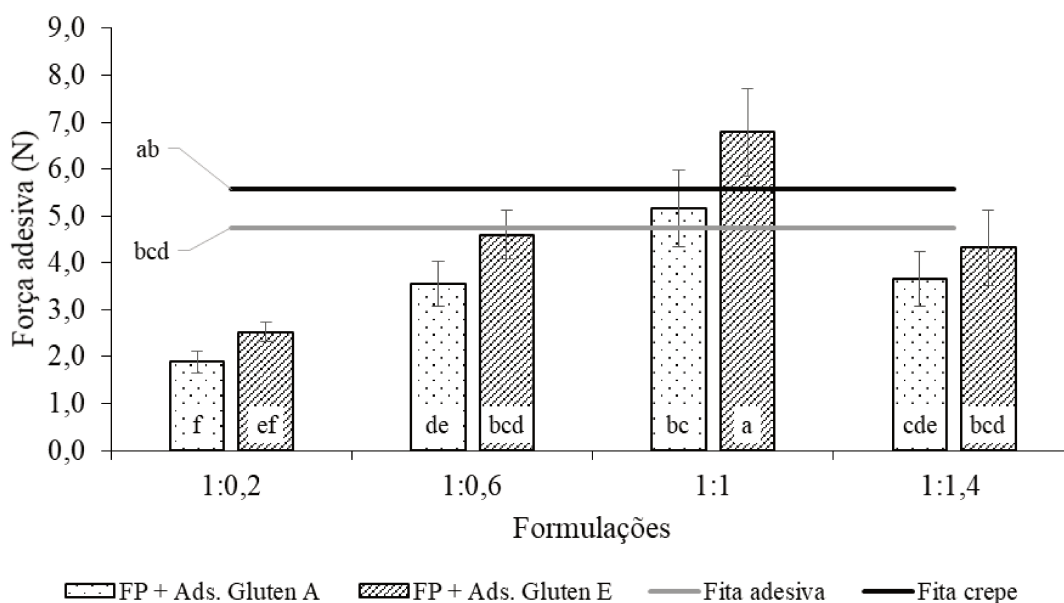


Figura 3.6 Comparação entre os PSAs laminados obtidos a partir dos glútenes A e E e as fitas adesivas comerciais. FP + Ads.: Adesivo aplicado sobre filme de pectina. ^{a-f}: Letras diferentes indicam diferença estatística significativa ($p < 0,05$).

3.3.2.4 Trabalho de adesão e coesividade

A força de adesão é uma das principais propriedades a ser avaliada quando o assunto é adesivo. Porém, além da força de adesão, muitos autores têm avaliado outros parâmetros obtidos a partir desta análise mecânica: o trabalho de adesão e a coesividade do material (Thirawong *et al.*, 2007; Boateng *et al.*, 2015; Boateng *et al.*, 2015). O trabalho de adesão representa a quantidade de energia total envolvida na separação entre “probe” e o adesivo. A coesão representa as forças intermoleculares do adesivo e é inversamente relacionada à distância da base do pico no gráfico de força x distância (Chuang, 1997; Boateng *et al.*, 2015).

As Figuras 3.7 e 3.8 apresentam o trabalho de adesão e a coesividade, respectivamente, dos adesivos obtidos a partir dos diferentes glúten e suas frações. Estes resultados foram obtidos a partir da relação força-distância, conforme apresentado na Figura 3.2. A partir dos resultados, pode-se verificar que as amostras que apresentaram maiores valores de trabalho de adesão, independente da proporção de glicerol utilizada, foram, em geral, as obtidas a partir das frações ricas em glutenina e gliadina. Porém, como pode ser observado na Figura 3.8, em geral estas amostras também apresentaram distâncias maiores, ou seja, possuem menor coesividade que as amostras obtidas a partir do glúten na sua forma integral, tanto o de origem A quanto o de origem E. Um adesivo com alta performance de resistência ao cisalhamento está associado a um alto grau de *crosslinking* e deve apresentar distâncias menores. Portanto, a distância está inversamente relacionada à performance de cisalhamento do adesivo (Chuang, 1997).

Essa tendência foi observada principalmente para as formulações contendo a mesma proporção de glicerol e proteína e na proporção de 1:1,4 de proteína e glicerol, desenvolvidos a partir da fração rica em gliadina. Um adesivo com este comportamento pode aderir a uma superfície, mas não apresenta força para manter a adesão, e pode deixar resíduos após a remoção, o que não é interessante no caso dos PSAs (O'Connor e Willenbacher, 2004). As gliadinas apresentam uma estrutura globular, a qual pode limitar suas interações com os demais componentes da formulação. Além disso, apresenta caráter viscoso, que contribui para a menor coesão do material (Brockmann *et al.*, 2009). Isso demonstra a importância das duas frações na formulação dos PSAs, visto que o componente elástico e o componente viscoso, nas proporções adequadas, garantem as propriedades de adesão e coesão, tão necessárias neste tipo de adesivos. Um comportamento semelhante foi observado para o adesivo obtido a partir do glúten A em relação ao obtido a partir do glúten E, provavelmente, por este último apresentar

um balanço mais adequado dos componentes viscoso e elástico, como demonstrado anteriormente no Item 3.3.1.5 - Tabela 3.5.

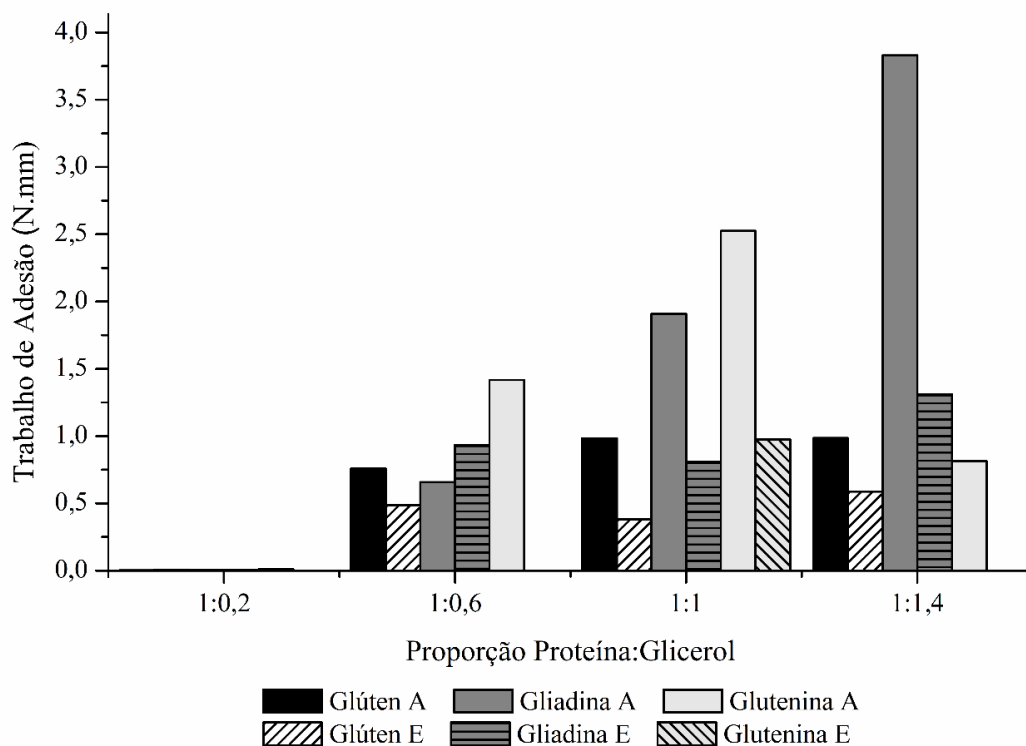


Figura 3.7 Trabalho de adesão dos adesivos dos glúten A e E e suas frações ricas em glutenina e gliadina

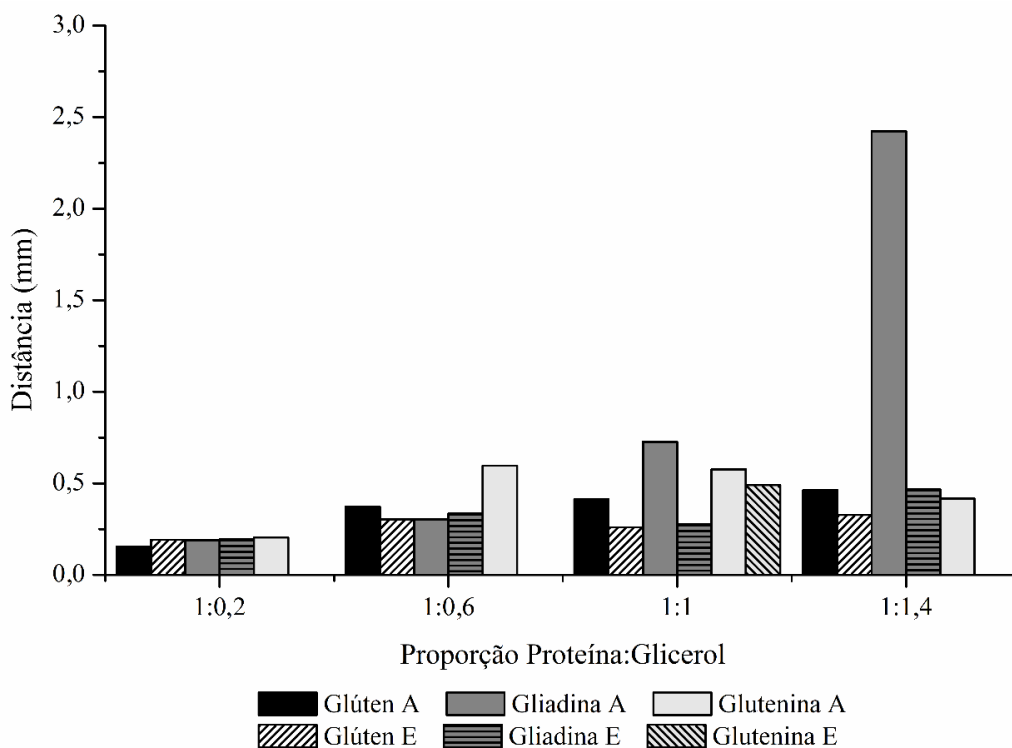


Figura 3.8 Coesividade dos adesivos dos glúten A e E e suas frações ricas em glutenina e gliadina

As Figuras 3.9 e 3.10 apresentam os resultados de trabalho de adesão e coesividade dos PSAs laminados obtidos a partir das diferentes frações analisadas, mostrando que a tendência observada para os adesivos avaliados individualmente (Figuras 3.7 e 3.8) permaneceu quando aplicados sobre o material de suporte à base de pectina. Assim, os PSAs laminados à base das frações ricas em glutenina e gliadina, mas principalmente estes últimos, apesar de apresentarem altos valores de trabalho de adesão demonstraram ter baixa coesividade.

Quando analisados os PSAs laminados obtidos a partir dos glúten A e E, observa-se que os de glúten E apresentaram valores de trabalho de adesão maiores do que os de glúten A, independente da proporção de glúten e glicerol. Quanto à coesividade, ambos apresentaram resultados semelhantes.

A partir da comparação com as fitas comerciais, observa-se que a fita crepe apresentou altos valores de trabalho de adesão e baixa coesividade, ou seja, resultados muito semelhantes às amostras de gliadina. Por outro lado, a maioria das amostras de PSAs laminados obtidos a partir dos glúten A e suas frações foram mais semelhantes aos resultados de trabalho

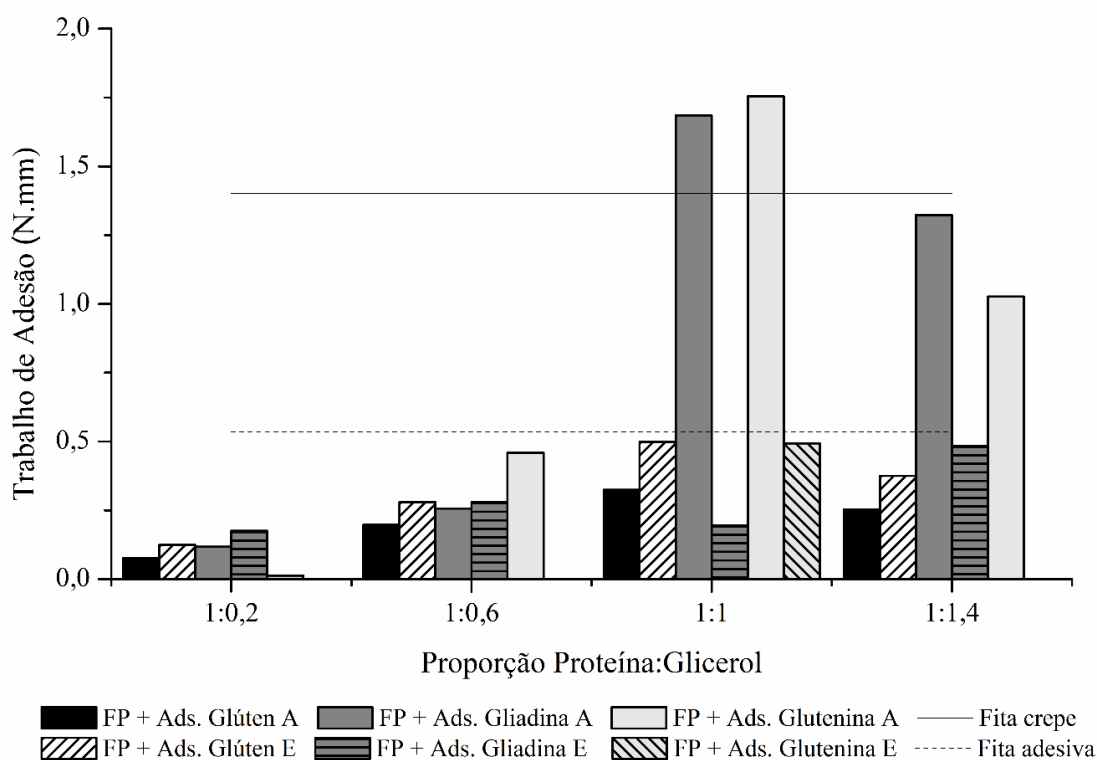


Figura 3.9 Trabalho de adesão dos PSAs laminados obtidos a partir dos glúten A e E e suas frações ricas em glutenina e gliadina. FP + Ads.: Adesivo aplicado sobre filme de pectina.

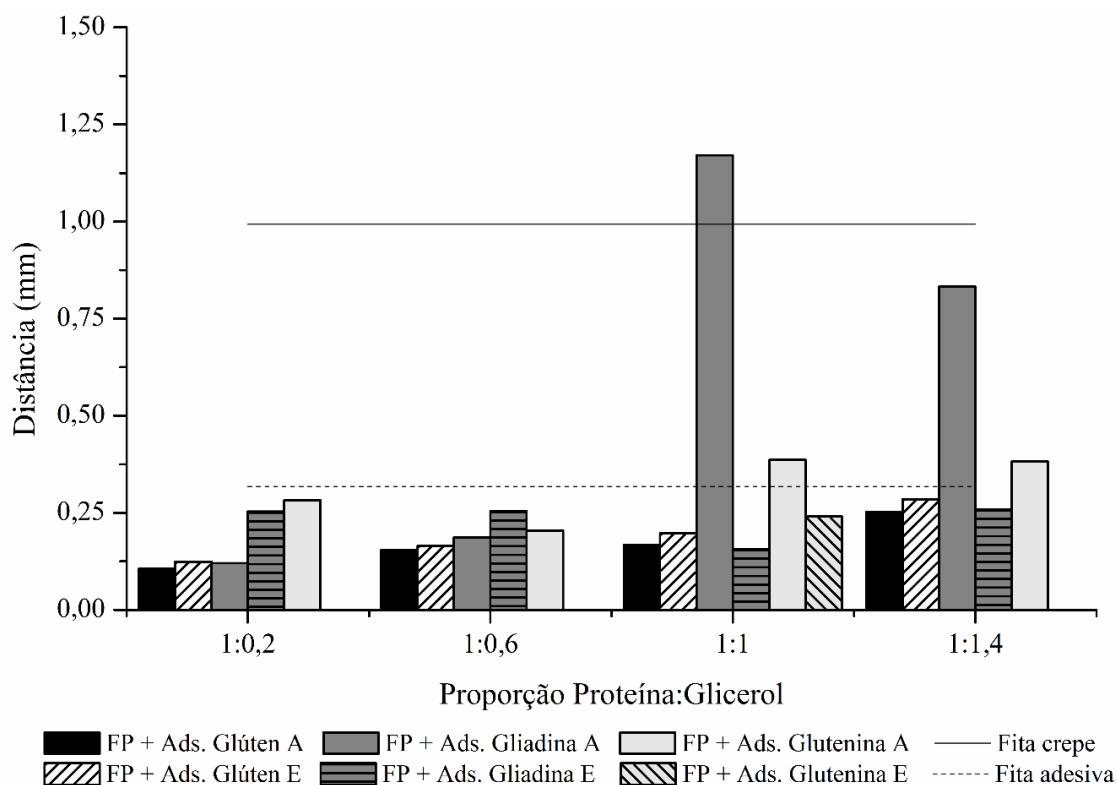


Figura 3.10 Coesividade dos PSAs laminados obtidos a partir dos glútenos A e E e suas frações ricas em glutenina e gliadina. FP + Ads.: Adesivo aplicado sobre filme de pectina.

de adesão e coesividade da fita adesiva comercial, mostrando potencial de aplicação dos adesivos desenvolvidos neste trabalho.

Por fim, confirmando os resultados de adesividade, independente da fração ou origem utilizadas, a proporção de 1:0,2 de proteína/glicerol, não apresentaram trabalho de adesão, mostrando a importância do plastificante nas características dos PSAs obtidos a partir do glúten. Assim, é importante avaliar todos os parâmetros em conjunto a fim de determinar qual a melhor formulação a ser utilizada, visto que, somente a força de adesão pode levar a erros de interpretação.

3.4 CONCLUSÃO

O glúten e suas frações ricas em glutenina e gliadina mostraram potencial para serem utilizados como matérias-primas para o desenvolvimento de adesivos sensíveis à pressão biodegradáveis e de grau alimentar, quando utilizados em conjunto com glicerol.

A proporção adequada de proteína e glicerol é muito importante, pois influencia as propriedades adesivas do glúten e suas frações. Por outro lado, a origem dos diferentes glútenos (asiático e europeu) mostrou pouca influência nas propriedades adesivas dos PSAs obtidos, muito embora algumas diferenças tenham sido observadas. Portanto, a proporção entre proteína

e glicerol e a fração do glúten utilizada (glutenina, gliadina, ou glúten na sua forma integral) mostraram ser os parâmetros mais relevantes na busca pelo adesivo com as melhores propriedades.

Os adesivos obtidos a partir das frações ricas em gliadina e glutenina, apesar de apresentarem boas propriedades de força e trabalho de adesão, mostraram ser pouco coesivos, o que limitaria a sua utilização. Assim, fica claro que a utilização dos dois componentes do glúten (componente viscoso e elástico) em conjunto são fundamentais a fim de alcançar as características ideais do adesivo proposto.

Independente da origem do glúten, a formulação que forneceu o PSA com melhores propriedades adesivas foi a que utilizou o glúten na sua forma integral como matéria-prima, na proporção de glúten:glicerol de 1:1.

REFERÊNCIAS

- Adams, R. D. **Adhesive Bonding: Science, Technology and Applications**. Elsevier Science, 2005. ISBN 9781845690755.
- Aoac. **Official methods of analysis**. 18th ed. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 2005.
- Azeredo, H. M. C.; Rosa, M. F.; Sá, M.; Souza Filho, M.; Waldron, K. W. 26 - The use of biomass for packaging films and coatings. In: (Ed.). **Advances in Biorefineries**: Woodhead Publishing, 2014. p.819-874. ISBN 978-0-85709-521-3.
- Benedek, I. Buildup and Classification of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005. p.5-54. ISBN 978-1-57444-542-8.
- Bligh, E. G.; Dyer, W. J. A RAPID METHOD OF TOTAL LIPID EXTRACTION AND PURIFICATION. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959/08/01 1959. ISSN 0576-5544.
- Boateng, J.; Burgos-Amador, R.; Okeke, O.; Pawar, H. Composite alginate and gelatin based bio-polymeric wafers containing silver sulfadiazine for wound healing. **Int J Biol Macromol**, v. 79, p. 63-71, Aug 2015. ISSN 0141-8130.
- Boateng, J. S.; Pawar, H. V.; Tetteh, J. Evaluation of in vitro wound adhesion characteristics of composite film and wafer based dressings using texture analysis and FTIR spectroscopy: a chemometrics factor analysis approach. **RSC Advances**, v. 5, n. 129, p. 107064-107075, 2015.
- Brockmann, W.; Geiß, P. L.; Klingen, J.; Schröder, B. Chemistry and Properties of Adhesives and Primers. In: (Ed.). **Adhesive Bonding**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. p.39-100. ISBN 9783527623921.
- Chuang, H. K. C., C; Paniagua, R. Avery adhesive test yields more performance data than traditional probe. **Adhesives Age**, v. 40, n. 10, p. 18, 1997.
- Day, L. Wheat gluten: production, properties and application. In: (Ed.). **Handbook of Food Proteins**: Woodhead Publishing, 2011. cap. 10, p.267-288. ISBN 978-1-84569-758-7.
- Ding, K.; John, A.; Shin, J.; Lee, Y.; Quinn, T.; Tolman, W. B.; Hillmyer, M. A. High-Performance Pressure-Sensitive Adhesives from Renewable Triblock Copolymers. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 8, p. 2537-2539, 2015/08/10 2015. ISSN 1525-7797.
- Fan, L.-S.; Zhu, C. **Size and Properties of Particles. Principles of Gas-Solid Flows**. Cambridge University Press, 1998.
- Ferdosian, F.; Pan, Z.; Gao, G.; Zhao, B. Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application. **Polymers**, v. 9, n. 2, p. 70, 2017. ISSN 2073-4360.

- Guilbert, S.; Gontard, N.; Morel, M. H.; Chalier, P.; Micard, V.; Redl, A. Formation and Properties of Wheat Gluten Films and Coatings. In: GENNADIOS, A. (Ed.). **Protein-Based Films and Coatings**. Boca Raton: CRC Press, 2002. cap. 3,
- Gutschke, E.; Bracht, S.; Nagel, S.; Weitschies, W. Adhesion testing of transdermal matrix patches with a probe tack test – In vitro and in vivo evaluation. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 75, n. 3, p. 399-404, 8// 2010. ISSN 0939-6411.
- Hamer, R. J. Gluten. In: AALBERSBERG, W. Y.; HAMER, R. J., et al. (Ed.). **Progress in Biotechnology**: Elsevier, v. Volume 23, 2003. cap. IV, p.87-131. ISBN 0921-0423.
- Hernández-Muñoz, P.; Kanavouras, A.; Ng, P. K. W.; Gava, R. Development and Characterization of Biodegradable Films Made from Wheat Gluten Protein Fractions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 26, p. 7647-7654, 2003/12/01 2003. ISSN 0021-8561.
- Hunterlab. Application note: CIE L* a* b* color scale. Virginia. 8 1996.
- Jenkins, C. L.; Siebert, H. M.; Wilker, J. J. Integrating Mussel Chemistry into a Bio-Based Polymer to Create Degradable Adhesives. **Macromolecules**, v. 50, n. 2, p. 561-568, 2017/01/24 2017. ISSN 0024-9297.
- Jinapong, N.; Supphantharika, M.; Jamnong, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 2, p. 194-205, 2008/01/01/ 2008. ISSN 0260-8774.
- Kim, N.; Li, Y.; Sun, X. S. Epoxidation of Camelina sativa oil and peel adhesion properties. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 1-8, 2015/02/01/ 2015. ISSN 0926-6690.
- Laemmli, U. K. Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4. **Nature**, v. 227, n. 5259, p. 680-685, 08/15/print 1970.
- Li, Y.; Wang, D.; Sun, X. S. Copolymers from epoxidized soybean oil and lactic acid oligomers for pressure-sensitive adhesives. **RSC Advances**, v. 5, n. 35, p. 27256-27265, 2015.
- Melnyk, J. P.; Dreisoerner, J.; Marcone, M. F.; Seetharaman, K. Using the Gluten Peak Tester as a tool to measure physical properties of gluten. **Journal of Cereal Science**, v. 56, n. 3, p. 561-567, 11// 2012. ISSN 0733-5210.
- Morris, C. F.; Rose, S. P. Wheat. In: HENRY, R. J. e KETTLEWELL, P. S. (Ed.). **Cereal Grain Quality**, 1996. cap. 1, p.3-54.
- Nadeem, M.; Anjum, F. M.; Khan, M. R.; Sajjad, M.; Hussain, S.; Arshad, M. S. Electrophoretic Characteristics of Gluten Proteins as Influenced by Crop Year and Variety. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 4, p. 897-910, 2016/04/02 2016. ISSN 1094-2912.

- Norajit, K.; Kim, K. M.; Ryu, G. H. Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. **Journal of Food Engineering**, v. 98, n. 3, p. 377-384, 2010. ISSN 0260-8774.
- Nordqvist, P.; Thedjil, D.; Khosravi, S.; Lawther, M.; Malmström, E.; Khabbaz, F. Wheat gluten fractions as wood adhesives-glutenins versus gliadins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 3, p. 1530-1538, 2012.
- O'Connor, A. E.; Willenbacher, N. The effect of molecular weight and temperature on tack properties of model polyisobutylenes. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 24, n. 4, p. 335-346, 8// 2004. ISSN 0143-7496.
- Ortolan, F.; Steel, C. J. Protein Characteristics that Affect the Quality of Vital Wheat Gluten to be Used in Baking: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 3, p. 369-381, 2017. ISSN 1541-4337.
- Park, K. H.; Seong, K.-Y.; Yang, S. Y.; Seo, S. Advances in medical adhesives inspired by aquatic organisms' adhesion. **Biomaterials Research**, v. 21, n. 1, p. 16, October 10 2017. ISSN 2055-7124.
- Pocius, A. V. Adhesion and Adhesives Technology. In: (Ed.). **Adhesion and Adhesives Technology (Third Edition)**: Hanser, 2012. p.I-XVI. ISBN 978-3-446-42748-8.
- Shewry, P. R.; Tatham, A. S.; Forde, J.; Kreis, M.; Mifflin, B. J. The classification and nomenclature of wheat gluten proteins: A reassessment. **Journal of Cereal Science**, v. 4, n. 2, p. 97-106, 1986/04/01 1986. ISSN 0733-5210.
- Song, Y.; Zheng, Q. Dynamic rheological properties of wheat flour dough and proteins. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 3, p. 132-138, 3// 2007. ISSN 0924-2244.
- Thirawong, N.; Nunthanid, J.; Puttipipatkachorn, S.; Sriamornsak, P. Mucoadhesive properties of various pectins on gastrointestinal mucosa: an in vitro evaluation using texture analyzer. **Eur J Pharm Biopharm**, v. 67, n. 1, p. 132-40, Aug 2007. ISSN 0939-6411 (Print).
- Tsiami, A. A.; Bot, A.; Agterof, W. G. M.; Groot, R. D. Rheological Properties of Glutenin Subfractions in Relation to their Molecular Weight. **Journal of Cereal Science**, v. 26, n. 1, p. 15-27, 1997/07/01/ 1997. ISSN 0733-5210.
- United_Nations. UN Contrade Database. 2017. Disponível em: < <https://comtrade.un.org/data> >. Acesso em: 15/01/2018.
- Wan, Y.; Gritsch, C. S.; Hawkesford, M. J.; Shewry, P. R. Effects of nitrogen nutrition on the synthesis and deposition of the ω -gliadins of wheat. **Annals of Botany**, December 15, 2013 2013.
- Wieser, H. Chemistry of gluten proteins. **Food Microbiology**, v. 24, n. 2, p. 115-119, 4// 2007. ISSN 0740-0020.

Wrigley, C. W. Gluten: A Balance of Gliadin and Glutenin. In: (Ed.). **Gliadin and Glutenin: The Unique Balance of Wheat Quality**: AACCI International, 2006. cap. 1

Žilić, S.; Barać, M.; Pešić, M.; Dodig, D.; Ignjatović-Micić, D. Characterization of Proteins from Grain of Different Bread and Durum Wheat Genotypes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 9, p. 5878-5894. ISSN 1422-0067.

Capítulo 4

BIODEGRADABLE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES PRODUCED FROM VITAL WHEAT GLUTEN

*Results from this Chapter were submitted to
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and
Engineering Aspects.*

BIODEGRADABLE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES PRODUCED FROM VITAL WHEAT GLUTEN

Tanara Sartori¹, Gabriela Feltre¹, Paulo Jose do Amaral Sobral², Rosiane Lopes da Cunha¹,
Florença Cecília Menegalli (*in memoriam*)¹

¹ Department of Food Engineering, School of Food Engineering, University of Campinas,
Campinas 13083862, SP, Brazil

² Department of Food Engineering, School of Animal Science and Food Engineering,
University of São Paulo, Pirassununga 13635-900, SP, Brazil

ABSTRACT

This work aimed at evaluating the influence of glycerol concentration and storage relative humidity (RH) at 25 °C on gluten-based adhesive properties. Adhesive aging and adhesive application over different food substrates were also evaluated. For such purpose, three adhesive formulations were developed from different gluten:glycerol ratios (1:0.6, 1:1, and 1:1.4), which were applied over a pectin-based film as support material. The adhesives presented better adhesion and cohesion properties when stored at 58% UR. The formulation with the best adhesive properties was the 1:1 gluten:glycerol ratio. The degradation of the adhesives during aging was considered small in the first thirty days. The adhesives presented potential to be applied on food grade materials with low hydrophilicity. Thus, the adhesives produced in this work represent a good alternative to synthetic based adhesives due to their satisfactory adhesiveness properties and storage stability.

Keywords: Adhesion; Biodegradable; Tack; Peel Adhesion.

4.1 INTRODUCTION

Adhesives are widely used in daily life tasks and for biomedical applications, but the main technological importance of adhesives is in the several industry segments. Practically all industries use adhesives in some part of the process, mainly in the product packaging step. However, there is a concern about the fact that most commercial adhesives are derived from non-renewable and limited fossil sources, presenting low biodegradability. Thus, a large amount of non-biodegradable waste is generated per year, consequently contaminating the environment (Czech et al., 2013). In this sense, the application of biodegradable raw materials for adhesives production has received special attention from the industry and researchers around the world (Qi & Sun, 2010; Wool, 2013; Wu, 2014; Yanhua, Longlong, Jiyu, Haiyan, & Libin, 2015).

Biopolymers emerged as an alternative to non-biodegradable sources since biological processes naturally recycle these biodegradable polymers. Many biopolymers are derived from plants that consume atmospheric CO₂, and their biodegradation process converts bioresources into CO₂, CH₄, water, biomass, and other natural substances (Doi & Fukuda, 1994). Some examples of biodegradable polymers extracted from plants are polysaccharides such as starch and pectin and proteins like gluten and soy protein (Czech et al., 2013; Hettiarachchy, Kalapathy, & Myers, 1995; Nordqvist, Lawther, Malmström, & Khabbaz, 2012).

Several researches have been carried out around the world aiming to find efficient natural materials to replace synthetic materials in adhesives production. However, the challenge is to find biopolymers that can produce high performance adhesives, such as that presented by the synthetic adhesives. Recently, copolymers and oligomers from lactic acid were used to obtain adhesives, which presented bonding performance able to compete with established commercial products and are favorable candidates for fully biobased self adhesives (Jenkins, Siebert, & Wilker, 2017; Y. Li, Wang, & Sun, 2015). Advances in dental adhesives were also reported by Münchow and Bottino (2017) showing that biomolecules and nanocompounds are efficient to improve the properties of this adhesive type. Lignin, starch, and plant proteins such as soy, cotton, canola, and wheat gluten have been used in the development of wood adhesives showing that the petroleum-based adhesives can be fully replaced by starch- or plant protein-based adhesives, despite that the ultimate products have lower water resistance and bonding strength. The perspectives are that in a near future the synthetic adhesives can be replaced by natural based adhesives with similar performance (Ferdosian, Pan, Gao, & Zhao, 2017).

Among the several existing adhesives, pressure sensitive adhesives (PSAs) are the most common type found for consumer products, which are usually presented as self-adhesive tapes and labels. Generally, PSAs present a laminated structure, which comprises a support material with required mechanical properties over which the adhesive component is applied. In the case of labels, addition of a release liner is necessary (Benedek, 2005a). PSAs differently from the other adhesive types, typically stick to a surface upon contact without any chemical reaction, only by a slight finger pressure. This property makes PSAs particularly easy and safe to use as label and adhesive tape, among others (Creton, 2003). In general, PSAs are composed by components that present elastic and viscous properties (Benedek, 2005c; Satas, 2005). Additionally, plasticizers are commonly added to the PSAs formulation aiming the improvement of the adhesives flexibility (Benedek, 2005b). The complex set of technological properties of the PSAs makes it difficult to find a suitable biopolymer for their production.

Vital wheat gluten (also named vital gluten) is the isolated protein from wheat. The term “vital” refers to the preservation of functional viscoelastic properties of gluten after the isolation process (Morris & Rose, 1996). Vital gluten contains about 80% of protein, and some residues of starch, fibers and lipids. The main proteins of gluten are glutenin and gliadin, which are responsible for its unique viscoelastic properties. Gliadin is a single-chain protein with a mean molecular weight around 40,000 Da, corresponding to the viscous component of gluten. Glutenin is the elastic component of gluten showing a mean molecular weight around 3,000,000 Da (Ortalo-Magne & Goodwin, 1990). Due to the unique properties of gluten, this protein is widely used as reinforcement of flours to produce bakery products (Day, 2011), but has also been used for preparing plastic films and as a component of adhesives for wood, due to its characteristics of viscoelasticity, adhesiveness, and thermoplasticity (Azeredo, Rosa, Sá, Souza Filho, & Waldron, 2014; D'Amico, Müller, & Berghofer, 2013; Lei et al., 2010). In this way, vital wheat gluten consumption has increased. According to United Nations database (2017), in 2016, imported wheat gluten reached 1 million tons in 125 countries and regions evaluated, increasing 2% from 2015; USA was one of the top 3 importers of wheat gluten. In the same year, Belgium, France and China were the top 3 exporters, counting for 52% of global total export.

Glycerol is a plasticizer, which can be added to the PSAs formulations. This component is a polyol alcohol widely used as a plasticizer in cosmetics, toiletries, personal care products, pharmaceutical formulations and also in foodstuffs, among other applications. Glycerol has no known negative environmental effects and it is characterized by its high hygroscopicity, which is attributed to its molecular structure composed by a 3-carbon chain

with 3 hydroxyl groups (Pagliaro & Rossi, 2010). Therefore, it is necessary to use an adequate amount of this compound in the formulations in order to control the absorption of water by the products (Farahnaky, Saberi, & Majzoobi, 2013).

Thus, the objective of this work was to evaluate the influence of glycerol concentration and storage relative humidity on the adhesiveness properties of gluten-based pressure sensitive adhesives over a pectin-based support film.

4.2 MATERIAL AND METHODS

4.2.1 Material

Low-methoxyl pectin (GENU Pectin Type LM-102 AS-BNB) kindly supplied by CP Kelco Brasil S/A (São Paulo, Brazil), was used to obtain the adhesive carrier film. Vital wheat gluten (Fooding Group Limited – China) imported by Pantec (São Paulo, Brazil) was used to obtain the adhesives. All the other chemicals were analytical reagent grade.

4.2.2 Carrier film production

The pectin-based carrier film was produced as described by Norajit, Kim, and Ryu (2010). The pectin film was prepared by dispersing pectin (4% w/w) in water under mechanical stirring at 25 °C for 30 min. This solution was heated up to 70 °C before the addition of glycerol (1.5 w/w of pectin) and this mixture was kept for 15 min under stirring. Next, calcium chloride (0.005 w/w of pectin) was added to the suspension, maintaining it for another 15 min under stirring. Then, ~50 g of the film-forming solution was casted on acrylic plates (18 cm x 21 cm) in order to obtain support films with thickness of ~75 µm. The films were dried at 40 °C and 50% relative humidity (RH) for 15 h in a B.O.D. Incubator (Model MA-415UR, Marconi, Brazil) equipped with a control system for drying temperature and RH.

After drying, 200 mL of 2% (w/v) CaCl₂ solution was poured onto the dried pectin film for 30 s. Then the film was redried at 40 °C until it could be easily removed from the plate where it was formed. The film used for adhesives application was equilibrated at 58% RH at 25 °C for 48 h before being evaluated for comparison purposes.

4.2.3 Adhesive production and aging evaluation

The gluten-based adhesives were produced with different gluten and glycerol ratios of 1:0.6, 1:1, and 1:1.4 (named 1_0.6, 1_1 and 1_1.4), respectively. The adhesives were obtained from 7% (w/w) of gluten, the respective glycerol proportions and a 50% (v/v) aqueous-ethanol solution. Gluten was dispersed in absolute ethanol and glycerol in water (separately) under mechanical stirring at 25 °C, until complete gluten dispersion and glycerol solubilization. Then both dispersions were mixed and heated at 70 °C under mechanical stirring for 10 min.

The adhesive solution (20 mg/cm² dry basis) was spread over the dry pectin-based carrier film and dried at 40 °C and 40% RH for 12 h. The dried adhesives were equilibrated at 33%, 58% or 90% RH at 25 °C for 48 h before being evaluated.

Aging of the PSAs was evaluated during storage at 58% RH and 25 °C for 60 days. Adhesive samples were conditioned with the sticking side in contact with the air. Adhesive properties of the samples were analyzed after 2, 15, 30, and 60 days of storage.

4.2.4 Adhesives characterization

4.2.4.1 Functional groups evaluation

The adhesive samples were cut into small pieces (10 mm x 10 mm) and dehydrated in a desiccator containing silica gel (~0% RH) for two weeks. After this period, the 4.2.4.1 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of the adhesive side were recorded on a spectrophotometer (JASCO International Co., Ltd., model 6100) attached to a Universal Attenuated Total Reflectance (UATR) device. The analyses were accomplished in the infrared region, with 20 scans, wavenumbers ranging from 4000 to 650 cm⁻¹ were covered, with a 4 cm⁻¹ spectral resolution (Vicentini, Dupuy, Leitzelman, Cereda, & Sobral, 2005). A sample of the pectin-based film support was also analyzed.

4.2.4.2 Adhesive morphology and roughness

The adhesive morphology was observed from an optical microscope SCOPE A1 – Zeiss (Germany) using 100x magnification. The images were acquired by using the Carl Zeiss Axio Vision Rel. software 4.8.2.

A 3D laser scanning confocal microscope (LSCM) with a laser wavelength of 408 nm from Keyence, model VK-X200 series, Osaka, Japan was used to map the surface roughness of the adhesives. The acquired images were treated with the GWYDDION 2.4 software. The LSCM measurements provided qualitative data (topographic images) as well as quantitative data, such as roughness. Adhesive roughness was calculated by using the root-mean square (R_{RMS}) deviation of the heights of the various features imaged by LSCM (Huang & Gupta, 2001) (Equation 4.1).

$$R_{RMS} = [(Z_1^2 + Z_2^2 + Z_3^2 + \dots + Z_N^2)/N]^{0.5} \quad (4.1)$$

where Z_i are the height deviations from the data plane, and N is the number of points in the sample area.

The adhesive roughness was calculated based on the developed interfacial area ratio (S_{dr}) as presented in Equation 4.2. The surface is considered smooth when $S_{dr}=0$ and this parameter becomes higher with the surface roughness.

$$S_{dr} = \frac{(\text{textured surface area}) - (\text{cross sectional area})}{(\text{cross sectional area})} \quad (4.2)$$

4.2.4.3 Moisture and water-soluble fraction

The adhesives moisture content was analyzed using a gravimetric method by drying the samples at 105 °C for 24 h (AOAC, 2005), in triplicate. The water-soluble fraction (S) was determined according to the methodology described by Gontard, Guilbert, and Cuq (1992). Three discs (diameter = 20 mm) of each adhesive were stored in a desiccator containing silica gel (~0% RH) for 48 h. The adhesive samples were weighed, to obtain the initial dry weight (W_i), and immersed into 50 mL of water containing sodium azide (0.2 g/ L) at 25 °C for 24 h, under sporadic manual agitation. After this period, the solution containing the adhesive discs was filtered, and insoluble matter was dried at 105 °C for 24 h. The resulting material was weighed for determination of the final dry weight (W_f). The analyses were carried out in quadruplicate, and the adhesive water-soluble fraction (S , in %) was calculated according to Equation (4.3).

$$S = \frac{(W_i - W_f)}{W_i} \cdot 100 \quad (4.3)$$

4.2.4.4 Contact angle

The contact angle of adhesives was measured at 25 °C using a tensiometer Tracker-S (Teclis, Longessaigne, France). A 10 µL droplet of Mili-Q water was placed on the adhesive and the angle calculated from the slope formed with the basis of the droplet (contact angle) was measured and expressed in degrees. A minimum of five measurements per adhesive was carried out.

4.2.4.5 Optical properties

Color of adhesive samples (diameter = 0.05 m) were performed on a colorimeter (UltraScan VIS, HunterLab, Virginia, EUA) operating in the transmittance mode. The CIELab system (Hunterlab, 1996) and illuminant D65 (daylight) were used. The instrument was calibrated against a standard white reference plate. The color parameters were directly classified by the EasyMatch QC software: L* (white = 100, black = 0); a* (red = positive, green = negative); and b* (yellow = positive; blue = negative). The color difference (ΔE^*) was determined from Equation 4.4.

$$\Delta E^* = [(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2]^{1/2} \quad (4.4)$$

A polyethylene film was used as standard ($L_0^* = 96.33$, $a_0^* = 0.06$, and $b_0^* = 0.28$) to calculate ΔE^* . The experiments were performed at least in triplicate and results are presented as mean values.

4.2.4.6 Light transmittance (Tr)

Light transmission was measured by transmittance (%) with the aid of an UV-visible spectrophotometer (Varian Model Gary 1G, Mulgrave, Australia) operating in the wavelength range of 200–800 nm with an accuracy of 0.1 nm. Three replicates of each adhesive were tested.

4.2.4.7 Adhesiveness tests

All the adhesiveness tests were conducted in a TA.TX Plus Texture Analyzer with the aid of the software Texture Exponent 32 (Stable Micro Systems, Surrey, UK, England). An average of five determinations was taken in each case.

4.2.4.7.1 Loop tack and peel adhesion

A scalpel was used to cut the samples into 25 mm wide and 175 mm long strips. The loop tack tests were conducted according to the standard method FTM n. 9 (FINAT, 2001b). The loop was formed and the adhesive-laminated part was mildly descended into contact with a cleaned glass plate (contact area of 25 mm²) before being debonded at a testing rate of 5 mm/s. The adhesive tack was defined as the maximum force in the detachment. The 180-peel adhesion tests were conducted according to the standard method FTM n. 1 (FINAT, 2001a). The peeling rate used was 5 mm/s. Peel strength values of each sample were calculated by the mean force as a function of the displacement.

4.2.4.7.2 Dynamic shear

The adhesive shear strength was determined according to the standard method FTM n. 18 (FINAT, 2001c). The samples were cut into strips of 25 mm x 125 mm. The adhesive strips were bonded to a glass surface with a total area of 25 mm². The shear strength was determined as the peak force from a plot of force versus time. Shear strength was expressed as the maximum force in Newton per 25 mm width (N/25 mm).

4.2.5 Adhesive application

The adhesiveness of gluten based laminated PSAs was evaluated on substrates with different hydrophilicities. Apple peel, pork foot skin, mangos (inside part) and flatbread were the substrates tested.

4.2.5.1 Contact angle of substrates

The contact angle of the substrates was measured at 25 °C using a tensiometer Tracker-S (Teclis, Longessaigne, France). A 10 µL droplet of Mili-Q water or soy oil was placed on the each substrate and the angle calculated from the slope formed with the basis of the droplet (contact angle) was measured and expressed in degrees. A minimum of five measurements per substrate was carried out.

4.2.5.2 Adhesive force evaluation

The adhesiveness of the PSA on the substrates was evaluated in a TA.TX Plus Texture Analyzer with the aid of the program Texture Exponent 32 (Stable Micro Systems, Surrey, UK, England). Before the test, the adhesive samples were stored at 58% RH for 48 h. The test was conducted with an acrylic probe of 20 mm diameter, in which a piece of PSA of the same size was attached, with the adhesive side facing down. Then, the probe containing the adhesive sample was moved down at a speed of 1 mm/s until touching the substrate, remaining in contact for 2 s at a constant force of 5 N and returning at a speed of 10 mm/s. The force required to separate the adhesive from the substrate was recorded as the force of adhesion.

4.2.6 Statistical analysis

The results were submitted to analysis of variance (ANOVA) and the Tukey test of multiple comparisons. The significance level was set at 5% for comparison of the differences between the means of the adhesive properties.

4.3 RESULTS AND DISCUSSION

4.3.1 Functional groups evaluation

Figure 4.1 presents the FTIR absorbance spectra of the 1_0.6, 1_1, and 1_1.4 adhesive formulations (adhesive side), the gluten powder (raw material), and the pectin film for comparison purposes. The spectra are presented in the region ranging between 700 and 3800 cm^{-1} (a) and between 700 and 1800 cm^{-1} (b). Typical bands of C-H stretching modes emerged at 2800 cm^{-1} and 3000 cm^{-1} . A broad feature attributed to the intermolecular H-bonded O-H stretching modes was observed at $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, which was provided by the hydration degree of

the samples (Figure 4.1-a) (Sivam, Sun-Waterhouse, Perera, & Waterhouse, 2012, 2013). Figure 4.1-b presents the spectra in the region between 700 and 1800 cm^{-1} aiming better evaluation of the bands in the region of interest.

Amide I, Amide II and Amide III are often used to determine the gluten protein secondary structure. The bands that arose in the FTIR spectra between 1570 and 1720 cm^{-1} , and between 1470 and 1570 cm^{-1} , are associated to Amide I (80% C=O stretch, 10% C-N stretch) and Amide II (60% N-H, 30% C-N stretch and 10% C-C stretch) bands, respectively (Li, Dobraszczyk, Dias, & Gil, 2006; Nawrocka, Miś, & Niewiadomski, 2017; Sivam et al., 2012, 2013). The bands that emerged between 1430 and 1470 cm^{-1} (Li et al., 2006) and between 1200 and 1350 cm^{-1} (Nawrocka et al., 2017) correspond to Amide III (complex band resulting from several coordinate displacements). The spectra show that the typical protein bands emerged in the same wavenumber for all adhesive samples, but slightly shifted at Amide I band and Amide II band as compared to the same bands of the gluten spectrum. This behavior can be assigned to the adhesive process conditions and also to the moisture content of the samples, since the adhesives presenting high glycerol content have greater affinity by the water as explained previously.

The features that appeared around 800 and 1200 cm^{-1} are considered polysaccharide fingerprints because they are associated with the coupled C-O and C-C stretching vibrations of the polysaccharide molecules (Urias-Orona et al., 2010). These bands were observed in the gluten and gluten-based adhesives spectra possibly because of the residual starch present in the raw material. Furthermore, the pectin support film as polysaccharide also presented bands emerging in this region, which can justify the presence of higher intensity bands in this region in the adhesive spectrum as compared to the gluten powder. However, these bands are also attributed to the absorption bands of glycerol (Guerrero, Retegi, Gabilondo, & de la Caba, 2010), which was evident in our results since adhesive formulations presented bands of higher intensity in this region, as the glycerol content increased in the composition. Indeed, a higher band intensity was observed at higher glycerol content – meaning that there was an increase in the number of free hydroxyl groups of glycerol available to bind water molecules and increase the moisture content of the adhesives (Ramos et al., 2013). Furthermore, these more intense peaks could be attributed to some interaction (e.g. hydrogen bonds) between glycerol and protein (Jiang, Li, Chai, and Leng, 2010).

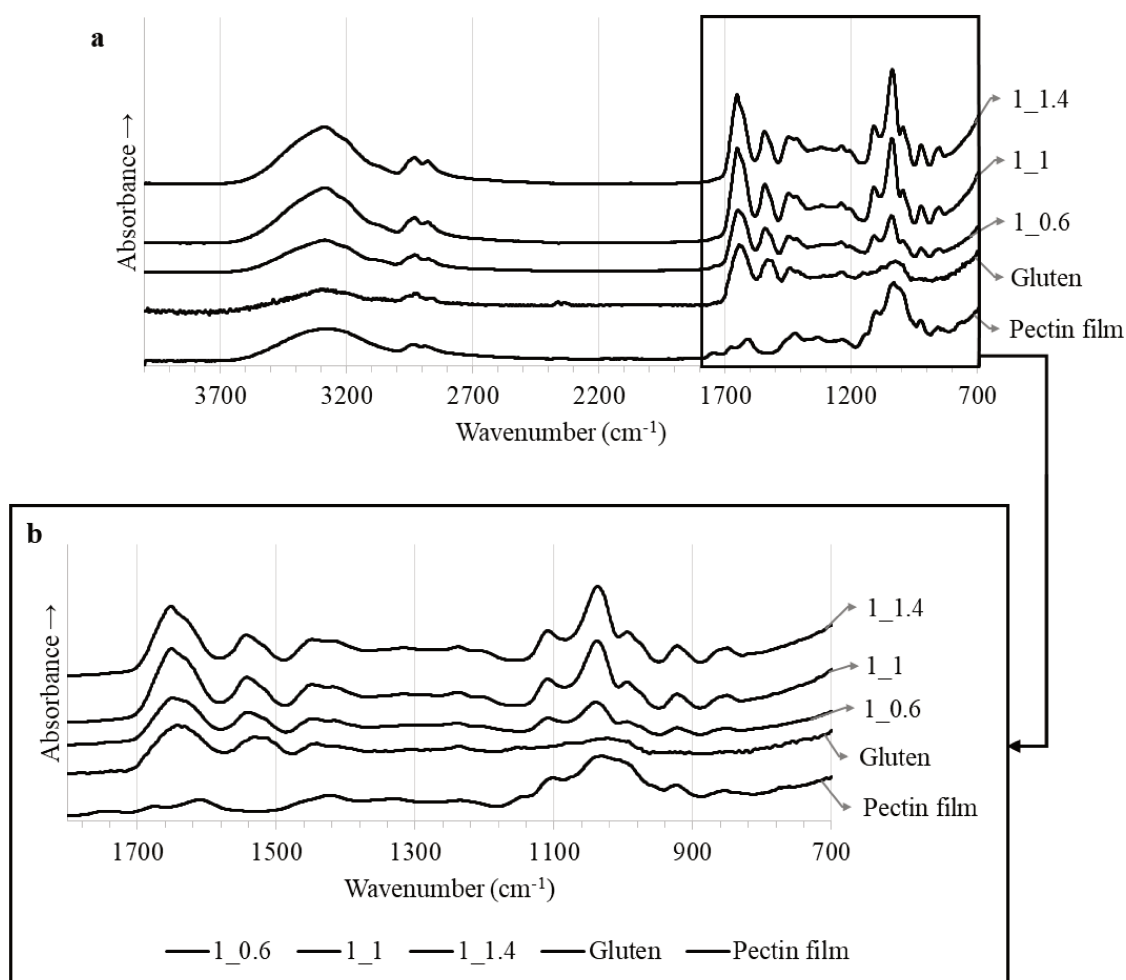


Figure 4.1 FT-IR spectra of adhesives, the raw material (gluten), and the pectin film in the region from (a) 700 to 3800 cm^{-1} and (b) 700 to 1800 cm^{-1} .

4.3.2 Adhesive moisture content

Table 4.1 shows the moisture content of the adhesives and of the pectin support film stored for 48 h at different relative humidity conditions (33%, 58% and 90% RH). The 1_0.6 adhesive presented the same moisture content of the pectin film, irrespective of the storage RH, showing that at lower glycerol concentration in the adhesive formulation the moisture content is regulated by the support film, which has a high content of this plasticizer. The moisture content of all adhesive formulations augmented with the increase of the storage relative humidity. However, the moisture of the 1_1 and 1_1.4 formulations did not show statistical differences when stored at 33% and 58% RH and the same occurred with the 1_0.6 and 1_1 formulations when conditioned at 90% RH. In addition, higher glycerol content led to greater water absorption due to free hydroxyl groups verified in FTIR spectra, conferring a high hygroscopic character to glycerol, which attracts and holds the water molecules (Ramos et al.,

2013). The increase in the moisture content of adhesives can also be explained by the hydrogen bonds formed with –OH groups from amino or hydroxyl groups of non-crosslinked proteins (Ramos et al., 2013).

Table 4.1 Moisture content (% w.b.) of the adhesives stored at different relative humidity conditions

Adhesive	Relative humidity		
	33%	58%	90%
1_0.6	27.0 ± 0.1 ^{bC}	35.1 ± 0.7 ^{bB}	50.0 ± 2.4 ^{bA}
1_1	40.6 ± 2.5 ^{aB}	46.9 ± 1.0 ^{aA}	49.8 ± 0.5 ^{bA}
1_1.4	38.8 ± 3.0 ^{aB}	46.10 ± 0.01 ^{aB}	59.5 ± 2.3 ^{aA}
Pectin film	26.4 ± 0.8 ^{bC}	32.0 ± 1.7 ^{bB}	53.1 ± 1.4 ^{bA}

^{a-b} Same letters in the same column means that there were no statistical difference between the values ($p > 0.05$). ^{A-C} Same letters in the same line means that there were no statistical difference between the values ($p > 0.05$). (w.b.): wet basis

4.3.3 Adhesive surface roughness and morphology

Figure 4.2 depicts the profilometry images, the surface profile and the morphology of adhesives. Table 4.2 presents the adhesive roughness obtained from the profilometry images obtained from LSCM, which was expressed by the root mean square (R_{RMS}) and by the surface area ratio (S_{dr}).

From the R_{RMS} values, it could be supposed that the 1_1 adhesive sample presented the roughest surface as compared to the 1_0.6 and the 1_1.4 adhesive formulations. However, the profilometry and microscopy images, and the surface profile as well, show that the 1_1 adhesive structure is different from the others by the larger areas with similar z-values on the surface. Therefore, R_{RMS} was not a good parameter to compare the surface roughness of the adhesive samples, considering the very different surface patterns observed in Figure 4.2. The surface of the 1_1 adhesive (Figure 4.2a) presented large slopes at high z-values (red region) and narrow slopes at low z-values (blue and green regions). Thus, the average standard deviation was higher, since no peaks were observed at intermediate z-values (yellow region), near to the average.

A higher surface roughness is represented by a higher surface area (Masters & Gilbertson, 1993) and the 1_1 adhesive presented the lowest surface area as compared to

adhesives with lower (1_0.6) and higher (1_1.4) glycerol content. Therefore the surface profile of this adhesive is in fact more homogeneous than the other adhesive formulations, according to the S_{dr} values and images from the Figure 4.2. These results show that the 1_1 formulation presents a good ratio protein:plasticizer, leading to a more homogeneous surface. Moreover, a better solubilization of gluten proteins could be achieved by the components balance of the 1_1 formulation.

Lin, Hu, and Lee (2009) reported that some relation exists between the molecules' interaction strength (e.g., -H bonding) and the material roughness. They discussed that weak molecular interactions create rougher structures as a consequence of the poor molecules aggregation. Furthermore, different dissolution rates exert effect on the roughness of the structure. A smoother surface is obtained if the intermolecular interactions become more pronounced (increasing glycerol content), since a higher number of molecules can aggregate and clusters are formed more uniformly. However, a stronger increase in the interactions can again augment the surface roughness. Thus, there is a more adequate glycerol and protein content that fields intermediate surface roughness, as observed for 1_1 formulation.

The adhesive roughness is an important parameter of the pressure sensitive adhesives (PSAs). The roughness can be related with the contact area of the adhesive with the substrate during the application, as well as the adhesive wetting onto substrate. Some PSA products with protrusions have been produced (US Patent n. 6,194,062 B1), which could avoid problems of premature adhesion by means of an initial contact formed by the protrusions in the adhesive surface (Hamilton & McGuire, 2001). In this sense, it is necessary to find the adequate roughness of the material aiming materials with good adhesive properties.

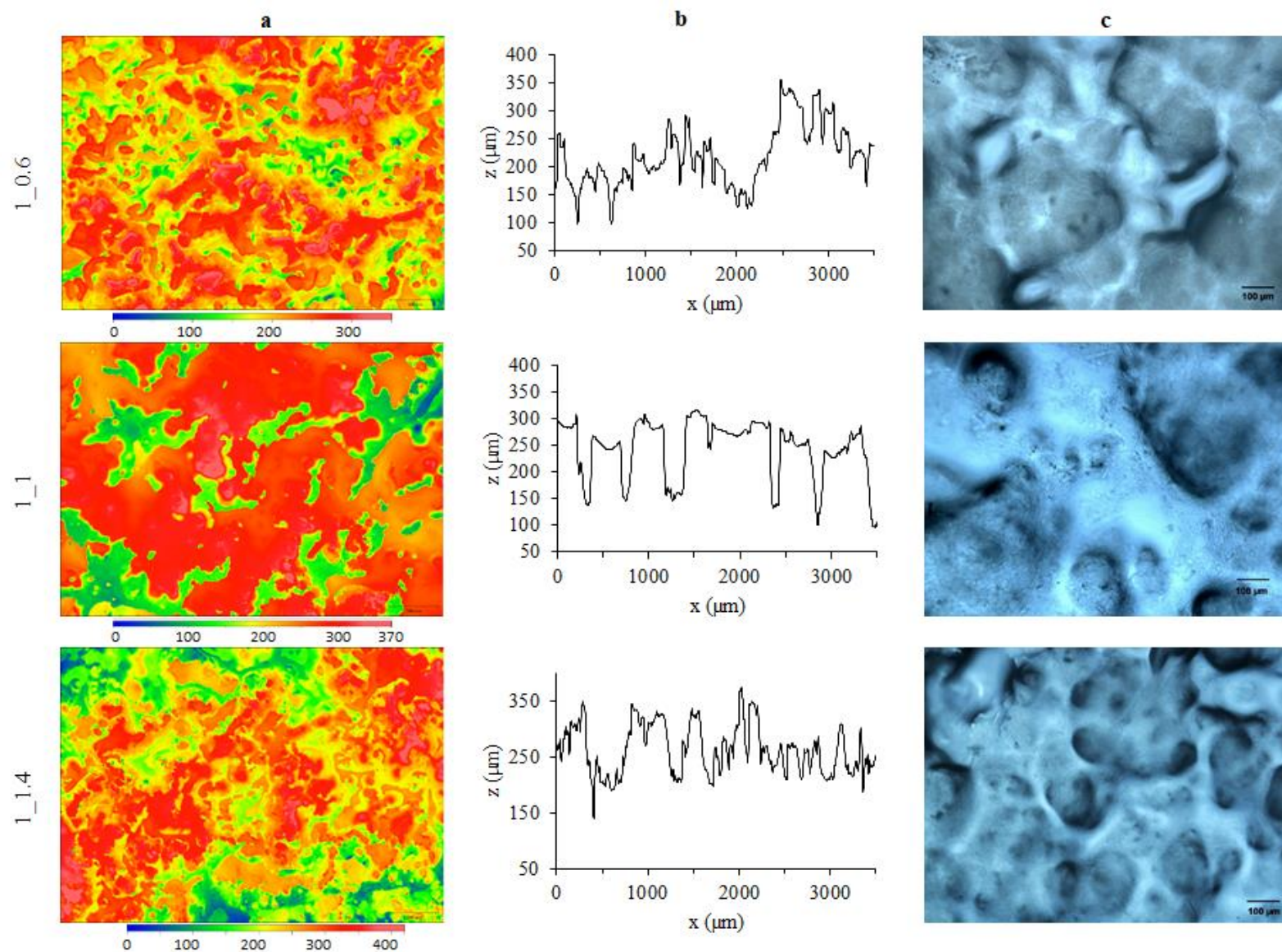


Figure 4.2 (a) Profilometry images, (b) surface profile and (c) morphology of the 1_0.6, 1_1 and 1_1.4 adhesives

Table 4.2 Adhesive roughness parameters obtained by the root mean square (R_{RMS}) and the surface area ratio (S_{dr})

Adhesive	R_{RMS} roughness (μm)	S_{dr}
1_0.6	$46.9 \pm 5.0^{\text{b}}$	1.03
1_1	$60.2 \pm 5.1^{\text{a}}$	0.70
1_1.4	$52.3 \pm 3.8^{\text{b}}$	1.45

^{a-b} Same letters in the same column means that there are no statistical differences between the values ($p > 0.05$).

4.3.4 Adhesive water-soluble fraction and contact angle

Figure 4.3 depicts the water soluble fraction and the contact angle of the 1_0.6, 1_1 and 1_1.4 adhesives. The water-soluble fraction can be directly related with the glycerol content as observed for adhesive moisture content. The presence of glycerol allowed water to penetrate easily in the structure due to highly mobile channels created in the matrix, which does not occur at low glycerol concentrations (Cherian, Gennadios, Weller, & Chinachoti, 1995).

The contact angle was defined by Young (1805) as the angle (θ) between the solid surface and a tangent drawn on the droplet surface that passes through the triple point of the air-liquid-solid phases. This definition corresponds to the angle (θ) at equilibrium for a smooth, chemically homogeneous, rigid, insoluble, and nonreactive surface. However, this is not true in the case of real surfaces. Then, the use of the contact angle in real systems must be adapted to the physicochemical properties of the solid tested in order to obtain reliable information. Wenzel (1949) established a relationship between surface roughness and wettability, as described by Equation (4.5).

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y \quad (4.5)$$

where θ_w is the measured Wenzel's contact angle, θ_Y is the Young contact angle and r is the roughness ratio, which is defined as the ratio between the actual and projected solid surface area ($r=1$ for a smooth and $r>1$ for a rough surface) and can be calculated from the S_{dr} parameter previously defined in Equation 4.2 (Equation 4.6).

$$r = 1 + S_{\text{dr}} \quad (4.6)$$

Figure 4.3 presents the Young contact angle and the Wenzel contact angle for comparison purposes. The wettability increased with the roughness. The adhesive samples with higher surface roughness (1_0.6 and 1_1.4) presented the lower contact angles. Whereas, the 1_1 adhesive presented a high contact angle nearest to 82° . The contact angle reduction by increasing the roughness is associated to a droplet spreading along the cavities formed by the roughness acting as a solvent reservoir. Thus, even small changes in the material surface can cause an improvement in its hydrophilic properties (Kubiak, Wilson, Mathia, & Carval, 2011). The difference between the Young and Wenzel contact angles was more pronounced for adhesives with higher surface roughness because the r factor increased by increasing the surface roughness (Tran & Webster, 2013).

The material surface energy is important in adhesion processes, in which forces act at and across an interface. Contact angle characterization is an indirect method to determine the material wettability (Dann, 1970). A thorough adhesive spread out on the substrate is required for an optimum adhesion, i.e. the attractive forces between the adhesive and adherent must be maximized (Belcher, Wohl, Hopkins, & Connell, 2010). In general, for good wetting and adhesion the adhesive surface tension should be lower than the substrate surface tension, or they should be at least equal (Butt et al., 2008). In this way, despite the lowest wettability of the formulation 1_1 among the formulations studied, this adhesive presented a contact angle lower than 90° , showing a reasonable wettability to promote a good adhesion. Furthermore, good adhesion properties depend also of the substrate surface tension over which it will be applied.

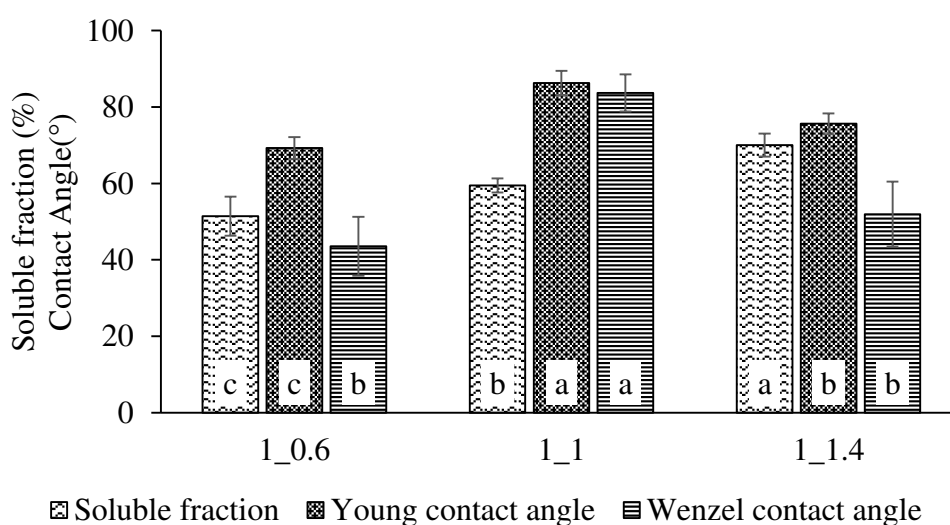


Figure 4.3 Water soluble fraction and contact angle of adhesives. a, b, c: Same letters in the columns of the same style means that there are no statistical differences between the values ($p > 0.05$).

4.3.5 Optical properties and light transmittance

Table 4.3 and Figure 4.4 presents the optical properties and the light transmittance of 1_0.6, 1_1 and 1_1.4 adhesives and of the pectin support film, respectively. The 1_0.6 adhesive presents the lowest lightness, as compared to the other adhesive formulations. This adhesive also presented a more intense yellowish color, that is represented by the b^* parameter. Thus, the adhesives containing intermediate and lower content of gluten (1_1 and 1_1.4, respectively) showed higher transparency than the adhesive with the highest gluten content (1_0.6). The glycerol is a colorless component that could act as diluent of the gluten proteins (Sobral, Santos, & García, 2005). The higher lightness presented by 1_1 and 1_4 adhesive formulations could also be explained by the increase in glycerol content, which affected the moisture content of the formulations leading to a better reflection of light on the adhesives surfaces (Ramos et al., 2013). The optical properties of the pectin film showed that this film does not actually influence the optical properties of the adhesives (adhesive layer plus support layer), since this film presents high transparency represented by the high lightness and by the low values of the parameters a^* and b^* , as well as the ΔE^* .

Table 4.3 Optical properties of 1_0.6, 1_1, and 1_1.4 adhesives

Adhesive	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
1_0.6	49.3 ± 0.4^c	1.18 ± 0.06^a	9.9 ± 0.3^a	48.0 ± 0.3^a
1_1	57.9 ± 0.4^b	0.59 ± 0.04^b	7.2 ± 0.2^b	39.1 ± 0.4^a
1_1.4	57.0 ± 2.5^b	0.51 ± 0.04^b	6.7 ± 0.3^b	39.9 ± 2.4^a
Pectin film	85.4 ± 0.8^a	0.31 ± 0.02^c	3.7 ± 0.2^c	11.4 ± 0.8^b

^{a,b,c} Same letters in the same column means that there are no statistical differences between the values ($p > 0.05$).

The adhesives optical characteristics are important regarding consumer acceptance. In general, more transparent adhesive tapes have better acceptance by consumers. The optical properties and light transmittance of adhesives are also important when they are applied in packages, for example. Figure 4.4 depicts the light transmittance through the adhesives and the pectin support film for comparison. All the adhesive formulations presented great light barrier properties. The 1_1 and 1_1.4 adhesives had exactly the same light transmittance behavior, with higher values than the 1_0.6 adhesive, irrespective of the wavelength. On the other hand, these results indicate that the 1_0.6 adhesive formulation showed the highest light barrier (higher b^*

parameter) related with the highest gluten content. Thus, the gluten present in the adhesives formulation showed to be responsible for the differences found, since the pectin-based support film presented poor barrier to light due to its high transparency and consequently did not interfere in the light barrier properties of the adhesives. The proteins are rich in aromatic amino acids, which are able to absorb the UV light. Thus, protein-based materials are generally considered to have greater UV barrier properties (Hamaguchi, WuYin, & Tanaka, 2007).

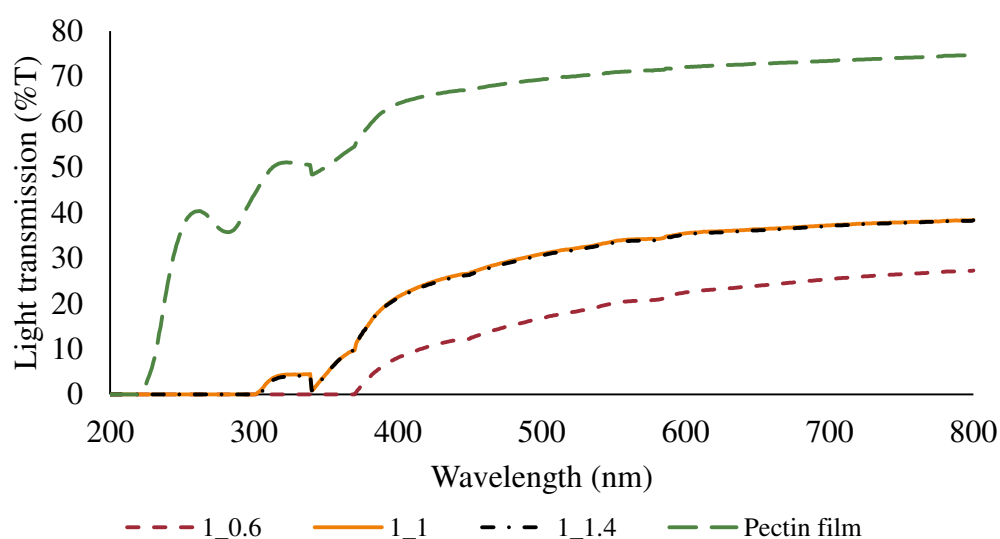


Figure 4.4 Light transmittance of 1_0.6, 1_1 and 1_1.4 adhesives and pectin film support material

4.3.6 Adhesiveness of PSAs at different relative humidities of storage – Tack, peel adhesion and shear strength

Figure 4.5 presents the tack, the peel adhesion and the shear strength of the 1_0.6, 1_1 and 1_1.4 adhesives stored at 33%, 58% and 90% RH. The tack force of the adhesives usually increased by increasing the storage RH. The 1_1.4 adhesive, however, presented lower tack at 90% RH than at 58% RH, because at 90% RH this adhesive showed poor cohesion as presented in the shear strength results. This characteristic can be related with the high final moisture content of this adhesive formulation (Table 4.1) and also with its high roughness (section 4.3.3). Water molecules are attracted by influence of the glycerol content, as well as by the water accumulation in the valleys of the rough structure of the adhesive sample. This excess of water created a low cohesive adhesive structure.

The tack force of the 1_0.6 formulation was lower than the other formulations, irrespective of the storage RH. At 33% RH the tack force values of all formulations were small as compared to the other storage RH and the 1_0.6 adhesive did not present tack in this condition. Therefore, moisture content shows to be a determinant factor to the adhesiveness of PSAs produced from biopolymers. All adhesive samples presented poor adhesive properties at the lowest moisture content, either by conditioning at low humidity or by the low content of glycerol in the formulation.

An adequate balance of the components in the adhesives formulation is important. According to Lim, Do and Kim (2006), at low tackifier content, the PSA cohesion increases and consequently the adhesive tack force is low. However, at excessively high tackifier content, the PSA is rigid and cannot bond to the surface of the substrate.

The 1_1 and 1_1.4 adhesives stored at 58% RH and 90% RH presented higher values of tack force. These formulations did not present statistical difference in the peel adhesion, showing that all of them presented good detachment properties. However, the 1_1.4 adhesive at 58% and 90% RH and the 1_1 adhesive at 90% RH presented lower cohesion than the 1_1 adhesive conditioned at 58% RH, which displayed a superior balance of tack, peel adhesion and cohesive strength. This was achieved by the correct balance of the components in the formulation combined with the storage conditions. Thus, the 1_1 adhesive formulation showed good adhesive properties at different conditions of storage, but with great adhesiveness when stored at 58% RH.

The 1_1 adhesive presented intermediate moisture content, lower roughness and higher contact angle as compared to the other adhesive formulations. The good cohesion presented by this adhesive can be related also to the hydrogen bonding in the adhesive matrix (section 4.3.1) between glycerol, gluten, and water, which permitted a physical crosslinking in the structure (Radabutra, Saengsuwan, Jitchati, & Kalapat, 2017).

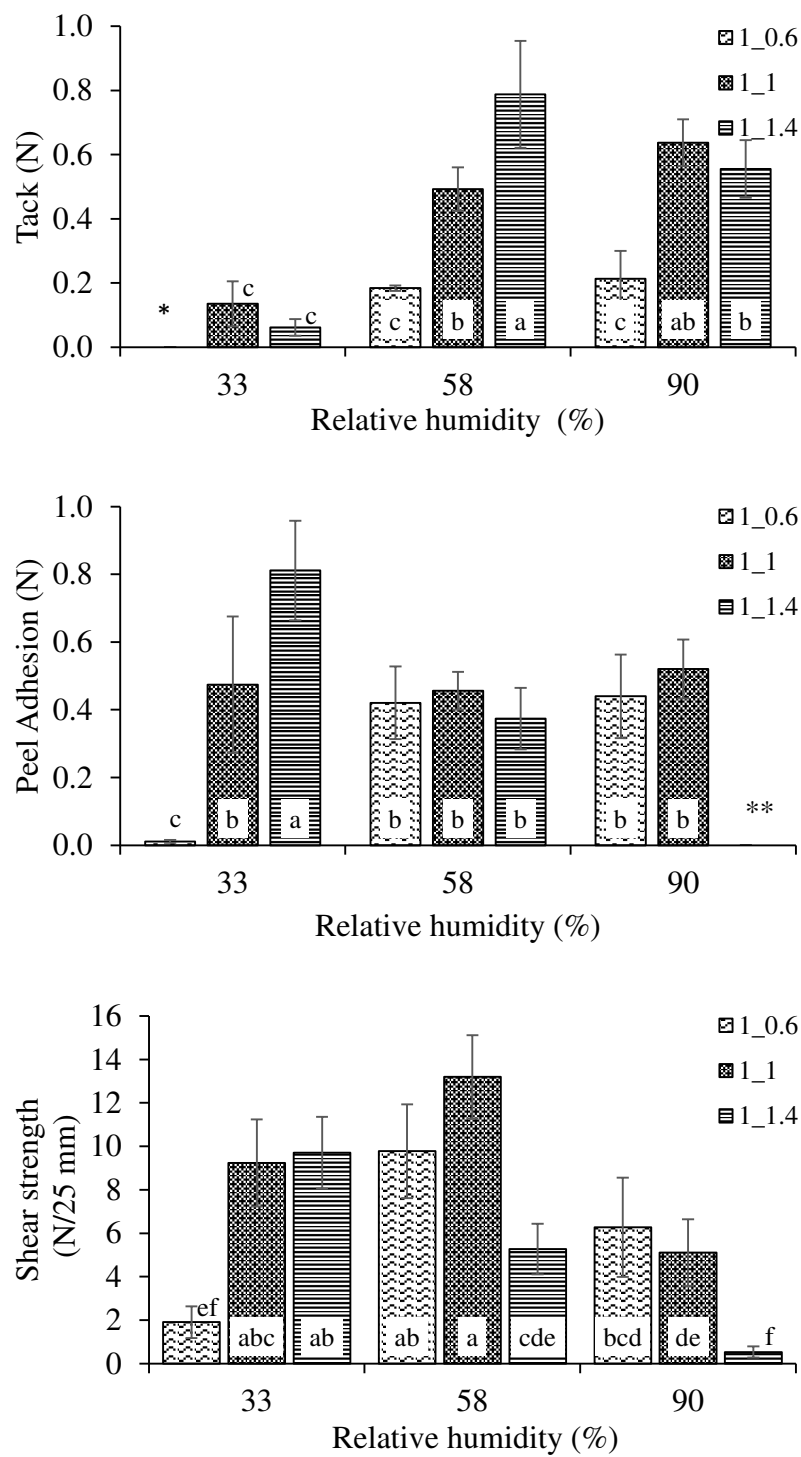


Figure 4.5 Tack, peel adhesion and shear strength of 1_0.6, 1_1 and 1_1.4 adhesives stored at 33%, 58% and 90% RH. ^{a-f}: Same letters in the columns of each graph means that there are no statistical differences between the values ($p > 0.05$); *: This sample did not present tack force; **It was not possible to measure

4.3.7 Adhesive aging

The adhesive aging evaluation is important to predict the maintenance of the adhesive properties, which are essential for technological applications of these products. Figure 4.6 presents the adhesives tack, peel adhesion and shear strength aged at 58% RH and 25 °C for 60 days. The adhesives strips were conditioned with the sticker side facing up, aiming a faster induction of aging. The 1_1 adhesive gradually lost its adhesive properties during aging, and became less cohesive, as well. The more evident difference was observed from 30 days and no statistical difference was observed from 15 to 30 days.

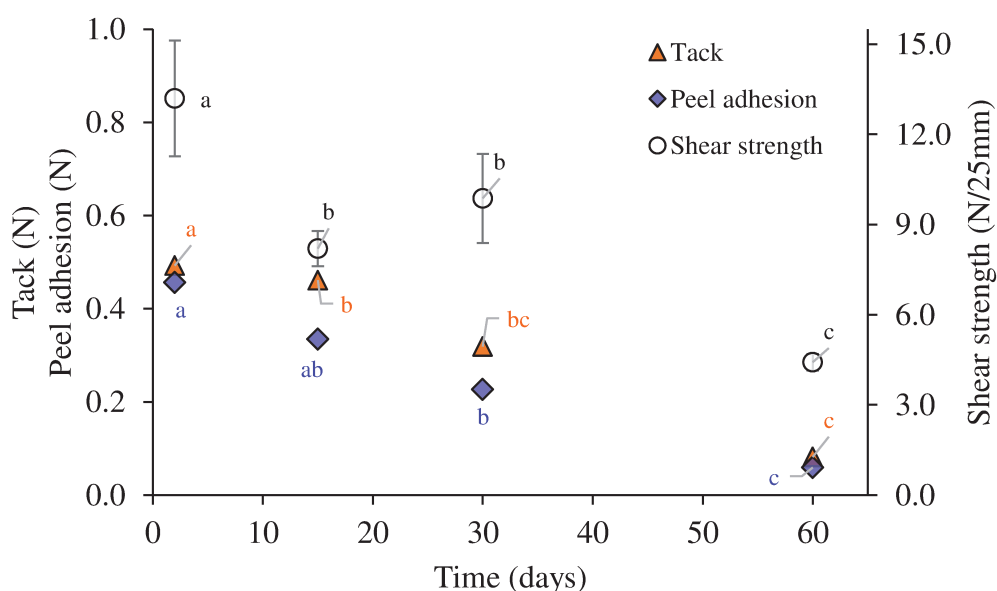


Figure 4.6 Tack, peel adhesion and shear strength of adhesive 1_1 aged for 60 days at 58% RH. ^{a, b, c}: Same letters in the same line means that there are no statistical differences between the values ($p > 0.05$).

During the aging of adhesives, some internal matrix arrangements can occur changing the conformational structure. Despite the great balance between glycerol and gluten obtained shortly after adhesives production, during storage the adhesiveness became weaker, reducing the internal cohesion of the matrix, as well as its adhesive strength. During aging, the glycerol molecules tend to migrate slowly from the inside of matrix to its surface, thus generating a more rigid structure (Park, Bunn, Weller, Vergano, & Testin, 1994), which influences adhesive properties and probably its roughness and wettability.

4.3.8 Adhesive application

4.3.8.1 Substrates characterization

Table 4.4 presents the water or soy oil contact angle onto the substrates tested at the equilibrium (300 s). Water or soy oil were used depending of the hydrophilicity degree of the substrates. The pork skin followed by the apple peel presented the lower degree of hydrophilicity, represented by the high and intermediate water contact angle values. The pork skin is rich in fat, which explains this result. On the other hand, inner structure of mango and flatbread presented the most hydrophilic structures among the substrates studied, respectively. Fruits present a hydrophilic structure due to their high content of water. In the same way, the flatbread is composed by starch, proteins and fibers, all of them of hydrophilic character.

Thus, the food grade substrates evaluated are in a good range of hydrophilicity degree, which contributes to a good understanding about the application of the adhesives studied in this work.

Table 4.4 Water and soy oil contact angle with the surface of the substrates

Sample	Drop	Density (g/cm ³)	Contact angle (°)
Apple peel	Water	0.998	54.9
Pork skin	Water	0.998	73.0
Mango	Soy oil	0.890	57.3
Flatbread	Soy oil	0.890	32.1

4.3.8.2 Adhesive properties

Figure 4.7 presents the force of adhesion of the adhesives formulated with different proportions between gluten and glycerol (1_0.6, 1_1, and 1_1.4). In general, the adhesive force was better when the adhesives were applied to the substrates with lower degree of hydrophilicity – apple peel followed by the pork skin. In this sense, the fat content in the pork skin showed to influence in the adhesive performance due to the lubricant property of this compound.

The adhesive 1_0.6 presented the poorest performance among the adhesives produced, with exception of the application over the apple peel. The adhesives 1_1 and 1_1.4

presented no statistical difference between them, irrespective of the substrate over which they were applied.

Despite the satisfactory force of adhesion when applied over the hydrophilic substrates, it is noted that this is not the best application for the adhesives produced in this work, since they are formulated with high contents of hydrophilic plasticizer (glycerol). Thus, in order to reach a better performance of these adhesives over hydrophilic substrates, plasticizers of lower hydrophilicity or changes in the protein formulation must be adopted.

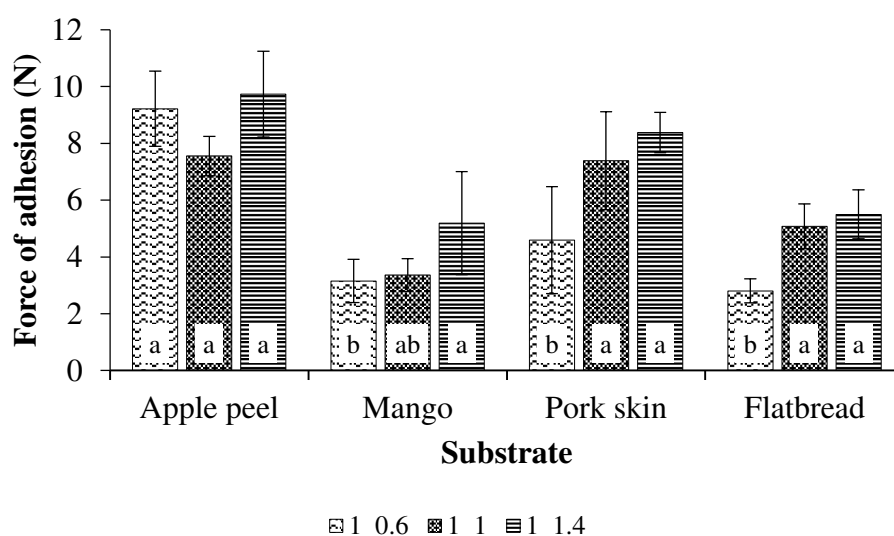


Figure 4.7 Force of adhesion of the adhesives 1_0.6, 1_1, and 1_1.4 applied on the apple peel, pork skin, mango and flatbread surface. ^{a, b}: Same letters in the columns of the same substrate indicate that there was no statistical difference ($p > 0.05$)

4.4 CONCLUSION

The adhesive physicochemical properties were influenced by the glycerol concentration and the storage relative humidity. The 1_1 formulation presented the best gluten:glycerol balance aiming at remarkable adhesiveness properties – great adhesive and cohesive strength, and good debonding property. The adhesive properties showed to depend both of the composition, as well as the storage relative humidity. The formulations usually showed excellent light barrier properties and good optical characteristics targeting consumer acceptance, as compared to the support film or the commercial adhesive tapes. Aiming at the conservation of the adhesive properties during storage, the adhesives must be adequately

conditioned, thus avoiding glycerol migration from the inside of the matrix and consequently a premature aging. However, considering that the adhesives produced are natural-based and hydrophilic, the adhesive 1_1 presented low adhesive properties degradation during the first thirty days of storage. The adhesives application showed that they presented better adhesive performance over substrates of low degree of hydrophilicity, although they also presented satisfactory adhesiveness over hydrophilic compounds. In this way, these adhesives can be potentially applied in complex food grade materials, and therefore also on less complex components. The biodegradable adhesives obtained in this study, showed to be a potential alternative to synthetic-based adhesives both for the food and pharmaceutical industry.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano) for allocation of the LSCM apparatus. Funding: This work was financially supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (140272/2014-3)

REFERENCES

- AOAC. (2005). *Official methods of analysis*. (18th ed. ed.). Washington: Association of Official Analytical Chemists.
- Azeredo, H. M. C., Rosa, M. F., Sá, M., Souza Filho, M., & Waldron, K. W. (2014). 26 - *The use of biomass for packaging films and coatings*. In *Advances in Biorefineries* (pp. 819-874): Woodhead Publishing
- Belcher, M. A., Wohl, C. J., Hopkins, J. W., & Connell, J. W. (2010). Laser surface preparation and bonding of aerospace structural composites. *SAMPE 2010 Conference*. Seattle, WA; United States.
- Benedek, I. (2005a). *Buildup and Classification of Pressure-Sensitive Products*. In *Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition* (pp. 5-54): CRC Press
- Benedek, I. (2005b). *Chemical Basis of Pressure-Sensitive Products*. In *Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition* (pp. 145-224): CRC Press
- Benedek, I. (2005c). *Manufacture of Pressure-Sensitive Products*. In *Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition* (pp. 331-472): CRC Press
- Butt, M. A., Chughtai, A., Ahmad, J., Ahmad, R., Majeed, U., & Khan, I. H. (2008). Theory of Adhesion and its Practical Implications A Critical Review. *Journal of Faculty of Engineering & Technology*, 15(1), 21-45.
- Cherian, G., Gennadios, A., Weller, C. L., & Chinachoti, P. (1995). Thermomechanical behavior of wheat gluten films: effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. *Cereal Chemistry*, 72(1), 1-6.
- Creton, C. (2003). Pressure-Sensitive Adhesives: An Introductory Course. *MRS Bulletin*, 28(06), 434-439.
- Czech, Z., Wilpiszewska, K., Tyliczszak, B., Jiang, X., Bai, Y., & Shao, L. (2013). Biodegradable self-adhesive tapes with starch carrier. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 44(Supplement C), 195-199.
- D'Amico, S., Müller, U., & Berghofer, E. (2013). Effect of hydrolysis and denaturation of wheat gluten on adhesive bond strength of wood joints. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(5), 2429-2434.
- Dann, J. R. (1970). Forces involved in the adhesive process: I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 32(2), 302-320.
- Day, L. (2011). *Wheat gluten: production, properties and application*. In *Handbook of Food Proteins* (pp. 267-288): Woodhead Publishing
- Doi, Y., & Fukuda, K. (1994). *Biodegradable Plastics and Polymers*.
- Farahnaky, A., Saberi, B., & Majzoobi, M. (2013). Effect of Glycerol on Physical and Mechanical Properties of Wheat Starch Edible Films. *Journal of Texture Studies*, 44(3), 176-186.
- Ferdosian, F., Pan, Z., Gao, G., & Zhao, B. (2017). Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application. *Polymers*, 9(2), 70.
- FINAT. (2001a). FTM 1 Peel adhesion (180°) at 300mm per minute. (pp. 6-7): FINAT Test Methods for Self-adhesive Materials.
- FINAT. (2001b). FTM 9 'Loop' tack measurement (pp. 22-24): FINAT Test Methods for Self-adhesive Materials.
- FINAT. (2001c). FTM 18 Dynamic shear (pp. 42-44): FINAT Test Methods for Self-adhesive Materials.

- Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J.-L. (1992). Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 57(1), 190-195.
- Guerrero, P., Retegi, A., Gabilondo, N., & de la Caba, K. (2010). Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression. *Journal of Food Engineering*, 100(1), 145-151.
- Hamaguchi, P. Y., WuYin, W., & Tanaka, M. (2007). Effect of pH on the formation of edible films made from the muscle proteins of Blue marlin (*Makaira mazara*). *Food Chemistry*, 100(3), 914-920.
- Hamilton, P. W., & McGuire, K. S. (2001). Storage wrap material. The Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH (US)
- Hettiarachchy, N. S., Kalapathy, U., & Myers, D. J. (1995). Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(12), 1461-1464.
- Huang, Y.-W., & Gupta, V. K. (2001). Effects of Physical Heterogeneity on the Adsorption of Poly(ethylene oxide) at a Solid-Liquid Interface. *Macromolecules*, 34(11), 3757-3764.
- Hunterlab. (1996). *Application note: CIE L* a* b* color scale*. (Vol. 8). Virginia.
- Jenkins, C. L., Siebert, H. M., & Wilker, J. J. (2017). Integrating Mussel Chemistry into a Bio-Based Polymer to Create Degradable Adhesives. *Macromolecules*, 50(2), 561-568.
- Jiang, Y., Li, Y., Chai, Z., & Leng, X. (2010). Study of the Physical Properties of Whey Protein Isolate and Gelatin Composite Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(8), 5100-5108.
- Kubiak, K. J., Wilson, M. C. T., Mathia, T. G., & Carval, P. (2011). Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Wear*, 271(3), 523-528.
- Lei, H., Pizzi, A., Navarrete, P., Rigolet, S., Redl, A., & Wagner, A. (2010). Gluten Protein Adhesives for Wood Panels. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(8-10), 1583-1596.
- Li, W., Dobraszczyk, B. J., Dias, A., & Gil, A. M. (2006). Polymer Conformation Structure of Wheat Proteins and Gluten Subfractions Revealed by ATR-FTIR. *Cereal Chemistry Journal*, 83(4), 407-410.
- Li, Y., Wang, D., & Sun, X. S. (2015). Copolymers from epoxidized soybean oil and lactic acid oligomers for pressure-sensitive adhesives. *RSC Advances*, 5(35), 27256-27265.
- Lim, D.-H., Do, H.-S., & Kim, H.-J. (2006). PSA performances and viscoelastic properties of SIS-based PSA blends with H-DCPD tackifiers. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(3), 2839-2846.
- Lin, C.-C., Hu, C.-C., & Lee, T.-C. (2009). Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology. *Surface and Coatings Technology*, 204(4), 448-454.
- Masters, J. E., & Gilbertson, L. N. (1993). *Fractography of Modern Engineering Materials: Composites and Metals, Second Volume*: ASTM.
- Morris, C. F., & Rose, S. P. (1996). *Wheat*. In R. J. Henry & P. S. Kettlewell (Eds.), *Cereal Grain Quality* (pp. 3-54)
- Münchow, E. A., & Bottino, M. C. (2017). Recent Advances in Adhesive Bonding: The Role of Biomolecules, Nanocompounds, and Bonding Strategies in Enhancing Resin Bonding to Dental Substrates. *Current Oral Health Reports*, 4(3), 215-227.
- Nawrocka, A., Miś, A., & Niewiadomski, Z. (2017). Dehydration of gluten matrix as a result of dietary fibre addition – A study on model flour with application of FT-IR spectroscopy. *Journal of Cereal Science*, 74, 86-94.

- Norajit, K., Kim, K. M., & Ryu, G. H. (2010). Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. *Journal of Food Engineering*, 98(3), 377-384.
- Nordqvist, P., Lawther, M., Malmström, E., & Khabbaz, F. (2012). Adhesive properties of wheat gluten after enzymatic hydrolysis or heat treatment – A comparative study. *Industrial Crops and Products*, 38(Supplement C), 139-145.
- Ortalo-Magne, F., & Goodwin, B. K. (1990). The world wheat gluten industry: an econometric investigation of the U.S. import demand for wheat gluten. *Kansas Agricultural Experiment Station Contribution No. 91-12-D*: Department of Agricultural Economics - Kansas State University.
- Pagliaro, M., & Rossi, M. (2010). *Chapter 1 Glycerol: Properties and Production*. In *The Future of Glycerol* (2) (pp. 1-28): The Royal Society of Chemistry
- Park, H. J., Bunn, J. M., Weller, C. L., Vergano, P. J., & Testin, R. F. (1994). Water Vapor Permeability and Mechanical Properties of Grain Protein-based Films as Affected by Mixtures of Polyethylene Glycol and Glycerin Plasticizers. *Transactions of the ASAE*, 37(4), 1281.
- Qi, G., & Sun, X. S. (2010). Peel adhesion properties of modified soy protein adhesive on a glass panel. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 208-212.
- Radabutra, S., Saengsuwan, S., Jitchati, R., & Kalapat, M. (2017). Preparation and characterization of modified telechelic natural rubber-based pressure-sensitive adhesive. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 31(24), 2682-2696.
- Ramos, Ó. L., Reinas, I., Silva, S. I., Fernandes, J. C., Cerqueira, M. A., Pereira, R. N., . . . Malcata, F. X. (2013). Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. *Food Hydrocolloids*, 30(1), 110-122.
- Satas, D. (2005). *Pressure-Sensitive Adhesives and Adhesive Products*. In *Coatings Technology Handbook, Third Edition* (pp. 94-91-94-97): CRC Press
- Sivam, A. S., Sun-Waterhouse, D., Perera, C. O., & Waterhouse, G. I. N. (2012). Exploring the interactions between blackcurrant polyphenols, pectin and wheat biopolymers in model breads; a FTIR and HPLC investigation. *Food Chemistry*, 131(3), 802-810.
- Sivam, A. S., Sun-Waterhouse, D., Perera, C. O., & Waterhouse, G. I. N. (2013). Application of FT-IR and Raman spectroscopy for the study of biopolymers in breads fortified with fibre and polyphenols. *Food Research International*, 50(2), 574-585.
- Sobral, P. J. A., Santos, J. S., & García, F. T. (2005). Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. *Journal of Food Engineering*, 70(1), 93-100.
- Tran, P. A., & Webster, T. J. (2013). Understanding the wetting properties of nanostructured selenium coatings: the role of nanostructured surface roughness and air-pocket formation. *International Journal of Nanomedicine*, 8, 2001-2009.
- United_Nations. *UN Contrade Database*. (2017). <https://comtrade.un.org/data> Accessed 15/01/2018.2018.
- Urias-Orona, V., Rascon-Chu, A., Lizardi-Mendoza, J., Carvajal-Millan, E., Gardea, A. A., & Ramirez-Wong, B. (2010). A novel pectin material: extraction, characterization and gelling properties. *Int J Mol Sci*, 11(10), 3686-3695.
- Vicentini, N. M., Dupuy, N., Leitzelman, M., Cereda, M. P., & Sobral, P. J. A. (2005). Prediction of Cassava Starch Edible Film Properties by Chemometric Analysis of Infrared Spectra. *Spectroscopy Letters*, 38(6), 749-767.
- Wenzel, R. N. (1949). Surface Roughness and Contact Angle. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53(9), 1466-1467.

-
- Wool, R. P. (2013). 12 - *Pressure-Sensitive Adhesives, Elastomers, and Coatings from Plant Oil A2 - Ebnesajjad, Sina*. In *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics* (pp. 265-294). Boston: William Andrew Publishing
- Wu, Y. (2014). Pressure Sensitive Adhesives based on Oleic Acid. *Wood Science and Chemical Engineering* (Vol. (Master of Science)). Oregon: Oregon State University.
- Yanhua, Z., Longlong, D., Jiyu, G., Haiyan, T., & Libin, Z. (2015). Preparation and properties of a starch-based wood adhesive with high bonding strength and water resistance. *Carbohydrate Polymers*, 115(Supplement C), 32-37.
- Young, T. (1805). III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.

Capítulo 5

PROPERTIES OF FILMS PRODUCED FROM BLENDS OF PECTIN AND GLUTEN

*Results from this Chapter were submitted to Food
Packaging and Shelf Life*

PROPERTIES OF FILMS PRODUCED FROM BLENDS OF PECTIN AND GLUTEN

Tanara Sartori¹, Gabriela Feltre¹, Paulo Jose do Amaral Sobral², Rosiane Lopes da Cunha¹,
Florença Cecília Menegalli (*in memoriam*)¹

¹ Department of Food Engineering, School of Food Engineering, University of Campinas,
Campinas 13083862, SP, Brazil

² Department of Food Engineering, School of Animal Science and Food Engineering,
University of São Paulo, Pirassununga 13635-900, SP, Brazil

ABSTRACT

This study aimed at producing blend films from three different pectin (P) and gluten (G) ratios and to evaluate how the interaction between polysaccharide and protein affects film characteristics. In this way, blend films with three different P/G ratios were prepared: P(1)/G(3.75), P(1)/G(1), and P(3.75)/G(1) (w/w), as well as a pectin film, a gluten film, and a bi-layer film were obtained for comparison purposes. Structural analysis showed the polymers interaction, which led to blend films with improved tensile strength compared to the pectin film or the gluten film. The blend films P(1)/G(1) and P(3.75)/G(1) showed good elongation at break, whereas the blend film P(1)/G(3.75) showed great water vapor barrier properties and low solubility. Regardless of the formulation, all the films exhibited better UV/light barrier properties as compared to a synthetic polyethylene film. Therefore, blend films obtained from pectin and gluten mixtures are promising biodegradable films with interesting properties and potential application as food packaging.

Keywords: Edible film; biodegradable film; biopolymer; packaging; barrier properties.

5.1 INTRODUCTION

Global plastic packaging consumption is increasing around the world and it is estimated that this consumption will reach a volume of approximately 163,500 tons by 2020 (Zion, 2016). The food industry has been the largest consumer of the global plastic packaging industry, due to the high demand for processed foods. However, there is a great interest to reduce the consumption of synthetic polymers (derived from fossil fuels) in order to diminish environmental pollution caused by them. In this context, biobased products have emerged as an alternative over conventional plastics because they offer great environmental advantages and economic benefits (Iles & Martin, 2013). However, biobased or biodegradable plastics currently have a low global production capacity (Geyer, Jambeck, & Law, 2017).

Plant-derived polymers, which include proteins and polysaccharides, have been employed to develop biodegradable plastic packages, named biopolymer-based films. Films derived from biopolymers have good barrier properties against gases, like O₂ and CO₂. However, several investigations have attempted to improve the water barrier properties of these biopolymers, which generally present a hydrophilic nature. Polysaccharide or protein films added with nanofibers (Rafieian, Shahedi, Keramat, & Simonsen, 2014), hydrophobic polymers (Gontard, Duchez, Cuq, & Guilbert, 1994) or multilayer films composed of different polymers (Pereda, Ponce, Marcovich, Ruseckaite, & Martucci, 2011) have been developed to enhance water barrier properties of films. Furthermore, one way to achieve this aim has been by the mixture of two or more different biopolymers, such as protein and polysaccharide, for example (Alves, Costa, & Coelho, 2010; Correa, Ferrer, Añón, & Ferrero, 2014; Farris et al., 2011).

Polysaccharide-protein blends are potentially useful to fabricate structural complexes with improved physicochemical properties for film and coating development. Films made from mixtures of gelatin and low-methoxyl pectin exhibited superior mechanical and water-resistance properties (Farris et al., 2011). Changes in the mechanical properties of films were also observed by Zárate-Ramírez, Romero, Bengoechea, Partal, and Guerrero (2014), who evaluated the influence of adding different polysaccharides (locust bean gum, methylcellulose, and carboxymethylcellulose) to gluten-based films. Films showed a slight change in the hydrophilic character and an increase in elongation by the addition of polysaccharides into the matrix. The incorporation of different methylcellulose concentrations into the gluten film matrix improved the film tensile strength and elongation, but no enhancement of water barrier properties was observed (Zuo, Song, & Zheng, 2009).

Wheat gluten is abundantly available, and more than 75% of its content corresponds to protein. This biopolymer is an attractive alternative for films development since it displays suitable material properties, as well as good biodegradability (Zubeldía, Ansorena, & Marcovich, 2015). Researches on wheat gluten film development and properties have attested its application (Ansorena, Zubeldía, & Marcovich, 2016; Cherian, Gennadios, Weller, & Chinachoti, 1995; Gontard, Guilbert, & Cuq, 1992; Guilbert et al., 2002; Heralp, Gnanasambandam, McGuire, & Hachmeister, 1995; Zubeldía et al., 2015), since gluten films exhibit efficient oxygen barrier properties (Gennadios, Weller, & Testin, 1993), although gluten films show poor water barrier properties.

Pectin is a polysaccharide that constitutes plant primary cell walls, and is abundant in citrus and apple byproducts (May, 1990). Pectin classification is based on the degree of esterification, which is normally expressed as a percentage of the total number of carboxyl groups present in the polymer backbone. Pectin with low degree of esterification has less than 50% esterification (low methoxyl pectin - LMP); while pectin with high degree of esterification presents more than 50% esterification (high methoxyl pectin - HMP) (Penhasi, 2017). This polysaccharide can be potentially employed in delivery systems for controlled drug release (Liu, Fishman, Kost, & Hicks, 2003), and in film and coating production (Eça, Machado, Hubinger, & Menegalli, 2015; Penhasi & Meidan, 2014). In general, pectin films exhibit high Young's modulus and good tensile properties. However, low resistance to process conditions and high hydrophilicity limit pectin film applications.

The combination of polysaccharide and protein blends in films is expected to overcome the undesirable features of films containing only polysaccharide or protein, and this combination could be tailored to satisfy various applications. In this sense, the aim of this work was to develop and characterize films produced from pectin and gluten mixtures, with different concentrations of glycerol, and to evaluate how the interaction between these biopolymers affects film characteristics. A bi-layer film with a pectin-based layer and a gluten-based layer was also developed, as well as a gluten film and a pectin film were produced for comparison purposes.

5.2 MATERIAL AND METHODS

5.2.1 Material

Low methoxyl pectin (GENU Pectin Type LM-102 AS-BNB) was kindly supplied by CP Kelco Brasil S/A (São Paulo, Brazil) and wheat vital gluten (Fooding Group Limited - China) imported by Pantec (São Paulo, Brazil). All the chemicals employed in this work were reagent grade.

5.2.2 Films production

The pectin-based biodegradable films were produced by casting in two-stage contact with calcium ions (Norajit, Kim, & Ryu, 2010). The pectin film was obtained from a 4% (w/w) pectin solution, which was prepared by dispersing pectin in water under mechanical stirring at 25 °C for 30 min. Then, the solution was heated up to 70 °C, when the glycerol was added at 1.5 w/w of pectin, and the solution was stirred for 15 min. Next, calcium chloride at 0.005 w/w of pectin was added to the suspension under stirring, which was maintained for 15 min. The film-forming solution (FFS) was cast on an acrylic-coated plate and dried at 40 °C and 50% relative humidity (RH) for 15 h in a B.O.D. Incubator (Model MA-415UR, Marconi, Brazil) equipped with a control system for drying temperature and RH.

The gluten film was obtained according to the methodology described by Tanada-Palmu and Grosso (2003) with some adaptations. Films were prepared from a solution of gluten (9 g/100 mL solution), absolute ethanol (45 mL/100 mL of solution), glycerol (0.2 w/w of gluten), distilled water and ammonium hydroxide (to adjust the film forming solution to pH 10). All these components were mixed under mechanical stirring until the temperature of the mixture reached 70 °C. The solution was centrifuged at 6000 g and 25 °C for 6 min. Centrifugation was used in order to remove some insoluble gluten, thus improving film clarity. The supernatant was used as film-forming solution (FFS), which was poured and evenly spread over a Teflon plate and dried at 40 °C and 40% RH for 15 h.

Blend films were produced from mixtures of pectin (P) and gluten (G) film-forming solutions (FFS), which were described above, in different ratios. The following blends were prepared: Blend P(1)/G(3.75), containing 1 g of pectin by 3.75 g of gluten (dry basis), Blend P(1)/G(1), containing 1 g of pectin by 1 g of gluten (dry basis), and Blend P(3.75)/G(1), containing 3.75 g of pectin by 1 g of gluten (dry basis). These mixtures were submitted to

agitation for 1 min, then they were casted on a Teflon-covered glass surface and dried at 40 °C and 40% RH for 15 h. A bi-layer film was also produced by casting the gluten film onto the crosslinked and dry pectin film.

After drying, 200 mL of 2% CaCl₂ (w/v) solution was poured onto the dry pectin film, blend films and bi-layer film for 30 s. Then, films were redried at 40 °C until they could be easily removed from the plate where they were formed. All films used for experiments were equilibrated at 58% RH at 25 °C for 48 h before being evaluated. The films were produced in triplicate.

The films from pure components (pectin or gluten) were produced with the glycerol content more commonly reported in the literature (Eça et al., 2015; Tanada-Palmu & Grosso, 2003), i.e., in the better conditions studied for each one. In this way, mixtures of the film-forming solutions from pectin and gluten presented different glycerol concentrations. Table 5.1 presents the glycerol content of each film formulation in relation to the total polymer content.

Table 5.1 Glycerol content of film formulations

Film	Glycerol content (w/w of biopolymer)
Gluten	0.20
Blend P(1)/G(3.75)	0.47
Blend P(1)/G(1)	0.85
Blend P(3.75)/G(1)	1.23
Pectin	1.50
Bi-layer*	0.57

*Estimated from the mean of the glycerol content in the two layers

5.2.3 Zeta potential and pH of film-forming solutions (FFS)

The FFS initial pH was measured with an Ohaus pHmeter (model Satrter 3100, USA). The electric charge of the FFS, and of pectin or gluten dispersed in water were measured on a Zetasizer Nano ZS equipment (Malvern Instruments Ltd., UK) at room temperature (25 °C). The effect of the pH on the electric charge of pectin and gluten dispersions was studied. Then, the pectin and the gluten dispersions (13 mL) at 0.1% (w/v) were transferred to an autotitrator to adjust the dispersion pH to different values with either 0.1 N HCl or 0.1 N NaOH. The Smoluchowski mathematical model (Sze, Erickson, Ren, & Li, 2003) was used to convert

the electrophoretic mobility measurement into zeta potential values. The samples were analyzed in triplicate.

5.2.4 Films characterization

5.2.4.1 Functional groups and crystallinity of films

The film samples were cut into small pieces (10 mm x 10 mm) and dehydrated in a desiccator containing silica gel (~0% RH) for three weeks before performing the analyses. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were recorded on a spectrophotometer (JASCO International Co., Ltd., model 6100) attached to a Universal Attenuated Total Reflectance (UATR) device. The analyses were accomplished in the infrared region with 20 scans, and wavenumbers ranging from 4000 to 650 cm^{-1} were covered with a 4 cm^{-1} spectral resolution (Vicentini, Dupuy, Leitzelman, Cereda, & Sobral, 2005).

The crystallinity analyses were performed on an X-ray diffractometer (Siemens, model D5005, Baden-Württemberg, Germany) operating at a voltage of 40 kV and with a current of 30 mA; the target used was Cu. The diffraction data were collected over an angular range from 5 to 70° (2 θ), at a scanning rate of 1.2°/min.

5.2.4.2 Thickness, apparently density and moisture content

Film thickness was measured with a digital micrometer (Digimatic Micrometer Series 293 MDC-Lite, Mitutoyo Corporation, Japan) showing an accuracy of 0.001 mm. The mean film thickness was determined from an average of 10 random measurements.

To determine film apparently density, the film samples were cut into 20 x 20 mm squares, and their thickness was measured (three random measurements). The film apparently density was calculated as the ratio between the film weight and the film volume (film thickness x film area). The apparently density experiments were accomplished in triplicate and results were reported as mean values.

The film moisture content was analyzed gravimetrically, in triplicate, by drying the samples at 105 °C for 24 h (AOAC, 2005).

5.2.4.3 Water-soluble fraction

The film water-soluble fraction was determined according to the methodology described by Gontard et al. (1992). For this, three discs (diameter = 20 mm) of each film were stored in a desiccator containing silica gel (~0% RH) for 48 h. The film samples were weighed, to obtain the initial dry weight (W_i), and immersed into 50 mL of water containing sodium azide (0.2 g/ L) at 25 °C for 24 h, under sporadic agitation. After this period, the solution containing the film discs was filtered, and insoluble matter was dried at 105 °C for 24 h. The resulting material was weighed to determine the final dry weight (W_f). The analyses were carried out in quadruplicate, and the film water-soluble fraction (S , in %) was calculated according to Equation (5.1).

$$S = \frac{(W_i - W_f)}{W_i} \cdot 100 \quad (5.1)$$

5.2.4.4 Water vapor permeability

The film water vapor permeability (WVP) was determined by gravimetry. The standard method E96-00 (ASTM, 2000) was employed with modifications. The relative humidity ranged from 33 to 64%, which corresponded to a relative humidity gradient of about 30%. For this purpose, the film samples (diameter = 0.05 m) were placed on the circular opening (area = 0.00196 m²) of a permeation cell, which was sealed with a sealant ring, to ensure that humidity migrated only through the film. The cell interior was filled with saturated MgCl₂ saline solution to provide the lowest relative humidity (33% RH). The system was stored in a desiccator containing saturated NaNO₂ solution at 25 °C, which provided the highest relative humidity (64% RH). The weight gain was monitored every 30 min during 8 h. The experiment was conducted in triplicate. The WVP was calculated on the basis of Equation (5.2) and expressed in g/m.s.Pa.

$$WVP = \frac{w}{t} \cdot \frac{\delta}{A \cdot \Delta P} \quad (5.2)$$

where w/t is the slope of the line of weight gain (w) as a function of time (t) in (g/s); δ is the mean sample thickness in (m); A is the sample permeation area (m²); and ΔP is the difference in water vapor pressure through the sample for pure water at 25 °C (Pa).

5.2.4.5 Water uptake

Water absorption was determined according to the methodology described by Dufresne, Dupeyre, and Vignon (2000). Films of known thickness were cut into squares measuring 20 mm x 20 mm, dried at 105 °C for 24 h, weighed and conditioned at 25 °C in hermetically sealed flasks containing saturated Na₂SO₄ solution ensuring RH of 95%. The samples were removed at desired intervals and weighed until equilibrium was reached. The water uptake was calculated by means of Equation 5.3.

$$WU = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot 100 \quad (5.3)$$

where WU is the water uptake (%), W_t is the sample weight after exposure to 95% RH (g) at time t , and W_0 is the initial sample weight (g).

5.2.4.6 Mechanical properties

Mechanical properties were analyzed in a TA.TX Plus Texture Analyzer with the aid of the program Texture Exponent 32 (Stable Micro Systems, Surrey, UK, England), according to the standard method D882-12 (ASTM, 2012). An average of six determinations were taken in each case. A scalpel was used to cut the samples into 20 mm wide and 80 mm long strips, which were mounted between tensile grips. The initial grip separation and the crosshead speed were set at 50 mm and 1.0 mm/s, respectively. The tensile strength (force/initial cross-sectional area) and the elongation at break were computed directly from the strength vs elongation curves by using the Texture Exponent 32 software. Young modulus was calculated as the slope of the initial linear portion (~0.5% of strain) of this curve.

5.2.4.7 Optical properties

The films were subjected to color analysis on a colorimeter (UltraScan VIS, HunterLab, Virginia, EUA) operating in the transmittance mode. The CIELab and illuminant D65 (daylight) classification system of Hunterlab (1996) was used. The color parameters were directly classified by the EasyMatch QC software: L^* (white = 100, black = 0); a^* (red =

positive, green = negative); and b^* (yellow = positive; blue = negative. The color difference (ΔE^*) was determined by means of Equation 5.4.

$$\Delta E^* = [(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2]^{1/2} \quad (5.4)$$

where L^* is the sample degree of lightness, L_0^* is the standard degree of lightness, a^* and b^* are the sample chromaticity parameters, and a_0^* and b_0^* are the standard chromaticity parameters. The instrument was calibrated against a standard white reference plate. To calculate ΔE^* , a polyethylene film was used as standard ($L_0^* = 96.33$, $a_0^* = 0.06$, and $b_0^* = 0.28$). The experiments were performed at least in triplicate and results are presented as mean values.

5.2.4.8 Light transmittance (Tr)

Film light transmission was measured by transmittance (%) using an UV-visible spectrophotometer (Varian Model Gary 1G, Mulgrave, Australia) operating in the wavelength range of 200–800 nm with an accuracy of 0.1 nm. Three replicates of each film were tested.

5.2.4.9 Film surface morphology

The film topography and capacitance gradient (dC/dz) images of the films were obtained with the NX-10 Atomic Force Microscope (Park System) in the intermittent contact mode (Tapping mode). A FMR probe with a spring constant of 2.8 N m^{-1} and 75 kHz resonance frequency was used for topography images and an EFM probe (NanoWorld) with spring constant of 2.8 N m^{-1} and resonance frequency within 75 kHz was used for electrical measurements. Prior to AFM imaging, the film samples were fixed on metal samples stubs using a double-sided adhesive tape. The acquired images were treated with the GWYDDION 2.4 software.

The capacitance was measured by following the procedure described by Sorokina and Tolstikhina (2004) by applying a second AC signal at 17 kHz to the metal-coated cantilever. The second harmonic of the AC signal was measured, which is shown to be proportional to the capacitance gradient (dC/dz) or capacitance coupling of the tip to the sample.

The AFM measurements provided qualitative data (topographic images) as well as quantitative data such as roughness. Film roughness was calculated by using the root-mean

square (rms) deviation of the heights of the various features imaged by AFM (Huang & Gupta, 2001) (Equation 5.5).

$$rms = [(Z_1^2 + Z_2^2 + Z_3^2 + \dots + Z_N^2)/N]^{0.5} \quad (5.5)$$

where Z_i are the height deviations from the data plane and N is the number of points in the sample area.

5.2.5 Statistical analysis

The results were submitted to analysis of variance (ANOVA) and the Tukey test of multiple comparisons. The significance level was set at 5% for comparison of the differences between the means of the adhesive properties.

5.3 RESULTS AND DISCUSSION

5.3.1 Zeta potential of pectin and gluten dispersed in water as affected by pH

The charge profile of the blend components was evaluated from the zeta potential of the raw materials used in this work. Figure 5.1 shows the pectin and the gluten dispersed in water electrokinetic potential as a function of the pH. The wheat gluten presented an isoelectric point (IP) at pH 6.2, which was determined from the zero surface net charge. The solubility of the proteins decreases at the IP since there is an increase of association reactions of the polypeptide chains. However, an increase in the global charge of the ionized protein in the acid region increases the solubility of wheat gluten proteins (Mejri, Rogé, BenSouissi, Michels, & Mathlouthi, 2005). On the other hand the pKa of pectin was lower than pH 2.0, suggesting that the gluten and the pectin have opposite charges from the pH of pectin pKa to the pH of gluten IP.

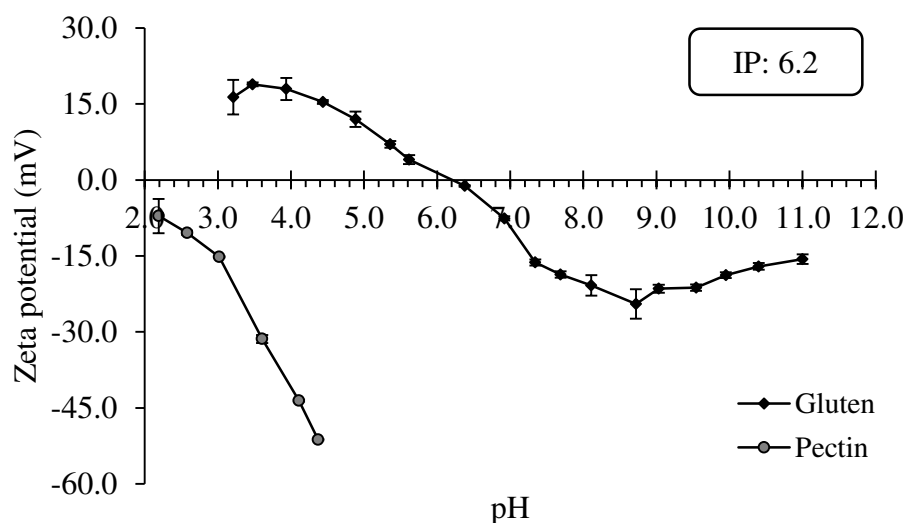


Figure 5.1 Zeta potential of wheat gluten and pectin dispersions as function of pH

5.3.2 Zeta potential and pH of film-forming solutions (FFS)

Table 5.2 shows the zeta potential and pH of the film-forming solutions of pectin, gluten and the pectin and gluten blends. All the FFSs showed negative zeta potential, i.e., they were all negatively charged. Nevertheless, in the blend films P(1)/G(1) and P(3.75)/G(1), with pH 5.3 and 4.6, respectively, the gluten and the pectin fractions were oppositely charged (Figure 5.1), suggesting that electrostatic interactions occurred between them.

Table 5.2 pH and zeta potential of film forming solutions (FFS)

FFS	pH	Zeta Potential (mV)
Gluten	9.3	-20 ± 1^d
Blend P(1)/G(3.75)	7.1	-37 ± 2^c
Blend P(1)/G(1)	5.3	-50 ± 1^b
Blend P(3.75)/G(1)	4.6	-53.3 ± 0.8^a
Pectin	4.3	-51 ± 1^b

^{a-d} Same letters in the same column means there is no statistical difference between the values ($p > 0.05$).

Zeta potential of the blends with intermediate and high content of pectin showed similar values compared to the pectin FFS despite the presence of positively charged gluten.

This happened probably because the pectin negative charge increased with the increase of pH, and the positive charge provided by gluten was not enough to decrease the blend films charge.

5.3.3 Functional groups of films

Figure 5.2 illustrates the FTIR absorbance spectra of the raw material (pectin and gluten powder) and the films (pectin, gluten, and the blend films). The bands often used to determine the gluten protein secondary structure are the typical protein bands that arose between 1570 and 1720 cm^{-1} and between 1470 and 1570 cm^{-1} , corresponding to Amide I (80% C=O stretch, 10% C-N stretch) and Amide II (60% N-H, 30% C-N stretch and 10% C-C stretch) bands, respectively (Li, Dobraszcyk, Dias, & Gil, 2006; Nawrocka, Miś, & Niewiadomski, 2017; Sivam, Sun-Waterhouse, Perera, & Waterhouse, 2012, 2013), as well as the bands that emerged between 1430 and 1470 cm^{-1} (Li et al., 2006) and between 1200 and 1350 cm^{-1} (Nawrocka et al., 2017), corresponding to Amide III (complex band resulting from several coordinate displacements). These typical band regions appeared mainly in the spectra of the gluten powder, gluten film and blend film with the highest gluten content P(1)/G(3.75).

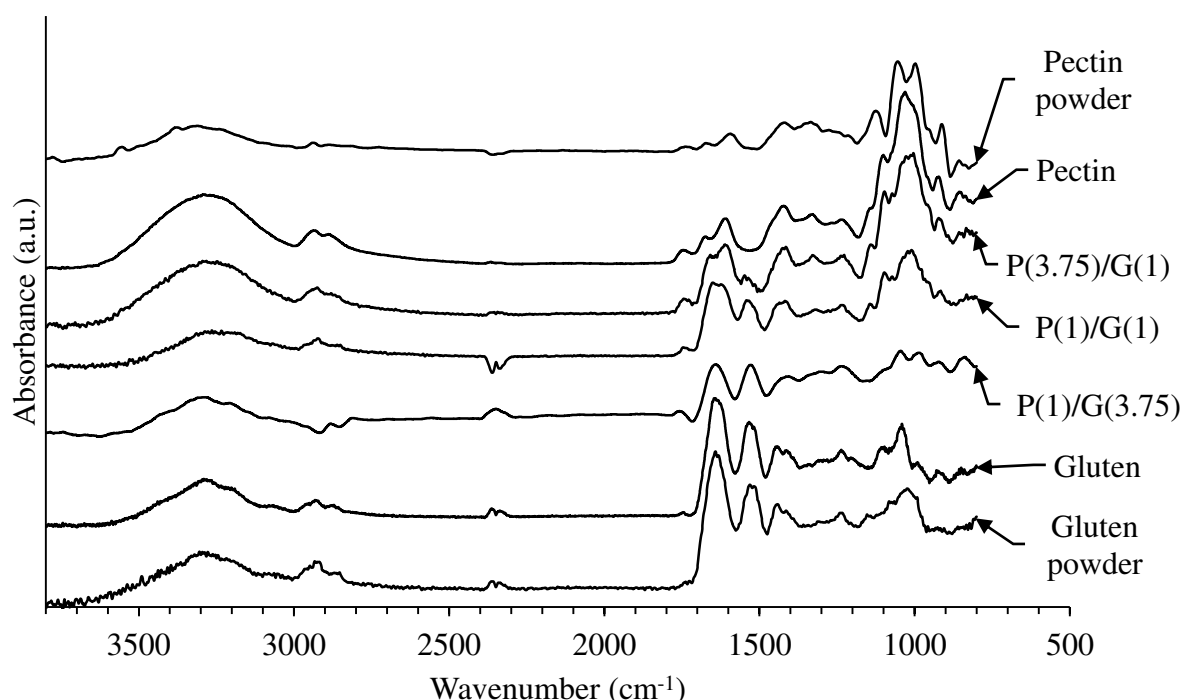


Figure 5.2 FTIR spectra of films and the raw material (pectin and gluten) in powder form

The spectra of all the samples showed bands at 2800 cm^{-1} and 3000 cm^{-1} , due to the C-H stretching modes, and a broad feature at $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, attributed to the intermolecular H-bonded O-H stretching modes, which are thus provided by the hydration degree of the films sample (Sivam et al., 2012, 2013). Additional features emerged around 800 and 1200 cm^{-1} . These features are considered polysaccharide fingerprints because they are associated with the coupled C-O and C-C stretching vibrations of the polysaccharide molecules (Urias-Orona et al., 2010). Bands in the same region were also observed in the gluten spectrum, which could be attributed to residual starch in the raw material. The spectra of the pectin powder and the pectin film samples exhibited a small band near 1750 cm^{-1} , which corresponds to the esterified carboxyl groups (C=O stretching vibration). The band intensity is low since the pectin used presented low methoxyl content. Whereas the peaks arising in the region between 1600 cm^{-1} and 1700 cm^{-1} indicate the number of free carboxyl groups.

Changes in the characteristic infrared bands of each compound can allow to identify interactions between pectin and the gluten matrix. To gain information about changes in the characteristic bands of pectin and gluten in the blend films, Figure 5.3 presents the spectra of the films between 1450 cm^{-1} and 1800 cm^{-1} , the region that includes the bands relative to ester and carboxyl groups of the pectin and to Amide I and Amide II of the gluten. The secondary structure of the gluten can be evaluated from the structural analysis of Amide I band. The β -sheet, α -helix and β -turn bands appear at approximately 1619 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} and 1678 cm^{-1} , respectively (Nawrocka et al., 2017; Nawrocka et al., 2015). The α -helix structure prevailed in our study, as evidenced by the position of the Amide I band maximum (1647 cm^{-1}). Nawrocka et al. (2015) also observed that α -helix was the dominant structure in gluten analyzed by FT-Raman spectroscopy.

Figure 5.3a shows that the spectrum of the blend film with the highest gluten content P(1)/G(3.75) did not present significant changes on Amide I and II bands and showed a low-intensity band at 1752 cm^{-1} , typical of pectin esters. Figure 5.3c reveals that the spectrum of the blend film with the highest pectin content P(3.75)/G(1) resembled the pectin film spectrum more closely, but it also contained a low-intensity band at 1549 cm^{-1} , ascribed to gluten Amide II. The band shift to 1658 cm^{-1} can be assigned to H-bonded carbonyl groups in the β -turns (Secundo & Guerrieri, 2005). Similar behavior was observed for the blend film P(1)/G(1) spectrum (Figure 5.3b), which exhibited a shifted band in the same region. According to Wellner et al. (2005), carbonyl groups are not H-bonded if this band was observed at $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$.

The shifted bands presented by P(1)/G(1) and P(3.75)/G(1) in the Amide II at 1543 and 1549 cm^{-1} , respectively, can be related with the films moisture, since Amide II is very sensitive to hydration (Wellner et al., 2005). These blend films had higher glycerol and moisture contents (Table 5.3) than the blend film with the lowest content of pectin (P(1)/G(3.75) - Figure 5.3a), which did not present a shifted band at the Amide II.

The FTIR spectroscopy results showed that at least some interaction between gluten and pectin occurred by this mixture in different proportions to obtain blend films.

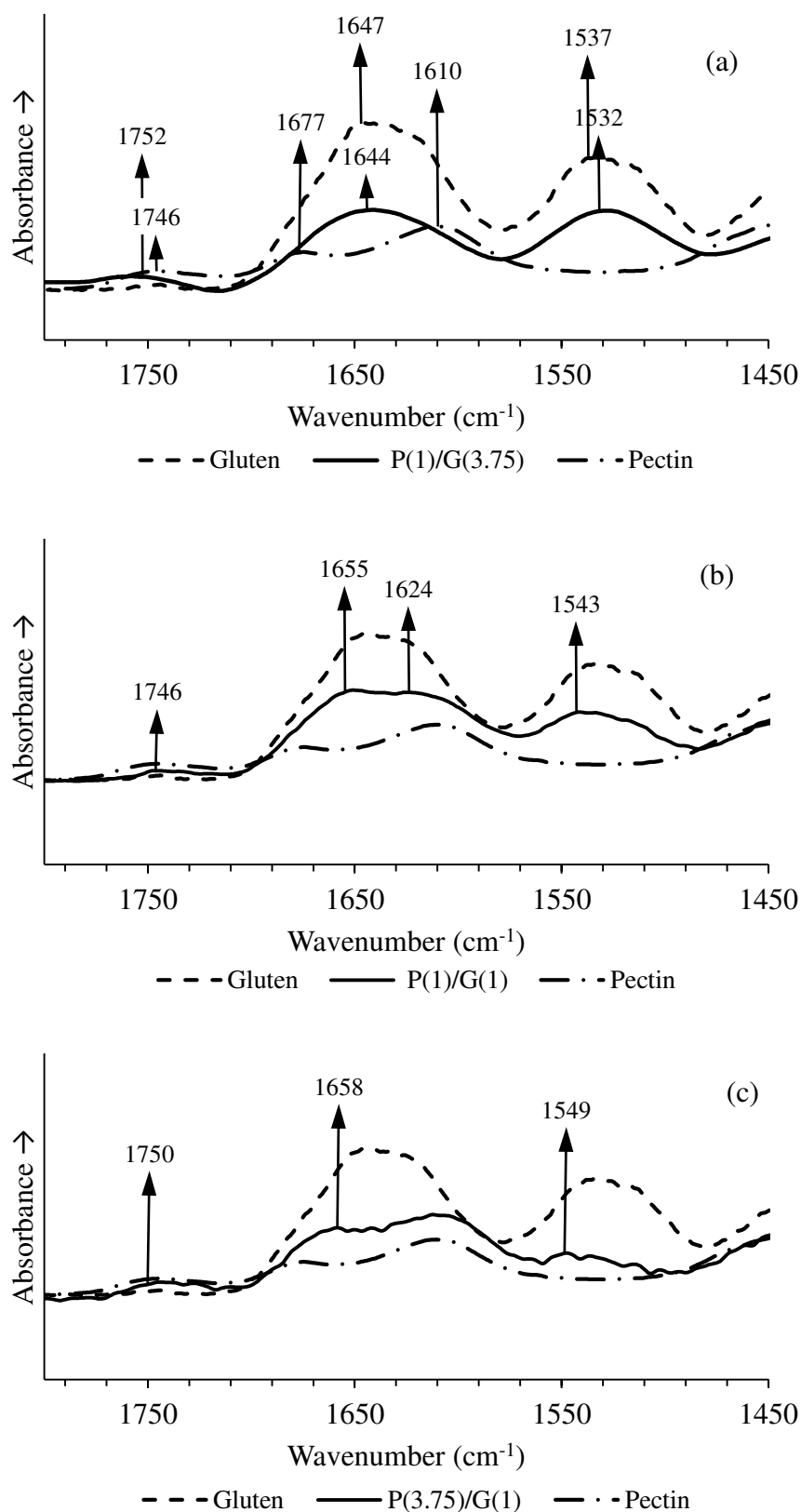


Figure 5.3 FTIR spectra of pectin and gluten films and blend films P(1)/G(3.75) (a), P(1)/G(1) (b), and P(3.75)/G(1) (c) in the region from 1450 and 1800 cm^{-1}

5.3.4 Crystallinity of films

Figure 5.4 depicts the X-ray diffraction patterns of the pectin film, gluten film, and blend films showing that all the films presented amorphous character. The pectin film showed a diffraction peak at 21.5° , typical of the amorphous structure of this biopolymer.

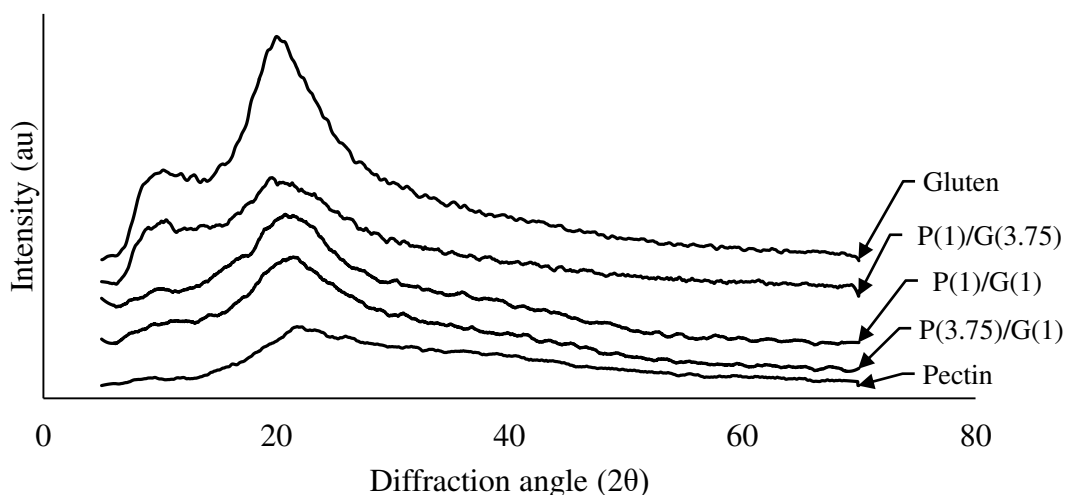


Figure 5.4 X-ray diffraction patterns of the films.

The gluten film exhibited two diffraction peaks at approximately $2\theta = 10^\circ$ and $2\theta = 20^\circ$, due to the amorphous structure of gluten proteins, which are associated to the presence of α -helix structures. The peak at low 2θ value referred to the average inter-helix distance and the peak at high 2θ value is associated with the average distance of the backbone within the helix (Kuktaite et al., 2012).

The diffraction pattern of the blend films depend on the proportions of the biopolymers present in them. Therefore, the pattern of the blend film with high gluten content P(1)/G(3.75) resembled the gluten film pattern. However, even the blend film with the lowest content of gluten P(3.75)/G(1) showed a diffractogram with a small peak at 10° (2θ), which is typical of gluten. The presence of both characteristics in the diffraction pattern of blend films indicated that the protein did not fully interact with the polysaccharide. Nevertheless, some interaction between the components of the blend must have occurred, since a decrease in the diffraction peaks intensity of the blend films as compared to the gluten film, which is a sign of structural interaction between blend components, was observed (Su, Huang, Yuan, Wang, & Li, 2010).

The amorphous character of all the films evidenced by the XRD patterns attested to their high structural stability.

5.3.5 Film thickness, apparently density and moisture content

Table 5.3 summarizes the values of film thickness, apparently density and moisture content evaluated after storage of the films at 25 °C and 58% RH for 48 h. The pectin film and the gluten film presented the highest (36.8%) and the lowest moisture (15.6%) content, respectively, because pectin is more hygroscopic than gluten, and also because its film had higher concentration on glycerol. This result reflected in the blend films moisture, since the blend P(1)/G(3.75) presented no statistical difference between the gluten film ($p < 0.05$) and the blend film with the highest pectin content presented the highest moisture content among the prepared blend films. The blend film P(1)/G(1) and the bi-layer film moisture content was closer to the gluten film moisture content.

Table 5.3 Moisture content after 48 h of conditioning at 58% RH, apparently density and thickness of films

Film	Glycerol content (w/w of biopolymer)	Moisture content 48 h (%)	Apparently density (g/cm ³)	Thickness (mm)
Gluten	0.20	15.6 ± 0.3 ^d	1.22 ± 0.02 ^a	0.086 ± 0.003 ^{ab}
Blend P(1)/G(3.75)	0.47	15.8 ± 0.1 ^d	1.20 ± 0.07 ^a	0.088 ± 0.009 ^a
Blend P(1)/G(1)	0.85	18.5 ± 0.2 ^c	1.19 ± 0.04 ^a	0.086 ± 0.005 ^{ab}
Blend P(3.75)/G(1)	1.23	31.9 ± 1.2 ^b	1.16 ± 0.05 ^a	0.068 ± 0.002 ^c
Pectin	1.50	36.8 ± 0.4 ^a	1.16 ± 0.02 ^a	0.074 ± 0.013 ^{bc}
Bi-layer	0.57	19.1 ± 0.7 ^c	1.20 ± 0.02 ^a	0.096 ± 0.007 ^a

^{a-d} Same letters in the same column means that results did not show statistical difference ($p > 0.05$).

Besides the influence of biopolymer type and concentration, the plasticizer content in each formulation showed a great effect on the moisture of the films, since the increase in glycerol concentration increased the moisture of films. Glycerol acts as a water-holding agent when used as plasticizer, increasing the moisture of polymeric films (Tapia-Blácido, Sobral, & Menegalli, 2011).

The densities of the different films were not statistically different, varying from 1.16 g/cm³ to 1.22 g/cm³. Also, no statistical differences were observed among the thickness of the gluten, the bi-layer and the blends P(1)/G(3.75) and P(1)/G(1) films. The pectin and the

blend with the highest content of pectin presented the lowest values of thickness (0.074 mm and 0.068 mm, respectively), with no statistical difference between them. The determination of the films grammage (results not shown) was carried out in order to produce films with approximately the same thickness. However, the grammage test was made in smaller plates than the used to produce the films, so the walls in the small plates may have contributed to the distinct film thickness values.

5.3.6 Film water-soluble fraction and water vapor permeability

Figure 5.5 depicts the water-soluble fraction and water vapor permeability (WVP) results of the films. The water-soluble fraction was lower by the use of one part of pectin and 3.75 parts of gluten (31.2%), as well as in the bi-layer film (37.5%). The remaining films did not show statistical difference among them with values around 55% of solubility in water.

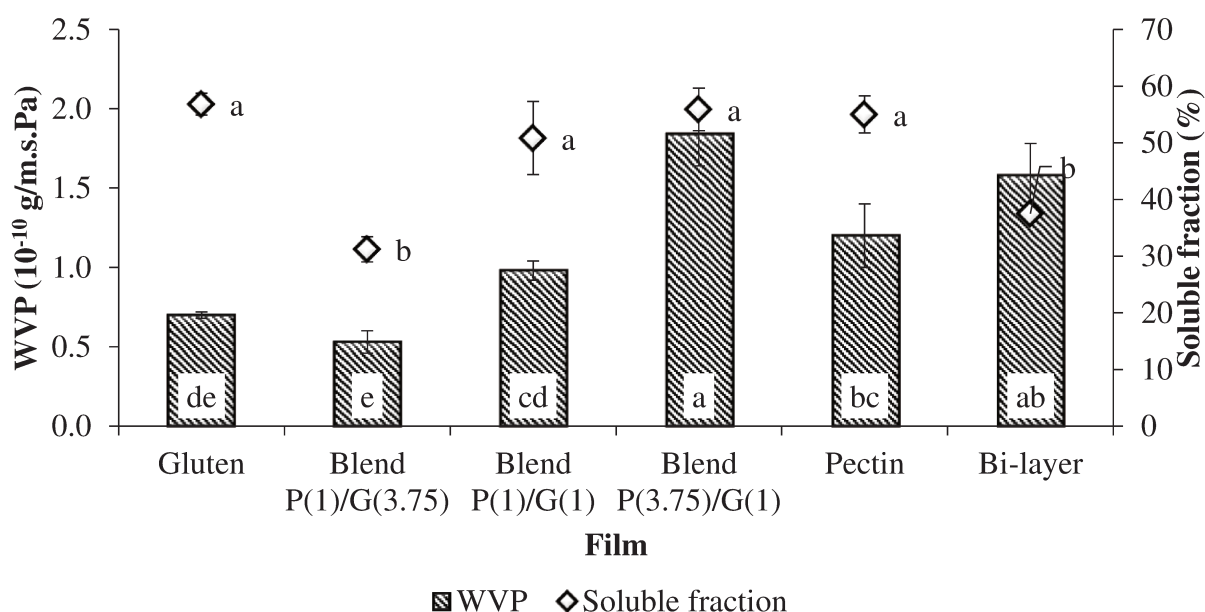


Figure 5.5 Water vapor permeability and soluble fraction of the films

In general, films produced with higher gluten content presented lower WVP. The blend film with the highest fraction of gluten did not show statistical difference compared to the gluten film, but the blend with the highest fraction of pectin (P(3.75)/G(1)) presented a higher value of WVP as compared to the pectin film. The blend film P(1)/G(1) presented no

statistical difference with pectin and gluten film, showing the similar contribution of both biopolymers (present in the same proportion) on the WVP of this blend film.

The blend film P(1)/G(3.75), with the lowest solubility and WVP, also presented the lowest glycerol concentration (Table 5.1), which could explain this result because glycerol is a very hygroscopic component. Moreover, the interaction of a higher gluten concentration with calcium cations in the second crosslinking step (film immersion in CaCl_2 solution) may have created a more structured film due to complex interactions between gluten- Ca^{2+} and pectin- Ca^{2+} , including interactions among gluten proteins and pectin by decreasing electrostatic repulsion (Tuhumury, 2014), thus improving the film water barrier property.

5.3.7 Water uptake

Figure 5.6 and Table 5.4 present the water uptake by the films during conditioning at 25 °C and 95% RH and the water content at equilibrium, respectively. On the basis of Figure 5.6, the water diffusion kinetics was high within the first hour of analysis. A constant but slower increase in kinetics took place from 2 $\text{h}^{1/2}$ to 5 $\text{h}^{1/2}$. After 5 $\text{h}^{1/2}$, water uptake by the films decreased until equilibrium was eventually reached.

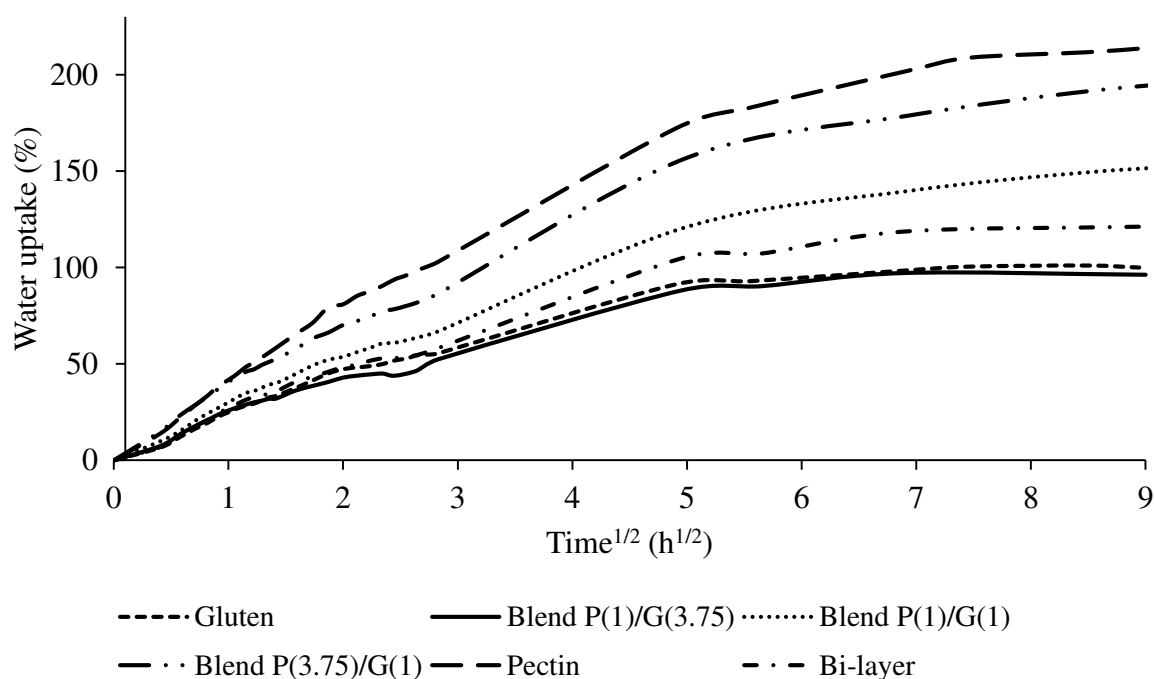


Figure 5.6 Water uptake of the films during conditioning at 95% RH as a function of square root of time

Table 5.4 Water content at equilibrium (M_{∞}) of the films after conditioning at 95% RH

Film	M_{∞} (g/100g)
Gluten	100 ± 8^e
Blend P(1)/G(3.75)	96 ± 2^e
Blend P(1)/G(1)	150 ± 6^c
Blend P(3.75)/G(1)	192 ± 1^b
Pectin	214 ± 3^a
Bi-layer	121 ± 8^d

^{a-d} Same letters in the same column means that the values did not show significant statistical difference ($p > 0.05$).

Water uptake by the blend film P(1)/G(3.75) (with the lowest glycerol content) was the lowest as in the case of the WVP results (section 5.3.6). Increasing glycerol content in the gluten film can create highly mobile channels, allowing easier water penetration in the structure (Cherian et al., 1995). This plasticizer effect increases due to water absorption, because water molecules also have a strong plasticizer effect. Furthermore, gluten presents a more hydrophobic character (Cauvain & Young, 2007), as compared to pectin, contributing to the lower values of water content at equilibrium (M_{∞}), as can be observed in Table 5.4. Indeed, the water content in the blend film P(3.75)/G(1) was almost twice higher than the water content in the blend film P(1)/G(3.75). This result could be related to the higher plasticizer content as well as to the higher hydrophilicity of pectin.

5.3.8 Mechanical properties

Figure 5.7 shows the mechanical properties of the different films. The gluten film presented the highest elongation at break value (82%) and the lowest Young modulus value (80 MPa), which means that the gluten film was the less rigid among the investigated films in agreement with the results of Tanada-Palmu and Grosso (2003) and Olabarrieta et al. (2006). These authors reported that vital gluten-based films containing 15%, 25% or 33% of glycerol presented high elongation at break and low tensile strength. In particular, the gluten film produced in this work had very poor tensile strength, preventing its use as packaging. In turn the pectin film exhibited low elongation at break (7%) and reasonable tensile strength values (6 MPa), with intermediate Young modulus (216 MPa), which was associated to the crosslink effect promoted by Ca^{2+} ions (Zsivánovits, Marudova, & Ring, 2005).

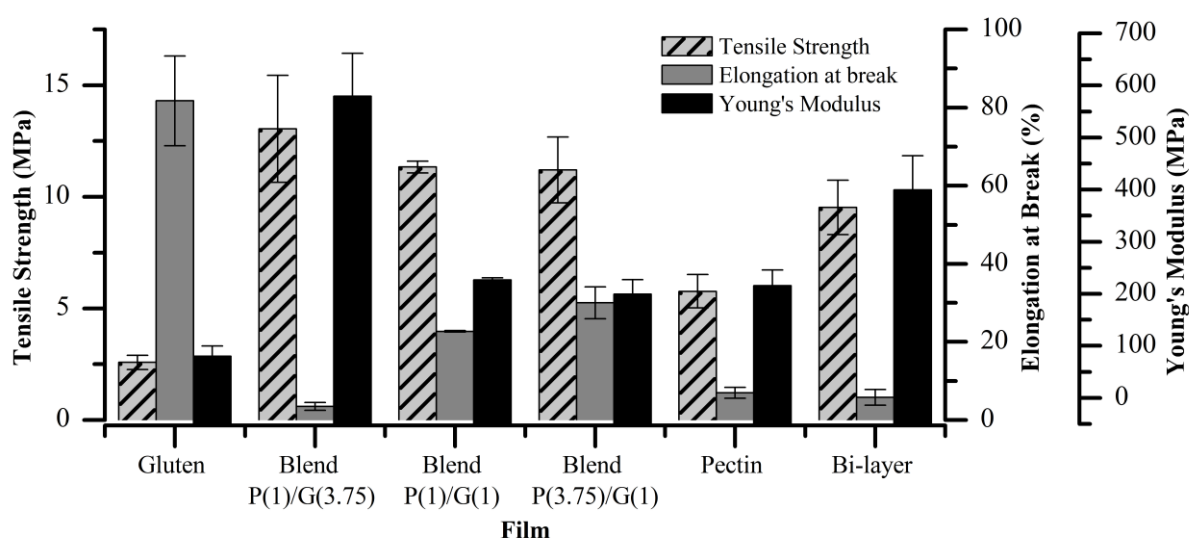


Figure 5.7 Mechanical properties of the films

Regardless of the pectin and gluten ratio used in the blend film formulations, all of them presented higher tensile strength than the pectin or gluten films, characterizing a synergistic effect. The elongation at break of the blend films P(3.75)/G(1) and P(1)/G(1) presented a significant improvement with respect to the pectin film, with values of 23% and 30%, respectively. However, the blend film with the highest content of gluten (P(1)/G(3.75)) behaved differently than expected, with a quite low elongation at break value, with no statistical difference from pectin and bi-layer films, and the highest Young's modulus value. This behavior could be justified by some interactions that may have occurred between pectin and gluten molecules, but also by interactions between gluten and calcium. Indeed, the gluten film was not added of calcium and neither put in contact with this salt and presented a great value of elongation at break.

Both pectin and gluten are negatively charged at pH values higher than ~6.0 (Bi-cheng, Brian, & David Julian, 2014; Cabrera-Chávez, Ezquerro-Brauer, Herrera-Urbina, Rosell, & Rouzaud-Sández, 2010), which was confirmed by zeta potential values (Figure 5.1). The film-forming solution (FFS) of the blend film P(1)/G(3.75) showed a lower surface charge compared to other blend films, which could mean that the gluten present in the film interacted with the divalent calcium cations, giving a more rigid structure. Indeed, salt addition to a dough formulation reduces the protein electrostatic repulsion and allows gluten molecules association, thereby producing a stronger dough (Tuhumury, 2014). Furthermore, salt addition decreases gluten hydration because of the more pronounced association among the gluten proteins.

Additionally, P(1)/G(3.75) blend film had a lower content of glycerol, as compared to other blend films, which may have reduced the plasticizing effect.

From these results, the blend films P(1)/G(1) and P(3.75)/G(1) presented considerably improved tensile strength and showed satisfactory elongation at break and Young moduli, as compared to the pectin and the gluten films. Therefore, an appropriate combination of these polymers enhanced the blend film mechanical properties.

5.3.9 Optical properties and light transmission

Table 5.5 and Figure 5.8 contain, respectively, the optical properties and the light transmission data recorded for the different films. The gluten film showed the lowest lightness. In contrast, the pectin film presented the highest lightness; that is, this film was highly light and transparent. Blend films with lower gluten concentration (P(1)/G(1) and P(3.75)/G(1)) showed no interference in optical properties with gluten presence, only b^* parameter showed statistical difference among these blends and the pectin film. The increase in b^* parameter with the increase of the gluten fraction in the films is related with the yellow color characteristic of the gluten. Another reason for increased b^* parameter could be the presence of contaminants, such as fat and phospholipids, in gluten. High ΔE^* values for the films containing more gluten in the composition are related with the yellowness in comparison to the control films.

Table 5.5 Optical properties of the films

Film	L^*	a^*	b^*	DE
Gluten	53.4 ± 2.6^c	2.05 ± 0.08^b	14.1 ± 0.1^b	45.2 ± 2.2^a
Blend P(1)/G(3.75)	64.7 ± 0.7^b	1.67 ± 0.10^c	11.4 ± 0.7^c	33.6 ± 0.4^b
Blend P(1)/G(1)	86.1 ± 0.2^a	0.32 ± 0.02^d	6.6 ± 0.2^d	12.0 ± 0.1^c
Blend P(3.75)/G(1)	86.9 ± 1.2^a	0.26 ± 0.06^d	4.8 ± 0.1^e	10.5 ± 1.1^c
Pectin	85.4 ± 0.8^a	0.31 ± 0.02^d	3.7 ± 0.2^f	11.4 ± 0.8^c
Bi-layer	64.0 ± 1.1^b	3.09 ± 0.15^a	15.4 ± 0.4^a	35.8 ± 1.1^b

^{a-d} Same letters in the same column means that significant statistical difference was not observed ($p > 0.05$).

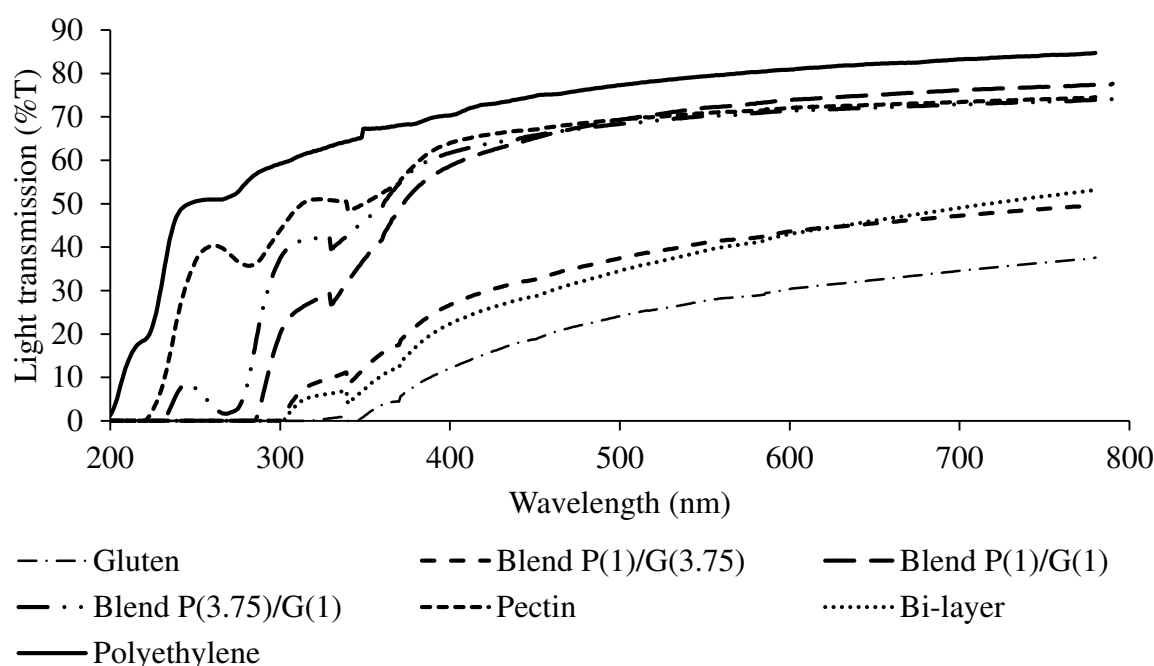


Figure 5.8 Light transmission of the films

Analyses conducted between 200 and 800 nm showed that all the biopolymer films presented lower light transmission values as compared to the polyethylene film (Figure 5.8), irrespective of the wavelength. The pectin film, which showed the highest transparency, was the film with the poorest light barrier property among the investigated films. Gluten addition to the film formulation provided better light barrier property, since a more yellow film (higher b^*) impacted on film light transmission. This effect was even more evident in the UV region, from 100 to 400 nm (WHO, 2002).

Whereas the pectin film and the blend film P(3.75)/G(1) exhibited light transmission higher than 50% at 400 nm, the blend film P(1)/G(3.75), the bi-layer film, and the gluten film showed light transmission lower than 30% at this same wavelength. At wavelengths below 300 nm (UVB region), the latter film samples did not transmit light. In other words, films with high gluten content offered excellent light barrier properties in the UV region, which could be related to the aromatic amino acid content in the protein-based structure, since such amino acids can absorb UV radiation (Ramos et al., 2013). Gluten present phenylalanine and tyrosine in its amino acid composition, which are aromatic amino acids able to absorb UV radiation.

5.3.10 Film surface morphology

Films were also studied using atomic force microscopy (AFM) to understand the structures formed by pectin and gluten mixtures. Figure 5.9 depicts the film AFM images, and Table 5.6 lists the roughness and the surface conductivity of the different films. Typically, AFM users rely on root mean square (Rms) roughness. This property plays a major role in food packaging, in many converting operations such as printing, lamination, and co-extrusion (Uysal Unalan, Cerri, Marcuzzo, Cozzolino, & Farris, 2014).

On the basis of the AFM images (Figure 5.9), surface roughness decreased with the analyzed area for all the films. The exception was the pectin film, which exhibited the lowest roughness in all analyzed regions. This observation attested to the efficiency of the crosslinks with calcium. The gluten film presented intermediate roughness probably due to some insoluble particles. Indeed, some gluten proteins, which were only partially soluble, may not have been removed during the centrifugation step.

The blend films displayed greater roughness as compared to the pectin and the gluten films. The blend film (P(1)/G(1)) showed the highest roughness. Although pectin and gluten were oppositely charged in this condition, the film-forming solution of this film showed pH 5.3, which was close to the gluten IP. Hence, some gluten proteins may have precipitated (Gennadios, Brandenburg, Weller, & Testin, 1993), providing a rougher blend film.

Surface conductivity also showed a close relationship with FFS zeta potential since films with higher zeta potential values had greater surface conductivity. The opposite trend emerged in the case of the gluten film and the blend film P(1)/G(3.75). In the latter case, surface treatment with calcium possibly promoted interaction between the ions and gluten, diminishing the available negative charges and thus making the film less conductive.

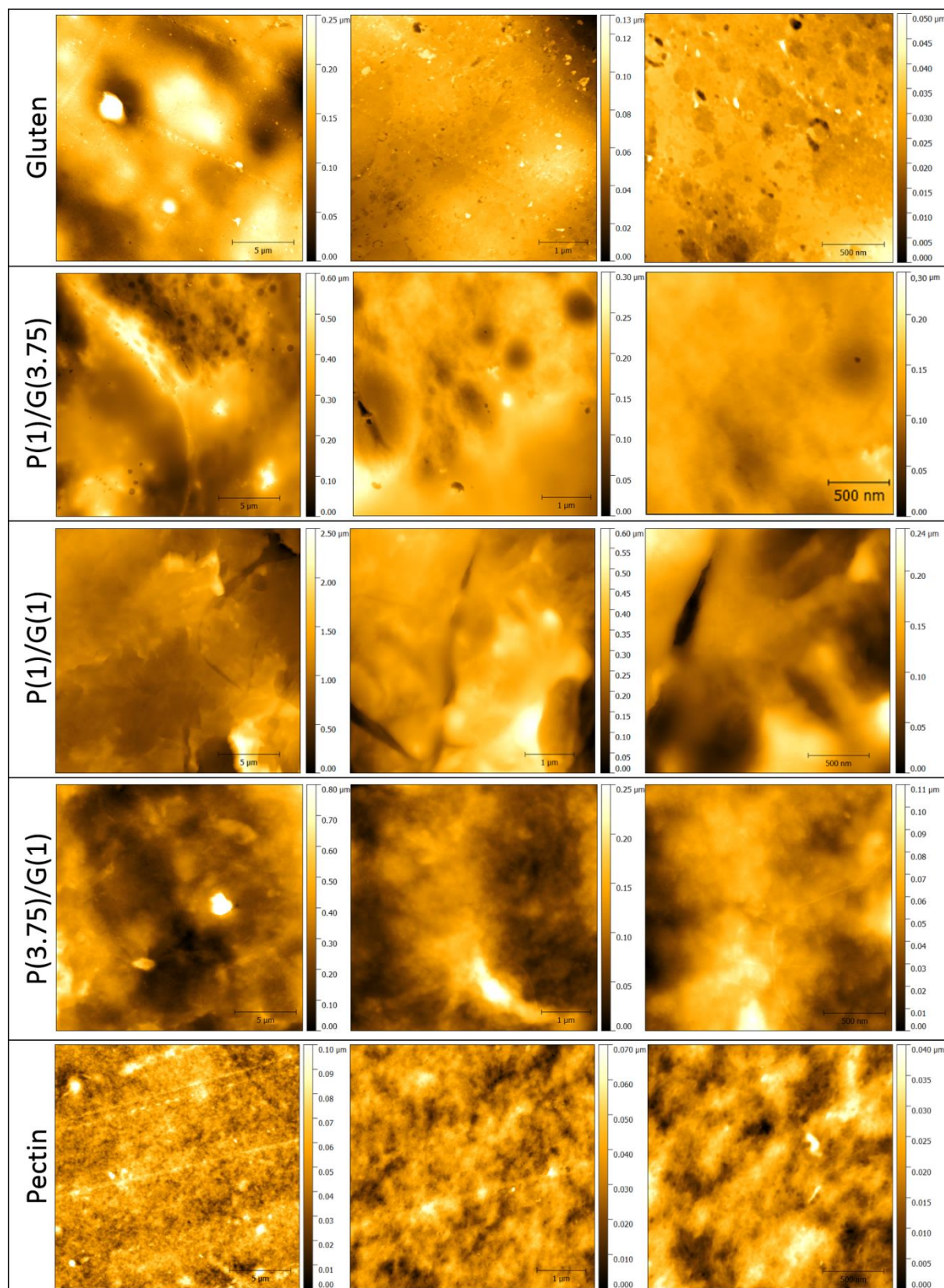


Figure 5.9 Atomic force microscopy AFM images of the films

Table 5.6 Roughness and surface conductivity of the films

Film	Roughness (nm)			[dc/dz] Surface conductivity (mV)
	20 μm x 20 μm	5 μm x 5 μm	2 μm x 2 μm	
Gluten	49 ^d	16 ^d	5 ^e	3.013 $\pm$ 0.003 ^d
Blend P(1)/G(3.75)	91 ^c	34 ^c	24 ^b	1.548 $\pm$ 0.001 ^c
Blend P(1)/G(1)	279 ^a	90 ^a	40 ^a	6.470 $\pm$ 0.010 ^a
Blend P(3.75)/G(1)	120 ^b	39 ^b	18 ^c	6.401 $\pm$ 0.001 ^c
Pectin	12 ^e	7 ^e	6 ^d	6.440 $\pm$ 0.004 ^b

^{a-e} Same letters in the same column means that the values did not show statistical difference ($p > 0.05$).

5.4 CONCLUSION

The results arising from this investigation showed that, regardless of the pectin:gluten ratio used to obtain the blend films, some electrostatic interaction between the different polymers (gluten and pectin) occurred. Like the pectin film and the gluten film, the blend films are amorphous and therefore have a stable structure.

Interactions between pectin and gluten improved tensile strength as compared to the pectin and gluten films. Furthermore, the blend films with intermediate and higher content of pectin presented satisfactory elongation at break and rigidity. Regardless of the different compositions, the films produced in this work showed enhanced light barrier properties as compared to synthetic polyethylene film.

The blend film with higher content of gluten presented low water vapor permeability and solubility in water, which are essential characteristics in film development to replace synthetic plastic packaging, when high water vapor barrier is required. Moreover, like the gluten film, this blend film presented good UV/light barrier property with the additional advantage of being less yellowish and more transparent, which is more attractive to consumers.

In conclusion, the blend films obtained in this work have potential application in different food products. The pectin:gluten ratio in the blend films can be tailored to the intended application.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano) for allocation of the AFM apparatus. This work was financial supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (140272/2014-3).

REFERENCES

- Alves, V. D., Costa, N., & Coelho, I. M. (2010). Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. *Carbohydrate Polymers*, 79(2), 269-276. doi: <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.002>
- Ansorena, M. R., Zubeldía, F., & Marcovich, N. E. (2016). Active wheat gluten films obtained by thermoplastic processing. *LWT - Food Science and Technology*, 69, 47-54. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.01.020>
- AOAC. (2005). *Official methods of analysis* (18th ed. ed.). Washington: Association of Official Analytical Chemists.
- ASTM. (2000). *Standard test method of water vapor transmission of materials (E96-00)*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ASTM. (2012). *Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting (D882-12) for Testing and Materials*. Philadelphia: American Society.
- Bi-cheng, W., Brian, D., & David Julian, M. (2014). Soft matter strategies for controlling food texture: formation of hydrogel particles by biopolymer complex coacervation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(46), 464104.
- Cabrera-Chávez, F., Ezquerro-Brauer, J. M., Herrera-Urbina, R., Rosell, C. M., & Rouzaud-Sáenz, O. (2010). Physicochemical Properties of Wheat Gluten Proteins Modified by Protease From Sierra (*Scomberomorus sierra*) Fish. *International Journal of Food Properties*, 13(6), 1187-1198. doi: 10.1080/10942910903013357
- Cauvain, S., & Young, L. S. (2007). *Technology of Breadmaking*: Springer US.
- Cherian, G., Gennadios, A., Weller, C. L., & Chinachoti, P. (1995). Thermomechanical behavior of wheat gluten films: effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. *Cereal Chemistry*, 72(1), 1-6.
- Correa, M. J., Ferrer, E., Añón, M. C., & Ferrero, C. (2014). Interaction of modified celluloses and pectins with gluten proteins. *Food Hydrocolloids*, 35, 91-99. doi: <http://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.04.020>
- Dufresne, A., Dupeyre, D., & Vignon, M. R. (2000). Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(14), 2080-2092. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000628)76:14<2080::AID-APP12>3.0.CO;2-U
- Eça, K. S., Machado, M. T. C., Hubinger, M. D., & Menegalli, F. C. (2015). Development of Active Films From Pectin and Fruit Extracts: Light Protection, Antioxidant Capacity, and Compounds Stability. *Journal of Food Science*, 80(11), C2389-C2396. doi: 10.1111/1750-3841.13074
- Farris, S., Schaich, K. M., Liu, L., Cooke, P. H., Piergiovanni, L., & Yam, K. L. (2011). Gelatin-pectin composite films from polyion-complex hydrogels. *Food Hydrocolloids*, 25(1), 61-70. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.05.006>
- Gennadios, A., Brandenburg, A. H., Weller, C. L., & Testin, R. F. (1993). Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41(11), 1835-1839. doi: 10.1021/jf00035a006
- Gennadios, A., Weller, C. L., & Testin, R. F. (1993). Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. *Cereal Chemistry*, 70(4), 426-429.
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7). doi: 10.1126/sciadv.1700782
- Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J.-L., & Guilbert, S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties.

- [10.1111/j.1365-2621.1994.tb02045.x]. *International Journal of Food Science & Technology*, 29(1), 39-50.
- Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J.-L. (1992). Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. [10.1111/j.1365-2621.1992.tb05453.x]. *Journal of Food Science*, 57(1), 190-195.
- Guilbert, S., Gontard, N., Morel, M. H., Chalier, P., Micard, V., & Redl, A. (2002). Formation and Properties of Wheat Gluten Films and Coatings. In A. Gennadios (Ed.), *Protein-Based Films and Coatings*. Boca Raton: CRC Press.
- Heralp, T. J., Gnanasambandam, R., McGuire, B. H., & Hachmeister, K. A. (1995). Degradable Wheat Gluten Films: Preparation, Properties and Applications. *Journal of Food Science*, 60(5), 1147-1150. doi: 10.1111/j.1365-2621.1995.tb06311.x
- Huang, Y.-W., & Gupta, V. K. (2001). Effects of Physical Heterogeneity on the Adsorption of Poly(ethylene oxide) at a Solid-Liquid Interface. *Macromolecules*, 34(11), 3757-3764. doi: 10.1021/ma001780z
- Hunterlab. (1996) *Application note: CIE L* a* b* color scale*. (Vol. 8). Virginia.
- Iles, A., & Martin, A. N. (2013). Expanding bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry. *Journal of Cleaner Production*, 45, 38-49. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.05.008>
- Kuktaite, R., Plivelic, T. S., Ture, H., Hedenqvist, M. S., Gallstedt, M., Marttila, S., & Johansson, E. (2012). Changes in the hierarchical protein polymer structure: urea and temperature effects on wheat gluten films. [10.1039/C2RA21812G]. *RSC Advances*, 2(31), 11908-11914. doi: 10.1039/C2RA21812G
- Li, W., Dobraszczyk, B. J., Dias, A., & Gil, A. M. (2006). Polymer Conformation Structure of Wheat Proteins and Gluten Subfractions Revealed by ATR-FTIR. *Cereal Chemistry Journal*, 83(4), 407-410. doi: 10.1094/CC-83-0407
- Liu, L., Fishman, M. L., Kost, J., & Hicks, K. B. (2003). Pectin-based systems for colon-specific drug delivery via oral route. *Biomaterials*, 24(19), 3333-3343. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00213-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00213-8)
- May, C. D. (1990). Industrial pectins: Sources, production and applications. *Carbohydrate Polymers*, 12(1), 79-99. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617\(90\)90105-2](http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617(90)90105-2)
- Mejri, M., Rogé, B., BenSouissi, A., Michels, F., & Mathlouthi, M. (2005). Effects of some additives on wheat gluten solubility: A structural approach. *Food Chemistry*, 92(1), 7-15. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.07.021>
- Nawrocka, A., Miś, A., & Niewiadomski, Z. (2017). Dehydration of gluten matrix as a result of dietary fibre addition – A study on model flour with application of FT-IR spectroscopy. *Journal of Cereal Science*, 74, 86-94. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcs.2017.02.001>
- Nawrocka, A., Szymańska-Chargot, M., Miś, A., Ptaszyńska, A. A., Kowalski, R., Waśko, P., & Gruszecki, W. I. (2015). Influence of dietary fibre on gluten proteins structure – a study on model flour with application of FT-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(3), 309-316. doi: 10.1002/jrs.4648
- Norajit, K., Kim, K. M., & Ryu, G. H. (2010). Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. *Journal of Food Engineering*, 98(3), 377-384. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.01.015>
- Olabarrieta, I., Cho, S.-W., Gällstedt, M., Sarasua, J.-R., Johansson, E., & Hedenqvist, M. S. (2006). Aging Properties of Films of Plasticized Vital Wheat Gluten Cast from Acidic and Basic Solutions. *Biomacromolecules*, 7(5), 1657-1664. doi: 10.1021/bm0600973

- Penhasi, A. (2017). Preparation and characterization of in-situ ionic cross-linked pectin films: II. Biodegradation and drug diffusion. *Carbohydrate Polymers*, 157, 651-659. doi: <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.027>
- Penhasi, A., & Meidan, V. M. (2014). Preparation and characterization of in situ ionic cross-linked pectin films: Unique biodegradable polymers. *Carbohydrate Polymers*, 102, 254-260. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.042>
- Pereda, M., Ponce, A. G., Marcovich, N. E., Ruseckaite, R. A., & Martucci, J. F. (2011). Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 1372-1381. doi: <http://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.01.001>
- Rafieian, F., Shahedi, M., Keramat, J., & Simonsen, J. (2014). Thermomechanical and Morphological Properties of Nanocomposite Films from Wheat Gluten Matrix and Cellulose Nanofibrils. *Journal of Food Science*, 79(1), N100-N107. doi: 10.1111/1750-3841.12231
- Ramos, Ó. L., Reinas, I., Silva, S. I., Fernandes, J. C., Cerqueira, M. A., Pereira, R. N., . . . Malcata, F. X. (2013). Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. *Food Hydrocolloids*, 30(1), 110-122. doi: <http://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.05.001>
- Secundo, F., & Guerrieri, N. (2005). ATR-FT/IR Study on the Interactions between Gliadins and Dextrin and Their Effects on Protein Secondary Structure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(5), 1757-1764. doi: 10.1021/jf049061x
- Sivam, A. S., Sun-Waterhouse, D., Perera, C. O., & Waterhouse, G. I. N. (2012). Exploring the interactions between blackcurrant polyphenols, pectin and wheat biopolymers in model breads; a FTIR and HPLC investigation. *Food Chemistry*, 131(3), 802-810. doi: <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.047>
- Sivam, A. S., Sun-Waterhouse, D., Perera, C. O., & Waterhouse, G. I. N. (2013). Application of FT-IR and Raman spectroscopy for the study of biopolymers in breads fortified with fibre and polyphenols. *Food Research International*, 50(2), 574-585. doi: <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.039>
- Sorokina, K. L., & Tolstikhina, A. L. (2004). Atomic force microscopy modified for studying electric properties of thin films and crystals. Review. *Crystallography Reports*, 49(3), 476-499. doi: 10.1134/1.1756648
- Su, J.-F., Huang, Z., Yuan, X.-Y., Wang, X.-Y., & Li, M. (2010). Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. *Carbohydrate Polymers*, 79(1), 145-153. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.035>
- Sze, A., Erickson, D., Ren, L., & Li, D. (2003). Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(2), 402-410.
- Tanada-Palmu, P. S., & Grosso, C. R. F. (2003). Development and characterization of edible films based on gluten from semi-hard and soft Brazilian wheat flours (development of films based on gluten from wheat flours). *Food Science and Technology (Campinas)*, 23, 264-269.
- Tapia-Blácido, D. R., Sobral, P. J. A., & Menegalli, F. C. (2011). Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. *LWT - Food Science and Technology*, 44(8), 1731-1738. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2011.04.004>
- Tuhumury, H. C. D. (2014). *The effects of salts on the formation of gluten structure during hydration*. Doctor of Philosophy Thesis, RMIT University.

- Urias-Orona, V., Rascon-Chu, A., Lizardi-Mendoza, J., Carvajal-Millan, E., Gardea, A. A., & Ramirez-Wong, B. (2010). A novel pectin material: extraction, characterization and gelling properties. *Int J Mol Sci*, 11(10), 3686-3695. doi: 10.3390/ijms11103686
- Uysal Unalan, I., Cerri, G., Marcuzzo, E., Cozzolino, C. A., & Farris, S. (2014). Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current applications and future opportunities in the food packaging sector. [10.1039/C4RA01778A]. *RSC Advances*, 4(56), 29393-29428. doi: 10.1039/C4RA01778A
- Vicentini, N. M., Dupuy, N., Leitzelman, M., Cereda, M. P., & Sobral, P. J. A. (2005). Prediction of Cassava Starch Edible Film Properties by Chemometric Analysis of Infrared Spectra. *Spectroscopy Letters*, 38(6), 749-767. doi: 10.1080/00387010500316080
- Wellner, N., Mills, E. N. C., Brownsey, G., Wilson, R. H., Brown, N., Freeman, J., Belton, P. S. (2005). Changes in Protein Secondary Structure during Gluten Deformation Studied by Dynamic Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Biomacromolecules*, 6(1), 255-261. doi: 10.1021/bm049584d
- WHO. (2002). *Global solar UV index : a practical guide*: World Health Organization.
- Zárate-Ramírez, L. S., Romero, A., Bengoechea, C., Partal, P., & Guerrero, A. (2014). Thermo-mechanical and hydrophilic properties of polysaccharide/gluten-based bioplastics. *Carbohydrate Polymers*, 112, 24-31. doi: <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.055>
- Zion. (2016). Plastic Packaging (Rigid Plastic Packaging and Flexible Plastic Packaging) Market for Food & Beverages, Industrial, Household Products, Personal Care, Medical and Other Applications—Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis and Forecast, 2014-2020.
- Zsivánovits, G., Marudova, M., & Ring, S. (2005). Influence of mechanical properties of pectin films on charge density and charge density distribution in pectin macromolecule. [journal article]. *Colloid and Polymer Science*, 284(3), 301. doi: 10.1007/s00396-005-1378-2
- Zubeldía, F., Ansorena, M. R., & Marcovich, N. E. (2015). Wheat gluten films obtained by compression molding. *Polymer Testing*, 43, 68-77. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.001>
- Zuo, M., Song, Y., & Zheng, Q. (2009). Preparation and properties of wheat gluten/methylcellulose binary blend film casting from aqueous ammonia: A comparison with compression molded composites. *Journal of Food Engineering*, 91(3), 415-422. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.09.019>

Capítulo 6

DISCUSSÃO GERAL

6.1 DISCUSSÃO GERAL

O assunto tratado na tese traz uma inovação na área de adesivos. Neste sentido, devido à falta de informações a respeito, vários testes preliminares foram realizados testando materiais com possíveis características para o desenvolvimento do adesivo proposto, conforme reportado no Apêndice 1. A partir dos resultados preliminares foi possível verificar que o glúten conseguiu cumprir os requisitos de viscoelasticidade necessários para o desenvolvimento dos PSAs, aliado à incorporação do glicerol na composição. Também foi possível perceber que a escolha do filme suporte adequado é muito importante, visto que este pode influenciar nas propriedades do adesivo. Neste caso, como os dois materiais (adesivo e suporte) continham glicerol na composição, foi necessário encontrar uma matriz que não competisse pelo glicerol do adesivo. Assim, um filme de pectina reticulado com Ca^{2+} com alta concentração de glicerol na composição foi a escolha realizada, visto que a reticulação permitiu o desenvolvimento de uma matriz mais fechada.

A partir da definição das matérias-primas, os PSAs foram desenvolvidos com glúten de diferentes origens (Asiática (A) e Europeia (E)) e suas frações proteicas de glutenina e gliadina. Diferentes proporções de proteína e glicerol foram utilizadas a fim de determinar em qual faixa de concentrações destes dois compostos as melhores propriedades adesivas seriam alcançadas. A baixas frações de glicerol nenhuma das proteínas testadas apresentou adesividade, mostrando que pelo menos uma proporção de 1:0,6 de proteína:glicerol deve ser usada. Quando usadas individualmente as frações ricas em gluteninas e gliadinas, observou-se que os PSAs apresentaram boa força e trabalho de adesão, mas baixa coesividade, o que pode limitar seu uso, demonstrando a importância da presença das duas frações na composição dos PSAs propostos. Além disso, a partir da proporção adequada entre essas duas frações proteicas pode-se alcançar adesivos com melhores propriedades. De um modo geral, os adesivos produzidos a partir dos glúten de diferentes origens apresentaram resultados satisfatórios comparados às fitas adesivas comerciais. Porém, os adesivos à base do glúten A apresentaram melhores propriedades adesivas comparados aos do glúten E, devido à composição, tanto pela presença de lipídios (maiores no glúten E), quanto à composição em gluteninas e gliadinas. Independente da fração proteica utilizada e da origem do glúten, a melhor proporção entre proteína e glicerol foi a de 1:1, pois gerou adesivos com propriedades adequadas de adesão e coesão.

A etapa seguinte foi avaliar as propriedades adesivas dos PSAs laminados sobre filme de pectina formulados a partir do glúten de origem asiática e diferentes proporções de

glicerol (1:0,6, 1:1 e 1:1,4) com as análises comumente utilizadas para fitas adesivas. A adesividade dos PSAs foi avaliada a diferentes umidades relativas de acondicionamento 33%, 58% e 90%. O aumento da concentração de glicerol na composição dos adesivos bem como a umidade relativa de acondicionamento mostraram forte influência nas propriedades avaliadas, visto que interferem no conteúdo de umidade dos adesivos. A formulação com menor concentração de glicerol apresentou menor umidade e, consequentemente, baixa adesividade, independente da umidade relativa de acondicionamento. O aumento da umidade dos adesivos com a concentração de glicerol se dá pelo aumento no número de grupos hidroxila disponíveis para liga-se com a água. No entanto, um aumento de umidade muito elevado pode ser prejudicial às propriedades do adesivo, devido à diminuição na coesividade da matriz, como foi o caso do adesivo 1:1,4, que apresentou boa força de adesão, mas baixa coesividade a altas umidades relativas. A rugosidade e o ângulo de contato dos adesivos foram avaliados, visto que a espalhabilidade sobre o substrato é um parâmetro importante na adesividade dos materiais. O adesivo 1:1 apresentou a menor rugosidade e o maior ângulo de contato e as melhores propriedades adesivas. Assim, observa-se que há uma rugosidade adequada que é dada pelo balanço dos componentes da fórmula. O adesivo 1:1 apresentou uma proporção adequada entre seus componentes, levando a uma estrutura mais homogênea, o que também foi responsável pelas boas propriedades adesivas apresentadas por esta formulação. Este adesivo também apresentou um balanço adequado entre a força de adesão e a coesividade, tão desejados para este tipo de adesivo.

As propriedades adesivas do PSA 1:1 foram avaliadas durante o seu armazenamento a 58% UR e 25 °C por 60 dias. As propriedades de adesão e coesão reduziram gradativamente durante este período. Isso se deve ao fato de que durante o envelhecimento ocorre um rearranjo da estrutura da matriz polimérica e, neste caso, o glicerol pode migrar gradativamente do interior da matriz para a superfície (Park *et al.*, 1994). Assim, as condições de armazenamento devem ser adequadas a fim de preservar a integridade dos adesivos por mais tempo. No entanto, considerando a natureza do adesivo proposto e as condições de acondicionamento, pode-se afirmar que as propriedades adesivas foram pouco prejudicadas nos primeiros 30 dias.

Para fins de aplicação, os adesivos desenvolvidos foram testados sobre diferentes materiais de grau alimentar. Os materiais testados foram casca de maçã, pele de porco, a parte interna da manga e tortilhas. Como esperado, os adesivos com maior concentração de glicerol apresentaram, em geral, melhores propriedades adesivas sobre os substratos testados. Os adesivos produzidos mostraram melhores propriedades de adesão sobre os substratos com

menor hidrofilicidade (casca da maçã e pele de porco). Assim, os adesivos produzidos neste trabalho mostraram potencial para aplicação em materiais de grau alimentar.

A última etapa da tese foi o desenvolvimento de filmes à base de misturas de glúten e pectina em diferentes proporções para utilização como embalagem de alimentos ou como suporte dos adesivos produzidos. As propriedades dos filmes desenvolvidos foram avaliadas a fim de verificar o efeito das misturas em comparação com os filmes somente à base de glúten ou pectina. A partir de análises de FTIR e potencial zeta observou-se que ocorreram algumas interações eletrostáticas entre a pectina e o glúten, principalmente na mistura contendo a mesma proporção dos biopolímeros, bem como naquela com maior quantidade de pectina, devido às cargas opostas entre a proteína e o polissacarídeo nesta condições. Além das misturas de biopolímeros, a quantidade de glicerol e o processo de reticulação com Ca^{2+} também influenciaram nas propriedades dos filmes. O filme compósito com maior proporção de glúten apresentou redução significativa na solubilidade e na permeabilidade ao vapor de água, comparado aos filmes de glúten ou pectina, bem como aos demais filmes compósitos. Os filmes compósitos, de modo geral, apresentaram melhor resistência à tração, os quais também apresentaram elongação satisfatória, mostrando que a proporção adequada entre os dois biopolímeros pode favorecer o melhoramento das propriedades dos filmes obtidos de acordo com a aplicação. Os filmes compósitos apresentaram propriedades ópticas mais aceitáveis ao consumidor em comparação ao filme de glúten, devido à maior transparência, e maior barreira à luz do que o filme de pectina devido à composição em aminoácidos da proteína utilizada. O glúten possui em sua composição aminoacídica fenilalanina e tirosina, os quais são aminoácidos aromáticos capazes de absorver a radiação UV (Wieser, 2007; Ramos *et al.*, 2013).

REFERÊNCIAS

- Park, H. J.;Bunn, J. M.;Weller, C. L.;Vergano, P. J.;Testin, R. F. Water Vapor Permeability and Mechanical Properties of Grain Protein-based Films as Affected by Mixtures of Polyethylene Glycol and Glycerin Plasticizers. **Transactions of the ASAE**, v. 37, n. 4, p. 1281, 1994. ISSN 0001-2351.
- Ramos, Ó. L.;Reinas, I.;Silva, S. I.;Fernandes, J. C.;Cerqueira, M. A.;Pereira, R. N.;Vicente, A. A.;Poças, M. F.;Pintado, M. E.;Malcata, F. X. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 1, p. 110-122, 1// 2013. ISSN 0268-005X.
- Wieser, H. Chemistry of gluten proteins. **Food Microbiology**, v. 24, n. 2, p. 115-119, 4// 2007. ISSN 0740-0020.

Capítulo 7

-CONCLUSÃO GERAL

-SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÃO GERAL

O propósito de obter adesivos sensíveis à pressão a partir de matérias-primas de grau alimentar foi alcançado durante o desenvolvimento da tese. O glúten mostrou que é um biopolímero adequado para o desenvolvimento de adesivos. A boa escolha do filme suporte também é importante, visto que este pode influenciar positiva ou negativamente nas propriedades adesivas e o filme de pectina reticulado com cálcio apresentou as características adequadas para ser usado com esse propósito. A partir da utilização das frações ricas em gluteninas e gliadinas ficou evidente que os dois componentes desempenham um papel importante no desenvolvimento dos adesivos, apesar de individualmente também terem apresentado adesividade. A concentração de glicerol é outro fator importante no desenvolvimento dos adesivos: em baixas concentrações, a formulação não apresenta adesividade e a altas concentrações a baixa coesividade atrapalha a adesividade do material. Apesar das diferenças encontradas, o fator origem do glúten mostrou não ser determinante na elaboração dos adesivos, dentre os glútenes de diferentes origens testados.

As propriedades adesivas dos PSAs laminados são influenciadas tanto pela concentração de glicerol quanto pela umidade relativa de acondicionamento. A umidade relativa de acondicionamento ideal mostrou ser a de 58% já que a 33% e a 90%, respectivamente, a força adesiva e coesiva foram baixas. As propriedades dos PSAs são complexas, portanto todos os parâmetros devem ser avaliados em conjunto. O adesivo com o melhor balanço entre os componentes da fórmula e o melhor desempenho entre as propriedades adesivas estudadas (força de adesão, coesão e resistência ao descolamento) foi o adesivo formulado com a proporção entre glúten e glicerol de 1_1, o qual apresentou boas propriedades adesivas em ampla faixa de umidade relativa.

Considerando a natureza e as condições de envelhecimento estudadas, os adesivos produzidos mostraram boa conservação das suas propriedades durante os primeiros 30 dias de acondicionamento. No entanto, verificou-se a importância de condições adequadas de acondicionamento para a preservação das características dos adesivos por um período maior.

A partir da aplicação dos adesivos em diferentes materiais de grau alimentar, conclui-se que estes apresentam melhor desempenho sobre materiais com menor hidrofiliabilidade e que estes podem ser potencialmente utilizados tanto em alimentos, os quais são substratos complexos, quanto em materiais de menor complexidade, ou em diferentes materiais de embalagem.

Os filmes biodegradáveis à base de misturas de glúten e pectina em diferentes proporções apresentaram potencial para serem utilizados como embalagem ou como filme suporte para os adesivos desenvolvidos. A mistura entre os biopolímeros promoveu o aumento da resistência à tração dos filmes, os quais também apresentaram alongação e, portanto, rigidez satisfatórias. A mistura contendo maior concentração de glúten apresentou boas propriedades de barreira à luz, à água e baixa solubilidade em água, características requeridas para a aplicação dos filmes em substituição à filmes sintéticos.

De modo geral, apesar da simplicidade do processo e dos materiais utilizados no desenvolvimento dos adesivos, o produto obtido tem potencial para ser utilizado como material de grau alimentício, além disso apresenta biodegradabilidade. Assim, sua utilização não fica limitada a alimentos, como também tem potencial para ser usado em substituição a adesivos sintéticos em determinadas aplicações, como na área de biomedicina, por exemplo. Além disso, misturas das matérias-primas dos adesivos podem ser utilizadas para o desenvolvimento de filmes com propriedades adequadas para sua utilização como embalagem ou como suporte para os adesivos biodegradáveis.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- (i) Aplicar os adesivos sobre os materiais de suporte desenvolvidos à base de misturas de glúten e pectina;
- (ii) Desenvolver adesivos com diferentes proporções entre gluteninas e gliadinas e avaliar o efeito da proporção nas propriedades dos adesivos;
- (iii) Desenvolver adesivos com plastificantes de diferentes graus de hidrofiliicidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abu-Ali, J.; Moore, G., inventores **Edible adhesive coatings for multi-component food products**. United States patent US 2007/0237860 A1. 2007.
- Adams, A. S.; Sedivy, J. R.; Temple, V. J., inventores **Edible glus and applicators for same**. United States patent US 2012/0207884 A1. 2012.
- Adams, R. D. **Adhesive Bonding: Science, Technology and Applications**. Elsevier Science, 2005. ISBN 9781845690755.
- Alves, V. D.; Costa, N.; Coelho, I. M. Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 269-276, 2010. ISSN 0144-8617.
- Ansorena, M. R.; Zubeldía, F.; Marcovich, N. E. Active wheat gluten films obtained by thermoplastic processing. **LWT - Food Science and Technology**, v. 69, p. 47-54, 2016. ISSN 0023-6438.
- AOAC. **Official methods of analysis**. 18th ed. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 2005.
- ASTM. **Standard test method of water vapor transmission of materials (E96-00)**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2000.
- _____. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting (D882-12) for Testing and Materials**. Philadelphia: American Society, 2012.
- ASTM-D907-12a. **Standard Terminology of Adhesives**. West Conshohocken, PA: ASTM International 2012.
- ASTM-D1876-08. **Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)**. ASTM International. West Conshohocken, PA 2008.
- ASTM-D3121-06. **Standard Test Method for Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball (Withdrawn 2015)**. ASTM International. West Conshohocken, PA 2006.
- ASTM-D3330/D3330M-04. **Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape**. ASTM International. West Conshohocken, PA 2010.
- ASTM-D3654/D3654M-06. **Standard Test Methods for Shear Adhesion of Pressure-Sensitive Tapes**. ASTM International. West Conshohocken, PA 2011.
- ASTM-D6195-03. **Standard Test Methods for Loop Tack**. ASTM International. West Conshohocken, PA 2011.
- Autor_desconhecido. Gluten 101. 2014. Disponível em: < <https://thehungrydinosaurappetite.wordpress.com/2014/05/12/gluten-101/> >. Acesso em: 26/02/2018.

- Azeredo, H. M. C.; Rosa, M. F.; Sá, M.; Souza Filho, M.; Waldron, K. W. 26 - The use of biomass for packaging films and coatings. In: (Ed.). **Advances in Biorefineries**: Woodhead Publishing, 2014. p.819-874. ISBN 978-0-85709-521-3.
- Belcher, M. A.; Wohl, C. J.; Hopkins, J. W.; Connell, J. W. **Laser surface preparation and bonding of aerospace structural composites**. SAMPE 2010 Conference. Seattle, WA; United States 2010.
- Benedek, I. Adhesive Performance Characteristics. In: (Ed.). **Pressure-Sensitive Adhesives and Applications**: CRC Press, 2004a. ISBN 978-0-8247-5059-6.
- _____. Introduction. In: (Ed.). **Pressure-Sensitive Adhesives and Applications**: CRC Press, 2004b. ISBN 978-0-8247-5059-6.
- _____. Manufacture of Pressure-Sensitive Adhesives. In: (Ed.). **Pressure-Sensitive Adhesives and Applications**: CRC Press, 2004c. ISBN 978-0-8247-5059-6.
- _____. Physical Basis for the Viscoelastic Behavior of Pressure-Sensitive Adhesives. In: (Ed.). **Pressure-Sensitive Adhesives and Applications**: CRC Press, 2004d. ISBN 978-0-8247-5059-6.
- _____. Test Methods. In: (Ed.). **Pressure-Sensitive Adhesives and Applications**: CRC Press, 2004e. ISBN 978-0-8247-5059-6.
- Benedek, I. Adhesive Properties of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005a. p.273-330. ISBN 978-1-57444-542-8.
- _____. Buildup and Classification of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005b. p.5-54. ISBN 978-1-57444-542-8.
- _____. Chemical Basis of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005c. p.145-224. ISBN 978-1-57444-542-8.
- _____. Manufacture of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005d. p.331-472. ISBN 978-1-57444-542-8.
- _____. Physical Basis of Pressure-Sensitive Products. In: (Ed.). **Developments In Pressure-Sensitive Products, 2nd Edition**: CRC Press, 2005e. p.55-118. ISBN 978-1-57444-542-8.
- Bi-cheng, W.; Brian, D.; David Julian, M. Soft matter strategies for controlling food texture: formation of hydrogel particles by biopolymer complex coacervation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 46, p. 464104, 2014. ISSN 0953-8984.

- Billmers, R. L.; Asplund, B. W.; Huang, D. P., inventores; National Starch & Chemical Investment Holding Corporation, assignee. **Edible hot melt composition**. United States patent US 6,846,502 B1. 2005.
- Bligh, E. G.; Dyer, W. J. A RAPID METHOD OF TOTAL LIPID EXTRACTION AND PURIFICATION. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959. ISSN 0576-5544.
- Boateng, J.; Burgos-Amador, R.; Okeke, O.; Pawar, H. Composite alginate and gelatin based bio-polymeric wafers containing silver sulfadiazine for wound healing. **Int J Biol Macromol**, v. 79, p. 63-71, Aug 2015. ISSN 0141-8130.
- Boateng, J. S.; Pawar, H. V.; Tetteh, J. Evaluation of in vitro wound adhesion characteristics of composite film and wafer based dressings using texture analysis and FTIR spectroscopy: a chemometrics factor analysis approach. **RSC Advances**, v. 5, n. 129, p. 107064-107075, 2015.
- Braude, F. **Adhesives**. Brooklyn, N. Y.: Chemical publishing co., 1943. xiv, 154 p. incl. tables.
- Brockmann, W.; Geiß, P. L.; Klingen, J.; Schröder, B. Chemistry and Properties of Adhesives and Primers. In: (Ed.). **Adhesive Bonding**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. p.39-100. ISBN 9783527623921.
- Bürgin, V.;Daniels, A. U.;Francioli, S.;Schulenburg, J.;Wirz, D. 90° Peel off tests of tissue engineered osteochondral constructs: a new method to determine the osteochondral integration. **International Journal of Tissue Engineering**, v. 2014, p. 1-6, 2014.
- Busque, O. R.; Comajuncosa, R. A. F. D. M., inventores **Edible adhesive**. United States patent US 2013/0142926 A1. 2013.
- Butt, M. A.;Chughtai, A.;Ahmad, J.;Ahmad, R.;Majeed, U.;Khan, I. H. Theory of Adhesion and its Practical Implications A Critical Review. **Journal of Faculty of Engineering & Technology**, v. 15, n. 1, p. 21-45, 2008.
- Cabrera-Chávez, F.;Ezquerro-Brauer, J. M.;Herrera-Urbina, R.;Rosell, C. M.;Rouzaud-Sáñez, O. Physicochemical Properties of Wheat Gluten Proteins Modified by Protease From Sierra (*Scomberomorus sierra*) Fish. **International Journal of Food Properties**, v. 13, n. 6, p. 1187-1198, 2010. ISSN 1094-2912.
- Cauvain, S.; Young, L. S. **Technology of Breadmaking**. Springer US, 2007. ISBN 9780387385655.
- Cherian, G.; Gennadios, A.; Weller, C. L.; Chinachoti, P. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. **Cereal Chemistry**, v. 72, n. 1, p. 1-6, 1995.
- Chuang, H. K. C., C;Paniagua, R. Avery adhesive test yields more performance data than traditional probe. **Adhesives Age**, v. 40, n. 10, p. 18, 1997.

- Cohen, E.; Binshtok, O.; Dotan, A.; Dodiuk, H. Prospective materials for biodegradable and/or biobased pressure-sensitive adhesives: a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 27, n. 18-19, p. 1998-2013, 2012. ISSN 0169-4243.
- Correa, M. J.; Ferrer, E.; Añón, M. C.; Ferrero, C. Interaction of modified celluloses and pectins with gluten proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 91-99, 2014. ISSN 0268-005X.
- Creton, C. Pressure-Sensitive Adhesives: An Introductory Course. **MRS Bulletin**, v. 28, n. 06, p. 434-439, 2003. ISSN 1938-1425.
- Czech, Z.; Wilpiszewska, K.; Tyliczszak, B.; Jiang, X.; Bai, Y.; Shao, L. Biodegradable self-adhesive tapes with starch carrier. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 44, n. Supplement C, p. 195-199, 2013. ISSN 0143-7496.
- D'Amico, S.; Müller, U.; Berghofer, E. Effect of hydrolysis and denaturation of wheat gluten on adhesive bond strength of wood joints. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 5, p. 2429-2434, 2013. ISSN 1097-4628.
- Dann, J. R. Forces involved in the adhesive process: I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 32, n. 2, p. 302-320, 1970. ISSN 0021-9797.
- Day, L. Wheat gluten: production, properties and application. In: (Ed.). **Handbook of Food Proteins**: Woodhead Publishing, 2011. cap. 10, p.267-288. ISBN 978-1-84569-758-7.
- Ding, K.; John, A.; Shin, J.; Lee, Y.; Quinn, T.; Tolman, W. B.; Hillmyer, M. A. High-Performance Pressure-Sensitive Adhesives from Renewable Triblock Copolymers. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 8, p. 2537-2539, 2015. ISSN 1525-7797.
- Doi, Y.; Fukuda, K. **Biodegradable Plastics and Polymers**. 1994.
- Dufresne, A.; Dupeyre, D.; Vignon, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, 2000. ISSN 1097-4628.
- Eça, K. S.; Machado, M. T. C.; Hubinger, M. D.; Menegalli, F. C. Development of Active Films From Pectin and Fruit Extracts: Light Protection, Antioxidant Capacity, and Compounds Stability. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 11, p. C2389-C2396, 2015. ISSN 1750-3841.
- Edward, M. P. ADHESIVE FORMULATION. In: (Ed.). **Handbook of Adhesives and Sealants, Second Edition**: McGraw Hill Professional, Access Engineering, 2007. cap. 12,
- Erhan, S. M.; Erhan, S. Z.; Eskins, K., inventores; The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture, assignee. **Sugar-based edible adhesives**. United States patent US 6,613,378 B1. 2003.

- Fan, L.-S.; Zhu, C. **Size and Properties of Particles. Principles of Gas–Solid Flows.** Cambridge University Press, 1998.
- Farahnaky, A.; Saberi, B.; Majzoobi, M. Effect of Glycerol on Physical and Mechanical Properties of Wheat Starch Edible Films. **Journal of Texture Studies**, v. 44, n. 3, p. 176-186, 2013. ISSN 1745-4603.
- Faria, T. D. M. **Adesivo de borracha termoplástica reforçado com nanoargila.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Farris, S.; Schaich, K. M.; Liu, L.; Cooke, P. H.; Piergiovanni, L.; Yam, K. L. Gelatin–pectin composite films from polyion-complex hydrogels. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 1, p. 61-70, 2011. ISSN 0268-005X.
- Ferdosian, F.; Pan, Z.; Gao, G.; Zhao, B. Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application. **Polymers**, v. 9, n. 2, p. 70, 2017. ISSN 2073-4360.
- FINAT. **FTM 1 Peel adhesion (180°) at 300mm per minute:** FINAT Test Methods for Self-adhesive Materials: 6-7 p. 2001a.
- _____. **FTM 9 ‘Loop’ tack measurement** FINAT Test Methods for Self-adhesive Materials: 22-24 p. 2001b.
- _____. **FTM 18 Dynamic shear** FINAT Test Methods for Self-adhesive Materials: 42-44 p. 2001c.
- Gennadios, A.; Brandenburg, A. H.; Weller, C. L.; Testin, R. F. Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 1835-1839, 1993. ISSN 0021-8561.
- Gennadios, A.; Weller, C. L.; Testin, R. F. Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. **Cereal Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 426-429, 1993.
- Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, 2017.
- Gontard, N.; Duchez, C.; Cuq, J.-L.; Guilbert, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 39-50, 1994. ISSN 1365-2621.
- Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J.-L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190-195, 1992. ISSN 1750-3841.
- Goulding, T. M. Pressure-Sensitive Adhesives. In: (Ed.). **Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded:** CRC Press, 2003. ISBN 978-0-8247-0986-0.

- Guerrero, P.; Retegi, A.; Gabilondo, N.; de la Caba, K. Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 1, p. 145-151, 2010. ISSN 0260-8774.
- Guilbert, S.; Gontard, N.; Morel, M. H.; Chalier, P.; Micard, V.; Redl, A. Formation and Properties of Wheat Gluten Films and Coatings. In: GENNADIOS, A. (Ed.). **Protein-Based Films and Coatings**. Boca Raton: CRC Press, 2002. cap. 3,
- Gurney, R. S.; Morse, A.; Siband, E.; Dupin, D.; Armes, S. P.; Keddie, J. L. Mechanical properties of a waterborne pressure-sensitive adhesive with a percolating poly(acrylic acid)-based diblock copolymer network: Effect of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, n. 0, p. 8-16, 2015. ISSN 0021-9797.
- Gutschke, E.; Bracht, S.; Nagel, S.; Weitschies, W. Adhesion testing of transdermal matrix patches with a probe tack test – In vitro and in vivo evaluation. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 75, n. 3, p. 399-404, 2010. ISSN 0939-6411.
- Haller, W.; Onusseit, H.; Gierenz, G.; Gruber, W.; Rich, R. D.; Henke, G.; Thiele, L.; Hoffmann, H.; Dausmann, D.; Dausmann, D.; Özelli, R.-N.; Wndhövel, U.; Sattler, H.-P.; Dierichs, W.; Tauber, G.; Hirthammer, M.; Matz, C.; Holloway, M.; Melody, D.; Rust, E.-U.; Halteren, A. v. Adhesives. In: GIERENZ, G. e KARMANN, W. (Ed.). **Adhesives and Adhesive Tapes**: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. cap. 1, p.1-95. ISBN 9783527612802.
- Hamaguchi, P. Y.; WuYin, W.; Tanaka, M. Effect of pH on the formation of edible films made from the muscle proteins of Blue marlin (*Makaira mazara*). **Food Chemistry**, v. 100, n. 3, p. 914-920, 2007. ISSN 0308-8146.
- Hamer, R. J. Gluten. In: W AALBERSBERG, W. Y.; HAMER, R. J., et al. (Ed.). **Progress in Biotechnology**: Elsevier, v. Volume 23, 2003. cap. IV, p.87-131. ISBN 0921-0423.
- Hamilton, P. W.; McGuire, K. S., inventores; The Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH (US) assignee. **Storage wrap material** patent US 6,194,062 B1. 2001.
- Heralp, T. J.; Gnanasambandam, R.; McGuire, B. H.; Hachmeister, K. A. Degradable Wheat Gluten Films: Preparation, Properties and Applications. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 5, p. 1147-1150, 1995. ISSN 1750-3841.
- Hernández-Muñoz, P.; Kanavouras, A.; Ng, P. K. W.; Gava, R. Development and Characterization of Biodegradable Films Made from Wheat Gluten Protein Fractions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 26, p. 7647-7654, 2003. ISSN 0021-8561.
- Hettiarachchy, N. S.; Kalapathy, U.; Myers, D. J. Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 12, p. 1461-1464, 1995. ISSN 1558-9331.

- Huang, Y.-W.; Gupta, V. K. Effects of Physical Heterogeneity on the Adsorption of Poly(ethylene oxide) at a Solid–Liquid Interface. **Macromolecules**, v. 34, n. 11, p. 3757-3764, 2001. ISSN 0024-9297.
- Hunterlab. Application note: CIE L* a* b* color scale. Virginia. 8 1996.
- Iles, A.; Martin, A. N. Expanding bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 45, p. 38-49, 2013. ISSN 0959-6526.
- Jackson, E. A.; Holt, L. M.; Payne, P. I. Characterisation of high molecular weight gliadin and low-molecular-weight glutenin subunits of wheat endosperm by two-dimensional electrophoresis and the chromosomal localisation of their controlling genes. **Theoretical and Applied Genetics**, v. 66, n. 1, p. 29-37, 1983. ISSN 1432-2242.
- Jenkins, C. L.; Siebert, H. M.; Wilker, J. J. Integrating Mussel Chemistry into a Bio-Based Polymer to Create Degradable Adhesives. **Macromolecules**, v. 50, n. 2, p. 561-568, 2017. ISSN 0024-9297.
- Jiang, Y.; Li, Y.; Chai, Z.; Leng, X. Study of the Physical Properties of Whey Protein Isolate and Gelatin Composite Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 5100-5108, 2010. ISSN 0021-8561.
- Jinapong, N.; Supphantharika, M.; Jamnong, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 2, p. 194-205, 2008. ISSN 0260-8774.
- Karmann, W.; Kummer, A. B. Adhesive Tapes. In: GIERENZ, G. e KARMANN, W. (Ed.). **Adhesives and Adhesive Tapes**: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. cap. 2, p.97-134. ISBN 9783527612802.
- Karyu, N.;Noda, M.;Fujii, S.;Nakamura, Y.;Urahama, Y. Effect of adhesive thickness on the wettability and deformability of polyacrylic pressure-sensitive adhesives during probe tack test. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 27, 2016. ISSN 1097-4628.
- Kim, N.; Li, Y.; Sun, X. S. Epoxidation of Camelina sativa oil and peel adhesion properties. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 1-8, 2015. ISSN 0926-6690.
- Kubiak, K. J.; Wilson, M. C. T.; Mathia, T. G.; Carval, P. Wettability versus roughness of engineering surfaces. **Wear**, v. 271, n. 3, p. 523-528, 2011. ISSN 0043-1648.
- Kuktaite, R.;Plivelic, T. S.;Ture, H.;Hedenqvist, M. S.;Gallstedt, M.;Marttila, S.;Johansson, E. Changes in the hierarchical protein polymer structure: urea and temperature effects on wheat gluten films. **RSC Advances**, v. 2, n. 31, p. 11908-11914, 2012.
- Kumar, N. **Comprehensive Physics XI**. Laxmi Publications, 2005. ISBN 9788170087335.
- Laemmli, U. K. Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4. **Nature**, v. 227, n. 5259, p. 680-685, 08/15/print 1970.

- Lambuth, A. L. Protein Adhesives for Wood. In: (Ed.). **Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded**: CRC Press, 2003. ISBN 978-0-8247-0986-0.
- Lei, H.; Pizzi, A.; Navarrete, P.; Rigolet, S.; Redl, A.; Wagner, A. Gluten Protein Adhesives for Wood Panels. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 24, n. 8-10, p. 1583-1596, 2010. ISSN 0169-4243.
- Li, W.; Dobraszczyk, B. J.; Dias, A.; Gil, A. M. Polymer Conformation Structure of Wheat Proteins and Gluten Subfractions Revealed by ATR-FTIR. **Cereal Chemistry Journal**, v. 83, n. 4, p. 407-410, 2006. ISSN 0009-0352.
- Li, Y.; Wang, D.; Sun, X. S. Copolymers from epoxidized soybean oil and lactic acid oligomers for pressure-sensitive adhesives. **RSC Advances**, v. 5, n. 35, p. 27256-27265, 2015.
- Lim, D.-H.; Do, H.-S.; Kim, H.-J. PSA performances and viscoelastic properties of SIS-based PSA blends with H-DCPD tackifiers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 3, p. 2839-2846, 2006. ISSN 1097-4628.
- Lin, C.-C.; Hu, C.-C.; Lee, T.-C. Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 4, p. 448-454, 2009. ISSN 0257-8972.
- Liu, L.; Fishman, M. L.; Kost, J.; Hicks, K. B. Pectin-based systems for colon-specific drug delivery via oral route. **Biomaterials**, v. 24, n. 19, p. 3333-3343, 2003. ISSN 0142-9612.
- Luhadiya, A. P., inventor **Edible particulate adhesive**. United States patent US 2002/0187220 A1. 2002.
- Masters, J. E.; Gilbertson, L. N. **Fractography of Modern Engineering Materials: Composites and Metals, Second Volume**. ASTM, 1993. ISBN 9780803118669.
- May, C. D. Industrial pectins: Sources, production and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, n. 1, p. 79-99, 1990. ISSN 0144-8617.
- Mejri, M.; Rogé, B.; BenSouissi, A.; Michels, F.; Mathlouthi, M. Effects of some additives on wheat gluten solubility: A structural approach. **Food Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 7-15, 2005. ISSN 0308-8146.
- Melnikova, N. V.; Kudryavtseva, A. V.; Kudryavtsev, A. M. Catalogue of alleles of gliadin-coding loci in durum wheat (*Triticum durum* Desf.). **Biochimie**, v. 94, n. 2, p. 551-557, 2012. ISSN 0300-9084
- Melnyk, J. P.; Dreisoerner, J.; Marcone, M. F.; Seetharaman, K. Using the Gluten Peak Tester as a tool to measure physical properties of gluten. **Journal of Cereal Science**, v. 56, n. 3, p. 561-567, 2012. ISSN 0733-5210.

- Mohammed, I. K.; Charalambides, M. N.; Kinloch, A. J. Modeling the effect of rate and geometry on peeling and tack of pressure-sensitive adhesives. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 233, p. 85-94, 2016. ISSN 0377-0257.
- Molly I-Chin Busby, G.; Zachary K. Gooding, B.; John MacKinnon, V. H., inventores; Morton Salt, Inc., assignee. **Compositions for adhering seasonings on food substrates**. USA patent US 2016/0374366 A1. 2016.
- Morris, C. F.; Rose, S. P. Wheat. In: HENRY, R. J. e KETTLEWELL, P. S. (Ed.). **Cereal Grain Quality**, 1996. cap. 1, p.3-54.
- Münchow, E. A.; Bottino, M. C. Recent Advances in Adhesive Bonding: The Role of Biomolecules, Nanocompounds, and Bonding Strategies in Enhancing Resin Bonding to Dental Substrates. **Current Oral Health Reports**, v. 4, n. 3, p. 215-227, 2017. ISSN 2196-3002.
- Nadeem, M.;Anjum, F. M.;Khan, M. R.;Sajjad, M.;Hussain, S.;Arshad, M. S. Electrophoretic Characteristics of Gluten Proteins as Influenced by Crop Year and Variety. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 4, p. 897-910, 2016. ISSN 1094-2912.
- Nawrocka, A.; Miś, A.; Niewiadomski, Z. Dehydration of gluten matrix as a result of dietary fibre addition – A study on model flour with application of FT-IR spectroscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 74, p. 86-94, 2017. ISSN 0733-5210.
- Nawrocka, A.;Szymańska-Chargot, M.;Miś, A.;Ptaszyńska, A. A.;Kowalski, R.;Waśko, P.;Gruszecki, W. I. Influence of dietary fibre on gluten proteins structure – a study on model flour with application of FT-Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, n. 3, p. 309-316, 2015. ISSN 1097-4555.
- Norajit, K.; Kim, K. M.; Ryu, G. H. Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. **Journal of Food Engineering**, v. 98, n. 3, p. 377-384, 2010. ISSN 0260-8774.
- Nordqvist, P.; Lawther, M.; Malmström, E.; Khabbaz, F. Adhesive properties of wheat gluten after enzymatic hydrolysis or heat treatment – A comparative study. **Industrial Crops and Products**, v. 38, n. Supplement C, p. 139-145, 2012. ISSN 0926-6690.
- Nordqvist, P.;Thedjil, D.;Khosravi, S.;Lawther, M.;Malmström, E.;Khabbaz, F. Wheat gluten fractions as wood adhesives-glutenins versus gliadins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 3, p. 1530-1538, 2012.
- O'Connor, A. E.; Willenbacher, N. The effect of molecular weight and temperature on tack properties of model polyisobutylenes. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 24, n. 4, p. 335-346, 2004. ISSN 0143-7496.
- Olabarrieta, I.;Cho, S.-W.;Gällstedt, M.;Sarasua, J.-R.;Johansson, E.;Hedenqvist, M. S. Aging Properties of Films of Plasticized Vital Wheat Gluten Cast from Acidic and Basic Solutions. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 5, p. 1657-1664, 2006. ISSN 1525-7797.

- Ortalo-Magne, F.; Goodwin, B. K. **The world wheat gluten industry: an econometric investigation of the U.S. import demand for wheat gluten.** Department of Agricultural Economics - Kansas State University. 1990
- Ortalo-Magné, F.; Goodwin, B. K. **The World Wheat Gluten Industry: An Econometric Investigation of the U.S. Import Demand for Wheat Gluten.** Agricultural Experiment Station, Kansas State University, 1990.
- Ortolan, F.; Steel, C. J. Protein Characteristics that Affect the Quality of Vital Wheat Gluten to be Used in Baking: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 3, p. 369-381, 2017. ISSN 1541-4337.
- Osborne, T. B.; Voorhees, C. L. Proteids of the Wheat Kernel. **Journal of the American Chemical Society**, v. 16, n. 8, p. 524-535, 1894. ISSN 0002-7863.
- Pagliaro, M.; Rossi, M. Chapter 1 Glycerol: Properties and Production. In: (Ed.). **The Future of Glycerol (2):** The Royal Society of Chemistry, 2010. p.1-28. ISBN 978-1-84973-046-4.
- Park, H. J.; Bunn, J. M.; Weller, C. L.; Vergano, P. J.; Testin, R. F. Water Vapor Permeability and Mechanical Properties of Grain Protein-based Films as Affected by Mixtures of Polyethylene Glycol and Glycerin Plasticizers. **Transactions of the ASAE**, v. 37, n. 4, p. 1281, 1994. ISSN 0001-2351.
- Park, K. H.; Seong, K.-Y.; Yang, S. Y.; Seo, S. Advances in medical adhesives inspired by aquatic organisms' adhesion. **Biomaterials Research**, v. 21, n. 1, 2017. ISSN 2055-7124.
- Payne, P. I.; Law, C. N.; Mudd, E. E. Control by homoeologous group 1 chromosomes of the high-molecular-weight subunits of glutenin, a major protein of wheat endosperm. **Theoretical and Applied Genetics**, v. 58, n. 3, p. 113-120, 1980. ISSN 1432-2242.
- Penhasi, A. Preparation and characterization of in-situ ionic cross-linked pectin films: II. Biodegradation and drug diffusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 651-659, 2017. ISSN 0144-8617.
- Penhasi, A.; Meidan, V. M. Preparation and characterization of in situ ionic cross-linked pectin films: Unique biodegradable polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 254-260, 2014. ISSN 0144-8617.
- Pereda, M.; Ponce, A. G.; Marcovich, N. E.; Ruseckaite, R. A.; Martucci, J. F. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 1372-1381, 2011. ISSN 0268-005X.
- Pocius, A. V. Adhesion and Adhesives Technology. In: (Ed.). **Adhesion and Adhesives Technology (Third Edition):** Hanser, 2012. p.I-XVI. ISBN 978-3-446-42748-8.
- Qi, G.; Sun, X. S. Peel adhesion properties of modified soy protein adhesive on a glass panel. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 208-212, 2010. ISSN 0926-6690.

- Radabutra, S.; Saengsuwan, S.; Jitchati, R.; Kalapat, M. Preparation and characterization of modified telechelic natural rubber-based pressure-sensitive adhesive. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 31, n. 24, p. 2682-2696, 2017. ISSN 0169-4243.
- Rafieian, F.; Shahedi, M.; Keramat, J.; Simonsen, J. Thermomechanical and Morphological Properties of Nanocomposite Films from Wheat Gluten Matrix and Cellulose Nanofibrils. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 1, p. N100-N107, 2014. ISSN 1750-3841.
- Ramos, Ó. L.; Reinas, I.; Silva, S. I.; Fernandes, J. C.; Cerqueira, M. A.; Pereira, R. N.; Vicente, A. A.; Poças, M. F.; Pintado, M. E.; Malcata, F. X. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 1, p. 110-122, 2013. ISSN 0268-005X.
- Satas, D. Pressure-Sensitive Adhesives and Adhesive Products. In: (Ed.). **Coatings Technology Handbook, Third Edition**: CRC Press, 2005. p.94-1-94-7. ISBN 978-1-57444-649-4.
- Schreiner, A. P., inventor **Edible adhesive tape**. United States patent US 2010/0272864 A1. 2010.
- Schwartz, M. **Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes**. 2nd. CRC Press, 2002. ISBN 978-1-56676-661-6.
- Schweitzer, P. A. Elastomers. In: (Ed.). **Corrosion of Polymers and Elastomers**: CRC Press, 2006. p.443-562. (Corrosion Technology). ISBN 978-0-8493-8245-1.
- Secundo, F.; Guerrieri, N. ATR-FT/IR Study on the Interactions between Gliadins and Dextrin and Their Effects on Protein Secondary Structure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1757-1764, 2005. ISSN 0021-8561.
- Shewry, P. R.; Tatham, A. S.; Forde, J.; Kreis, M.; Mifflin, B. J. The classification and nomenclature of wheat gluten proteins: A reassessment. **Journal of Cereal Science**, v. 4, n. 2, p. 97-106, 1986. ISSN 0733-5210.
- Sivam, A. S.; Sun-Waterhouse, D.; Perera, C. O.; Waterhouse, G. I. N. Exploring the interactions between blackcurrant polyphenols, pectin and wheat biopolymers in model breads; a FTIR and HPLC investigation. **Food Chemistry**, v. 131, n. 3, p. 802-810, 2012. ISSN 0308-8146.
- _____. Application of FT-IR and Raman spectroscopy for the study of biopolymers in breads fortified with fibre and polyphenols. **Food Research International**, v. 50, n. 2, p. 574-585, 2013. ISSN 0963-9969.
- Sobral, P. J. A.; Santos, J. S.; García, F. T. Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. **Journal of Food Engineering**, v. 70, n. 1, p. 93-100, 2005. ISSN 0260-8774.

- Song, Y.; Zheng, Q. Dynamic rheological properties of wheat flour dough and proteins. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 3, p. 132-138, 2007. ISSN 0924-2244.
- Soni, D. K.; Kamani, P. K. **Adhesion : A key property of paints and coatings**: Chemarc 2016.
- Sorokina, K. L.; Tolstikhina, A. L. Atomic force microscopy modified for studying electric properties of thin films and crystals. Review. **Crystallography Reports**, v. 49, n. 3, p. 476-499, 2004. ISSN 1562-689X.
- Su, J.-F.;Huang, Z.;Yuan, X.-Y.;Wang, X.-Y.;Li, M. Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 1, p. 145-153, 2010. ISSN 0144-8617.
- Sze, A.; Erickson, D.; Ren, L.; Li, D. Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, n. 2, p. 402-410, 2003. ISSN 0021-9797.
- Tanada-Palmu, P. S.; Grosso, C. R. F. Development and characterization of edible films based on gluten from semi-hard and soft Brazilian wheat flours (development of films based on gluten from wheat flours). **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 23, p. 264-269, 2003. ISSN 0101-2061.
- Tapia-Blácido, D. R.; Sobral, P. J. A.; Menegalli, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1731-1738, 2011. ISSN 0023-6438.
- Tatham, A. S.; Shewry, P. R. The conformation of wheat gluten proteins. The secondary structures and thermal stabilities of α -, β -, γ - and ω -Gliadins. **Journal of Cereal Science**, v. 3, n. 2, p. 103-113, 1985. ISSN 0733-5210.
- Thirawong, N.; Nunthanid, J.; Puttipipatkachorn, S.; Sriamornsak, P. Mucoadhesive properties of various pectins on gastrointestinal mucosa: an in vitro evaluation using texture analyzer. **Eur J Pharm Biopharm**, v. 67, n. 1, p. 132-40, 2007. ISSN 0939-6411 (Print) 0939-6411.
- Tran, P. A.; Webster, T. J. Understanding the wetting properties of nanostructured selenium coatings: the role of nanostructured surface roughness and air-pocket formation. **International Journal of Nanomedicine**, v. 8, p. 2001-2009, 2013. ISSN 1176-9114/ 1178-2013.
- Tsiami, A. A.; Bot, A.; Agterof, W. G. M.; Groot, R. D. Rheological Properties of Glutenin Subfractions in Relation to their Molecular Weight. **Journal of Cereal Science**, v. 26, n. 1, p. 15-27, 1997. ISSN 0733-5210.
- Tuhumury, H. C. D. **The effects of salts on the formation of gluten structure during hydration**. 2014. Thesis Doctor of Philosophy. RMIT University

- United_Nations. UN Contrade Database. 2017. Disponível em: <
<https://comtrade.un.org/data> >. Acesso em: 15/01/2018.
- Urias-Orona, V.; Rascon-Chu, A.; Lizardi-Mendoza, J.; Carvajal-Millan, E.; Gardea, A. A.; Ramirez-Wong, B. A novel pectin material: extraction, characterization and gelling properties. **Int J Mol Sci**, v. 11, n. 10, p. 3686-95, 2010. ISSN 1422-0067.
- Uysal Unalan, I.; Cerri, G.; Marcuzzo, E.; Cozzolino, C. A.; Farris, S. Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current applications and future opportunities in the food packaging sector. **RSC Advances**, v. 4, n. 56, p. 29393-29428, 2014.
- Vendamme, R.; Schüwer, N.; Eevers, W. Recent synthetic approaches and emerging bio-inspired strategies for the development of sustainable pressure-sensitive adhesives derived from renewable building blocks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 17, 2014. ISSN 1097-4628.
- Vicentini, N. M.; Dupuy, N.; Leitzelman, M.; Cereda, M. P.; Sobral, P. J. A. Prediction of Cassava Starch Edible Film Properties by Chemometric Analysis of Infrared Spectra. **Spectroscopy Letters**, v. 38, n. 6, p. 749-767, 2005. ISSN 0038-7010.
- Wan, Y.; Gritsch, C. S.; Hawkesford, M. J.; Shewry, P. R. Effects of nitrogen nutrition on the synthesis and deposition of the ω -gliadins of wheat. **Annals of Botany**, 2013.
- Wellner, N.; Mills, E. N. C.; Brownsey, G.; Wilson, R. H.; Brown, N.; Freeman, J.; Halford, N. G.; Shewry, P. R.; Belton, P. S. Changes in Protein Secondary Structure during Gluten Deformation Studied by Dynamic Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p. 255-261, 2005. ISSN 1525-7797.
- Wenzel, R. N. Surface Roughness and Contact Angle. **The Journal of Physical and Colloid Chemistry**, v. 53, n. 9, p. 1466-1467, 1949. ISSN 0092-7023.
- WHO. **Global solar UV index : a practical guide**. World Health Organization, 2002.
- Wieser, H. Chemistry of gluten proteins. **Food Microbiology**, v. 24, n. 2, p. 115-119, 2007. ISSN 0740-0020.
- William, F. H. Elastomeric Adhesives. In: (Ed.). **Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded**: CRC Press, 2003. ISBN 978-0-8247-0986-0.
- Wool, R. P. 12 - Pressure-Sensitive Adhesives, Elastomers, and Coatings from Plant Oil A2 - Ebnesajjad, Sina. In: (Ed.). **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics**. Boston: William Andrew Publishing, 2013. p.265-294. ISBN 978-1-4557-2834-3.
- Wrigley, C. W. Gluten: A Balance of Gliadin and Glutenin. In: (Ed.). **Gliadin and Glutenin: The Unique Balance of Wheat Quality**: AACC_International, 2006. cap. 1
- Wu, Y. **Pressure Sensitive Adhesives based on Oleic Acid**. 2014. Thesis (Master of Science). Wood Science and Chemical Engineering, Oregon State University, Oregon.

- Yanhua, Z.; Longlong, D.; Jiyu, G.; Haiyan, T.; Libin, Z. Preparation and properties of a starch-based wood adhesive with high bonding strength and water resistance. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, n. Supplement C, p. 32-37, 2015. ISSN 0144-8617.
- Young, T. III. An essay on the cohesion of fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 95, p. 65-87, January 1, 1805 1805.
- Zárate-Ramírez, L. S.; Romero, A.; Bengoechea, C.; Partal, P.; Guerrero, A. Thermo-mechanical and hydrophilic properties of polysaccharide/gluten-based bioplastics. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 24-31, 2014. ISSN 0144-8617.
- Žilić, S.; Barać, M.; Pešić, M.; Dodig, D.; Ignjatović-Micić, D. Characterization of Proteins from Grain of Different Bread and Durum Wheat Genotypes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 9, p. 5878-5894, 2011. ISSN 1422-0067.
- Zion. **Plastic Packaging (Rigid Plastic Packaging and Flexible Plastic Packaging) Market for Food & Beverages, Industrial, Household Products, Personal Care, Medical and Other Applications—Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis and Forecast, 2014-2020**. 2016
- Zsivánovits, G.; Marudova, M.; Ring, S. Influence of mechanical properties of pectin films on charge density and charge density distribution in pectin macromolecule. **Colloid and Polymer Science**, v. 284, n. 3, p. 301, 2005. ISSN 0303-402X.
- Zubeldía, F.; Ansorena, M. R.; Marcovich, N. E. Wheat gluten films obtained by compression molding. **Polymer Testing**, v. 43, p. 68-77, 2015. ISSN 0142-9418.
- Zuo, M.; Song, Y.; Zheng, Q. Preparation and properties of wheat gluten/methylcellulose binary blend film casting from aqueous ammonia: A comparison with compression molded composites. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 3, p. 415-422, 2009. ISSN 0260-8774.

Apêndice 1

ENSAIOS PRELIMINARES: DEFINIÇÃO DA FORMULAÇÃO DOS PSAS COMESTÍVEIS

ENSAIOS PRELIMINARES: DEFINIÇÃO DA FORMULAÇÃO DOS PSAS COMESTÍVEIS

RESUMO

Os adesivos sensíveis à pressão são constituídos por uma fração viscosa e uma fração elástica. Nos PSAs “químicos” a fração viscosa é representada por uma resina e a fração elástica por um elastômero, como o látex, por exemplo. Até o momento, não foi encontrado na literatura o desenvolvimento de PSAs comestíveis, visto a complexidade da composição. Portanto, o objetivo deste capítulo foi definir uma formulação de PSAs comestíveis, a partir de testes com diferentes materiais. A proposta inicial era desenvolver elastômeros a partir de glúten e então misturá-los a ceras. Porém, esta mistura não apresentou adesividade. Assim, verificou-se que o glúten por si só apresentava as características de adesividade necessárias, quando misturado ao plastificante. Concomitantemente, um material de suporte comestível foi desenvolvido e verificou-se que o filme de pectina reticulado com Ca^{2+} foi a formulação que se adequou melhor ao adesivo proposto.

1.1 OBJETIVO

Definir a formulação para o desenvolvimento de adesivos sensíveis à pressão comestíveis, bem como do material de suporte para o desenvolvimento de PSAs laminados.

1.2 MATERIAL E MÉTODOS

As formulações dos adesivos, do material de suporte e dos PSAs laminados, ou seja, do adesivo aplicado sobre o material de suporte mais adequadas, foram definidas a partir de testes preliminares com diferentes materiais. A sequência de atividades realizadas para definição da formulação dos PSAs comestíveis está descrita na Figura A1.1. A formulação do adesivo foi testada primeiramente. Porém, percebeu-se que a avaliação em conjunto do material de suporte e o adesivo era muito importante, pois dependendo do material de suporte sobre o qual o adesivo era aplicado, este perdia a característica de adesão. Assim, avaliações conjuntas entre adesivo e material de suporte foram desenvolvidas até a definição das formulações mais adequadas.

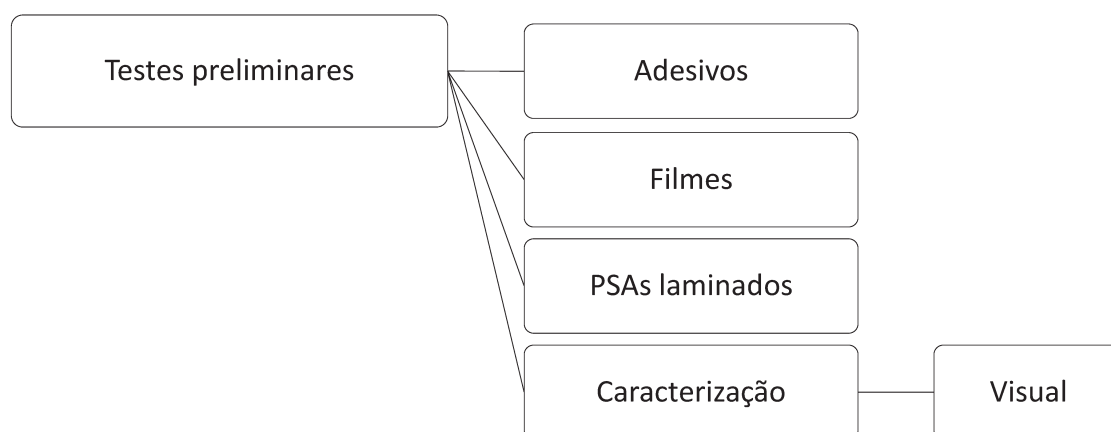


Figura A1. 1 - Etapas do desenvolvimento experimental da definição da formulação dos PSAs comestíveis.

1.2.1 Matéria-prima

Os materiais utilizados para a realização dos ensaios preliminares foram a cera de abelha (Chemco), o glúten vital de trigo de origem asiática (Pantec), ácido oleico (Dinâmica), gelatina (Gelita), farinha de mandioca, óleo de coco, pectina e glicerol.

1.2.2 Testes de adesivos

A Tabela A1.1 apresenta os diversos testes de adesivos realizados. O procedimento adotado para o desenvolvimento dos testes de adesivo com glúten foi primeiramente fazer uma suspensão de glúten e etanol e do glicerol em água. A suspensão de glúten e etanol foi submetida a agitação mecânica por 1 min e então o glicerol solubilizado em água foi adicionado à suspensão. A mistura foi submetida a aquecimento a 70 °C e agitação mecânica por 10 min (Ensaio TA1 e ensaios TA2 e TA3 com adição de ácido oleico ou cera de abelha). Após esse período, os adesivos foram submetidos à secagem a 40 °C e 40% de umidade relativa (UR) (Ensaio TA5-8). No que diz respeito aos testes com glúten e óleo de coco (TA9-11), primeiramente fez-se a mistura dos dois componentes e posterior a isso adicionou-se etanol e água conforme cada experimento. O ensaio TA4 com gelatina, foi realizado pela mistura dos componentes sob agitação a 40 °C.

Tabela A1.1 - Testes preliminares de adesivos

Ensaio	Característica	Composição (%)							
		Glúten	Gelatina	Glicerol	Cera de abelha	Ácido oléico	Óleo de coco	Etanol	Água
TA1	Solução elastomérica de glúten:glicerol 1:0,2	12	-	2,4	-	-	-	43	43
TA2	TA1 + cera de abelha	12	-	2,4	2,4	-	-	41,6	41,6
TA3	TA1 + ácido oléico	12	-	2,4	-	2,4	-	41,6	41,6
TA4	Gelatina:glicerol 1:1,25	-	7,2	9	-	-	-	-	83,8
TA5	Glúten:Glicerol 1:1	10	-	10	-	-	-	40	40
TA6	Glúten:Glicerol 1:2	5	-	10	-	-	-	42,5	42,5
TA7	Glúten:Glicerol 1:1	5	-	5	-	-	-	45	45
TA8	Glúten:Glicerol 1:1	7	-	7	-	-	-	44	44
TA9	Glúten:óleo de coco 1:0,54	65	-	-	-	-	35	-	-
TA10	Glúten:óleo de coco 1:0,54	7,8	-	-	-	-	4,2	88	-
TA11	Glúten:óleo de coco 1:0,54	7,8	-	-	-	-	4,2	45	43

1.2.3 Testes de filmes

Os filmes foram desenvolvidos conforme descrito na Tabela A1.2. Os métodos empregados na obtenção de cada filme estão apresentados a seguir.

Tabela A1.2 - Testes preliminares de filmes

Ensaio	Característica	Composição (%)			
		Biopolímero	Glicerol	Óleo de coco	Etanol
TF1	Filme de farinha de mandioca	5	1,5	-	-
TF2	Filme de gelatina: glicerol 1:1	8	8	-	-
TF3	Filme de glúten	7,5	1,5	1,5	45
TF4	Filme de gelatina:glicerol 1:0,2	8	1,6	-	-
TF5	Filme de gliadina	7,5	1,5	-	45
TF6	Filme de pectina (reticulado com Ca ²⁺)	2	3	-	-

1.2.3.1 Filme de farinha de mandioca

O filme de farinha de mandioca foi desenvolvido segundo a metodologia descrita por Suppakul et al. (2013) com algumas modificações. Primeiramente, uma suspensão aquosa com 5% (m/m) de farinha de mandioca foi submetida a agitação por 30 min. Após este período a suspensão foi submetida a aquecimento a 75 °C e 30% (m/m de farinha de mandioca) de glicerol foi adicionado à mistura, mantendo a agitação por mais 15 min. Então, a solução foi sonicada por 10 min e vertida em placas de acrílico para secagem. A secagem foi realizada a 60 °C e 50% de umidade por 6 h.

1.2.3.2 Filme de glúten

O filme de glúten foi obtido seguindo a metodologia descrita por Gontard, Guilbert e Cuq (1992) com algumas adaptações. 7,5% (m/m de solução) de glúten foi primeiramente disperso em 45% (m/m de solução) de etanol absoluto juntamente com 20% (m/m de glúten) de óleo de coco. À parte, 20% de glicerol (m/m de glúten) foi dissolvido em água e então as suspensões alcoólica e a aquosa foram misturadas. O pH foi ajustado em 4,0 com ácido acético.

A mistura foi submetida a agitação a 65 °C por 15 min, vertida em placa de acrílico e submetida a secagem a 40 °C e 40% UR por 15 h.

1.2.3.3 Filme de gelatina

O filme de gelatina foi desenvolvido com adaptações da metodologia descrita por Liu et al. (2015). A primeira etapa foi a hidratação de 8% (m/m de solução) de gelatina em água por 30 min sob agitação. A solução foi então aquecida até 65 °C e 20% (m/m de gelatina) de glicerol foi adicionado. O aquecimento e agitação foram mantidos por mais 30 min e então a solução filmogênica foi vertida em placas de acrílico e submetida à secagem a 40 °C e 40% UR por 15 h.

1.2.3.4 Filme de pectina

O filme de pectina foi desenvolvido a partir de 2% de biopolímero. A pectina foi parcialmente dissolvida em água fria sob baixa agitação, a fim de evitar a formação de bolhas de ar. Então a mistura foi submetida a aquecimento até 70 °C, glicerol foi adicionado a 1,5 g/g de pectina e manteve-se agitação por mais 10 min. Uma solução 2% de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,05g/g de pectina) foi adicionada lentamente à solução com auxílio de uma pipeta Pasteur e agitou-se por mais 10 min. Após este processo, a solução filmogênica foi sonicada por 20 min e então vertida em placas de acrílico para secagem, a qual foi realizada a 40 °C e 50% UR por 15 h. Após a secagem, o filme foi submetido à reticulação pela imersão em uma solução 2% de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O filme foi mantido nessa solução por 30 s. Então, o filme foi colocado cuidadosamente nas placas de acrílico e submetido novamente a secagem por mais 2 h.

1.2.4 Testes de PSAs laminados

Após o desenvolvimento dos filmes, foram realizados testes de aplicação do adesivo sobre os mesmos. A aplicação do adesivo sobre os filmes foi realizada por aspersão da solução adesiva, com auxílio de um borrifador, e posterior secagem a 40 °C e 40% UR. Os testes realizados estão apresentados na Tabela A1.3.

Tabela A1.3 - Testes preliminares de PSAs (filmes mais adesivos)

Ensaio	Composição
TPSA1	Filme TF1 + Adesivo TA8
TPSA2	Filme TF3 + Adesivo TA8
TPSA3	Filme TF4 + Adesivo TA8
TPSA4	Filmes TF3 ou TF4 + camada de óleo + Adesivo TA8
TPSA5	Filme TF6 + Adesivo TA8

1.2.5 Avaliação dos resultados

Os materiais obtidos nos testes preliminares foram avaliados qualitativamente, por análise visual.

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1 Ensaios preliminares

A Tabela A1.4 apresenta os resultados dos ensaios preliminares para a definição da formulação dos adesivos comestíveis. Seguindo o projeto previamente proposto, no qual a intenção era produzir elastômeros e posteriormente misturá-los com resinas para a obtenção dos PSAs, o ensaio TA1 foi realizado a fim de obter uma solução elastomérica de glúten e glicerol na proporção de 1:0,2. Porém, o material formado foi uma suspensão viscosa que após o resfriamento, pela expulsão de água da estrutura, se tornou uma massa forte e pegajosa, impossibilitando sua utilização com elastômero, devido à dificuldade de manipulá-la e misturá-la a outros ingredientes.

Assim, partindo para os testes TA2 e TA3, a solução obtida no ensaio TA1 foi adicionada de cera de abelha ou ácido oléico ainda sob aquecimento e então foi submetida a secagem. Porém, nos dois casos (TA2 e TA3) obteve-se filmes sem adesividade.

O ensaio TA4 consistiu de um teste com gelatina e glicerol na proporção de 1:1,25 e, após a secagem, obteve-se um filme muito elástico e pouco pegajoso. A partir desse ensaio observou-se a necessidade de incorporar uma quantidade maior de glicerol às formulações, devido à sua propriedade plastificante.

O ensaio TA5 foi realizado com glúten e glicerol na proporção de 1:1 e após a secagem obteve-se um material com boas propriedades adesivas. O ensaio TA6, no entanto,

não resultou em um material com propriedades adesivas. Devido à oleoresina de páprica incorporada à formulação, o material obtido apresentou-se avermelhado e totalmente sem adesividade.

O glúten é composto por duas frações majoritárias de proteínas as gliadinas e as gluteninas, as quais consistem no componente viscoso (resina) e elástico (elastômero) do glúten, respectivamente. Assim, os componentes básicos necessários para o desenvolvimento de um PSA estão presentes nesta matéria-prima única. A partir desta informação, optou-se por utilizar o glúten sem adição de mais um componente viscoso. Os testes TA7 e TA8 foram realizados conforme o adesivo do ensaio TA5, porém, utilizando uma solução menos concentrada a fim de verificar se as propriedades adesivas seriam mantidas. Após o processamento e a secagem obteve-se um material com alta adesividade.

Tabela A1.4 Ensaios preliminares de obtenção do adesivo

Ensaio	Característica	Resultado
TA1	Solução elastomérica de glúten:glicerol 1:0,2	Formou uma suspensão viscosa. Após o resfriamento, formou-se uma estrutura forte e pegajosa pela expulsão da fração líquida.
TA2	Teste glúten: Glicerol 1:0,2 + cera de abelha	Após a secagem, formou um filme sem adesividade
TA3	Teste glúten: Glicerol 1:0,2 + ácido oléico	Após a secagem, formou um filme sem adesividade
TA4	Teste com gelatina:glicerol 1:1,25	Após a secagem, formou um filme com pouca adesividade
TA5	Teste Glúten:Glicerol 1:1 (9,6% de glúten)	A adesividade permaneceu após a secagem
TA6	Teste Glúten:Glicerol 1:2 + oleoresina de páprica	Material avermelhado, o qual não possuía adesividade.
TA7	Teste Glúten:Glicerol 1:1 (Solução menos concentrada 5% de glúten)	A adesividade permaneceu após a secagem
TA8	Teste Glúten:Glicerol 1:1 (Solução menos concentrada 7% de glúten)	A adesividade permaneceu após a secagem
TA9	Teste Glúten:óleo de coco 1:0,54	Material formado era viscoso e sem propriedades adesivas
TA10	Teste Glúten:óleo de coco 1:0,54	Material formado não adesivo
TA11	Teste Glúten:óleo de coco 1:0,54	Material formado não adesivo

A etapa seguinte foi testar um filme polimérico para ser utilizado como carreador do adesivo. A Tabela A1.5 apresenta os ensaios para a definição da formulação do material de suporte para o adesivo. Um filme de farinha de mandioca foi desenvolvido (teste TF1), o qual, após a secagem, apresentou alta rigidez. A fim de avaliar as características do adesivo aplicado sobre o filme, ou seja, dos PSAs laminados, os ensaios apresentados na Tabela A1.6 foram realizados. Primeiramente, sobre o filme de farinha de mandioca, o adesivo do teste TA8 foi aplicado (Teste TPSA1). Após a secagem, o filme carreado com adesivo não apresentou adesividade, provavelmente porque o glicerol do adesivo migrou para o filme durante o processo de secagem.

A fim de evitar a migração de glicerol do adesivo para o filme, realizou-se o experimento TF2, o qual consistia de um filme de gelatina e glicerol na proporção de 1:1 (mesma proporção de proteína e glicerol que o adesivo). Porém, o resultado foi um filme muito elástico e pegajoso, sendo impossível removê-lo da placa sem que este aderisse nele próprio.

O teste TF3 consistiu no desenvolvimento de um filme de glúten com glicerol na proporção de 1:0,2. Após a secagem, o filme obtido apresentou-se muito opaco, amarelado e heterogêneo. Em sequência, um filme de gelatina e glicerol (1:0,2) e um filme de gliadina também foram desenvolvidos (Ensaio TF4 e TF5). Após a secagem, o filme do ensaio TF4 apresentou-se transparente. Porém, no caso do ensaio TF5, não foi possível remover o filme da placa após a secagem. Este se desmanchava devido à baixa coesão da sua estrutura.

Os filmes dos testes TF3 e TF4 foram testados como carreadores do adesivo TA8 (Ensaio TPSA2 e TPSA3). O resultado do ensaio TPSA2 foi um material com baixa adesividade em ambos os lados quando acondicionado a 58% de UR. No caso do ensaio TPSA3 o glicerol possivelmente migrou durante a secagem, tornando a face composta por gelatina mais adesiva que a face do adesivo.

Devido à afinidade do glicerol tanto pelo adesivo, quanto pelo filme carreador, a ideia foi testar plastificantes hidrofóbicos ao invés de glicerol na formulação do adesivo. Então, foram realizados os Ensaios TA9, TA10 e TA11 (Tabela A1.4) com óleo de coco como plastificante, porém os materiais obtidos não apresentaram adesividade após a secagem.

A ideia seguinte foi aplicar uma camada de material hidrofóbico (óleo de coco) entre o filme carreador e o adesivo (Ensaio TPSA4 – Tabela A1.6). Porém, independente do filme utilizado o óleo adicionado entre os dois materiais migrou para o adesivo, causando a perda da adesividade.

Por fim, um filme de pectina reticulado com Ca^{2+} foi desenvolvido (Ensaio TF6). Este apresentou-se transparente após a secagem. O teste TPSA5 foi realizado a partir do adesivo TA8 e do filme TF6 e o resultado foi um PSA adesivo, conforme o que se esperava. A partir desta composição se deu sequência ao trabalho.

Tabela A1.5 Ensaios preliminares de obtenção dos filmes

Ensaio	Característica	Resultado
TF1	Filme de farinha de mandioca	Filme muito rígido.
TF2	Filme de gelatina: glicerol 1:1	O filme obtido apresentou alta elasticidade. Porém, não foi possível removê-lo da placa sem danificá-lo, pois ele aderiu nele próprio.
TF3	Filme de glúten	O filme obtido após a secagem apresentou-se muito opaco, amarelado e heterogêneo.
TF4	Filme de gelatina:glicerol 1:0,2	Filme transparente.
TF5	Filme de gliadina	Não foi possível remover o filme da placa, o qual se desmanchava, pois possuía pouca coesão. Necessário reticulação.
TF6	Filme de pectina (reticulado com Ca^{2+})	Filme transparente.

Tabela A1.6 Ensaios preliminares de obtenção dos PSAs laminados

Ensaio	Composição	Resultado
TPSA1	Filme TF1 + Adesivo TA8	Perda da adesividade durante a secagem. (provavelmente o glicerol migrou para o filme)
TPSA2	Filme TF3 + Adesivo TA8	Manteve adesividade à umidade relativa de 58%. Porém, apresentou adesividade em ambos os lados
TPSA3	Filme TF4 + Adesivo TA8	O glicerol, possivelmente, migrou para o filme durante a secagem, tornando a face oposta, composta por gelatina, mais adesiva.
TPSA4	Filmes TF3 ou TF4 + camada de óleo + Adesivo TA8	Em todos os testes realizados o óleo adicionado migrou para o adesivo, causando a perda da adesividade.
TPSA5	Filme TF6 + Adesivo TA8	PSA adesivo após a secagem

1.4 CONCLUSÃO

A proposta inicial de formular elastômeros e posteriormente misturá-los a ceras, mostrou ser inviável, pois não apresentou adesividade. Assim, a melhor formulação do adesivo encontrada, dentre as testadas, foi somente glúten e glicerol na proporção de 1:1.

As características dos materiais de suporte influenciam diretamente nas propriedades dos adesivos, visto que ambos apresentam afinidade por glicerol. Portanto, constatou-se que é necessário o desenvolvimento de filmes com alta concentração de glicerol, os quais devem ser reticulados. O filme de pectina com concentração de glicerol de 1,5 g/ g de pectina e reticulado com Ca^{2+} , mostrou ser o melhor material de suporte dentre os testados, visto que não interferiu na propriedade adesiva dos PSAs.

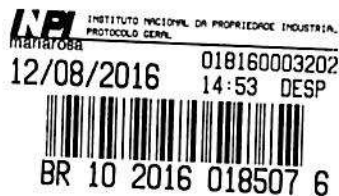
Assim, o PSA laminado mais adequado foi o composto por adesivo de glúten e material de suporte de pectina. A partir desta formulação inicial os demais experimentos foram realizados.

REFERÊNCIAS

- Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J.-L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190-195, 1992. ISSN 1750-3841.
- Liu, F.; Antoniou, J.; Li, Y.; Yi, J.; Yokoyama, W.; Ma, J.; Zhong, F. Preparation of Gelatin Films Incorporated with Tea Polyphenol Nanoparticles for Enhancing Controlled-Release Antioxidant Properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 15, p. 3987-3995. ISSN 0021-8561.
- Suppakul, P.; Chalernsook, B.; Ratisuthawat, B.; Prapasitthi, S.; Munchukangwan, N. Empirical modeling of moisture sorption characteristics and mechanical and barrier properties of cassava flour film and their relation to plasticizing–antiplasticizing effects. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 290-297, 2013. ISSN 0023-6438.

Anexo 1

**COMPROVANTE DE DEPÓSITO DE PATENTE JUNTO AO INPI -
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**



Espaço reservado para o protocolo

Espaço reservado para a etiqueta

Espaço reservado para o código QR


INPI INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Sistema de Gestão da Qualidade
Diretoria de Patentes

DIRPA Título do Documento:	Tipo de Documento: Formulário	DIRPA	Página: 1/3
		Código: FQ001	Versão: 01
		Procedimento: DIRPA-PQ006	

Depósito de Pedido de Patente
Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas:

1. Depositante (71):

- 1.1 Nome: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
- 1.2 Qualificação: PESSOA JURÍDICA DE DIREITO PÚBLICO, AUTARQUIA ESTADUAL
- 1.3 CNPJ/CPF: 46.068.425/0001-33
- 1.4 Endereço Completo: CIDADE UNIVERSITÁRIA "ZEFERINO VAZ"
- 1.5 CEP: 13083-970
- 1.6 Telefone: 19 3521-5015 1.7 Fax: 19 3521-5210
- 1.8 E-mail: patentes@inova.unicamp.br

☒ continua em folha anexa

2. **Natureza:** ☒ Invenção ☐ Modelo de Utilidade ☐ Certificado de Adição

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):

"ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO LAMINADO COMESTÍVEL, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO LAMINADO, E USO".

☐ continua em folha anexa

4. **Pedido de Divisão:** do pedido Nº **Data de Depósito:**

5. **Prioridade:** ☐ Interna (66) ☐ Unionista (30)

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

Pais ou Organização do depósito	Número do depósito (se disponível)	Data de depósito

☐ continua em folha anexa