



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**

Louryval Coelho Paixão

Biopolímeros sintetizados com mesocarpo de *Attalea Speciosa Mart. ex Spreng* e fibras vegetais

São Luís – MA

2019

Louryval Coelho Paixão

Biopolímeros sintetizados com mesocarpo de *Attalea Speciosa Mart. ex Spreng* e fibras vegetais

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia, junto ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia da Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO), da Universidade Federal do Maranhão, Campus de São Luís.

Orientador: Prof. Dr. Allan Kardec Duailibe Barros Filho

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Audirene Amorim Santana

Área de concentração: Biotecnologia em Recursos Naturais

São Luís – MA

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a)
autor(a). Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Paixão, Louryval Coelho.

Biopolímeros sintetizados com mesocarpo de attalea speciosa mart. Ex spreng e fibras vegetais / Louryval Coelho Paixão. - 2019.

146 f.

Coorientador(a): Audirene Amorim Santana Paixão.

Orientador(a): Allan Kardec Duailibe Barros Filho.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Biotecnologia - Renorbio/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2019.

1. Alginato. 2. Fibras vegetais. 3. Mesocarpo de coco babaçu. 4. Pectina. 5. Propriedades mecânicas. I. Amorim Santana Paixão, Audirene. II. Duailibe Barros Filho, Allan Kardec. III. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Allan Kardec D. Barros Filho
Orientador – RENORBIO/UFMA

Prof. Dr. Antônio Carlos Romão Borges
RENORBIO/UFMA

Prof. Dr. Glauber Cruz
CCEM/CCET/UFMA

Prof. Dr. Ferdinando Marco Rodrigues Borges
DMM/IFMA

Prof. Dr. Victor Elias Mouchrek Filho
DETEQI/CCET/UFMA

16 de dezembro de 2019

A Deus, Pátria e Família.

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Ti, Senhor, mesmo sem merecimento algum, ó Pai.

Ao Dr. Lourival Leocádio Cunha Paixão e a Dr^a. Maria Hilda Coelho pela vida.

À minha esposa Audirene A. S. Paixão pela co-orientação mais que precisa, mentora intelectual e profunda conhecedora do assunto.

Meus herdeiros: Benjamin, Sarah e a futura filhinha por nascer...minhas alegrias.

Ao orientador Prof. Dr. Allan Kardec Duailbe Barros Filho pela concessão da abertura deste caminho.

À banca avaliadora pelas correções mais que necessárias.

À minha primeira I.C. do BICT, Ana Karoliny da Silva Raposo, muito grato por ter apostado em ti.

Adonis, Gustavo, Layrton e Ilmar, pessoas que conheci no curso de Eng. Química e fundamentais para a formação deste trabalho.

Aos antigos mestres Prof. Dr. Kamal Abdel Radi Ismail, o idealizador inicial, Prof. Dr. Jose Ricardo Figueiredo, pela recepção amiga em um momento difícil e o Prof. Dr. José Tomaz Vieira Pereira, companheiro de projetos, cafés, ensinamentos de vida e de ética. Verdadeiros pais da minha carreira acadêmica.

Aos amigos de disciplinas, Carlos, Flavinho, Iven, Vanessa, Isa, Beth, Peri, Andressa, Fabi, Edilene, Ilka, Vivi e todos os demais, agradeço o forte apoio em todos os trabalhos e seminários.

Aos nossos parceiros, UNICAMP, Laboratórios de Produtos e Processos em Biorrecursos (COEQ/CCET/UFMA), Central de Materiais - CEMAT (DEFIS/CCET/UFMA), Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiente - NCCA (DEQUI/CCET/UFMA); Laboratório de Materiais do Departamento de Odontologia I (CCBS/UFMA), Central de Energia e Ambiente (CEA/DEEE/CCET/UFMA) e Central Analítica de Química (DEQUI/CCET/UFMA) por ceder espaço e equipamentos para análises.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico do Maranhão – FAPEMA e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo suporte financeiro.

*“Esvazie sua mente de modelos, formas, seja amorfo como a água. Você coloca a água em um copo, ela se torna o copo. Você coloca a água em uma garrafa, ela se torna a garrafa. Você a coloca em uma chaleira, ela se torna a chaleira. A água pode fluir, a água pode destruir. **Seja água meu amigo.**” Lee Jun-fan (Bruce Lee)*

RESUMO

Os materiais poliméricos não biodegradáveis, proveniente de fontes fósseis, nem sempre são seguros ou amigo do meio ambiente. Como alternativa a esses materiais, estão os biopolímeros, que são polímeros derivados de organismos vivos ou sintetizada a partir de recursos renováveis, tais como polissacarídeos, proteínas e lipídios. Dentre estes materiais estão o alginato, pectina e amido de mesocarpo de coco babaçu. Apesar destes materiais apresentarem aplicação promissora na produção de biopolímeros, eles se mostram completamente solúveis em água, com alta tendência a lixiviação e baixa resistência mecânica. A combinação entre eles e o uso de fibras vegetais, tais como fibras do mesocarpo de coco-da-baía e epicarpo de coco babaçu estão sendo estudadas nesta pesquisa, para que se aprimorem as propriedades destas matrizes poliméricas, tendo em vista também os processos físicos e químicos usados nestas fibras de forma que suas dimensões sejam adequadas e que a relação fibra-matriz seja aprimorada. Outro fato importante a se estudar na elaboração dos biopolímeros é a escolha dos plastificantes. Nos polissacarídeos, por exemplo, os plastificantes mais utilizados são os polióis (como o glicerol - G). Esses plastificantes tornam os biopolímeros mais hidrofílicos o que pode contribuir para aumentar a permeabilidade à água e a susceptibilidade da matriz à umidade do ambiente. Como alternativa, estão os plastificantes hidrofóbicos (como o citrato de tributíla - CT), que irão ajudar a reduzir esse comportamento. Assim, este trabalho tem como objetivo elaborar e caracterizar biopolímeros de alginato de sódio com diferentes plastificantes e o uso da pectina, alginato e mesocarpo de coco babaçu como compostos base com incorporação de fibras vegetais naturais como mesocarpo de coco-da-baía e epicarpo de coco babaçu, a fim de conferir boa resistência mecânica, térmica, física e baixa tendência de lixiviação/solubilização. Os biopolímeros foram confeccionados segundo a técnica *casting*, na qual uma solução filmogênica foi preparada e vertida sobre um suporte, posteriormente levado à secagem e armazenados à umidade relativa de 52%. Os biopolímeros de alginato plastificados com G foram mais higroscópicos do que os com CT ou com misturas de CT/G. O plastificante CT tornou os biopolímeros insolúveis em água e com melhores propriedades mecânicas. As isotermas de sorção foram bem ajustadas ao modelo GAB, apresentando R^2 próximo de 1 e baixo desvio médio relativo. Todos os biopolímeros apresentaram um único pico de T_g acentuado, mostrando valores mais altos na presença de CT. No artigo de pectina com as fibras do mesocarpo de coco-da-baía, foram aplicados dois planejamentos experimentais para o tratamento das fibras (fibras *in natura* e tratadas quimicamente com NaOH 5% - m/m). O tratamento químico mostrou-se eficiente na remoção parcial da hemicelulose e lignina das fibras, com diminuição dos picos em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ relacionado a estas substâncias; as fibras ocasionaram filmes mais estáveis a solubilização e lixiviação. As formulações com 9 g de pectina/2 g de fibras e 5 g de pectina/0,5 g de fibras foram recomendadas como sendo as condições selecionadas. Os biopolímeros formulados com 9 g de pectina/2 g de fibras, apresentaram os melhores resultados nas propriedades de tensão e alongamento na ruptura (2,35 MPa e 7,31%, respectivamente) para as fibras tratadas. No artigo de alginato com mesocarpo e fibras de epicarpo de coco babaçu foi aplicado um planejamento experimental de misturas, na qual foram selecionadas as formulações 11 e 13. Estas formulações foram submetidas a uma segunda etapa de reticulação que confirmaram que o material tinha baixa tendência a absorção de água e microestrutura compacta e relativamente homogênea, quanto ao conteúdo de fibras. As melhores formulações têm potencial para serem aplicadas a testes pilotos e produzidas industrialmente.

Palavras-chave: Alginato; Pectina; Mesocarpo de coco babaçu; Fibras vegetais; Propriedades mecânicas, físicas e térmicas.

ABSTRACT

Plastic materials are not always safe or environmentally friendly. Alternatively to these materials are biopolymers, which are polymers derived from living organisms or synthesized from renewable resources such as polysaccharides, proteins and lipids. These materials include babassu coconut mesocarp alginate, pectin and starch. Although these materials have promising application in the production of biopolymers, they are completely soluble in water, with high leaching tendency and low mechanical resistance. The combination of these and the use of plant fibers, such as fibers from the coconut of the bay-coconut and babassu coconut epicarp are being studied in this research, in order to improve the properties of these polymeric matrices, also considering the physical processes and chemicals used in these fibers so that their dimensions are adequate and the fiber-to-matrix ratio is improved. Another important fact to study in the elaboration of biopolymers is the choice of plasticizers. In polysaccharides, for example, the most commonly used plasticizers are polyols (such as glycerol - G). These plasticizers make biopolymers more hydrophilic which may contribute to increase the water permeability and the susceptibility of the matrix to the humidity of the environment. Alternatively, hydrophobic plasticizers (such as tributyl citrate - CT) will help reduce this behavior. Thus, this work aims to elaborate and characterize sodium alginate biopolymers with different plasticizers and the use of coconut babassu pectin, alginate and mesocarp as base compounds with incorporation of natural plant fibers such as coconut-bay mesocarp and epicarp of babassu coconut in order to provide good mechanical, thermal, physical resistance and low leaching/solubilization tendency. The biopolymers were made according to the casting technique, in which a filmogenic solution was prepared and poured on a support, subsequently dried and stored at a relative humidity of 52%. G-plasticized alginate biopolymers were more hygroscopic than those with CT or CT / G mixtures. Plasticizer CT has made the water-soluble biopolymers with better mechanical properties. Sorption isotherms were well adjusted to the GAB model, with R^2 close to 1 and low relative mean deviation. All biopolymers showed a single sharp T_g peak, showing higher values in the presence of CT. In the article of pectin with the fibers of the coconut from the bay of coconut, two experimental designs were applied for the treatment of the fibers (in natura fibers and chemically treated with 5% NaOH - m/m). The chemical treatment was efficient to partially remove hemicellulose and lignin from the fibers, with peaks reduction of $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ related to these substances; the fibers caused more stable films to solubilization and leaching. Formulations with 9 g pectin/2 g fiber and 5 g pectin/0.5 g fiber were recommended as the selected conditions. Biopolymers formulated with 9 g of pectin/2 g of fibers showed the best results in tensile strength and elongation at break (2.35 MPa and 7.31%, respectively) for the treated fibers. In the mesocarp alginate article with babassu coconut epicarp fibers an experimental design of mixtures was applied, in which formulations 11 and 13 were selected. These formulations were subjected to a second cross-linking step which confirmed that the material had a low tendency to water absorption and compact and relatively homogeneous microstructure for fiber content. The best formulations have the potential to be applied to pilot tests and industrially produced.

Keywords: Alginate; Pectin; Babassu coconut mesocarp; Vegetable fibers; Mechanical, physical and thermal properties.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 1: Revisão Bibliográfica.....	11
1.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	12
1.1.1 Alginato.....	15
1.1.2 Pectina	18
1.1.3 Amido.....	21
1.1.4 Mesocarpo de coco babaçu.....	22
1.1.5 Fibras vegetais.....	26
1.2 REFERÊNCIAS	27
CAPÍTULO 2: Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging.....	37
Abstract	38
1. Introduction	38
2. Experimental	40
2.1 Materials.....	40
2.2 Film preparation	40
2.3 Film characterization.....	41
2.4 Statistical Analysis	45
3. Results and Discussion.....	45

4. Conclusions	56
5. References	57
CAPÍTULO 3: Confeção e caracterização de filmes bioplásticos de pectina com adição de fibras do mesocarpo de coco-da-baía (<i>cocos nucifera</i>) seco.....	61
Resumo.....	62
1. Introdução.....	63
2. Material e métodos	64
2.1 Material	64
2.2 Tratamento das fibras de coco-da-baía seco	65
2.3 Planejamento experimental	67
2.4 Caracterizações dos bioplásticos	68
3. Resultados e discussão	68
3.1 Análise da superfície de resposta	68
3.2 Seleção das melhores condições.....	73
4. Conclusões	77
5. Referências	78
CAPÍTULO 4: Development and characterization of composite alginate biopolymers with added babassu coconut starch and fibers	80
ABSTRACT	81
1. Introduction	81
2. Experimental	83
2.1 <i>Materials</i>	83
2.2 <i>Treatment of the fibers</i>	83
2.3 <i>Production of the composites, experimental design and analyses</i>	83
3. Results and Discussion.....	87
3.1 <i>Response surface analysis</i>	88

3.2 <i>Selected formulations</i>	92
4. Conclusions	101
5. References	101
APÊNDICE 1: Elaboração de compósitos poliméricos de mesocarpo de coco babaçu e alginato.....	106
RESUMO	107
ABSTRACT	107
1 Introdução.....	108
2 Material e métodos	109
2.1 Materiais utilizados	109
2.2 Elaboração dos biopolímeros	109
2.3 Caracterização dos biopolímeros.....	110
3 Resultados e discussão	112
4 Conclusões	119
5 Referências	120
CONCLUSÃO GERAL.....	122

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 1: Revisão bibliográfica

Tabela 1. Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros. Adaptada de Brito et al. (2011).....14

Tabela 2. Propriedades químicas (XG e XM) e físicas (μ , Mn e dp) do alginato. Adaptada de Santana (2010)17

CAPÍTULO 2: Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging

Table 1. Characterization of the alginate films obtained using plasticizers of G, TC and mixtures of TC and G49

Table 2. Results of the modelling and simulation of the sorption isotherms of alginate films plasticized with pure G, pure TC, 70%TC+30%G and 50%TC+50%G, respectively, at 25 °C.55

CAPÍTULO 3: Confeção e caracterização de filmes bioplásticos de pectina com adição de fibras do mesocarpo de coco-da-baía (*cocos nucifera*) seco

Tabela 1. Planejamento experimental para os bioplásticos de pectina e fibras de coco-da-baía seco.....66

Tabela 2. Respostas dos planejamentos para os bioplásticos de pectina e fibras de coco-da-baía seco.....71

Tabela 3. Coeficientes de regressão codificados para as respostas dos planejamentos experimentais.....72

Tabela 4. Espessura (δ), umidade (ω), solubilidade em água (S) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os bioplásticos otimizados de pectina com fibras de coco-da-baía *in natura* e tratadas quimicamente74

Tabela 5. Tensão na ruptura (TR), alongamento na ruptura (E) e módulo de elasticidade (ME) para os filmes de pectina com fibras de coco-da-baía seco *in natura* e tratado quimicamente.76

CAPÍTULO 4: Development and characterization of composite alginate biopolymers with added babassu coconut starch and fibers

Table 1. Responses obtained for the experimental designs to composites filmes.....91

Table 2. Moisture content (ω), thickness (δ), water solubility(S)and water vapor permeability (WVP), of composites films of alginate, BCM and BCEF (1nd and 2nd Stage).....93

Table 3. Tensile Strength (TS), elongation at break (e), Young's Modulus (E), of composites films of alginate, BCM and BCEF (1nd and 2nd Stage).....94

Table 4. Results of the modelling and simulation of the drying kinetics of the selected composites (11AMF-R1, 13AMF-R1, 11AMF-R2 and 13AMF-R2).....100

APÊNDICE 1: Elaboração de compósitos poliméricos de mesocarpo de coco babaçu e alginato

Tabela 1. Planejamento para elaboração das formulações dos biopolímeros.....110

Tabela 2. Resultados experimentais das propriedades físicas das formulações de biopolímeros com mesocarpo (M) de coco babaçu, alginato (A) e glicerol (G).....115

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: Revisão bibliográfica

Figura 1. Classificação de diferentes biopolímeros formadores de filmes. Adaptada de Garavand et al. (2017).....	13
Figura 2. Estrutura das cadeias químicas de alginato. Fonte: Próprio autor	16
Figura 3. Mecanismo de reticulação da pectina de baixo grau de metoxilação na presença de íons Ca^{+2} . Fonte: Trovatti et al. (2016).....	20
Figura 4. Estrutura básica da amilose e amilopectina, com os blocos básicos até as estruturas macromoleculares. Fonte: Pérez e Bertoft (2010).....	21
Figura 5. Imagens das características físicas do coco babaçu. Fonte: Próprio autor	23
Figura 6. Estrutura das cadeias químicas do amido de mesocarpo de coco babaçu. Fonte: Teixeira et al. (2018).....	25
Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura do amido de mesocarpo de coco babaçu. Fonte: Da Silva et al. (2019).....	25

CAPÍTULO 2: Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging

Figure 1. Swelling degrees of the alginate films plasticized with G, pure TC, 70%TC+30%G and 50%TC+50%G	51
Figure 2. Micrographs of the cross sections (a, b, c and d) and surfaces (a', b', c' and d') of the alginate films plasticized with G, pure TC, 70%TC+30%G and 50%TC+50%G, respectively.	52
Figure 3. Moisture sorption isotherms obtained for alginate films plasticized with pure G (a), pure TC (b), 70%TC+30%G (c) and 50%TC+50%G (d), respectively.....	54
Figure 4. Thermomechanical analysis of the alginate films plasticized with G (a), pure TC (b), 70%TC+30%G (c) and 50%TC+50%G (d), respectively.....	56

CAPÍTULO 3: Confeção e caracterização de filmes bioplásticos de pectina com adição de fibras do mesocarpo de coco-da-baía (*cocos nucifera*) seco

Figura 1. superfícies de resposta para: espessura dos bioplásticos com fibras *in natura* (δ_1) e tratadas (δ_2), permeabilidade ao vapor de água com fibras *in natura* (PVA_1) e tratadas (PVA_2) e umidade com fibras *in natura* (ω_1).....73

Figura 2. Espetro FTIR para: (a) fibras *in natura* e (b) fibras tratadas quimicamente com NaOH 5% (m/m).....75

Figura 3. Espetro FTIR para os bioplásticos de pectina com fibras do mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente: (a) Formulação A₁ (fibras *in natura*), (b) Formulação A₂ (fibras tratadas), (c) Formulação B₁ (fibras *in natura*) e (d) Formulação B₂ (fibras tratadas).....75

Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura dos bioplásticos das formulações A₁ (fibras *in natura*) e A₂ (fibras tratadas), das seções transversais, (a) e (c), e da superfície, (b) e (d), respectivamente.....76

Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura dos bioplásticos das formulações B₁ (fibras *in natura*) e B₂ (fibras tratadas), das seções transversais, (a) e (c), e da superfície, (b) e (d), respectivamente.....77

CAPÍTULO 4: Development and characterization of composite alginate biopolymers with added babassu coconut starch and fibers

Figure 1. Photograph of a composite alginate film with added starch and babassu coconut fibers (formulation 13).....88

Figure 2. Response surface plots for: (a) moisture content, (b) water solubility, (c) thickness and (d) water vapor permeability.....92

Figure 3. Micrographs of the surfaces ((a), (c), (b) and (d)) and of the cross sections ((e), (g), (f) and (h)) corresponding to the selected composites, 11AMF-R1, 13AMF-R1, 11AMF-R2 and 13AMF-R2, respectively.....95

Figure 4. FTIR spectra of the selected composites (11AMF-R1, 13AMF-R1, 11AMF-R2 and 13AMF-R2).....97

Figure 5. Experimental values for the drying kinetics of the selected composites simulated using the Midilli model. The figure on the right indicates the residuals between the experimental values and those predicted by the model.....98

APÊNDICE 1: Elaboração de compósitos poliméricos de mesocarpo de coco babaçu e alginato

Figura 1. Biopolímero preparado com mesocarpo de coco babaçu, alginato, glicerol e reticulado com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112
Figura 2. Gráfico de residuais para os valores simulados da umidade pelo modelo de ajuste.....	118
Figura 3. Gráfico de residuais para os valores simulados de PVA pelo modelo de ajuste.....	118
Figura 4. Gráfico de residuais para os valores simulados de PVA pelo modelo de ajuste.....	119
Figura 5. Gráfico de residuais para os valores simulados da solubilidade pelo modelo de ajuste.....	119

INTRODUÇÃO GERAL

A cada ano, o Brasil amplia a quantidade de embalagens sintéticas tradicionais de origem petroquímica, como as embalagens de plástico, descartado em lixo doméstico. Um terço deste lixo é composto por embalagens plásticas, como sacolas, copos, potes, garrafas, utensílios de limpeza, brinquedos etc. Essas embalagens são amplamente utilizadas devido à sua disponibilidade em grandes quantidades a baixo custo e funcionalidade favorável. No entanto, tais embalagens não são biodegradáveis e, portanto, levam à poluição ambiental, causando sérios problemas ecológicos (KHANZADI et al., 2015). Segundo Grégoire e Chauvelot (2019) as embalagens plásticas representam atualmente 26% do volume total de resíduos plásticos e apenas 14% das embalagens plásticas são coletadas para reciclagem.

A preocupação com estes problemas ambientais vem a cada dia despertando interesse das indústrias e comunidade acadêmica por busca de materiais biodegradáveis, tais como, sacolas biodegradáveis total ou parcialmente, filmes de recobrimento e proteção de alimentos, embalagem ativas, uso médico, entre outros, sobretudo com intuito de aproveitar os recursos naturais de fontes renováveis, redução do volume de rejeitos e compostabilidade do produto final (TRUSEK-HOLOWNIA e NOWORYTA, 2015).

Nesse contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias para produção de embalagens biodegradáveis, como os biopolímeros (também conhecidos como filmes, biofilmes, etc.), vem crescendo consideravelmente. Para a produção desses materiais são utilizados polímeros naturais, tais como, polissacarídeos, proteínas e lipídios que têm recebido muita atenção recentemente, como uma das opções mais econômicas para a produção de plásticos biodegradáveis. Os biopolímeros, quando lançados no ambiente, são convertidos em compostos simples e não são prejudiciais ao biosistema (TRUSEK-HOLOWNIA e NOWORYTA, 2015).

O babaçu (*Attalea Speciosa Mart. ex Spreng*), rico em polissacarídeos em sua composição, é uma das mais importantes representantes das palmeiras brasileiras. No Brasil, encontram-se vastos babaçuais espalhados ao sul da Bacia Amazônica. Entretanto, são nos Estados do Maranhão, Piauí e Tocantins que se concentram as maiores extensões de matas de cocais, onde predominam os babaçus e, é no Estado do Maranhão que se encontra a maior área de hectares plantados com babaçu. Sua aplicação é diversa: alimentação humana e animal, artesanato, cobertura de casas (folhas), combustíveis, etc. Além disso, a importância do babaçu também remonta a questões socioambientais, na medida em que a palmeira representa um

recurso financeiro de onde povos e comunidades tradicionais retiram seu sustento (CARRAZA et al., 2012).

O mesocarpo é obtido durante o processo de separação do bagaço do coco babaçu (SILVA et al., 2012; CARNEIRO et al., 2013). Geralmente é transformado em farinha e aplicado na alimentação humana e animal como substituto da farinha de mandioca e remédio natural para o tratamento de múltiplas doenças (PINHEIRO et al., 2012; SOUZA et al., 2011; REGO, 1995). Para obtenção desta, são necessárias várias etapas de processamento, que se inicia com a coleta do coco e finaliza com o armazenamento do produto final, passando pelos processos de seleção, lavagem, descascamento, secagem, moagem dos flocos e peneiramento.

Na composição química está presente, principalmente, 66,51% de amido (temperatura de gelatinização dos grânulos de 63-73 °C), 6,8% de fibra alimentar, 1,19% de proteínas, 0,29% de extrato etéreo (CARRAZZA et al., 2012; CINELLIET et al., 2014), entre outros elementos. O amido é formado pela amilopectina e amilose. Esta possui propriedade física, química e funcional para formar géis e filmes (MALI et al., 2010). Portanto, levando em consideração a alta concentração de amido no mesocarpo, torna-se viável a aplicação do mesmo na produção de biopolímeros, uma vez que possui um teor significativo de amilose e elevada cristalinidade na sua estrutura polimérica, mostrando uma aplicação promissora para formação de matrizes elásticas (MANIGLIA e TAPIA-BLÁCIDO, 2016; BARUQUE FILHO et al., 2000).

A aplicação do mesocarpo de coco babaçu tem sido estudada para produção de filmes e blendas, entre outras aplicações (CINELLI et al., 2014; MANIGLIA et al., 2017; LOPES et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2018; NUNES et al., 2018; Da SILVA et al., 2019), tendo-se em vista, principalmente, o potencial anti-inflamatório do mesocarpo, como estudado por Barroqueiro et al. (2011), Barroqueiro et al. (2016), Maniglia e Tapia-Blácido (2016) e Maniglia et al. (2017). Da Silva et al. (2018) estudaram o efeito do mesocarpo de coco babaçu com efeito anti-inflamatório na infecção causada por leishmaniose. Assim, devido as suas características particulares, podem levar a produtos com desempenho diferenciado com a utilização deste amido como matriz para a produção de biopolímeros.

Outro polímero natural que pode ser usado como matriz de biopolímero é o alginato. Esse polissacarídeo é extraído da parede celular de algas marinhas marrons na forma do ácido algínico, que através de processos químicos resultam no alginato de sódio (MOMOH et al., 2015; ZAHRAN et al., 2014). Ele tem função de promover a rigidez, flexibilidade, elasticidade e retenção de água (AVEDAÑO-ROMERO et al., 2013). Por possuir a estrutura linear e alto peso molecular, o alginato é ideal para a elaboração de filmes biodegradáveis, formando filmes

resistentes, com baixo grau de intumescimento e solubilidade em água ajustável (BIERHALZ et al., 2014; SANTANA e KIECKBUSCH, 2013).

Prevê-se que a capacidade mundial de biopolímeros cresça de 0,36 toneladas (em 2007) para 3,45 toneladas em 2020, com biopolímeros como o Poli (ácido láctico) - (PLA), os Polihidroxialcanoatos (PHA) e aqueles feitos com o amido de diversos vegetais (SILVA et al., 2009, AMARAL et al., 2019). A questão é que estes biopolímeros produzidos através do amido tendem a ter características plásticas inferiores aos polímeros tradicionais, e o uso das fibras vegetais, por exemplo, as do mesocarpo de coco-da-baia e epicarpo do coco babaçu, apresentam-se como uma possível solução capaz de aprimorar as propriedades mecânicas, a permeabilidade a gases e sua resistência à água, pois as interações celulose-amido mobilizam sítios que eram usados anteriormente pelas moléculas de água (GEHLEN, 2014).

Aliando esses estudos com as políticas industriais e científicas de caráter sustentável mundial - por tecnologias “verdes” - que abordam a utilização de produtos com menor impactos ambientais, surge a necessidade de exploração de diversas fontes para suprir o conhecimento sustentável e assim obter a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida à sociedade atual e futura (SILVA et al., 2009). Esses materiais têm diversas aplicações industriais, que vão desde a confecção de móveis e revestimentos até peças para o interior de automóveis e construção civil.

Ambos os compostos apresentam uma aplicação promissora na produção de biopolímeros, devido ao fato de que os filmes preparados com alginato puro ou outro polissacarídeo se mostram completamente solúveis em água, além de terem propriedades mecânicas pobres (baixa elongação e tensão na ruptura) e, sua combinação, pode proporcionar novas características que devem ser pesquisadas. Além disso, estudos sobre os usos do amido de mesocarpo de coco babaçu, fibras do mesocarpo de coco-da-baia e epicarpo de coco babaçu na confecção de biopolímeros ainda não foram relatados na literatura.

A reticulação da estrutura polimérica com cálcio reduz consideravelmente a solubilidade em água dos filmes assim como sua flexibilidade, quantificável através da medida de seu alongamento. Filmes que são vítreos na temperatura de utilização (duros, resistentes à compressão, mas quebradiços) precisam ser reformulados para aumentar sua plastificação e, para isso, devem conter aditivos que abaxiem sua temperatura de transição vítrea (T_g).

O plastificante é geralmente uma pequena molécula de baixa volatilidade que, quando adicionado aos materiais poliméricos, modifica a sua organização tridimensional, diminui as

forças intermoleculares e o aumento de volume livre além da mobilidade da cadeia. Essas mudanças na organização molecular são causadas pelos resultados dos plastificantes, em aumentar a extensibilidade e a flexibilidade da película, enquanto a coesão e a rigidez dos filmes são reduzidas (KOKOSZKA et al., 2010).

No caso de carboidratos, os plastificantes mais utilizados são polióis (sobretudo, o glicerol, sorbitol, manitol, xilitol), pois eles reduzem as pontes de hidrogênio entre as cadeias, aumentando o volume molecular. Entretanto, todos esses plastificantes possuem características hidrofílicas, que contribuem para aumentar a permeabilidade à água e a susceptibilidade da matriz à umidade do ambiente. A inclusão de componentes hidrofóbicos, como o dietil ftalato, triacetina, citrato de tributíla ou citrato de trietilíla como alternativa para reduzir esse comportamento, pode ser utilizada. O citrato de tributíla tem se destacado como plastificante em embalagens de alimentos por ser miscível com outros plastificantes, pois contribui para as propriedades mecânicas, melhorando a flexibilidade dos materiais e não ser tóxico (SHIRAI et al., 2013; SHIRAI et al., 2015; ZENKIEWICZ et al., 2010; SOUZA et al., 2016).

Com base nas considerações anteriores, pretendeu-se, através do desenvolvimento da presente tese, atingir o seguinte objetivo geral:

- Elaborar e caracterizar compósitos de alginato com diferentes plastificantes e o uso da pectina, alginato e amido de mesocarpo de coco babaçu como compostos base, com incorporação de fibras vegetais naturais como mesocarpo de coco-da-baía e epicarpo de coco babaçu, a fim de conferir boa resistência mecânica, térmica e baixa tendência de lixiviação/solubilização.

Para cumprir com o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- a) Estudar o efeito dos plastificantes (glicerol e citrato de tributíla) na formação de biopolímeros de alginato utilizando características funcionais básicas (aparência, espessura, conteúdo de umidade, solubilidade, intumescência e permeabilidade ao vapor de água – PVA) e determinar características complementares (resistência mecânica, temperatura de transição vítrea - T_g, Microscopia eletrônica de varredura - MEV, isothermas de sorção e opacidade) dos biopolímeros confeccionados que apresentaram melhor desempenho;
- b) Estudar os efeitos das concentrações de fibras do mesocarpo de coco-da-baía tratadas quimicamente e *in natura* na produção de compósitos sobre as características funcionais básicas, otimizar esses efeitos e caracterizar através de análises de resistência mecânica, infravermelho e MEV;

c) Desenvolver e selecionar as formulações, a partir do estudo da influência de diferentes concentrações de mesocarpo de coco babaçu, fibras do epicarpo de coco babaçu e glicerol, sob as características funcionais básicas e nos biopolímeros selecionados, estudar uma reticulação complementar sob as propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas.

ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO EM CAPÍTULOS

O presente trabalho encontra-se estruturado da seguinte forma:

Capítulo 1: Revisão bibliográfica: são apresentados os principais fundamentos teóricos que abrangem este estudo, incluindo informações referentes às definições de biopolímeros, alginato, pectina, amido, babaçu e fibras vegetais.

Capítulo 2: *Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging.* Nesse capítulo foram descritas as técnicas de produção dos biopolímeros de alginato utilizando diferentes plastificantes em várias concentrações. Caracterizações como aspecto visual, espessura, permeabilidade ao vapor de água, conteúdo de umidade, solubilidade em água, grau de intumescimento, microscopia, opacidade, isothermas de sorção, propriedades mecânicas e temperatura de transição vítrea foram descritos, assim como os resultados e conclusões.

Capítulo 3: Confeção e caracterização de filmes bioplásticos de pectina com adição de fibras do mesocarpo de coco-da-baía (*cocos nucifera*) seco. Nesse capítulo foram descritas as técnicas de produção dos biopolímeros de pectina e fibras do mesocarpo de coco-da-baía *in natura* e tratadas quimicamente utilizando dois planejamentos experimentais – Delineamento composto central rotacional (DCCR). Caracterizações como espessura, permeabilidade ao vapor de água, conteúdo de umidade e solubilidade em água, foram utilizadas para otimizar as melhores condições de processo. As condições selecionadas foram caracterizadas ainda através

da microscopia, infravermelho e propriedades mecânicas. Foram descritos resultados e conclusões.

Capítulo 4: *Development and characterization of composite films of alginate added starch and babassu coconut fibers.* Nesse capítulo foram descritas as técnicas de produção dos biopolímeros de alginato, mesocarpo de coco babaçu, fibras do epicarpo de coco babaçu e glicerol utilizando um planejamento experimental de misturas. Caracterizações como aspecto visual, espessura, permeabilidade ao vapor de água, conteúdo de umidade, solubilidade em água, microscopia, infravermelho, cinética de secagem e propriedades mecânicas foram descritos, assim como os resultados e conclusões.

Apêndice 1: Elaboração de compósitos poliméricos de mesocarpo de coco babaçu e alginato. Nesse capítulo foram descritas as técnicas de produção dos biopolímeros de alginato e mesocarpo de coco babaçu, utilizando como plastificante o glicerol e como reticulante o cloreto de cálcio, totalizando 27 ensaios. Caracterizações como aspecto visual, espessura, permeabilidade ao vapor de água, conteúdo de umidade e solubilidade em água foram estudadas. Foram descritos resultados e conclusões.

REFERÊNCIAS

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

AVEDAÑO-ROMERO, G.C.; LÓPEZ- MALO, A.; PALOU, E. Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. **Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos**, v. 1, p. 87-96, 2013.

BARROQUEIRO, E. S. B.; BARROQUEIRO, F. S.; PINHEIRO, M. T.; MACIEL, M. C. G.; BARCELLOS, P. S.; SILVA, L. A.; LOPES, A. S.; NASCIMENTO, F. R. F.; GUERRA, R. N. M. Evaluation of acute toxicity of babassu mesocarp in mice. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 21, p. 710-714, 2011.

BARROQUEIRO, E. S. B.; PRADO, D. S.; BARCELLOS, P. S.; SILVA, T. A.; PEREIRA, W. S.; SILVA, L. A.; MACIEL, C. G.; BARROQUEIRO, R. B.; NASCIMENTO, F. R. F.; GONÇALVEZ, A. G.; GUERRA, R. N. M. Immunomodulatory and Antimicrobial Activity of Babassu Mesocarp Improves the Survival in Lethal Sepsis. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2016, p. 1-7, 2016.

BARUQUE FILHO EA, BARUQUE MDGA, SANT'ANNA JR GL. Babassu coconut starch liquefaction: an industrial scale approach to improve conversion yield. **Bioresource Technology**, v.75, n.1, p.49-55, 2000.

BIERHALZ, A. C. K.; DA SILVA, M. A.; BRAGA, M. E. M.; SOUSA, H. J. C.; KIECKBUSCH, T. G. Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. **Food Science and Technology**, v. 57, p. 494-501, 2014.

CARNEIRO, A.P.M.; PASCOAL, L.A.F; WATANABE, P.H; SANTOS, I.B; LOPES, J.M; ARRUDA, J.C.B. Farelo de babaçu em rações para frangos de corte na fase final: desempenho, rendimento de carcaça e avaliação econômica. **Ciência Animal Brasileira**, v. 10, n. 1, p. 40-7, 2009.

CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C. e; SILVA, M. L. da. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu**. 2. ed. Brasília: ISPN, 2012.

CINELLI, B.A.; LÓPEZ, J.A.; CASTILHO, L.R.; FREIRE, D.M.G.; CASTRO A.M. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue: a bioprocess within the context of biorefinery, **Fuel**, v. 124, p. 41-48, 2014.

DA SILVA, M. C. P.; BRITO, J. M.; FERREIRA, A. S.; VALE, A. A. M.; SANTOS, A. P. A.; SILVA, L. A.; PEREIRA, P. V. S.; NASCIMENTO, F. R. F.; NICOLETE, R.; GUERRA, R. N. M. Antileishmanial and Immunomodulatory Effect of Babassu-Loaded PLGA Microparticles: A Useful drug target to Leishmania amazonensis Infection. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2018, p. 1-14, 2018.

DA SILVA, D.C.; LOPES, I.A.; DA SILVA, L.J.S.; LIMA; M.F.; BARROS FILHO, A.K.D.; VILLA-VÉLEZ, H.A.; SANTANA; A.A. Physical properties of films based on pectin and babassu coconut mesocarp. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 130, p. 419-428, 2019.

GEHLEN, Larissa Rossi. **Efeito do uso de fibras lignocelulósicas (açaí e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado**. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GRÉGOIRE, N.; CHAUVELOT, I. Accelerating transition to a circular economy in plastics. **Field Actions Science Reports**, v. 19, p. 44-53, 2019.

LOPES, I. A.; SANTOS JR, J.; DA SILVA, D. S.; DA SILVA, L. J. S.; BARROS FILHO, A. K. D.; VILLA-VÉLES, H. A.; SANTANA, A. A. Characterization of pectin biofilms with the addition of babaçu mesocarp and whey protein concentrate. **American Journal of Materials Science**, v. 7, n. 3, p. 64-70, 2017.

KHANZADI, M.; JAFARI, S.M.; MIRZAEI, H.; CHEGINI, F.K.; MAGHSOUDLOU, Y.; DEHNAD, D. Physical and mechanical properties in biodegradable films of wheyprotein concentrate-pullulan by application of beeswax, **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 24-29, 2015.

KOKOSZKA, S., DEBEAUFORT, F., HAMBLETON, A., LENART, A., & VOILLEY, A. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 11, n. 3, p. 503-510, 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: ciências agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MANIGLIA, B.C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47-55, 2016.

MANIGLIA, B. C; TESSARO, L.; LUCAS, A. A.; TAPIA-BLÁCIDO, D. Bioactive films based on babaçu mesocarp flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 383-391, 2017.

MOMOH, F.U.; BOATENG, J.S.; RICHARDSON, S.C.W.; CHOWDHRY, B.Z.; MITCHELL, J.C. Development and functional characterization of alginate dressing as potential protein delivery system for wound healing. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 81, p. 137-150, 2015.

NUNES, M. A. B. S.; MARINHO, V. A. D.; FALCÃO, G. A. M.; CANEDO, E. L.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Rheological, mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends and its biocomposite with babassu mesocarp. **Polymer Testing**, v. 70, p. 281-288, 2018.

PINHEIRO, M.M.G., BOYLAN, F., FERNANDES, P.D. Antinociceptive effect of the *Orbignya speciosa* Mart. (Babassu) leaves: Evidence for the involvement of apigenin. **Life Sciences**, v. 91, n. 9-10, p. 293-300, 2012.

REGO, T.J.A. **Fitogeografia das plantas medicninais no Maranhão**. São Luís (MA): EDUFMA, 1995.

TEIXEIRA, P.R.S.; TEIXEIRA, A.S.d.N.M.; FARIAS, E.A.d.O.; DA SILVA, D.A.; NUNES, L.C.C.; DA SILVA LEITE, C.M.; DA SILVA FILHO, E.C.; EIRAS, C. Chemically modified babassu coconut (*Orbignya* sp.) biopolymer: characterization and development of a thin film for its application in electrochemical sensors, **Jounal of Polymer Research**. v. 25, p. 127, 2018.

TRUSEK-HOLOWNIA, A.; NOWORYTA, A. A model of kinetics of the enzymatic hydrolysis of biopolymers – a concept for determination of hydrolysate composition. **Chemical Engineering and Processing**, v. 89, p. 54-61, 2015.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G., Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 4, p. 835- 845, 2013.

SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F.; GARCIA, P. S.; MÜLLER, C. M. O. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. **Carbohydrate Polymer**, v. 92, p. 19-22, 2013.

SHIRAI, M. A.; MÜLLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. J. Adipate and citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid)/thermoplastic starch sheets. **Polymer Environment**, v. 23, p. 54-61, 2015.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, M.V.V., SALES, J.F., SILVA, F.G., RUBIO-NETO, A., ALBERTO, P.S., PEREIRA, F.D. The influence of moisture on the vitro embryogeneration and morphogenesis of babassu (*Orbignya Phalerata* Mart.). **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 34, p. 453-8, 2012.

SOUZA, P.A.V.R., PALUMBO, J.R. A., ALVES, L.M., DE SOUZA, V.P., CABRAL, L.M., FERNANDES, P.D., TAKIYA, C.M., MENEZES, F.S., NASCIUTTI, L.E. Effects of a nanocomposite containing *Orbignya speciosa* lipophilic extract on Benign Prostatic Hyperplasia. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 135, n. 1, p. 135-46, 2011.

SOUZA, S. J.; MARCHIORE, N. G.; GALINDO, M. V.; YAMASHITA, F.; SHIRAI, M. A. Produção de laminados de amido/poli(ácido láctico) contendo ácido cítrico e citrato de tributíla. **Brazilian Journal Food Research**, v. 7, n. 2, p. 173-184, 2016.

ZAHARAN, M.K.; AHMED, H.B.; EL-RAFIE, M.H. Surface modification of cotton fabrics for antibacterial application by coating with AgNPs–alginate composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 145-152, 2014.

ZENKIEWICZ, M.; RICHERT, J.; ROZANSKI, A. Effect of blow molding ratio on barrier properties of polylactide nanocomposites films. **Polymer testy**, v. 29, p. 251-257, 2010.

CAPÍTULO 1:

Revisão Bibliográfica

1.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os materiais poliméricos nem sempre são seguros ou “amigo” do meio ambiente. Esses materiais são preparados por processo de polimerização por condensação ou polimerização de hidrocarbonetos ou monômeros semelhantes a hidrocarbonetos de diferentes matérias-primas. Por conseguinte, encontram a sua origem na indústria petroquímica, tornando-os não biodegradáveis e não renováveis (KHANZADI et al., 2015).

Atualmente, a produção mundial de plásticos ultrapassou 300 milhões de toneladas (ZUBAIR e ULLAH, 2019). O plástico tem sido extensivamente produzido a partir de recursos petrolíferos desde meados do século XX (REDDY et al., 2013). Esses materiais à base de petróleo tornaram-se a opção mais promissora devido ao baixo custo, excelentes propriedades físico-químicas, boa qualidade e fácil processabilidade.

Entre todos os plásticos produzidos, cerca de 40% são utilizados para embalagens e quase metade deles são utilizados para embalagens de alimentos na forma de filmes, garrafas, bandejas, copos, folhas, entre outros (RHIM et al., 2013). É altamente desejável que o material de embalagem se biodegrade para evitar acúmulo e danos ao meio ambiente. No entanto, os materiais de embalagem produzidos a partir de plásticos sintéticos representam uma séria ameaça ao meio ambiente, pois não são degradáveis e seus métodos de descarte são limitados. Consequentemente, o mercado de materiais biodegradáveis está crescendo rapidamente com um aumento de 10 a 20% ao ano (AVEROUS e POLLET, 2012).

As questões cada vez maiores relacionadas à segurança e proteção ambiental devido aos materiais de embalagem não degradáveis levaram ao desenvolvimento de materiais ecológicos. Os biopolímeros podem substituir os materiais de embalagem de fonte de petróleo, especialmente para fins de uso único e de vida curta (SIRACUSA et al., 2008; ZUBAIR e ULLAH, 2019; ZHAO et al., 2008).

Os interesses de pesquisa acadêmica e industrial em biopolímeros aumentaram nas últimas duas décadas e espera-se que floresçam gradualmente nos próximos anos (REDDY et al., 2013; ZUBAIR e ULLAH, 2019).

Os biopolímeros são polímeros derivados de organismos vivos ou sintetizados a partir de recursos renováveis (MORIN-CRINI et al., 2019). O interesse vem devido à origem biológica e principalmente à não toxicidade e quando são descartadas na natureza, seu processo

de degradação sob a ação de microrganismos (fungos, bactérias e leveduras) será mais rápido do que um produto convencional (por exemplo, sacolas, copos e pratos plásticos derivados de fontes fósseis). Dentre os materiais para sua produção estão inclusos os polissacarídeos, as proteínas e os lipídeos (GARAVAND et al., 2017). Esses biopolímeros biodegradáveis podem ser classificados em três categorias principais com base em sua origem (Figura 1) (TANG et al., 2012; JAFARI et al., 2015; GARAVAND et al., 2017), como segue:

1. Biopolímeros quimicamente sintetizados usando monômeros obtidos por matérias-primas naturais, como o Poli (ácido láctico) - PLA;
2. Biopolímeros originários de biomassa, incluindo polissacarídeos (por exemplo, amido), produtos lignocelulósicos (por exemplo, celulose e seus derivados), proteínas (por exemplo, soro de leite e colágeno), lipídios (por exemplo, cera de abelha) e ácidos graxos livres;
3. Biopolímeros obtidos por fermentação microbiana, como pululano e poli-hidroxialcanoatos.

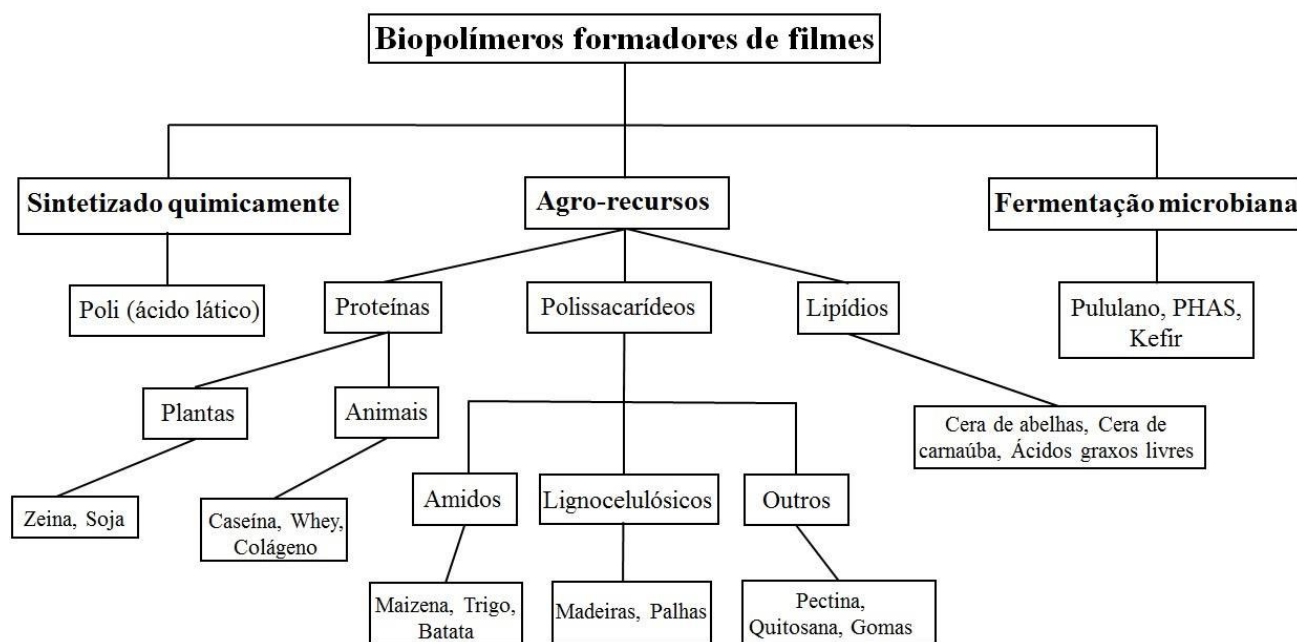


Figura 1. Classificação de diferentes biopolímeros formadores de filmes. Adaptada de Garavand et al. (2017).

Os biopolímeros são substitutos promissores para materiais à base de petróleo, porque são abundantemente disponíveis na natureza, sustentáveis e biorrenováveis (CHANDRA e

RUSTGI, 1998). Até agora, os polímeros à base de carboidratos têm sido mais comumente usados para os filmes ou revestimentos de embalagens de alimentos (OTHMAN, 2014).

As tecnologias industriais são capazes de fabricar biopolímeros como PBS (polibutileno succinato), PLA (poli ácido láctico), PVA (álcool polivinílico), PGA (ácido poliglicólico) e PCL (policaprolactona) como os biopolímeros sintéticos conhecidos (RHIM et al., 2013). Esses biopolímeros sintéticos têm o potencial de criar uma indústria renovável e sustentável. Além disso, vários estudos têm demonstrado potencial para melhorar as propriedades dos biopolímeros, como as propriedades físicas (flexibilidade, resistência, durabilidade, etc.), óptica (cor, fotossensibilidade, brilho etc.) e térmicas (condutividade, transição vítrea, fusão) (OTHMAN, 2014; WANG et al., 2008).

A Tabela 1 apresenta a possibilidade de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros. Os biopolímeros apresentados são o amido, PLA, polihidroxibutirato – PHB e polihidroxibutirato-*co*-polihidroxihexanoato – PHBHx.

Tabela 1. Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros. Adaptada de Brito et al. (2011).

Polímero	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
Amido	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
PHBHx	-	++	++	++	+	-	-	+	-

++: substituição completa; +: substituição parcial; - não substitui.

PVC: Policloreto de vinila; PEAD: Polietileno de alta densidade; PEBD: Polietileno de baixa densidade; PP: Polipropileno; PS: Poliestireno; PMMA: Polimetilmetacrilato; PA: Poliamida; PET: Polietileno tereftalato; PC: Policarbonato.

Apesar de todas as vantagens, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade e seu uso como produto final. Assim, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo da modificação dos biopolímeros para viabilizar o processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações (FECHINE, 2010). Para isso, blends (BALAKRISHNAN et al., 2010; SU et al., 2009), compósitos (COATS et al., 2008), nanocompósitos (CHIVRAC et al., 2010; LI et al., 2009), têm sido estudados no intuito de

melhorar as propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, permeabilidade a gases e taxa de degradação.

O uso dos biopolímeros é restrito devido à sua fragilidade, alta permeabilidade ao vapor de gás e água (PANDEY et al., 2005). No entanto, a sustentabilidade e o respeito pelo meio ambiente por estes materiais oferecem uma vantagem substancial sobre os plásticos à base de petróleo para aplicação em embalagens de alimentos, por exemplo. Portanto, estão em andamento esforços para melhorar as propriedades dos biopolímeros para torná-los adequados para embalagens (OTHMAN, 2014).

Os bionanocompósitos, biopolímeros efetivamente nano-reforçados, têm grande potencial para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos biopolímeros. Os bionanocompósitos são materiais emergentes com duas ou mais fases, essencialmente um biopolímero (uma fase contínua), como proteínas, lipídios, polissacarídeos, ácidos nucleicos, entre outros, e um material de enchimento (fase descontínua), como silicatos, nanotubos de carbono, Ag, TiO₂, ZnO₂ e também fibras naturais (fibras do epicarpo de coco babaçu, fibras do endocarpo de juçara, fibras do mesocarpo de coco-da-baía, etc.) etc., com pelo menos uma dimensão na faixa de nanômetros (1–100 nm). Estes materiais sujeitos a eficazes nano dispersões podem exibir desempenho superior inter-relacionados à biocompatibilidade, biodegradabilidade e excelentes propriedades físicas, térmicas, de barreira e ópticas, relativas a materiais micro e macro compostos (ZUBAIR e ULLAH, 2019).

1.1.1 Alginato

Dentre os vários polímeros naturais, o alginato de sódio é um polissacarídeo extraído de algas marinhas na forma de ácido algínico, o qual através de reações com uma base forte (hidróxido de sódio) forma o sal de alginato de sódio (HOU e WU, 2019).

Os processos de extração e purificação do alginato são baseados na conversão da forma insolúvel, presente na parede celular da alga, para uma forma solúvel, normalmente alginato de sódio (HOU e WU, 2019). Essa extração da alga vem sendo estudada durante décadas, para diferentes aplicações. É possível obter partículas de alginato com diferentes propriedades físico-químicas, dependendo das condições de geleificação e de tratamentos posteriores. A utilização como adsorvente de esferas secas de alginato facilita a estocagem e o transporte, além da biodegradabilidade, hidrofiliabilidade e estabilidade em uma ampla faixa de pH (IBANEZ e

UMETSU, 2002). Uma alternativa é o seu uso no processo de formação de blendas com outros materiais, em particular com a sericina, quitosana, pectina, Poli (ácido láctico) - PLA, entre outros (SILVA et al., 2015; LI et al., 2018; NGO et al., 2018; CESUR et al., 2019).

O resíduo proveniente da extração do alginato é normalmente destinado à produção de ração animal, ainda não tendo sido explorado como bioadsorvente. Mesmo após a extração do alginato, ele ainda contém grande parte dos constituintes da alga. Esse fato torna o uso do resíduo da extração do alginato como bioadsorvente economicamente interessante, pois consiste no reaproveitamento de um rejeito do processo (HOU e WU, 2019).

Quimicamente, o alginato de sódio é um copolímero que possui cadeia química aniônica linear, formada por unidades monossacarídeas dos ácidos 1,4-β-D-manurônicos (M) e 1,4-α-L-gulurônicos (G) que se organizam na forma de blocos (BEKIN et al., 2014; SELLIMI et al., 2015). Os resíduos podem estar organizados em sequencias de resíduos G (-G-)_n, sequencias de resíduos M (-M-)_n ou cadeias alternadas de resíduos M e G (-MG-)_n. A Figura 2 mostra essas unidades monossacarídeas presentes no alginato de sódio e como elas se organizam nas cadeias químicas de alginato.

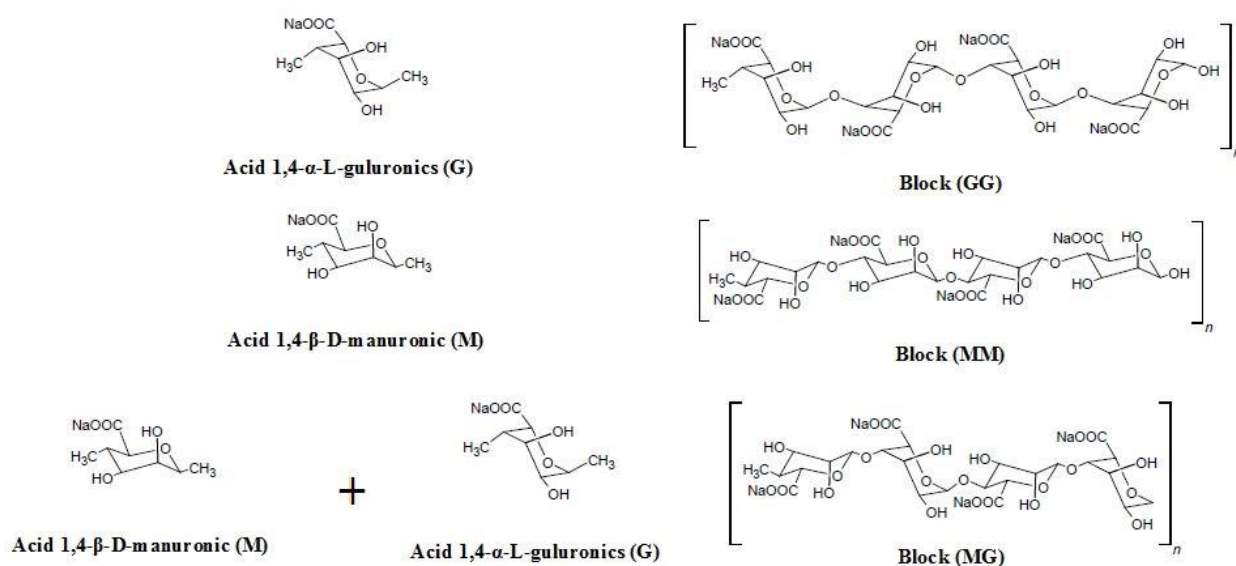


Figura 2. Estrutura das cadeias químicas de alginato. Fonte: Próprio autor.

A proporção de ácidos 1,4-β-D-manurônicos (M) e 1,4-α-L-gulurônicos (G) presentes no alginato influencia diretamente os filmes e géis resultantes, isto é, quando a quantidade dos ácidos 1,4-α-L-gulurônico é maior que a dos ácidos 1,4-β-D-manurônicos, os filmes ou géis tem como característica serem mais rígidos. Porém, se o ácido 1,4-β-D-manurônico estiver

presente em maior quantidade no alginato, os filmes e os géis resultantes serão mais elásticos (RUVINOV e COHEN, 2015).

A viscosidade do alginato, dependente da organização sequencial dos blocos M e G. Na Tabela 2 são apresentadas algumas características de alginatos obtidos dos dois principais tipos de algas, uma rica em grupos M e outra em grupos G. Comercialmente eles são divididos em três classes de acordo com a viscosidade: baixa viscosidade (BV), média viscosidade (MV) e alta viscosidade (AV).

Tabela 2. Propriedades químicas (X_G e X_M) e físicas (μ , M_n e d_p) do alginato. Adaptada de Santana (2010).

Alga	Composição	Reologia	X_G	X_M	μ (dL/g)	M_n (kDa)	d_p
<i>Macrocystis pyrifera</i>	Alto - M	LV	0,38	0,62	5,9	72,7	367
		MV	0,35	0,65	9,6	119,9	606
		HV	0,37	0,63	10,7	134,5	679
<i>Laminaria hyperborea</i>	Alto – G	LV	0,63	0,37	5,9	73,1	369
		MV	0,57	0,43	6,8	84,6	427
		HV	0,63	0,37	17,0	217,7	1099

Onde: X_G é a fração de ácidos Gulurônico (G); X_M é a fração de ácidos Manurônico (M); μ (dL/g) é a viscosidade intrínseca em NaCl 0,1 M; M_n (kDa) é a massa molecular média; d_p é o grau de polimerização.

O alginato é encontrado comercialmente na forma de sal, como o alginato de sódio, potássio e amônio. Devido a suas propriedades coloidais espessantes, estabilizadoras e gelificantes, à sua excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e custo relativamente baixo, o alginato é considerado um biopolímero e, é amplamente explorado na indústria de alimentos, farmacêutica, impressão têxtil, ciência de materiais, etc. (AGUERO et al., 2017; DEHGHANI et al., 2018; LAURIENZO, 2010; HOU e WU, 2019).

Na presença de cátions divalentes como Ca^{2+} , por exemplo, uma solução aquosa de alginato poderia se transformar suavemente em hidrogéis tridimensionais, o que torna o alginato

amplamente difundido nos campos de biomateriais (LEE e MOONEY, 2012; MOGOȘANU e GRUMEZESCU, 2014), incluindo veículos de entrega de medicamentos, andaimes para engenharia de tecidos, bem como modelos de matrizes extracelulares para estudos biológicos (HOU e WU, 2019), além de aplicações como agente estabilizante para materiais dentários, medicina regenerativa, entre outros (RUVINOV e COHEN, 2015).

O alginato também possui ação mucoadesiva (WASUPALLI e VERMA, 2018), podendo ser utilizado em membranas curativas. Segundo Momoh et al. (2015), que desenvolveu e caracterizou curativos de alginato para entrega de proteínas na pele lesionada, a utilização de curativos de alginato potencializa a entrega de proteína terapêutica na ferida, ocasionando uma melhora na cicatrização. Porém, apesar de ser muito utilizado como curativo para feridas, revestimentos e aditivos nas áreas médicas, farmacêuticas e alimentícias, o alginato não possui atividades antimicrobianas, atua apenas como uma barreira seletiva, que mantém o controle da umidade, realiza trocas gasosas com o ambiente, entre outros (ZAHRAN et al., 2014).

1.1.2 Pectina

A pectina é um polissacarídeo obtido da parede celular de tecidos vegetais, possuindo boas propriedades de gelificação, biocompatibilidade e modificação química simples (LARA-ESPINOZA et al., 2018). É um biopolímero de fácil acesso, não tóxico, biodegradável, comestível (WANG et al., 2019) e, devido às suas propriedades de formação de gel, é considerada uma boa matriz para a produção de filmes.

É encontrada abundantemente na natureza, porém, poucas plantas são utilizadas como fonte desse polissacarídeo, devido ao custo, ao rendimento e ao tempo do processo de extração. As substâncias pécticas normalmente são extraídas a partir de tecidos frescos ou secos de frutas ou vegetais através de diferentes tipos de processos extrativos, tais como extração com água quente, compostos quelantes e enzimas. As fontes naturais de pectina que apresentam maior rendimento na extração são frutas cítricas, maracujá, toranja e manga; no entanto, esse polissacarídeo tem sido obtido basicamente das cascas de frutas cítricas ou do bagaço da maçã e de resíduos das indústrias que processam sucos (LAM et al., 2015).

Quimicamente a pectina é um homopolímero de unidades de ácido α -(1→4)-D-galacturônico, em que o ácido urônico é esterificado em grupos metil; o grau de esterificação em combinação com as condições de tempo e temperatura influencia o comportamento de

gelificação dos extratos de pectina de diferentes fontes (EMBUSCADO e HUBER, 2009). Além disso, é solúvel em água e forma géis sob certas condições, como pH, Ca^{2+} , sólidos solúveis (KASTNER et al., 2012) que na fundição e secagem levam à formação de filmes (ESPITIA et al., 2014; SUCHETA et al., 2019).

A pectina é dividida em duas categorias, com base no seu grau de metoxilação (DE), o que afeta o mecanismo da gelificação (KHALIL et al., 2019). São divididas em duas classes: pectinas de alto grau de metoxilação ($\text{DE} > 50\%$), porém na prática apresenta-se entre 50 e 75%, e pectinas de baixo grau de metoxilação ($\text{DE} < 50\%$) (LAM et al., 2015).

Os mecanismos de geleificação são diferentes para as pectinas de alto grau de metoxilação e pectinas de baixo grau de metoxilação. Nas pectinas de alto grau de metoxilação ocorre a formação de zonas de junção por interações hidrofóbicas e ligação de hidrogênio entre os grupos metoxilados, em pH ácido ($< 3,5$) e na presença de elevada concentração de açúcares. Nas pectinas de baixo grau de metoxilação, a formação de géis ocorre na presença de cátions divalentes, como íons Ca^{+2} , que agem como uma ponte entre pares de grupos carboxílicos de diferentes cadeias de pectinas, formando zonas de junção em uma ampla faixa de pH (Figura 3) (ROLIN et al., 1993; TROVATTI et al., 2016).

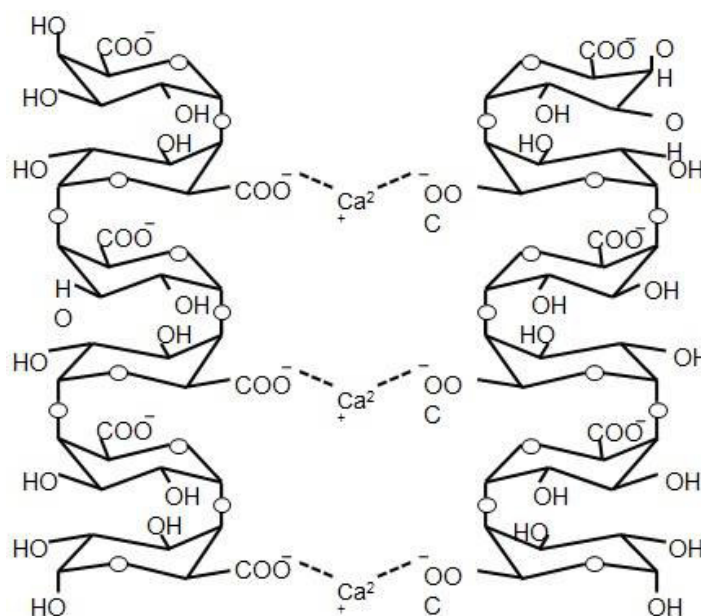


Figura 3. Mecanismo de reticulação da pectina de baixo grau de metoxilação na presença de íons Ca^{+2} – modelo “caixa de ovos”. Fonte: Próprio autor.

Esta condição de formação de zonas de junção é relatada através do modelo “caixa de ovos”, no qual as cadeias de pectina são hélices duplas com arranjo antiparalelo, e essas cadeias, por sua vez, formam espaços ou fendas de ligações nas zonas de junção, aprisionando íons cálcio que ligam as cadeias entre si. O mecanismo de geleificação supostamente compreende duas etapas, sendo a primeira a formação de dímeros e a segunda a condensação destes dímeros em agregados (ROLIN et al., 1993).

A pectina tem sido usada em várias aplicações, incluindo indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas, principalmente porque pode reagir com a maioria dos polímeros naturais para formar hidrogéis, que são então selecionados como agente gelificante e material formador de filme (GOUVEIA et al., 2019). Além disso, os benefícios do uso de pectina para formar filmes são que eles podem formar filmes por si mesmos, são baratos, renováveis e sustentáveis em comparação com os filmes baseados em petróleo.

A Food and Drug Administration (FDA) reconheceu a pectina como segura (GRAS) para uso como estabilizador, agente gelificante e espessante em alimentos e para a formação de filmes comestíveis (ESPITIA et al., 2014). No entanto, os compósitos formados a partir de pectina pura geralmente são solúveis em água e apresentam baixa resistência mecânica (YOUNIS e ZHAO, 2019; SPATAFORA et al., 2019; GOUVEIA et al., 2019).

Cargas de mais diversos tipos tem sido aplicadas em filmes de pectina; micro e nanocelulose extraídas das mais diversas fibras lignocelulósicas tem sido usadas. Pesquisas que utilizam as fibras da casca do milho em dimensões de 53µm de diâmetro, pulverizadas em moinho, com pectina de baixa metoxilação, melhoraram os filmes em performance mecânica, e aumentando em 10 °C o início da degradação térmica (BERNHARDT et al., 2017). O uso de mesocarpo de coco babaçu também foi utilizado para melhorar as propriedades de barreiras dos filmes de pectina (LOPES et al., 2017; Da SILVA et al., 2019).

1.1.3 Amido

O amido, um dos biopolímeros naturais mais importantes, está presente como principal fonte de energia nos grãos de cereais e tubérculos, incluindo o arroz, trigo, milho, cevada, dentre outros. O polímero se apresenta na forma de grânulos de 1 a 100 µm de diâmetro e é composto principalmente por cadeias de amilose, correspondente à fração linear com ligações glicosídicas α -1,4, e amilopectina, a qual representa um glicano ramificado com ligações α -1,6 (ZHU et al.,

2017) (Figura 4). No entanto, de acordo com a espécie vegetal do amido, verifica-se uma grande variação morfológica e estrutural, bem como nas quantidades de amilose, amilopectina, proteína e lipídeo, resultando em diferentes propriedades físico-químicas (PEROTTI et al., 2014).

A amilose é um carboidrato pouco ramificado, com um peso molecular de 105 a 106 unidades de anidroglicose. A amilopectina é um polímero altamente ramificado múltiplo com um alto peso molecular de 107 a 109 unidades de anidroglicose. O amido ceroso contém pouca ou nenhuma amilose, enquanto o amido com alta amilose contém mais de 50% do polímero linear (BASIAK et al., 2017).

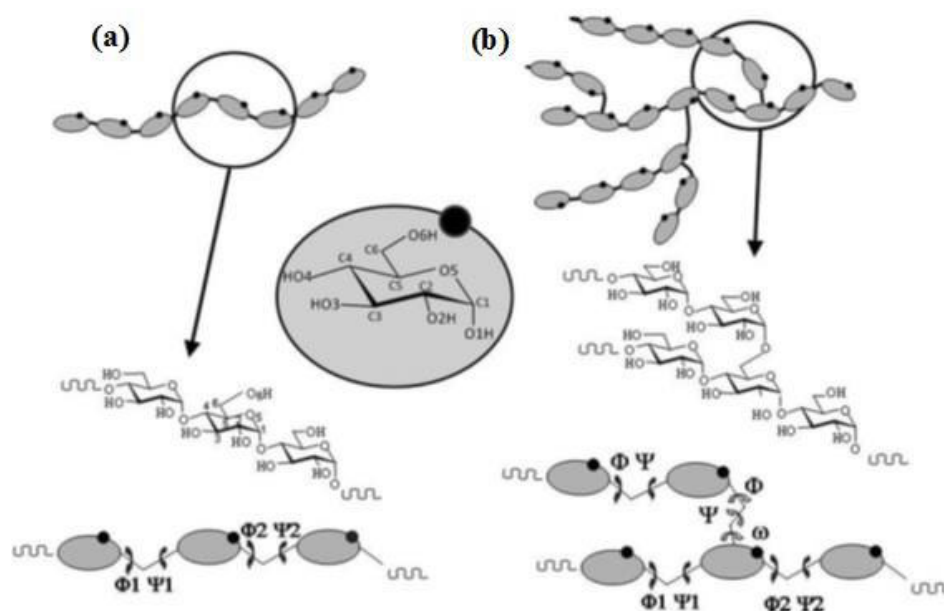


Figura 4. Estrutura básica da amilose (a) e amilopectina (b), com os blocos básicos até as estruturas macromoleculares. Fonte: Pérez e Bertoft (2010).

O amido é favorecido nas indústrias alimentícia e farmacêutica por esses filmes e revestimentos de síntese, uma vez que é inodoro, incolor, insípido, atóxico, isotrópico e biodegradável (KHALIL et al., 2019). A proporção de amilose e amilopectina desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas, pois a amilose favorece melhores propriedades do filme do que a amilopectina devido à sua estrutura linear. Além disso, o amido consiste em resíduo de água, o que também contribui para suas propriedades mecânicas e reduz a temperatura de transição vítrea (KHALIL et al., 2019).

O amido é conhecido por sua estabilidade química, biocompatibilidade e revogabilidade, além de ser custo-benefício, comparado apenas aos polímeros sintéticos. Por outro lado, possui certas limitações (WILHELM et al., 2003), incluindo uma força mecânica mais fraca que os polímeros sintéticos, baixa solubilidade da amilopectina ramificada, que causa aglomeração e alta solubilidade em altas temperaturas e uma barreira fraca contra compostos com baixa polaridade (PODSHIVALOV et al., 2017), causando a fragilidade dos filmes de amido devido à sua natureza hidrofílica. Embora os polissacarídeos possuam muitas vantagens, especialmente a capacidade de reduzir a poluição e atribuíam à produção verde sustentável, também encontrou certas desvantagens, como sensibilidade à umidade e fragilidade das propriedades mecânicas. Esses problemas precisam ser superados para melhorar as propriedades.

Para superar essas deficiências, a incorporação de outros materiais, como lipídios, *nanoclays* (MÜLLER et al., 2011) e fibras lignocelulósicas estão sendo adotadas como uma estratégia promissora.

Recentemente nanopartículas à base de amido foram aplicadas na nanobiotecnologia com relevantes pesquisas relacionadas a entrega controlada de drogas (SUN, 2017), embalagens (ORSUWAN e SOTHORNVIT, 2017; KONG et al., 2017) e outros.

1.1.4 Mesocarpo de coco babaçu

O babaçu é uma palmeira nativa do Brasil e sua maior área de concentração está nos Estados do Maranhão, Piauí (Estados do nordeste do Brasil) e Tocantins (Estado do Norte do Brasil), com quase 10 milhões de hectares com uma densidade média muito alta de 200 árvores/hectare (CARRAZZA et al., 2012). O peso da fruta varia entre 90-280 g e a produção de amêndoas é de cerca de 90.000 ton/ano (COSTA et al., 2019).

A principal espécie é a *Attalea Speciosa* Mart., é a palmeira oleaginosa mais importante do extrativismo vegetal brasileiro, adaptada às condições ecológicas da Amazônia Oriental e mata nativa da zona de transição entre o cerrado e as florestas abertas do Sul da Amazônia (CARRAZZA et al., 2012).

A Figura 5 mostra as características físicas do coco babaçu. O fruto do babaçu, geralmente conhecido como coco babaçu, consiste principalmente de quatro partes, a saber:

epicarpo, a parte fibrosa externa (11% do peso total do fruto); endocarpo, parte interna de madeira dura (59% do peso total do fruto); mesocarpo, uma camada de parte granulada rica em amido localizada entre o epicarpo e o endocarpo (23% do peso total do fruto); e os grãos (7% do peso total do fruto) ricos em óleo com grande interesse comercial (alimentos, produtos de limpeza e cosméticos) (ALBIERO et al., 2007; COSTA et al., 2019; GHOSH et al., 2019). De acordo com Santana et al. (2017) apenas o óleo e a torta (massa residual da prensagem) extraídos das amêndoas do coco, são produzidos industrialmente.

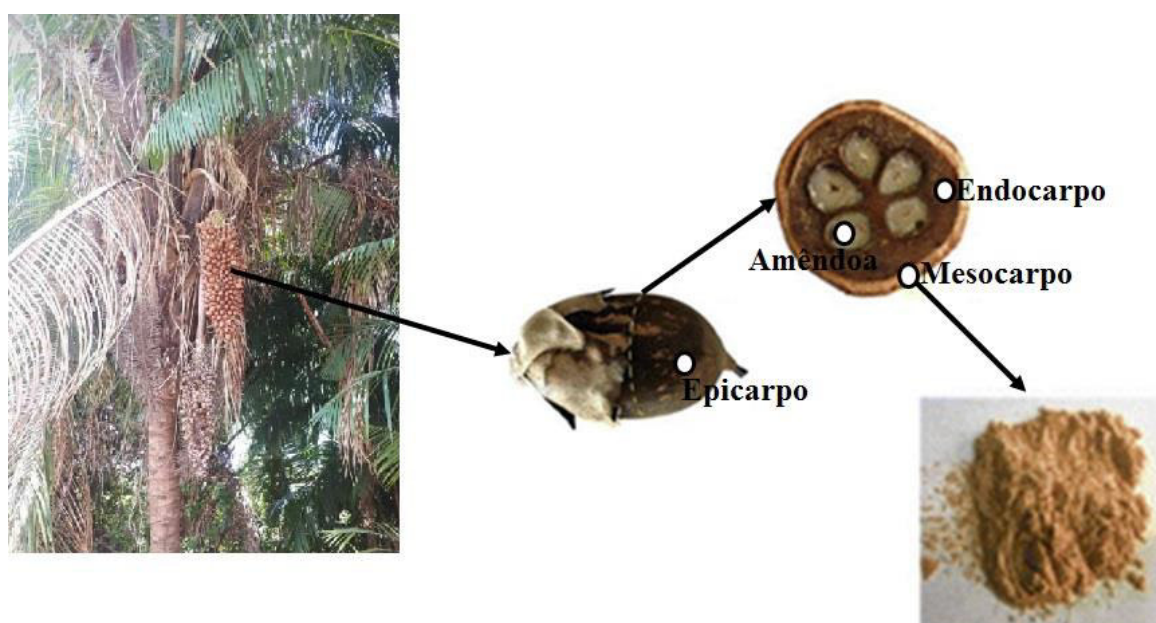


Figura 5. Imagens das características físicas do coco babaçu. Fonte: Próprio autor.

As diferentes composições e propriedades dessas quatro partes fazem desse fruto um potencial candidato à cadeia de suprimentos da usina brasileira de extração de biomassa, com diversas atividades socioeconômicas, envolvendo um grande número de famílias, vivendo da extração de várias partes do coco babaçu, bem como as indústrias baseadas na exploração da produção de materiais úteis a partir desta espécie vegetal (CARRAZZA et al., 2012).

O extrativismo oleífero do babaçu é marcante em sua utilidade; seu mercado envolve o trabalho de milhares de famílias sobretudo no período de entressafra de produtos como milho e soja, permitindo a manutenção dessas famílias, e contribuindo para conter o êxodo rural, além disso favorece consideravelmente na fertilidade do solo (SILVA et al., 2012). O babaçu é um importante recurso socioeconômico para estas famílias, onde mais de 300 mil famílias

extrativistas têm na quebra manual do coco, para a retirada da amêndoa, sua principal fonte de renda (SANTANA et al., 2017).

O óleo da semente de babaçu e o mesocarpo podem ser usados para produzir biocombustíveis (CINELLI et al., 2014, COSTA et al., 2019). Epicarpo, mesocarpo e endocarpo têm um potencial relevante para o carvão, produção de gás combustível e óleo, amido e etanol (TEIXEIRA et al., 2008; CINELLI et al., 2014). O mesocarpo consiste principalmente de amido (60%) com quantidade considerável de fibra (10%) e fornece uma farinha que pode também ser usado como alimento para humanos e animais (MANIGLIA e TAPIA-BLÁCIDO, 2016), mas sua composição varia em função de sua origem (CINELLI et al., 2014). No processo de extração de óleo das amêndoas de babaçu, uma quantidade de resíduo é gerada a partir do processo de prensagem. O resíduo é semelhante a um bolo, no qual é feito a extração com solvente do óleo residual presente no bolo, sobrando um resíduo conhecido como farelo. Os farelos de bolo e de babaçu são fibrosos com baixa porcentagem de lignina (cerca de 3%), juntamente com 17% de proteína e 26% de fibra, podendo ser útil para o complemento de ração animal (CARNEIRO et al., 2009; MIOTTO et al., 2013; SANTANA et al., 2014).

O mesocarpo de coco babaçu é um subproduto fibroso lignocelulósico abundante, resultante da trituração e extração das amêndoas de babaçu. É obtido a partir da secagem, moagem e torrefação da farinha. Este material não-tóxico, renovável e modificável apresenta amplo potencial para aplicações industriais (TEIXEIRA et al., 2018), por exemplo, como adsorvente para águas residuais industriais e com alta capacidade de sorção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas. Este produto também foi utilizado com sucesso para diferentes fins de adsorção, como a remoção de cobre de soluções aquosas (VIEIRA et al., 2010).

O mesocarpo de coco babaçu, por ser predominantemente amiláceo e conter cálcio, fósforo, magnésio, potássio e ferro, é consumido como guarnição em pratos tradicionais ou bebida dissolvida em água para tratar reumatismo, úlceras e inflamações (SILVA e PARENTE, 2001; MÉRCIA et al., 2011; FARIAS et al., 2019). Além disso, foram relatadas atividades imunomodulatórias, anti-inflamatórias e antitrombóticas (SILVA e PARENTE, 2001; BARROQUEIRO et al., 2016; SILVA et al., 2018).

Quimicamente o mesocarpo de coco babaçu composto é rico em glicerol, ácido fosfórico e colina (MANIGLIA e TAPIA-BLÁCIDO, 2016). A alta reatividade do mesocarpo de coco babaçu se deve à presença de grupos hidroxila (Figura 6) disponíveis na superfície dos

polissacarídeos (TEIXEIRA et al., 2018). Por via microscópica, o mesocarpo de coco babaçu é semelhante ao amido, podendo desenvolver a aplicabilidade do mesmo (Figura 7).

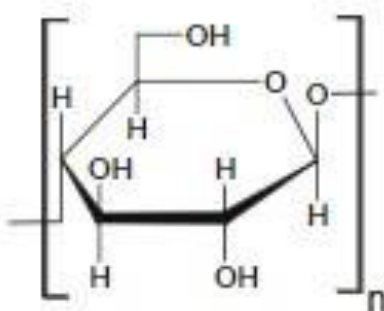


Figura 6. Estrutura das cadeias químicas do amido de mesocarpo de coco babaçu. Fonte: Teixeira et al. (2018).

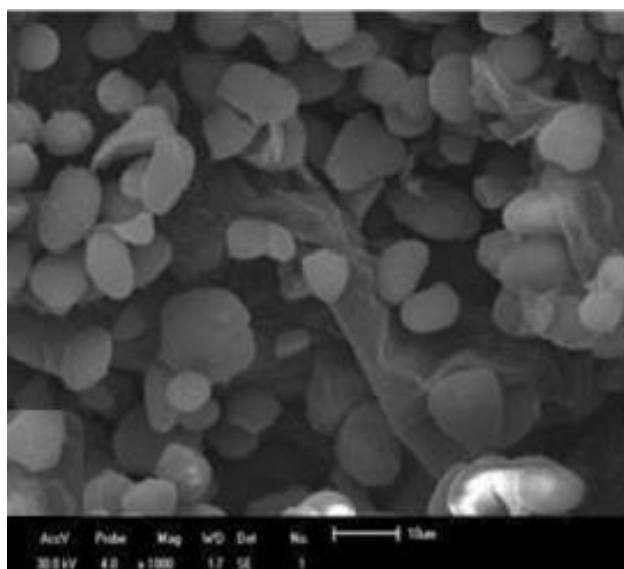


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura do mesocarpo de coco babaçu. Fonte: Da Silva et al. (2019).

O mesocarpo de coco babaçu possui propriedades antioxidantes, pois contém compostos fenólicos. Foram desenvolvidas técnicas de extração e purificação do amido de mesocarpo de coco babaçu (MANIGLIA e TAPIA-BLÁCIDO, 2016) o que favorece sua aplicação em áreas como a nanobiotecnologia, Engenharia de Biomateriais, atuando no desenvolvimento de filmes nanoestruturados e nanopartículas, como também na produção de filmes comestíveis (CINELLI et al., 2014; MANIGLIA et al., 2017; MANIGLIA e TAPIA -BLÁCIDO, 2016; LOPES et al., 2017; Da SILVA et al., 2019).

1.1.5 Fibras vegetais

Os biopolímeros possuem propriedades que dificultam seu uso na área de materiais, como na confecção de embalagens e sacolas plásticas, devido a sua alta solubilidade em meios aquosos, tendência de lixiviação e baixa resistência mecânica (PAIXÃO et al., 2019a). Diante disso, o uso de fibras naturais para reforço destes filmes tem sido estudado, para que se aprimorem as propriedades destas matrizes poliméricas, tendo em vista também os processos físicos e químicos usados nestas fibras de forma que suas dimensões sejam adequadas e que a relação fibra-matriz seja aprimorada.

As fibras vegetais são os principais resíduos da agricultura (ALBIMANTE et al., 2013), e oferecem diversas vantagens em seu uso, sendo facilmente modificadas por agentes químicos e são resistentes diante das perspectivas mecânicas. O Brasil é um dos principais países na produção agrícola (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS (FAO), 2018), deste modo tendo uma grande biomassa em resíduos desta produção, com potencial de seu uso para cargas em matrizes poliméricas.

Deste modo, revisa-se o uso de fibras lignocelulósicas na produção de filmes compósitos, utilizando biopolímeros, dado a vasta aplicação destes materiais (JAMRÓZ et al., 2019). É importante salientar que a aplicação destas cargas geralmente tem melhor efeito nas proporções micro e nano, dado que nestas dimensões estas cargas podem ser adicionadas as matrizes de maneira mais controlada com maior homogeneidade; desta maneira, metodologias e tecnologias tem sido desenvolvidas para obter estas fibras como nano ou micro cargas integralmente ou de seus constituintes.

Uma vasta gama de resíduos fibrosos dos mais diferentes vegetais tem se encontrado disponíveis para elaboração de compósitos poliméricos. As fibras podem ser classificadas de acordo com a parte do vegetal dos quais estas são extraídas: fibras de entrecasca, fibras de folhas, fibras de semente, fibras de núcleo e fibras de junco. Nota-se que as fibras de bambu, juta, kenaf, linho, sisal, cânhamo, coco e do bagaço da cana de açúcar são as mais comercializadas do mundo, tendo destaque as fibras de bambu e do bagaço da cana e açúcar, com 30 e 75 milhões de toneladas comercializadas anualmente (FARUK e BLENDZDI et al., 2012).

As condições de clima, tempo, cultivo dos vegetais influenciam não só na estrutura e morfologia das fibras, como também em sua composição química. Os principais componentes

presentes nas fibras vegetais são a celulose, lignina e hemicelulose. A variação destes componentes varia para cada vegetal; tem-se interesse para implantar em matrizes poliméricas as fibras ricas em celulose, como as de kenaf, linho e sisal (FARUK e BLENDZDI et al., 2012).

Vários estudos relataram a adição de fibras naturais às composições poliméricas de acordo com a distribuição geográfica e aplicações culturais em todo o mundo (PICKERING et al., 2016; VÄISÄNEN et al., 2017; MÜLLER et al., 2016). As regiões Nordeste, Norte e Centro-Oeste do Brasil são ricas na produção de coco babaçu. A área de colheita estimada é de 18 milhões de hectares (FRANCO, 2010; MANIGLIA et al., 2017). A amêndoa é amplamente utilizada na indústria de extração de petróleo, mas seu processamento gera vários subprodutos, incluindo o epicarpo e mesocarpo de coco babaçu. O mesocarpo de babaçu é subutilizado, pois é empregado principalmente como fonte de biomassa para carbonização e alimentação animal (TEIXEIRA, 2008). Portanto, seu uso como carga fibrosa para compósitos de Engenharia é uma maneira de reduzir esses resíduos. Assim, como o uso também de fibras como epicarpo de coco babaçu, epicarpo de coco-da-baía, endocarpo da juçara, endocarpo de ariri, ente outros.

1.1.6 Plastificantes

Plastificantes são compostos químicos que, ao serem adicionados em uma solução, reduzem as forças de interação entre as moléculas. Desta forma, os filmes formados adquirem uma maior flexibilidade e extensibilidade, consequentemente a fragilidade do filme é reduzida tornando-os mais duros e resistentes (SANTANA e KIECKBUSCH, 2013). A adição de plastificantes aumenta, também, o escoamento das cadeias poliméricas, a tenacidade e resistência à tração e ao impacto (PAIXÃO et al., 2019b). Além disso, em sua maioria, apresentam caráter hidrofílico, e, por serem normalmente moléculas pequenas, são facilmente acoplados entre as cadeias poliméricas devido à sua habilidade em reduzir a formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias (SANTANA e KIECKBUSCH, 2013; PAIXÃO et al., 2019b).

No fenômeno de plastificação existem três importantes hipóteses para explicação. A primeira relata que o plastificante atua como lubrificante interno, que reduz o atrito intermolecular existente entre as cadeias, permitindo maior mobilidade das mesmas. Uma segunda hipótese baseia-se no efeito de solvatação dos sítios polares das cadeias poliméricas, reduzindo a atração intermolecular. E a terceira hipótese considera que o movimento das moléculas plastificantes, com

baixa massa molar, aumenta o volume livre do polímero, permitindo maior espaço para o movimento das cadeias (STEVENS, 1993).

Escolher o plastificante a ser adicionado à formulação depende da compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizados, ou seja, deve ser miscível no polímero e no solvente, de forma a evitar a separação prematura no decorrer do processo de secagem (SANTANA e KIECKBUSCH, 2013).

Os plastificantes mais efetivos geralmente têm uma estrutura molecular próxima a do polímero que devem plastificar (PAIXÃO et al., 2019b). Polióis (glicerol, sorbitol, derivados de glicerina, entre outros), monossacarídeos (principalmente a frutose), dissacarídeos, lipídeos e derivados (ácidos graxos, monoglicerídeos, derivados de éster, entre outros), são exemplos de plastificantes (GAO et al., 2017).

O glicerol é um poliál simples composto por três grupos hidroxila responsáveis por sua hidrossolubilidade. É amplamente utilizado em formulações alimentícias, cosméticas e farmacêuticas devido às suas propriedades e sua baixa toxicidade. É um dos polióis mais utilizados para plastificação de filmes comestíveis e biodegradáveis (FAKHOURY et al., 2012; MUSCAT et al., 2012) e foi aprovado como aditivo alimentício pelo FDA (*Food and Drug Administration*) (LI e HUNEAULT, 2011). O glicerol tem uma tolerância a altas temperaturas, é polar e não volátil.

A incorporação de plastificantes na matriz de alginato geralmente resulta em uma diminuição da resistência à tração e do módulo de Young e um aumento do alongamento à ruptura das películas de alginato, sendo o glicerol o plastificante mais popular utilizado para a plastificação do alginato de sódio (GAO et al., 2017).

Segundo Demirbilek (2015), os plastificantes são utilizados para melhorar as propriedades mecânicas e a capacidade do processo dos polímeros. Como a maioria dos plastificantes possuem caracteres hidrofílicos, como sorbitol, glicerol, polietilenoglicol, que contribuem para aumentar a permeabilidade à água e a suscetibilidade da matriz à umidade do ambiente. A inclusão de componentes hidrofóbicos, como dietilftalato, triacetina, tributil citrato ou trietil citrato como alternativa para reduzir esse comportamento pode ser utilizada (PAIXÃO et al., 2019b).

Os plastificantes têm diferentes cadeias hidroxilas; portanto, eles podem ser usados para produzir biopolímeros, que possuem propriedades diferentes. O plastificante pode ser misturado ou ligado quimicamente aos polímeros (DEMIRBILEK, 2015). Os ésteres de citrato, derivados do ácido cítrico (LABRECQUE et al., 1998) estão entre os plastificantes hidrofóbicos aprovados como aditivos para materiais plásticos para aplicações médicas, cuidados pessoais e contato com alimentos, e apresentam rápida biodegradabilidade (RAHMAN e BRAZEL, 2004). Triacetina,

ftalatos e alguns citratos foram recomendados por Bonacucina et al. (2006) e Lin et al. (2000). O citrato de tributil tem sido destacado como plastificante em embalagens de alimentos por ser miscível com outros plastificantes, pois contribui para as propriedades mecânicas, melhorando a flexibilidade de materiais e não sendo tóxico (SHIRAI et al., 2013; SHIRAI et al., 2015; ZENKIEWICZ et al., 2010; SOUZA et al., 2016).

1.2 REFERÊNCIAS

ABDUL KHALIL, H. P. S.; CHONG, E. W. N.; OWOLABI, F. A. T.; ASNIZA, M.; TYE, Y. Y.; RIZAL, S.; NURUL FAZITA, M. R.; MOHAMAD HAAFIZ, M. K.; NURMIATI, Z.; PARIDAH, M. T. Enhancement of basic properties of polysaccharide-based composites with organic and inorganic fillers: A review, **Journal of Applied Polymer Science**, 2019. DOI: 10.1002/APP.47251.

AGUERO, L.; ZALDIVAR-SILVA, D.; PENA, L.; DIAS, M. L. Alginate microparticles as oral colon drug delivery device: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 32–43, 2017.

ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. DA S.; LOPES, A. C.; MELLO, C. A.; GAMERO, C. A. Proposal of Harvest's Babaçu Machine (Orbignya Phalerata Mart.) for the Small Farms. **Acta Amazonica**, v. 37, p. 337, 2007.

ALBIMANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

AVEROUS, LUC, POLLET, E. GREEN NANO-BIOCOMPOSITES. In **Environmental silicate nano-biocomposites**, 1–11. New York, NY: Springer., 2012.

BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; WAHIT, M. U.; YUSSUF, A. A.; RAZAK, S. B. A. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties. **Materials & Design**. v. 31, n. 7, 2010.

BARROQUEIRO, E.S.B.; PRADO, D.S.; BARCELLOS, P.S.; SILVA, T.A.; PEREIRA, W.S.; SILVA, L.A.; MACIEL, M.C.G.; BARROQUEIRO, R.B.; NASCIMENTO, F.R.F.; GONCALVES, A.G.; GUERRA, R.N.M. Immunomodulatory and antimicrobial activity of

babassu mesocarp improves the survival in lethal sepsis, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, 7p, 2016.

BASIAK, E.; ANDRZEJ LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.122.

BEKIN, S.; SARMAD, S.; GÜRKAN, K.; KEÇELI, G.; GÜRDAĞ, G. Synthesis, characterization and bending behavior of electroresponsive sodium alginate/poly (acrylic acid) interpenetrating network films under an electric field stimulus. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 202, p. 878–892, 2014.

BERNHARDT, D. C.; ROJAS, A. M.; PÁ©REZ, C. D.; FISSORE, E. N. et al. Pectin-based composite film: Effect of corn husk fiber concentration on their properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 13-22, 2017.

BONACUCINA, G.; DI MARTINO, P.; PIOMBETTI, M.; COLOMBO, A.; ROVERSI, F.; PALMIERI, G. F. Effect of Plasticizer on Properties of Pregelatinized Starch Acetate (Amperac 01) Free Films. **Journal Pharmaco.**, v. 313, p. 72-77, 2006.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CARNEIRO, A. P. M.; PASCOAL, L. A. F.; WATANABE, P. H.; SANTOS, I. B.; LOPES, J. M.; ARRUDA, J. DE C. B. Farelo de Babaçu em Rações para Frangos de Corte na Fase Final: Desempenho E Avaliação Economica. **Ciência Animal Brasileira**, v. 10, p. 40, 2009.

CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C. E; SILVA, M. L. da. **Manual Tecnológico: Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu**. Instituto Sociedade População e Natureza (ISPN), 2012.

CESUR, S.; OKTAR, F.N.; EKREN, N.; LILIC, O.; ALKAYA, D.B.; SEYHAN, S.A.; EGE, Z.R.; LIN, C.C.; KURUCA, S.E.; ERDEMIR, G.; GUNDUZ, O. Preparation and characterization of electrospun polylactic acid/sodium alginate/orange oyster shell composite nanofiber for biomedical application, **Journal of the Australian Ceramic Society**, DOI: <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00363-1>, 2019.

CHANDRA, R. U. S. T. G. I.; RENU RUSTGI. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1273–1335, 1998.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; DOLE, P.; AVÉROUS, L. Starchbased nano-biocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, 2010.

CINELLI, B. A.; LÓPEZ, J. A.; CASTILHO, L. R.; FREIRE, D. M. G.; CASTRO, A. M. Granular Starch Hydrolysis of Babassu Agroindustrial Residue: A Bioprocess within the Context of Biorefinery. **Fuel**, v. 124, p. 41, 2014.

COATS, E. R.; LOGE, F. J.; WOLCOTT, M. P.; ENGLUND, K.; MCDONALD, A. G. Production of natural fiber reinforced thermoplastic composites through the use of polyhydroxybutyrate-rich biomass. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, 2008.

COSTA, R. S.; VIEIRA, L. H. S.; GHOSH, A.; SANTOS, A. M. S.; FERREIRA, O. P.; VIANA, B. C. Hydrothermal Carbonization of Waste Babassu Coconut Biomass for Solid Fuel Production. **Rev. Virtual Quim.**, v. 11, n. 3, p. 1- 16, 2019.

DA SILVA, D.C.; LOPES, I.A.; DA SILVA, L.J.S.; LIMA; M.F.; BARROS FILHO, A.K.D.; VILLA-VÉLEZ, H.A.; SANTANA; A.A. Physical properties of films based on pectin and babassu coconut mesocarp. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 130, p. 419-428, 2019.

DEHGHANI, S.; HOSSEINI, S. V.; REGENSTEIN, J. M. Edible films and coatings in sea food preservation: A review. **Food Chemistry**, v. 240, p. 505–513, 2018.

DEMIRBILEK, M. Effect of tributyl citrate on chitosan scaffold: chemical, physical properties, pro/anti inflammation cytokines. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 2, p. 395-402, 2015.

ESPITIA, P.J.P.; DU, W.X.; DE JESÚS AVENA-BUSTILLOS, R.; SOARES, N.D.F.F.; MCHUGH, T.H. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 287, 2014.

EMBUSCADO, M. E.; HUBER, K.C. **Edible Films and Coatings for Food Applications**. Springer New York, New York, NY, 347-366, 2009.

FAKHOURY, F. M.; MARTELLI, S. M.; BERTAN, L. C.; YAMASHITA, F.; MEI, L. H. I.; QUEIROZ, F. P. C. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **Food Science and Technology**, v. 49, p. 149-154, 2012.

FARIAS, G. B.; RODRIGUES, J. L. S.; RIBEIRO, M. N. S.; FERREIRA, A. G.; LIMA, M. P. Chemical constituent analysis of the babassu (*Orbignya phalerata* Mart.) mesocarp. **Scientiarum**, v. 24, n. 2, 2019. DOI: 10.11144/Javeriana.SC24-2.ccao.

FARUK, O. et al. Biocomposite reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1552-1596, 2012.

FECHINE, G. J. M. **A Era dos Polímeros Biodegradáveis**. Plástico Moderno. n. 423, 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS (FAO). **World Food and Agriculture Statistical Pocketbook**. Food and Agriculture Organization of United Nations (FAO). Roma, p. 254. 2018.

FRANCO, F.J.P. **Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz epóxi: estudo do efeito do tratamento da fibra**, Master's Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

GAO, C.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 414-420, 2017.

GARAVANDA, F.; ROUHIB, M.; HADI RAZAVIA, S.; CACCIOTTI, I.; MOHAMMADIB, R. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review, **International Journal of Biological Macromolecules**, 104, 687–707, 2017.

GHOSH, A.; RAZZINO, C. A.; DASGUPTA, A.; FUJISAWA, K.; VIEIRA, L. H. S.; SUBRAMANIAN, S.; COSTA, R. S.; LOBO, A. O.; FERREIRA, O. P.; ROBINSON, J.; TERRONES, M.; TERRONES, H.; VIANA, B. C. Structural and electrochemical properties of babassu coconut mesocarp-generated activated carbon and few-layer graphene. **Carbon**, v. 145, p. 175-186, 2019.

GOUVEIA, T. I. A.; BIERNACKI, K.; CASTRO, M. C. R.; GONÇALVES, M. P.; SOUZA, H. K. S. A new approach to develop biodegradable films based on thermoplastic pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 97, p. 105-175, 2019.

HOU, L.; WU, P. Exploring the hydrogen-bond structures in sodium alginate through twodimensional correlation infrared spectroscopy, **Carbohydrate Polymers**, v. 205, p. 420–426, 2019.

IBANEZ, J.P.; UMETSU, Y. potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake, **Hydrometallurgy**, v. 64, p. 89-99, 2002.

- JAFARI, S.M.; KHANZADI, M.; MIRZAEI, H.; DEHNAD, D.; CHEGINI, F.K.; MAGHSOUDLOU, Y. Hydrophobicity, thermal and micro-structural properties of whey protein concentrate-pullulan-beeswax films, **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 80, p. 506–511, 2015.
- JAMRÓZ, E.; KULAWIK, P.; KOPEL, P. The Effect of Nanofillers on the Functional Properties of Biopolymer-Based Films: A Review, **Polymers**, v. 11, n. 675, p. 1-43, 2019.
- KASTNER, H.; EINHORN-STOLL, U.; SENGE, B. Structure formation in sugar containing pectin gels - influence of Ca^{2+} on the gelation of low-methoxylated pectin at acidic pH. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 42–49, 2012.
- KHANZADI, M.; JAFARI, S.M.; MIRZAEI, H.; CHEGINI, F.K.; MAGHSOUDLOU, Y.; DEHNAD, D. Physical and mechanical properties in biodegradable films of whey protein concentrate-pullulan by application of beeswax, **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 24-29, 2015.
- KHALIL, A. H. P. S.; SAURABH, C. K.; SYAKIR, M. I.; FAZITA, N. M. R.; BHAT, A.; BANERJEE, A.; FIZREE, H. M.; RIZAL, S.; TAHIR, P. M. Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites. **Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering**, p. 241-258, 2019.
- KONG, J.; YU, Y.; PEI, X.; HAN, C.; TAN, Y.; DONG, L. Polycaprolactone nanocomposite reinforced by bioresource starch-based nanoparticles. **International Journal Biology Macromolecules**, v. 102, p. 1304-1311, 2017.
- LABRECQUE, L.V.; KUMAR, R.A.; DAVÉ, V.; GROSS, R.A.; MCCARTHY, S.P. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). **Journal Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1507-1513, 1998.
- LARA-ESPINOZA, C. et al. Pectin and Pectin-Based Composite Materials: Beyond Food Texture. **Molecules**, v. 23, p. 1-35, 2018.
- LAM, Y. L. MUNIYANDY, S. KAMARUDDIN, H. MANSOR, A. JANARTHANAN, P. Radiation cross-linked carboxymethyl sago pulp hydrogels loaded with ciprofloxacin: Influence of irradiation on gel fraction, entrapped drug and in vitro release, **Radiation Phys. Chem.**, v. 106, p. 213-222, 2015.
- LAURIENZO, P. Marine polysaccharides in pharmaceutical applications: An overview. **Marine Drugs**, v. 8, p. 2435–2465, 2010.

- LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 106–126, 2012.
- LI, B.; DONG, F. X.; WANG, X. L.; YANG, J.; WANG, D. Y.; WANG, Y. Z. Organically modified rectorite toughened poly(lactic acid): Nanostructures, crystallization and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 11, 2009.
- LI, K.; ZHU, J.; GUAN, G.; WU, H. Preparation of chitosan-sodium alginate films through layer-by-layer assembly and ferulic acid crosslinking: Film properties, characterization, and formation mechanism, **DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.188>**, 2019.
- LI, H.; HUNEAULT, M. A. Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends. **Journal Applied Polymer Science**, v. 119, p. 2439-2448, 2011.
- LIN, S.; CHEN, K.; RUN-CHU, L. Organic esters of plasticizers affecting the water absorption, adhesive properties, glass transition temperature and plasticizer permanence of Eudragit acrylic films. **Contr. Rel.**, v. 68, p. 343-350, 2000.
- LOPES, I. A.; SANTOS JR, J.; DA SILVA, D. S.; DA SILVA, L. J. S.; BARROS FILHO, A. K. D.; VILLA-VÉLES, H. A.; SANTANA, A. A. Characterization of pectin biofilms with the addition of babaçu mesocarp and whey protein concentrate. **American Journal of Materials Science**, v. 7, nº. 3, p. 64-70, 2017.
- MANIGLIA, B. C.; TESSARO, L.; LUCAS, A. A.; TAPIA-BLÁCIDO, D. Bioactive films based on babaçu mesocarp flour and starch. **Food hydrocolloids**, v. 70, p. 383-391, 2017.
- MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and Characterization of Starch from Babassu Mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47, 2016.
- MÉRCIA, H.S.L.; SOUZA, C.A.; MONTEIRO, P.M. Ethnopharmacological use of babaçu (*Orbignya phalerata* Mart) in communities of babassu nut breakers in Maranhão, Brazil, **Journal of Ethnopharmacology**, v. 133, p. 1-5, 2011.
- MIOTTO, F. R. C.; RESTLE, J.; NEIVA, J. N. M.; CASTRO, K. J. DE; SOUSA, L. F.; SILVA, R. DE O. DA; FREITAS, B. B. DE; LEÃO, J. P. Replacement of Corn by Babassu Mesocarp Bran in Diets for Feedlot Young Bulls. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 42, p. 213, 2013.
- MOGOŞANU, G.D.; GRUMEZESCU, A.M. Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing, **Int. J. Pharm.**, v. 463, p. 127, 2014.

MOMOH, F.U.; BOATENG, J.S.; RICHARDSON, S.C.W.; CHOWDHRY, B.Z.; MITCHELL, J.C. Development and functional characterization of alginate dressing as potential protein delivery system for wound healing. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 81, p. 137-150, 2015.

MORIN-CRINI, N.; LICHTFOUSE, E.; TORRI, G.; CRINI, G. Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistr, **Environmental Chemistry Letters**. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00904-x>, 2019.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 605-610, 2011.

MÜLLER, M.; VALÁŠEK, P.; RUGGIERO, A. Strength characteristics of untreated short-fibre composites from the plant ensete ventricosum, **BioResources**, v. 12, p. 255-269, 2016.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; ADHIKARI, R.; CHAUDHARY, D. S. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal Food Engineering**, v. 109, p. 189-201, 2012.

NGO, T.M.P.; DANG, T.M.Q.; TRAN, T.X.; RACHTANAPUN, P. Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on the Properties of Pectin/Alginate Edible Films, **International Journal of Polymer Science**, DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/5645797>, 2018.

OTHMAN, S. H. Bio-nanocomposite materials for food packaging applications: Types of biopolymer and nano-sized filler. **Agric. Agric. Sci. Procedia**, v. 2, p. 296, 2014.

ORSUWAN, A.; SOTHORNVIT, R. Development and characterization of banana flour film incorporated with montmorillonite and banana starch nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 235-242, 2017.

PAIXÃO, L. C.; RAPOSO, A. K. S.; ROCHA, A. A.; BRITO, H. L.; LOPES, I. A.; SANTOS, D. M.; BARROS FILHO, A. K. D.; SANTANA, A. A. Development And Characterization Of Bioplastic Pectin Films With The Addition Of Dry Coco-Da-Baia Mesocarp Fibers (Cocos Nucifera). **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 10, p. 19395-19412, 2019a.

PAIXÃO, L. C.; LOPES, I. A.; BARROS FILHO, A. K. D. B.; SANTANA, A. A. Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging. **Applied Polymer Science**, 2019b, DOI: 10.1002/APP.48263.

PANDEY, JITENDRA, K.; REDDY, K. R.; KUMAR, A. P.; SINGH, R. P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 2, p. 234-250, 2005.

PODSHIVALOV, A.; ZAKHAROVA, M.; GLAZACHEVA, E.; USPENSKAYA, M. Gelatin/potato starch edible biocomposite films: correlation between morphology and physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1162, 2017.

PICKERING, K.L.; EFENDY, M.A.; LE, T.M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, Composites Part A: **Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 98-112, 2016.

PEROTTI, G. F.; TRONTO, J.; BIZETO, M. A.; IZUMI, C.M.S.; TEMPERINI, M. L. A.; LUGÃO, A. B.; PARRA, D. F.; CONSTANTINO, V.R.L. Biopolymer-Clay Nanocomposites: Cassava Starch and Synthetic Clay Cast Films, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 25, p. 320-330, 2014.

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

RAHMAN, M.; BRAZEL, C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 1223-1248, 2004.

REDDY, MURALI M.; SINGARAVELU VIVEKANANDHAN, MANJUSRI MISRA, SUJATA K.; BHATIA, AMAR K. MOHANTY. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38 p. 1653-1689, 2013.

ROLIN, C. WHISTLER, R. L. BEMILLER, J. N. eds, **Pectin, In Industrial gums: polysaccharides and their derivatives**, Academic Press: London, 3rd edn., 1993.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1629–1652, 2013.

RUVINOV, E.; COHEN, S. Alginate biomaterial for the treatment of myocardial infarction: Progress, translational strategies, and clinical outlook. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 23, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2015.04.021>>. Acesso em: 30 de agosto de 2019.

SANTANA, A. E. M.; NEIVA, J. N. M.; RESTLE, J.; SOUSA, L. F.; MIOTTO, F. R. C.; ARAÚJO, V. L. DE; ALENCAR, W. M.; AUGUSTO, W. F. Babassu Mesocarp Bran Levels Associated with Whole or Ground Corn Grains in the Finishing of Young Bulls: Carcass and Meat Characteristics. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 43, p. 607, 2014.

SANTANA, A. A. **Influência de características físicas e químicas de plastificantes na confecção e no comportamento estrutural e higroscópico de filmes de alginato de cálcio**. 2010. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

SANTANA, A. A.; MARTIN, L.G.P.; OLIVEIRA, R.A.; KUROSZAWA, L.E.; PARK, K.J. Spray drying of babassu coconut milk using different carrier agents. **Drying Technology**, v. 35, p. 76-87, 2017.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 835-845, 2013.

SELLIMI, S.; YOUNES, I.; AYED, H. B.; MAALEJ, H.; MONTERO, V.; RINAUDO, M.; DAHIA, M.; MECHICHI, T.; HAJJI, M.; NASRI, M. Structural, physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 1358–1367, 2015.

SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F.; GARCIA, P. S.; MÜLLER, C. M. O. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticizes with adipate or citrate esters. **Carbohydrate Polymer**, v. 92, p. 19-22, 2013.

SHIRAI, M. A.; MÜLLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Adipate and citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid) / thermoplastic starch sheets. **Journal of Polymer and Environment**, v. 23, p. 54 -61, 2015.

SILVA, B.P.; PARENTE, J.P. An anti-inflammatory and immunomodulatory polysaccharide from *Orbignya phalerata*, **Fitoterapia**, v. 72 p. 887-893, 2001.

SILVA, M.C.P.; BRITO, J.M.; FERREIRA, A.S.; VALE, A.A.M.; SANTOS, A.P.A.; SILVA, L.A.; PEREIRA, P.V.S.; NASCIMENTO, F.R.F.; NICOLETE, R.; GUERRA, R.N.M. Antileishmanial and immunomodulatory effect of babassu-loaded PLGA microparticles: A useful drug target to *Leishmania amazonensis* infection, **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, 14p, 2018.

SILVA NR, FERREIRA ACH, FATURI C, SILVA GF, MISSIO RL, NEIVA JNM, ARA_UJO VL, ALEXANDRINO E. 2012. Performance in feedlot of beef cattle, castrated or not, fed with increasing levels of babassu mesocarp bran. **Ciência Rural**, v. 42, p. 882-1887, 2012.

SILVA, T.L.; VIDART, J.M.M.; SILVA JR, A.C.; GIMENES, M.L.; VIEIRA, M.G.; SILVA, M.G.C. Evaluation of incorporation of diclofenac sodium in dried sericin-alginate particles prepared by ionic gelation technique, **Chemical Engineering Transactions**, v. 45, 2015.

SIRACUSA, VALENTINA, ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634-643, 2008.

SOUZA, S. J.; MARCHIORE, N. G.; GALINDO, M. V.; YAMASHITA, F.; SHIRAI, M. A. Produção de laminados de amido/poli(ácido láctico) contendo ácido cítrico e citrato de tributila. **Brazilian Journal Food Research**, v. 7, n. 2, p. 173-184, 2016.

STEVENS, M. Polymer additives. Part I. Mechanical property modifiers. **Journal of Chemical Education**, v. 70, p. 444-448, 1993.

SU, Z.; LI, Q.; LIU, Y.; HUB, G. H.; WUA, C. Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane). **European Polymer Journal**. v. 45, n.8, 2009.

SUCHETA; RAI, S. K.; CHATURVEDI, K.; YADAV, S. Evaluation of structural integrity and functionality of commercial pectin based edible films incorporated with corn flour, beetroot, orange peel, muesli and rice flour. **Food Hydrocolloids**, v. 91 p. 127-135, 2019.

SUN, Q. J. Synthesis and self-assembly of octenyl succinic anhydride modified short glucan chains based amphiphilic biopolymer: Micelles, ultras mall micelles, vesicles, and lutein encapsulation/release. **Food Hydrocolloids**, v. 67, p. 14-26, 2017.

TANG, X. Z.; P. KUMAR, S.; ALAVI, K. P.; SANDEEP. Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, n. 5, p. 426-442, 2012.

TEIXEIRA, M.A. Babassu-a new approach for an ancient Brazilian biomass, **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 857-864, 2008.

TEIXEIRA, P. R. S.; TEIXEIRA, A. S. N. M.; FARIAS, E. A. O.; SILVA, D. A.; NUNES, L. C. C.; LEITE, C. M. S.; SILVA FILHO, E. C.; EIRAS, C. Chemically modified babassu

coconut (*Orbignya* sp.) biopolymer: characterization and development of a thin film for its application in electrochemical sensors. **Journal of Polymer Research**, v. 25, p. 127-138, 2018.

TROVATTI, E.; SANTOS, A. M.; AMARAL, A. C.; MENEGUIN, A. B.; MATOS, B. D. M.; PACHECO, G.; CARVALHO, R. A.; LAZARINI, S. C.; CARDOSO, V. M. O.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S. Biopolímeros: aplicações farmacêutica e biomédica. **Eclética Química Journal**, v. 41, p. 1-31, 2016.

VÄISÄNEN, T.; DAS, O.; TOMPPA, L. A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites, **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 582-596, 2017.

VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; DE MELO, J.C.P.; DA SILVA FILHO, E.C.; AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp, **Chem. Eng. Journal**, v. 161, p. 99-105, 2010.

WANG, WEIPING, DU, Y.; QIU, Y.; WANG, X.Y.; HU, Y.; YANG, J.; CAI, J.; KENNEDY, J. F. A new green technology for direct production of low molecular weight chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 1, p. 127-132, 2008.

WANG, R.; LIANG, R.; DAI, T.; CHEN, J.; SHUAI, X.; LIU, C. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 91, p. 319-329, 2019.

WASUPALLI, G.K.; VERMA, D. Molecular interactions in self-assembled nano-structures of chitosan-sodium alginate based polyelectrolyte complexes, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 10-17, 2018.

WILHELM, H. M.; SIERAKOWSKI, M. R.; SOUZA, G. P.; WYPYCH, F. Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 101, 2003.

YOUNIS, h. G. R.; ZHAO, G. Physicochemical properties of the edible films from the blends of high methoxyl apple pectin and chitosan. **International journal Biol. Macromolecules**, v. 131, p. 1057-1066, 2019.

ZAHARAN, M.K.; AHMED, H.B.; EL-RAFIE, M.H. Surface modification of cotton fabrics for antibacterial application by coating with AgNPs–alginate composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 145-152, 2014.

ZENKIEWICZ, M.; RICHERT, J.; ROZANSKI, A. Effect of blow moulding ratio on barrier properties of polylactide nanocomposite films. **Polymer testing**, v. 29, p. 251-257, 2010.

ZHAO, RUIXIANG, TORLEY, P.; HALLEY, P.J. Emerging biodegradable materials: Starch- and protein-based bio-nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 9, p. 3058-3071, 2008.

ZHU, J.; ZHANG, S.; ZHANG, B.; QIAO, D.; PU, H.; LIU, S.; LI, L. Structural Features and Thermal Property of Propionylated Starches With Different Amylose/Amylopectin Ratio, **Int. J. Biol. Macromolecules** v. 97, p. 123-130, 2017.

ZUBAIR, M.; ULLAH, A. Recent advances in protein derived bionanocomposites for food packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 2019. DOI: 10.1080/10408398.2018.1534800.

CAPÍTULO 2:

Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging

PAIXÃO, L. C.; LOPES, I. A.; BARROS FILHO, A. K. D. B.; SANTANA, A. A. Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging. *Applied Polymer Science*, 2019, DOI: 10.1002/APP.48263.

Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging

Louryval C. Paixão¹; Ilmar A. Lopes²; Allan Kardec D. Barros Filho³; Audirene A. Santana^{2*}

¹*Interdisciplinary Bachelor of Science and Technology, Federal University of Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís - MA, 65080-805, Brazil*

²*Faculty of Chemical Engineering, Federal University of Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brazil*

³*Faculty of Electrical Engineering, Federal University of Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brazil*

Abstract: Biofilms are defined as flexible films prepared from biological materials such as proteins or polysaccharides, which act as barriers to external elements and can consequently protect the products and increase their shelf life. The objective of this study was to evaluate the effects of hydrophilic and hydrophobic plasticizers and mixtures thereof in the characterization of alginate biofilms. Films plasticized with glycerol were less hygroscopic than films plasticized with TC (tributyl citrate) or with TC/glycerol mixtures. The presence of TC in the plasticization of the films turn them more hygroscopic, thus confirming their excellent performance in protecting against dissolution and in water vapor permeability. Films plasticized with pure TC were the least water-soluble and showed the higher tensile stress, having a globular microstructure which was attenuated as the TC was partially substituted by glycerol, making the structure more compact but not as homogenous as films containing only glycerol as the plasticizer. Films plasticized with pure TC and with TC/glycerol mixtures were opaque and showed only one glass transition temperature (T_g).

Keywords: alginate, biofilms, plasticizers, glycerol, tributyl citrate.

1. Introduction

One of the greatest challenges for industry in the present century is the realization and adequation of processes to the green reality, that is, the processes should be developed or restructured with the objective of reducing the environmental and economic impacts. Thus the accelerated technological and industrial development has led the scientific community to search for new techniques to prevent and control pollution, attempting to offer to man, or recover, the possibility of using many natural resources. One of these techniques is the production of biodegradable polymeric films. Thus much research throughout the world is currently focused

on substituting traditional fossil-derived polymers with renewable and biodegradable materials.¹⁻³

Biofilm development is a very important research area in the food, chemical and pharmaceutical industries.⁴⁻⁷ The current biological platform base for the generation of new degradable films consists of the presence of a matrix, which can be of protein, lipid or carbohydrate or a combination of these.^{8,1,9-11} Of the polysaccharide matrixes, alginate is the biopolymer with more commercial interest, showing potential for the manufacture of films and coatings due to its desirable hydrocolloid properties, high nutritional value, water solubility and emulsifying capacity. Alginate is a hydrophilic, colloidal carbohydrate extracted from diverse species of brown algae (*Phaeophyceae*). In molecular terms it is a linear copolymer composed of β -D-mannuronic acid (M) and α -D-mannuronic acid (G) residues connected by type (1-4) glycoside bonds.^{12,13}

Independent of the polysaccharide used, the interactive forces between the polar and non-polar parts of the structure produce a cohesive film matrix which tends to shrink during drying and become brittle. Thus, production requires the use of a plasticizer to increase the flexibility and ease of handling, but this may simultaneously induce an undesirable reduction in glass.^{15,16} Farhan and Hani¹⁷ reported that the use of plasticizers increased the thermo-plasticity of the films but reduced their resistance.

Although alginate films have a great potential for use in food packaging, some deficiencies must be dealt with before they can be widely commercialized. Alginate films are highly moisture-sensitive, absorbing and liberating water molecules, which greatly affects their mechanical and barrier properties. In addition, the majority are water-soluble (depending on the plasticizer, this can reach 100% of solubility),¹⁶ which limits the range of their applications. On the other hand, to the contrary of synthetic polymeric materials, non-plasticized alginate films are incapable of providing good mechanical resistance or good elasticity.

According Demirbilek¹⁸, plasticizers are used to improve the mechanical properties and process ability of polymers. The choice of plasticizer is based on the compatibility between the plasticizer and the matrix (in this case – alginate), retention by the film and the amount required for plasticization. However, all these plasticizers have hydrophilic characters, such as sorbitol, glycerol, polyethylene glycol, which contribute to increasing the water permeability and susceptibility of the matrix to the moisture in the environment. The inclusion of hydrophobic components, such as diethyl phythalate, triacetin, tributyl citrate or triethyl citrate as an

alternative to reduce this behavior can be used. Tributyl citrate was investigated in this research.

Plasticizers have different hydroxyl chains; therefore, they can be used to produce biofilms, which have different properties. Plasticizer can be blended or chemically attached to polymers.¹⁸ The citrate esters, derived from citric acid¹⁹ are amongst the hydrophobic plasticizers approved as additives for plastic materials for medical applications, personal care and contact with food, and they show rapid biodegradability.¹⁴ Triacetin, phthalates and some citrates were recommended by Bonacucina et al.²⁰ and Lin et al.²¹ The tributyl citrate has been highlighted as a plasticizer in food packaging because it is miscible with other plasticizers, because it contributes to the mechanical properties, improving the flexibility of the materials and not being toxic.²²⁻²⁵

Thus, the objective of this study was to evaluate the effects of hydrophilic and hydrophobic plasticizers and mixtures thereof on alginate biofilms.

2.2. Experimental

2.1 Materials

Alginic acid sodium salt (A-2033, average molar mass of 90 kDa, intrinsic viscosity of 690 mL/g at 25°C, composed of 61% mannuronic acid and 39% guluronic acid) was obtained from Sigma-Aldrich (USA). Calcium chloride dihydrate was obtained from Merck (Germany). The plasticizers glycerol and tributyl citrate were obtained from Synth (Brazil) and Acros (USA), respectively.

2.2 Film preparation

Film preparation was based on the methodology of Santana and Kieckbusch¹⁶. Alginate films were manufactured by casting in a two-stage crosslinking. In the first stage, sodium alginate was dissolved in distilled water with constant magnetic stirring, with the addition of the plasticizers glycerol, tributyl citrate (TC) and mixtures of tributyl citrate with glycerol (70%TC+30%G, 60%TC+40%G, 50%TC+50%G, 30%TC+70%G and 10%TC+90%G) at room temperature (25±1°C). The solution was mechanically stirred at 1,000 rpm (model 713, Fisatom, São Paulo, Brazil) for about 1 hour to ensure homogeneity and then heated to 70°C. Then 30 mL a dilute aqueous calcium chloride solution (concentration in the film forming solution 1.0 g/100 mL) was slowly added to the biopolymer solution at a flow rate of 0.6 mL/min using a peristaltic pump (Masterflex, model 77120-70, USA). A low flow rate and strong agitation were necessary to avoid local gelation. Aliquots of the solution (40 g) were

poured into square polymethylmethacrilate frames (Plexiglas, Arkema, Colombes, France, 225 cm²) which were dried at 40°C in an incubator with air circulation (Fanem, model 099EV, Brazil) for 18-20 hours. After drying the films were removed from the support and stored at a RH of 52% and temperature of 25°C for 48 hours. Then the crosslinking process was complemented in a second stage, by total immersion of the films in 50 mL of an aqueous Ca²⁺ solution (3.0 g/100 mL) containing glycerol (3.0 mL/100 mL) and CT (3.0 mL/100 mL) for 15 min at room temperature (25±1°C). The films were then removed from the bath, left to drain and then placed on an acrylic plate with the borders fixed in place by the weight of a picture frame made with a stainless-steel tube, to avoid wrinkling. These plates, each containing up to 7 films, were then inserted into a tunnel dryer and submitted to a parallel air flow at 30°C and RH above 60% for 4 to 5 hours.

All films were conditioned for 3 days at room temperature (25±1°C) and RH of 52%, inside desiccators before physical characterization.

2.3 Film characterization

2.3.1 Visual aspect

A subjective evaluation was carried out according to visual and tactile observations with a view to using only films that were homogenous (absence of insoluble particles and uniform color), continuous (no ruptures or brittle zones), with a smooth surface which makes handling easier (easier to remove from support) and with good flexibility. Films not presenting these characteristics were disposed of.

2.3.2 Moisture content (ω)

The moisture content of the films was gravimetrically determined in a vacuum oven (Squaroid, Lab-Line, Melrose Park, IL) at 105 °C for 24 h²⁶, and expressed as a fraction of the mass according to Eq. (1).

$$\omega = [(mi-mf)/mi]*100 \quad (1)$$

Where: ω is the moisture content (g/100g, w.w.b.); mi is the initial mass of the material (g); and mf is the final mass of the dry material (g).

2.3.3 Water dissolvable mass (S)

This was determined following the methodology proposed by Irissin-Mandata et al.²⁷. The initial mass of a film sample was quantified (mi) and the sample then immersed in 50 ml of distilled water at 25 °C and shaken in an orbital shaker bath (Lab-Line, USA) for 24 h. The film

was then dried in an incubator to obtain the final dry mass (mf). The dissolved mass was expressed as a function of the initial dry mass according to Eq. (2).

$$S = [mi(1-\omega)-mf]/[mi(1-\omega)]*100 \quad (2)$$

2.3.4 Swelling degree (SD)

This was determined according to the methodology proposed by Xu et al.²⁸. The initial mass (mi) of the film sample was quantified, and the sample then immersed in distilled water. The film was removed after pre-determined time intervals, pressed lightly between filter paper (to remove excess water from the surface), weighed, and returned to the water bath. The swelling degree (SD) was calculated as a function of the initial total mass of the sample, according to Eq. (3).

$$SD = [(mu-mi)/mi]*100 \quad (3)$$

Where: mu is wet mass of the film (g).

2.3.5 Thickness (δ)

The thickness was measured using a digital micrometer with a resolution of 0.001 mm (Mitutoyo, model MDC-25S, Japan). The final value was calculated from the arithmetic mean of 15 random measurements taken over an area of 50.3 cm² (diameter equal to 8 cm) for the water vapor permeability trials, and the mean of ten random measurements over an area of 25 cm² (10 x 2.5 cm) for the mechanical trials.

2.3.6 Water vapor permeability (WVP)

The water vapor permeability was determined using a gravimetric method in an environment at 25 °C±1 °C according to method E95-96,²⁹ using a small acrylic cell with a lid and a central opening to which the film was fixed. The bottom of the cell was covered with granulated calcium chloride (Ecibra, Brazil) to maintain the RH at 0%. This cell was placed inside another hermetically sealed acrylic container.

The bottom of the second container contained a saturated NaCl solution (Synth, Brazil) to maintain the environment at a RH of 75 %, thus obtaining a constant water vapor pressure difference, ΔP_ω . The increase in total mass of the cell, which was monitored with time (for about 72 hours) corresponded to the amount of water that permeated the film (G) and which was introduced into Eq. (4) to calculate the WVP:

$$WVP = [G\delta / A_e\Delta P_\omega]F \quad (4)$$

Where: WVP is the water vapor permeability of the film [(g.mm)/(m².day.kPa)]; δ is the thickness of the film (mm); A_e is the exposed surface area of the film (= 46.24 x 10⁻⁴ m²); ΔP_w is the difference in partial pressure through the film in kPa; G is the angular coefficient of the line for the fit of the experimental points on a graph of mass versus time (g/day); F is a correction factor that considers the additional resistance to the transfer of water vapor mass between the surface of the calcium chloride layer and the film through a film full of stagnant air.³⁰ In the methodology used, this correction was very close to 1.0 and was therefore not considered.

2.3.7 Mechanical properties

These were measured using a TA.XT2 texturometer (Stable Microsystems SMD, England) according to the standard method D-882 of ASTM³¹, with an initial claw separation of 50 cm and speed of 1 cm/s. The thickness of a minimum of twelve 10 x 2.5 cm film samples was pre-determined by the arithmetic mean of ten measurements taken at random points on the films. A computer was used to register the stress-deformation curves. The tensile stress (TS) of the film was calculated by dividing the maximum force on rupture by the cross-sectional area (thickness x length). The elongation at break (EL) was determined by dividing the final separation distance between the claws by the initial separation distance and multiplying by 100.

2.3.8 Scanning electronic microscopy (SEM)

The microstructure of the films was evaluated by scanning electronic microscopy (SEM) using a microscope (LEICA, model DMLM, USA) coupled to a LEICA Q500IW computer. Observations were made of the film surfaces and also of the film interior (after breaking).

2.3.9 Opacity

Using the transmittance mode, the opacity (Y) of the films was determined according to the Hunterlab method, using the same apparatus and computer program used to measure the color.³² The determinations were carried out in triplicate after calibrating the colorimeter with standard white and black backgrounds. The opacity was calculated automatically by the Universal Software 3.2 (Hunterlab Associates laboratory) using Eq. (5).

$$Y = (Y_p/Y_b) * 100 \quad (5)$$

Where: Y_p is the opacity of the film superimposed on a black background; and Y_b is the opacity of the film superimposed on a white background.

2.3.10 Sorption isotherms

The sorption isotherms of the films were determined by the gravimetric method using saturated solutions of nine salts in distilled water, which provided a relative humidity range or water activity of from 0.11 to 0.90 according to the methodology described by Spiess and Wolf³³. The following salts were used: lithium chloride, potassium acetate, magnesium chloride, potassium carbonate, magnesium nitrate, sodium chloride, ammonium sulfate, potassium chloride and barium chloride. The measurements were made at an environmental temperature of 25 °C (± 1 °C). The triplicate samples were placed in 10 mL filter weights each containing approximately 0.5 g of material. The filter weights were placed in supports inside hermetically sealed plastic pots containing the saturated salt solutions at the bottom, and stored in B.O.D. incubators (SPLabor, model SP-500) maintained at 25 °C. The samples were weighed on an analytical balance at 30-day intervals, to constant weight. The equilibrium moisture content was determined in an incubator at 105 °C for 24 hours. The following theoretical models were used to fit the desorption isotherms: GAB (Eq. (6)) and BET (Eq. (7)), and also the following empirical models: Oswin (Eq. (8)), Halsey (Eq. (9)) and Henderson (Eq. (10))^{34,35}.

$$X_e = \frac{X_m CKa_w}{(1 - Ka_w)[1 + (C - 1) + Ka_w]} \quad (6)$$

$$X_e = \frac{X_m Ca_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]} \quad (7)$$

$$X_e = a \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^b \quad (8)$$

$$X_e = \left(\frac{-a}{\ln a_w} \right)^{\frac{1}{b}} \quad (9)$$

$$X_e = \left(\frac{-\ln(1 - a_w)}{a} \right)^{\frac{1}{b}} \quad (10)$$

Where: X_e is the equilibrium moisture content (kg/kg, dwb), X_m is the equilibrium moisture content of the monolayer (kg/kg, dwb), C and K are parameters of the GAB and BET models (non-dimensional), and a and b are the parameters of the empirical models (non-dimensional)³¹.

2.3.11 Glass transition temperature (Tg)

The glass transition temperature was determined using a DMA (TA Instruments model 2980, USA). The equipment was used in the stress mode with a frequency of 1 Hz, the samples being

fixed by a film type claw. The heating rate used was 2 °C/min in a range from -70 °C to 105 °C. The initial force used was 0.5 N with an amplitude of 10 µm. The measurements of the storage module (E'), loss module (E'') and loss angle (tan δ) were obtained and plotted as a function of temperature to analyze the thermal transitions of the material. The glass transition temperature was determined at the point of inflection of the curve of the parameter tan δ as a function of temperature.³⁶

2.4 Statistical analyses

All the regressions were carried out using Matlab® R2013a program (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA). Tukey's test was used to study and compare the physical properties of the films using the "multicompare" function. The "multicompare" function allows one to determine the difference between the means of a determined data group with $\alpha = 95\%$ ($p < 0.05$). On the other hand, in order to model the sorption isotherms, the parameters of the simulation models were estimated from the fit of the equations of the experimental data using the "nlinfit" function.³⁷

The coefficient (R^2) (Eq. (11)) and the relative mean error (RME) (Eq. (12)) were used to statistically validate the modelling and simulation. The value for R^2 determines the efficiency of the proposed models according to the data variation, and the statistical parameter RME is the criterion that evaluates the precision of the estimate. A model with a RME value below 10% is considered to be a highly precise model, whereas a model with a RME value between 10 and 15 % can be considered acceptable.

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^{\beta} (y_k^* - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^{\beta} (y_k - \bar{y})^2} \quad (11)$$

$$RME = \frac{100}{\beta} \sum_{k=1}^{\beta} \frac{|y_k - y_k^*|}{y_k^*} \quad (12)$$

In equations (11) – (12), y represents the experimental values, y^* represents the calculated values, k is the mean of the experimental values and β is the number of experimental values.

3. Results and Discussion

The alginate biofilms made with the inclusion of the plasticizer glycerol showed a good visual aspect both before and after application of the reticulating solution (2nd stage), with the exception of films made with pure tributyl citrate, which remained opaque. With mixtures of

tributyl citrate and glycerol, as the proportion of glycerol increased, so the films became more transparent and malleable on handling.

Biofilms for food packaging have been researched to show to influence the engineering properties of the film, such as the mass transfer properties of gases through the films, and the tensile, thermal, and morphological properties of these films. The level of influence depends on the type of film material, the film preparation procedure, and the agents used (with plasticizers).³⁸ Table 1 shows the values obtained for moisture content (ω), water dissolvable mass (S), thickness (δ), water vapor permeability (WVP), tensile stress (TS) and elongation at break (EL) of the alginate films obtained using the plasticizers of glycerol (G), tributyl citrate (TC) and TC/G mixtures. These properties play an important role in determining the application of the film and the shelf life of the packaged food product.³⁸

Statistically the moisture contents of the films plasticized with G, TC and mixtures of the two did not vary. The film plasticized with pure TC was less water soluble, showing excellent performance in the protection against dissolution. However, as the proportion of G increased the solubility eventually reached the value found for pure glycerol. This result confirmed the hypothesis that G was responsible for the high degree of dissolution, not just because it separated the polymeric chains of the films, making it easier to extract solutes, but above all because it is a solute that is very soluble in water and therefore easy to leach out. Muller et al.³⁹ affirmed that the solubility was influenced by the type of plasticizer. The authors verified that glycerol, due to its (-OH) groups, increased the solubility of the films since glycerol shows greater water resistance in its interactions with the network and interacts better with the film matrix, increasing the free space between the chains and making it easier for water to enter, thus increasing the solubility. Nevertheless, the elevated solubility does not disqualify the film, since the adequacy of the solubility depends on the application of the product. Depending on the application, insolubility may be required to protect product integrity and its water resistance, or solubility in the case of products that require hydration prior to consumption, as, for example, in the encapsulation of food additives or agricultural seed coverings that require rapid germination in the field.^{40,41} For applications in food packaging, such as in imbed films, for example, the ideal is that the solubility is the lowest possible, in this case films with pure TC may be a good option.

Similar values for moisture content and solubility were obtained by Da Silva et al.³⁷ studying pectin and babassu mesocarp films plasticized with glycerol ($\omega = 24.381\%$), and Santana and Kieckbusch¹⁶ for alginate films plasticized with glycerol (S = 15.5%), respectively.

Another important parameter to consider when choosing polymeric films for food packaging is their water vapor permeability. This is important parameter to consider when deciding the type of packaging for a specific food product. All plastics are permeable to water vapor to a certain degree.⁴² In hydrophilic films the water vapor permeability is directly proportional to the thickness⁴³ and their permeability is influenced as a function of the hydrophilicity. A comparison of the films produced in the present study showed that the water vapor permeability was related to the concentration of pure TC or of its mixture with glycerol. The films made with pure TC were thicker and less permeable to water vapor, showing that in the case of non-hydrophilic films, the permeability and thickness are not directly proportional. Bierhalz et al.⁴⁴ found a value of 3.67 g.mm/m².day.kPa for the water vapor permeability of alginate films plasticized with glycerol in the 2nd stage. This value was higher than that found in the present study for the same type of film, although the glycerol concentrations were the same (3% of glycerol). Andreucetti et al.⁴⁵ studied gelatin films plasticized with TC in proportions of 10 to 75 g/100 g of plasticizer and found a variation in water vapor permeability of from 4.32 to 8.16 g.mm/m².day.kPa, that is, values similar to those obtained with the alginate films.

Knowledge of the mechanical properties of polymeric structures is important for evaluating the quality of films intended for food packaging. In the mechanical analysis, the chemical and structural parameters and the external parameters of the polymers directly influenced their mechanical responses. Of the diverse chemical and structural characteristics of the polymers, those that altered their mechanical behavior were: crystallinity, the presence of polar groups, cross-links etc. The following external parameters can also influence the mechanical behavior of the polymers: the presence of a plasticizer, elastomers, and the reinforcement with fibers, amongst others.⁴⁶ Table 1 shows that the values for tensile stress rose from 103.1±19.3 MPa to 146.8±20.0 MPa when using pure glycerol and pure TC, respectively, as the plasticizer. This increase in the tensile stress could be related to the number of polar groups present in the alginate and TC, which increase with the change in plasticizer. This resulted in a greater interaction between the chains by way of secondary bonds, consequently increasing the mechanical resistance of the film, that is, the TC used in this research could have had a low molar mass and hence become miscible with the polymer, which, when incorporated, interacted and physically occupied the whole space between the polymeric chains, making interactions between them difficult and thus increasing the TS. However, the TS decreased as glycerol was added to the mixture, making the values statistically equal (95% of confidence) to the films plasticized with pure glycerol. Bastarrachea et al.³⁸ showed the tensile properties of some

common synthetic plastic films used in food packaging and the values of plasticized films with pure TC were very close to those obtained with PET - Polyethylene terephthalate (157-177 MPa) and higher than those obtained with HDPE - high density polyethylene (19-31 MPa) and PVC - Poly(vinyl chloride) (42–55 MPa).

The elongation at break is the percentage of change in the film length when the film is broken after a certain level of force is applied.⁴⁷ As a counterpart, the films plasticized with pure TC and glycerol presented smaller and greater values for elongation at rupture, respectively. According to Turbiano and Kieckbusch⁴⁸, elongation can be increased by adding a higher concentration of hydrophilic plasticizers (in this case glycerol). This plasticization of the film implies, however, in a decrease in tensile strength and increases in hydrophilicity and water vapor permeability. According to Canevarolo Junior⁴⁶, films with greater elongation at break present a material that will be more resistant on impact, as well as being easier to process. Zactiti and Kieckbusch⁴⁹, studying alginate films plasticized with glycerol, encountered values of 119.11 MPa and 4.50 %, respectively for tensile stress and elongation at break. Chen et al.⁵⁰, studying films based on starch plasticized with glycerol, found values of 47.82 MPa and 3.24 %, respectively for tensile stress and elongation at break. Marcos et al.⁵¹ affirmed that the measurement of the mechanical properties provides important information on the ability of packaging materials to sustain their integrity under the influence of various stresses that occur during the processing, handling, and storage of packaged foods. The elongation at break obtained for films plasticized with pure TC and G and mixture TC with G (70%TC+30%G, 60%TC+40%G, 50%TC+50%G, 30%TC+70%G and 10%TC+90%G) were close to those found by Bastarrachea et al.³⁸ for food packaging films using synthetic polymers such PVDC - Poly (vinylidene chloride) (10-40%) and higher than of PS - Polystyrene (2-3%).

Table 1. Characterization of the alginate films obtained using plasticizers of G, TC and mixtures of TC and G

Films	100%TC	70%TC+30%G	60%TC+40%G	50%TC+50%G	30%TC+70%G	10%TC+90%G	100%G
ω [%]	18.97 $\pm$ 0.3 ^a	19.36 $\pm$ 0.1 ^a	19.56 $\pm$ 0.3 ^a	18.68 $\pm$ 0.4 ^a	19.82 $\pm$ 0.2 ^a	19.95 $\pm$ 0.1 ^a	19.89 $\pm$ 0.1 ^a
S [%]	8.38 $\pm$ 2.0 ^a	12.27 $\pm$ 3.0 ^b	12.95 $\pm$ 2.2 ^b	13.97 $\pm$ 2.4 ^b	13.12 $\pm$ 2.6 ^b	13.17 $\pm$ 2.3 ^b	13.48 $\pm$ 2.1 ^b
δ [mm]	0.036 $\pm$ 0.004 ^c	0.029 $\pm$ 0.02 ^{bc}	0.024 $\pm$ 0.002 ^b	0.024 $\pm$ 0.002 ^b	0.025 $\pm$ 0.001 ^b	0.023 $\pm$ 0.003 ^b	0.010 $\pm$ 0.001 ^a
WVP*	3.14 $\pm$ 0.2 ^a	3.23 $\pm$ 0.2 ^a	3.66 $\pm$ 0.2 ^b	3.92 $\pm$ 0.2 ^{bc}	4.09 $\pm$ 0.2 ^{bc}	4.45 $\pm$ 0.5 ^{bc}	4.62 $\pm$ 0.3 ^c
TS [MPa]	146.77 $\pm$ 20.0 ^b	120.38 $\pm$ 9.1 ^a	119.49 $\pm$ 15.1 ^a	119.37 $\pm$ 10.6 ^a	114.25 $\pm$ 9.3 ^a	110.17 $\pm$ 19.1 ^a	106.10 $\pm$ 19.3 ^a
EL [%]	3.30 $\pm$ 1.6 ^a	3.93 $\pm$ 1.4 ^a	4.76 $\pm$ 1.1 ^{ab}	4.72 $\pm$ 2.0 ^{ab}	5.23 $\pm$ 1.7 ^{ab}	5.92 $\pm$ 0.7 ^{ab}	6.05 $\pm$ 2.4 ^b
Opacity [%]	85.00 $\pm$ 1.0 ^e	79.55 $\pm$ 1.3 ^{de}	78.21 $\pm$ 0.9 ^{de}	75.05 $\pm$ 1.6 ^d	32.56 $\pm$ 0.5 ^c	21.42 $\pm$ 1.2 ^b	10.00 $\pm$ 0.1 ^a

Mean $\pm$ standard deviation; Means with the same letter in the same line indicate no significant difference ($p < 0.05$) according to Tukey's test; * [(g.mm)/(m².day.kPa)].

For consumer acceptance of the conditioned product, films used for packaging should preferably be opaque and attractively colored. The transparency and opacity of a polymer are consequences of the morphology or chemical structure, related to the molecular mass of the material.⁵² When transparency is essential, as in the case of the application of a coating to the surface of a determined product, the use of a non-conventional material such as TC should be limited. The addition of this type of material changes the appearance of hydrocolloid films, which become opaque, in other words, the incorporation of TC into films caused an increase in the opacity of all film formulations. This also may be related to the low water solubility of TC, since the chemical structure of the molecule contains hydrophilic and hydrophobic components. Bierhalz et al.⁴⁴ have reported an increase in film opacity due to the addition of hydrophobic substances.

Table 1 shows the percentages of opacity in the transmittance mode of the alginate films studied. A considerable difference was found between the films plasticized with TC and with a mixture of TC and G as compared to films containing only G as the plasticizer. This confirms the subjective observations, where the films plasticized with pure TC tended to be more opaque than films plasticized with a mixture of TC and glycerol. This can be better visualized in the following microscopic analyses.

As there was not much expressiveness of the mixtures 60%TC+40%G, 30%TC+70%G and 10%TC+90%G on the characterizations of moisture content, water dissolvable mass, thickness, water vapor permeability, tensile stress, elongation at break and opacity studied, it was decided for the following characterizations to study only the alginate films plasticized with pure TC and G and with mixture of 70%TC+30%G and 50%TC+50%G.

Figure 1 presents the curves of the variation in swelling degree of the alginate films plasticized with G and TC and mixtures of the two (70%TC+30%G and 50%TC+50%G). Although the alginate films studied presented low water solubility, a considerable SD was observed after contact of the films with an aqueous medium, as can be seen in the curves shown in the figure. Two events were highly evident: the extremely low SD values at equilibrium and the peak of swelling after about 1 min of contact, that is, $\frac{3}{4}$ of the soaking occurred in the first minute. A maximum of absorption was also found by Turbiano and Kieckbusch⁴⁸ for alginate films at the start of the process. This formation can be explained by the sequence of mechanisms involved. In this case the water is quickly absorbed by the film, thus promoting relaxation of the reticular structure which facilitates the dissolution and diffusion of the solutes leached out by the water.

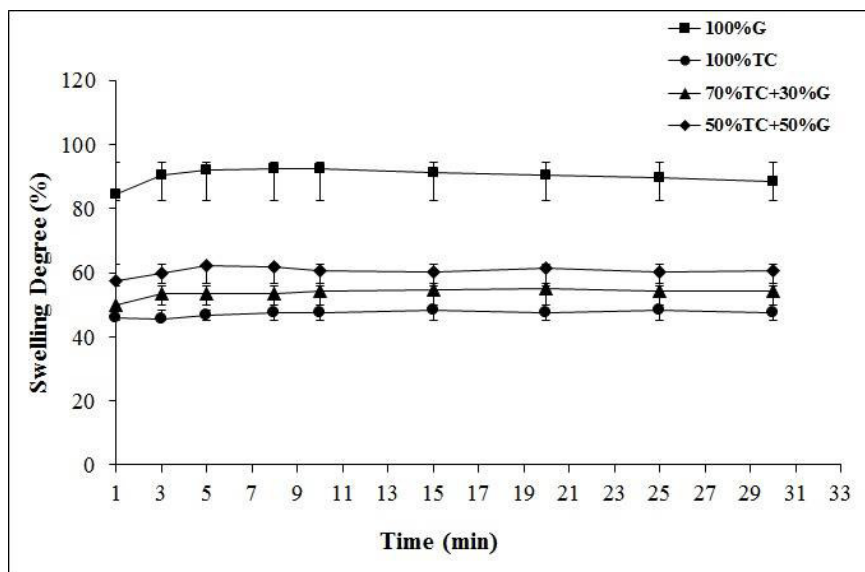


Figure 1. Swelling degrees of the alginate films plasticized with G, pure TC, 70%TC+30%G and 50%TC+50%G.

For the films plasticized with TC and TC/G mixtures (70%TC+30%G and 50%TC+50%G), it appears that the greater the amount of TC in the mixture, the less swollen the alginate film. The decrease in the SD values was due not only to reduced water retention by the weakened reticular structure, but also to the loss of leached mass. The films presented similar swelling degrees of between 40 % and 60 % in relation to the original mass of the film, and it is worth mentioning that the film made with pure TC showed the lowest swelling degree of 42%. The swelling degrees of all the films stabilized after 5 min of contact with the aqueous medium. Zactiti and Kieckbusch⁴⁹, studying alginate films with added glycerol, obtained values for SD to the order of 70%, as also proven in the current research.

Figure 2 shows the micrographs of the surfaces and cross sections of the alginate films plasticized with G, TC and the TC/G mixtures (70%TC+30%G and 50%TC+50%G). The structure of the films plasticized with G was perfectly homogenous but the surface presented small cracks which could have occurred due to contact of the filmogenic solution with the plates, since their surfaces might not have been completely smooth.

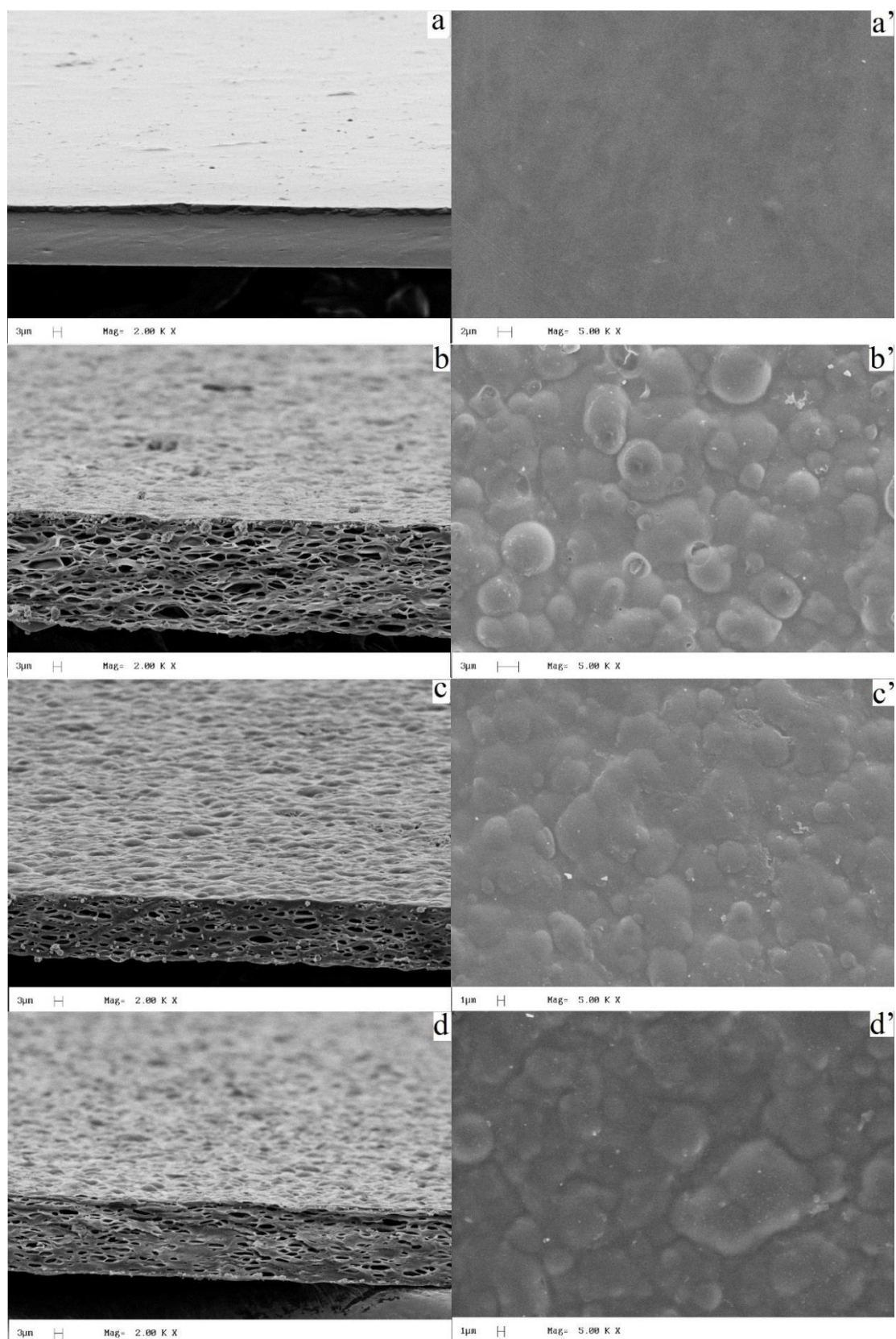


Figure 2. Micrographs of the cross sections (a, b, c and d) and surfaces (a', b', c' and d') of the alginate films plasticized with G, pure TC, 70%TC+30%G and 50%TC+50%G, respectively.

The surfaces of the films plasticized with pure TC showed the appearance of a globular structure, and a sponge-like appeared in the cross sections of the films, indicating that the plasticizer was not completely incorporated into the polymeric matrix, making it more heterogeneous. Similar results were reported by Zolkefeli and Wong⁵³ in alginate plus microcrystalline cellulose matrixes. The TC molecules act as a reinforcing agent in addition to decreasing the interaction between the matrix and the water, making the film more hydrophobic. This characteristic is of primordial importance in this area, since the addition of plasticizers such as glycerol makes the films more hydrophilic, prejudicing some applications in the food sector.⁵⁴

The micrographs of the films plasticized with 70% TC plus 30% glycerol and with 50% of each plasticizer also presented globule formation. The structure became more compact but was still very different from the homogeneity of the films made with glycerol, confirming the observations obtained in the subjectivity and opacity analysis.

The changes in the microstructure due to the presence of TC observed by SEM corroborate the trends found for water vapor permeability, opacity and elongation at break of alginate films compared to films without the TC. The nonuniform distribution of the TC and the presence of sponge-like observed in the micrographs contributed to the drastic increase in films opacity.

Although alginate films with glycerol showed a more homogeneous and regular structure by SEM, compared to films with TC, the presence of TC was sufficient to cause modifications in the water vapor permeability, water solubility, elongation at break and the tensile strength.

The adsorption isotherms describe the relationship between the water activity (a_w) and the water content at equilibrium. The characteristic water adsorption curves were constructed at environmental temperature ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) in order to verify the effect of the plasticizers on the alginate films. Figure 3 shows the experimental points together with the fitted curve based on the GAB model. The results show equilibrium moisture contents (X_e) varying in the range from 0.2 – 0.80 kg/kg (dwb) for the film with glycerol, from 0.12 – 0.44 kg/kg (dwb) with TC, from 0.15 – 0.46 kg/kg (dwb) with 70%TC+30%G and from 0.17 – 0.52 kg/kg (dwb) with 50%TC+50%G, the water activity varying from 0.122 to 0.923. These values were similar to those found for biofilms made with sodium alginate and pectin⁵⁵ and amaranth.⁵⁶ The difference in the equilibrium moisture ranges, which were higher for the glycerol film than for those made with TC and the mixtures, can be attributed to the hydrophilic sites created by G in the alginate films, where the plasticizing effect of this component made the exchange of water from the

interior of the film to the atmosphere quicker, to the contrary of the films with TC, where this exchange was impeded.⁵⁴

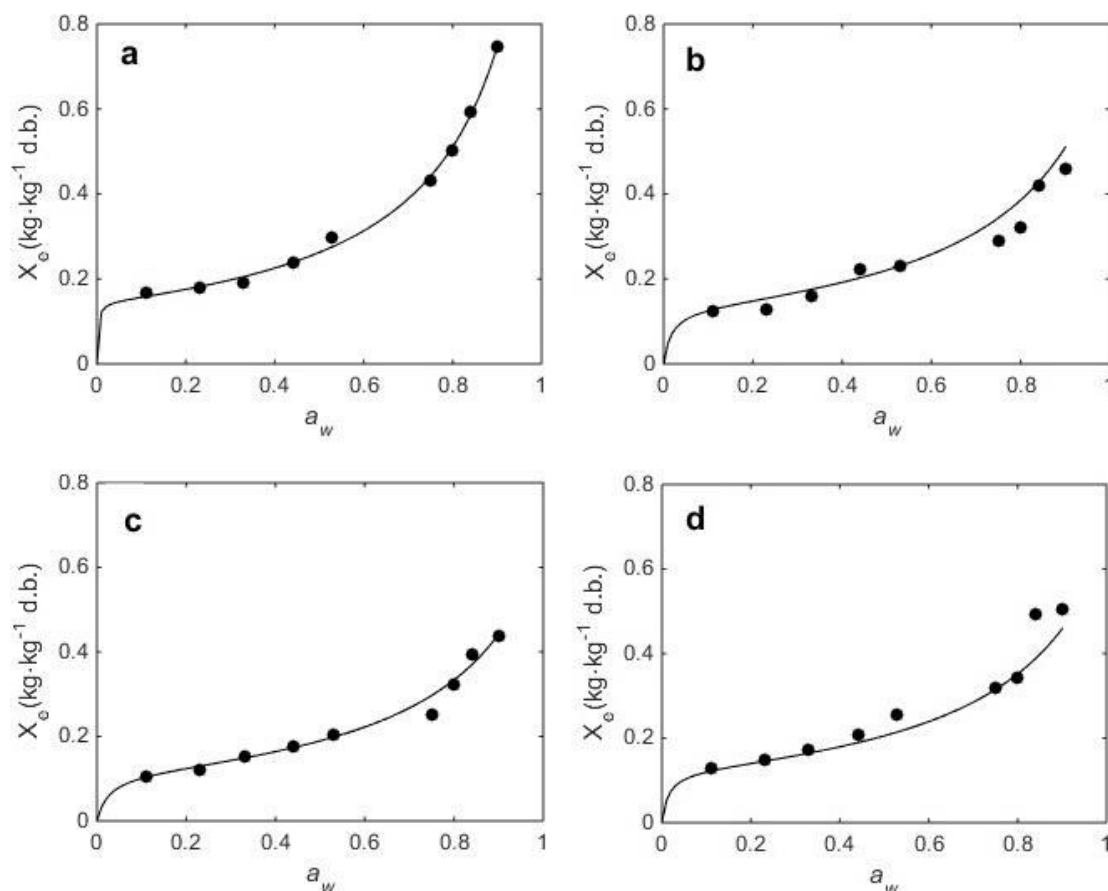


Figure 3. Moisture sorption isotherms obtained for alginate films plasticized with pure G (a), pure TC (b), 70%TC+30%G (c) and 50%TC+50%G (d), respectively.

The results obtained for the mathematical modelling of the isotherms, presented in Table 2, showed that the GAB model best represented the experimental values for both films, with values for the coefficient of determination (R^2) > 0.969 and for the mean relative deviation (RME) < 0.001%, thus perfectly fitting the experimental data. Values for the RME below 5% signify an excellent fit.⁵⁷ Studies involving the modelling of the adsorption isotherms of films based on bovine myofibrillar proteins showed that, amongst others, the GAB model fitted the experimental data very well at temperatures of 10, 25 and 35 °C.⁵⁸

The isotherms can be classified according to their formats, of which there are five types, those of greater interest for foods being Types II and III.⁵⁹ According to this classification, alginate film isotherms show formats similar to those of Type III, indicating that the films adsorb a relatively small amount of water at low water activities, and a large amount of water at high relative humidity.

Table 2. Results of the modelling and simulation of the sorption isotherms of alginate films plasticized with pure G, pure TC, 70%TC+30%G and 50%TC+50%G, respectively, at 25 °C

Model	Parameter	100% TC	70% TC+30% G	50% TC+50% G	100% G
GAB	X_m	0.115	0.124	0.132	0.145
	C	45.961	86.023	71.629	545.560
	K	0.825	0.812	0.824	0.895
	R^2	0.989	0.973	0.969	0.996
	RME (%)	3.88E ⁻⁰⁴	8.46E ⁻⁰⁴	0.001	0.001
BET	X_m	0.058	0.061	0.082	0.104
	C	2.11E ¹¹	2.22E ¹²	6.06E ¹¹	6.06E ¹¹
	R^2	0.638	0.502	0.025	0.689
	RME (%)	0.007	0.010	0.006	0.006
Oswin	a	0.194	0.216	0.229	0.283
	b	0.370	0.343	0.348	0.434
	R^2	0.971	0.964	0.940	0.986
	RME (%)	1.57E ⁻⁰⁴	7.17E ⁻⁰⁴	8.08E ⁻⁰⁴	7.43E ⁻⁰⁴
Halsey	a	0.025	0.019	0.022	0.062
	b	1.972	2.306	2.261	1.856
	R^2	0.959	0.965	0.933	0.965
	RME (%)	3.55E ⁻⁰⁴	7.41E ⁻⁰⁴	5.34E ⁻⁰⁴	3.02E ⁻⁰⁴
Henderson	a	-9.755	-10.493	-8.027	-4.004
	b	1.659	1.828	1.732	1.438
	R^2	0.943	0.941	0.925	0.952
	RME (%)	0.001	0.001	0.002	0.003

X_m : equilibrium moisture content of the monolayer, C : parameter of the GAB & BET models, K : parameter of the GAB model, a & b : parameters of the empirical models. RME : relative mean error. R^2 : correlation coefficient.

Figure 4 shows the storage modules (E'), loss modules (E'') and the loss tangent of the alginate films plasticized with G, pure TC and the TC/G mixtures (70%TC+30%G and 50%TC+50%G). The Tgs of these films only presented one well defined peak. The presence of only one peak on

the $\tan \delta$ curve signifies that the film forms a homogenous physicochemical system, that is, the biopolymer mixed with a plasticizer constitutes a single phase from the physicochemical point of view.⁶⁰ However, when the base of the $\tan \delta$ peak increases, this may indicate limited miscibility between the plasticizer and the biopolymer, that is, the presence of micro-heterogeneities.⁶¹ The films plasticized with pure TC presented only one peak at about 16 °C, and, with the addition of glycerol to the mixture, these peaks became more and more similar to the peak encountered for the films containing only glycerol as the plasticizer. However, these Tgs were lower than those obtained for films with synthetic polymers such as PET (67-81 °C) and PVC (80-100 °C) used for food packaging.⁶² But it does not disqualify the films obtained in this research, because alginate, glycerol and tributyl citrate are biodegradable materials.

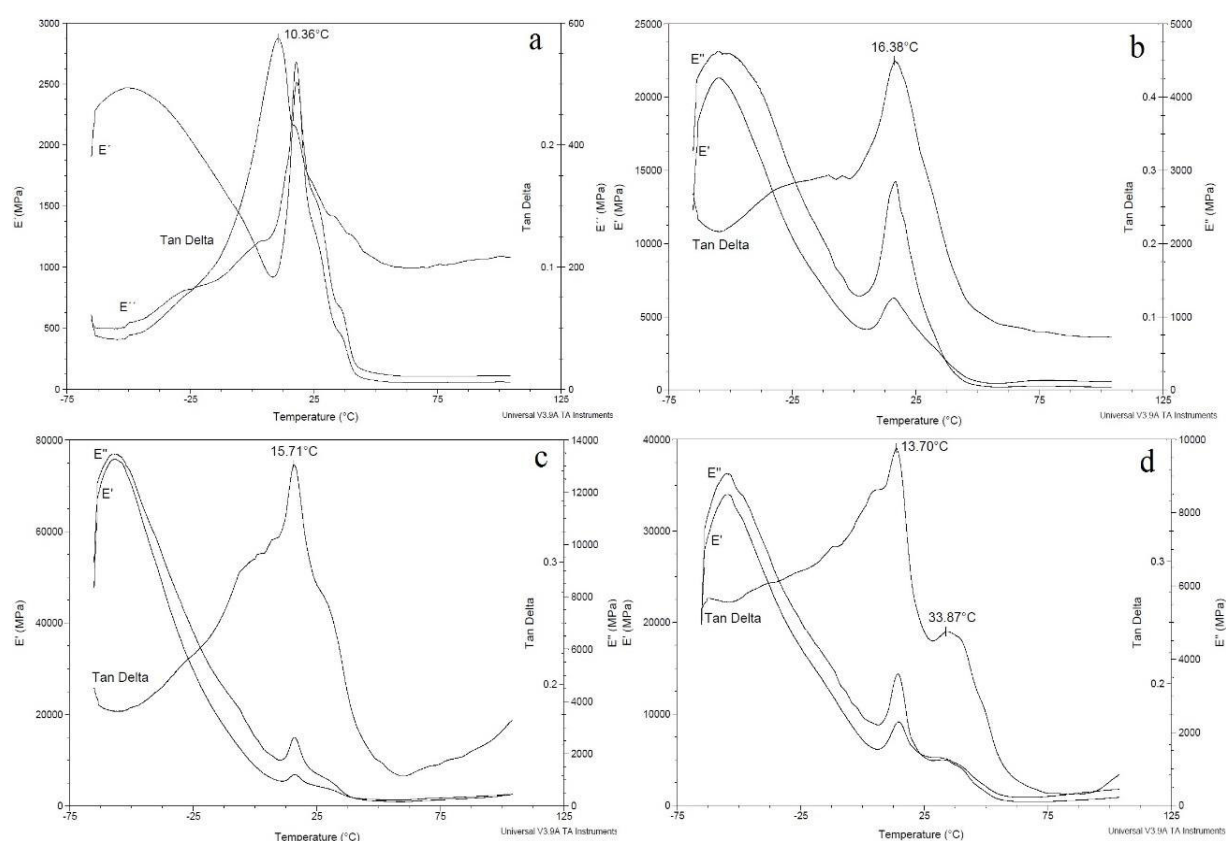


Figure 4. Thermomechanical analysis of the alginate films plasticized with G (a), pure TC (b), 70%TC+30%G (c) and 50%TC+50%G (d), respectively.

4. Conclusions

The films plasticized with pure TC presented a globular microstructure, which was attenuated as the TC was partially substituted by G, the structure becoming more compact, but not as homogenous as the films made with only the addition of glycerol. The presence of TC in the

plasticization of the films made them less hygroscopic, confirming their excellent performance in protecting against dissolution and in water vapor permeability. These observations were also confirmed by the subjective and opacity analyses. The plasticizer also significantly affected the mechanical properties of the alginate films. Tributyl citrate and mixtures of this component with G increased the tensile stress, whilst with higher glycerol concentrations, greater stretching values were observed. The mixture of 60%TC+40%G, 30%TC+70%G and 10%TC+90%G not presented significant values in the characterizations. The sorption isotherms were well adjusted to the GAB model, presenting an R^2 close to 1 and a low RME. All the films presented a single accentuated T_g peak, showing higher values in the presence of TC. Finally, it can be affirmed that the biofilms obtained with the materials studied in this research presented values close to those obtained with synthetic polymer materials used for food packaging.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Research and Technological Development Foundation of Maranhão (FAPEMA), Brazil, for their financial support of this project (UNIVERSAL-01190/17).

5. References

1. Picchio, Matí.L.; Linck, Y.G.; Monti, G.A.; Gugliotta, L.M.; Minari, R.J.; Alvarez Igarzabal, C.I. *Food Hydroc.* **2018**.
2. Cazón, P.; Velazquez, G.; Ramírez, J. A.; Vázquez, M. *Food Hydroc.* **2017**, 68, 136–148.
3. Koshy, R. R.; Mary, S. K.; Thomas, S.; Pothan, L. A. *Food Hydroc.* **2015**.
4. Ramos, M.; Valdés, A.; Beltrán, A.; Garrigós, M. *Coatings*, **2016**, 6(4), 41.
5. Encalada, A.M.I.; Basanta, M.F.; Fissore, E.N.; De’Nobili, M.D.; Rojas, A.M. *Carb. Poly.* **2016**, 136, 1041-1051.
6. Fakhouri, F.M.; Martelli, S.M.; Caon, T.; Velasco, J.I.; Mei, L.H.I. (2015). *Post. Biol. Tech.* 109(Supplement C), **2015**, 57-64.
7. Lacroix, M. in: Huber, K.C., Embuscado, M.E. (Eds.), *Edible Films and Coatings for Food Applications*. Springer New York, New York, NY, 347-366, **2009**.
8. Abdelhedi, O.; Nasri, R.; Jridi, M.; Kchaou, H.; Nasreddine, B.; Karbowiak, T.; Nasri, M. *Food. Hydroc.* **2018**, 74, 176–186.
9. Arfat, Y. A.; Ahmed, J.; Hiremath, N.; Auras, R.; Joseph, A. *Food Hydroc.* **2017**, 62, 191–202.
10. Arfat, Y. A.; Benjakul, S.; Prodpran, T.; Osako, K. *Food Hydroc.* **2014**, 39, 58–67.

11. Espitia, P. J. P.; Du, W. X.; Avena-Bustillos, R. de J.; Soares, N. de F. F.; McHugh, T. H. *Food Hydroc.* **2014**.
12. Belika, A.A.; Silchenkoa, A.S.; Kusaykina, M.I.; Zvyagintsevaa, T.N.; Ermakovaa, S.P. *Russian J. Bioorg. Chem.* **2018**, 44(4), 386–396.
13. Pawar, S.N.; Edgar, K.J. *Biomacrom.* **2011**, 12, 4095–4103.
14. Rahman, M.; Brazel, C.S. *Progress in Poly. Sci.* **2004**, 29, 1223-1248.
15. Lima, A.M.F.; Andreani, L.; Soldi, V. *Quím. Nova*, **2007**, 30(4), 832-837.
16. Santana, A.A.; Kieckbusch, T.G. *Braz. J. Chem. Engin.* **2013**, 30, 835-845.
17. Farhan, A.; Hani, N. M. *Food Hydroc.* **2017**, 64, 48–58.
18. Demirbilek, M. J. *Porous Mater.* **2015**, 22(2), 395–402.
19. Labrecque, L.V.; Kumar, R.A.; Davé, V.; Gross, R.A.; Mccarthy, S.P. *J. Applied Poly. Sci.* **1997**, 66, 1507-1513.
20. Bonacucina, G.; Di Martino, P.; Piombetti, M.; Colombo, A.; Roversi, F.; Palmieri, G. F. *J. Pharm.* **2006**, 313, 72-77.
21. Lin, S.; Chen, K.; Run-Chu, L. *J. Contr. Rel.* **2000**, 68, 343-350.
22. Shirai, M. A.; Grossmann, M. V. E.; Mali, S.; Yamashita, F.; Garcia, P. S.; Müller, C. M. *O. Carbohyd. Polym.* **2013**, 92, 19-22.
23. Shirai, M. A.; Müller, C. M. O.; Grossmann, M. V. E.; Yamashita, F. *J. Polymer Envir.* **2015**, 23, 54 – 61.
24. Zenkiewicz, M.; Richert, J.; Rozanski, A. *Polymer test.* **2010**, 29, 251-257.
25. Souza, S. J.; Marchiore, N. G.; Galindo, M. V.; Yamashita, F.; Shirai, M. A. *Braz. J. Food Res.* **2016**, 7(2), 173-184.
26. AOAC. Official methods of analysis AOAC International, Gaithersburg, **2007**.
27. Irissin-Mangata, J.; Bauduin, G.; Boutevin, B.; Gontard, N. *Europ. Poly. J.* **2001**, 37, 1533-1541.
28. Xu, J.B.; Bartley, J.P.; Johnson, R.A. (2003). *J. Memb. Sci.* **2003**, 218, 131-146.
29. ASTM E96/E96M-16, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials; ASTM International: West Conshohocken, PA, **2016**.
30. Mchugh, T.H.; Avena-Bustillos, R.; Krochta, J.M. *J. Food Sci.* **1993**, 58(4), 899-903.
31. ASTM D882–12, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting; ASTM International: West Conshohocken, PA, **2012**.
32. Sobral, P.J.A. *Ciênc. Engenh.* **1999**, 8 (1), 60-67.
33. Spiess, W.E.L.; Wolf, W.F. In: JOWITT, R (ed), Physical Properties of Food. London and New York: Applied Science Publishers, 65-91, **1983**.

34. Timmermann, E.O.; Chirife, J.; Iglesias, H.A. *J. Food Eng.* **48**, 19-31, **2001**.
35. Rizvi, S. S. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: (Ed.). *Engineering Properties of Foods*, Third Edition: CRC Press, **2014**, 261-348,.
36. Cherian, G.; Gennadios, A.; Weller, C.; Chinachoti, P. *Cereal Chem.* **1995**, *72*, 1-6.
37. Da Silva, D. C.; Lopes, I. A.; Da Silva, L. J. S.; Lima, M. F.; Filho, A. K. D. B.; Villa-Vélez, H. A.; Santana, A. A. (2019). *Intern. J. Biol. Macrom.* doi:10.1016/j.ijbiomac. **2019**.
38. Bastarrachea, L.; Dhawan, S.; Sablani, S. *J. Food Eng.* **2011**, *100*, 93–101
39. Müller, C.M.O.; Yamashita, F.; Laurindo, J.B. *Carb. Poly.* **2008**, *72*(1), 82-87.
40. Krochta, J.M.; De Mulder-Johnston, C. *Food Techn.* **1997**, *51*, 61-74.
41. García, N.L.; Ribba, L.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Goyanes, S. *Carb. Poly.* **2011**, *84*(1), 203-210.
42. Mullan, M.; McDowell, D. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ (eds) *Food packaging technology*. CRC Press, Boca Raton, pp 303–339, **2003**.
43. Mali, S.; Sakanaka, L.S.; Yamashita, F.; Grossmann, M.V.E. *Carb. Poly.* **2005**, *60*, 283-289.
44. Bierhalz, A. C. K.; Da Silva, M. A.; Kieckbusch, T. G. *J. Food Engin.* **2012**, *110*, 18–25.
45. Andreuccetti, C.; Carvalho, R.A.; Grosso, C.R.F. *Food Res. Intern.* **2009**, *42*, 1113-1121.
46. Canavarolo Junior, V. *Ciência dos polímeros: Introdução Histórica*. 2º ed, São Paulo, SP: Artliber, **2006**. In Portuguese
47. Roff, W. J.; Scott, J. R. *Handbook of common polymers*, 1st edn. CRC Press, London, **1971**.
48. Turbiani, F.R.B.; Kieckbush T.G. *Braz. J. Food Techn.* **2011**, *14*(2), 82-90.
49. Zactiti, E. M.; Kieckbusch, T.G. *Pack. Techn. Sci.* **2009**, *22*, 349-358.
50. Chen, H.; Kuo, S.; Lai, S. *J. Food Hydroc.* **2010**, *24*, 200-207.
51. Marcos, B.; Aymerich, T.; Monfort, J. M.; Garriga, M. *J. Food Sci.* **2010**, *75*(8), 502–507.
52. Chen, H. *J. Dairy Sci.* **1995**, *78*(11), 2563–2583.
53. Zolkefeli, S.M.; Wong, T.W. *Chem. Eng. Res. and Desig.* **2013**, *91*, 2437-2013.
54. Melo, P.T.S.; Aouada, F.A.; De Moura, M.R. *Quím. Nova*, **2017**, *40*, 247-251.
55. Galus, S.; Lenart, A. *J. Food Eng.* **2013**, *115*(4), 459-465.
56. Tapia-Blácido, D.R.; Sobral, P.J.d.A.; Menegalli, F.C. *LWT - Food Sci. Techn.* **2013**, *50*(2), 392-400.
57. Lomauro, C.J.; Bakshi, A.S.; Labuza, T.P. *J. Agric.-Food Chem.* **1985**, *18* (2), 11-117.
58. Cruz, D-L. G. V.; Torres, J. A.; Martín-Polo, M. O. *J. Food Eng.* **2001**, *48* (1), 91-94, 2001.

59. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multilayers. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
60. Mendieta-Taboada, O.; Carvalho, R.A.; Sobral, P.J.A. *Quím. Nova*, **2008**, *31*(2), 384-393.
61. Lourdin, D.; Coignard, H.B.; Colonna, P. *Inst. Nac. Rech. Agron.* **1997**, *38* (21), 5401-5406.
62. Crosby, N. T. Food packaging materials: aspects of analysis and migration of contaminants. Applied Science Publishers Ltd, London, **1981**.

CAPÍTULO 3:

**Confecção e caracterização de filmes
bioplásticos de pectina com adição de fibras
do mesocarpo de coco-da-baía (*cocos
nucifera*) seco**

PAIXÃO, L. C.; RAPOSO, A. K. S.; ROCHA, A. A.; BRITO, H. L.; LOPES, I. A.; SANTOS, D. M.; BARROS FILHO, A. K. D.; SANTANA, A. A. Development And Characterization Of Bioplastic Pectin Films With The Addition Of Dry Coco-Da-Baia Mesocarp Fibers (*Cocos Nucifera*). **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 10, p. 19395-19412, 2019.

Confecção e caracterização de filmes bioplásticos de pectina com adição de fibras do mesocarpo de coco-da-baía (*cocos nucifera*) seco

Louryval Coelho Paixão^a; Ana Karoliny da Silva Raposo^a; Adones Almeida Rocha^b; Halina Loos Brito^a; Ilmar Alves Lopes^b; Denilson Moreira Santos^c; Allan Kardec D. Barros Filho^d; Audirene Amorim Santana^b

^aBacharelado Interdisciplinar de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brasil

^bFaculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brasil

^cDepartamento de Desenho e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brasil

^dFaculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brasil

* Autor correspondente. Tel. e Fax: +55 98 32729239, adones-2@hotmail.com

Resumo: O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes compósitos de pectina com adição de fibras do mesocarpo de coco-da-baía seco. Dois delineamentos composto central rotacional foram utilizados para avaliar o efeito das variáveis independentes: concentração de pectina e concentração de fibras (*in natura* e tratadas quimicamente com NaOH 5% -m/m) sobre as características de umidade (ω), espessura (δ), solubilidade em água (S) e permeabilidade ao vapor de água (PVA). A seleção das melhores condições de processo foi baseada na obtenção de um produto com menor ω , δ , S e PVA. Foram utilizados glicerol como agente plastificante e cloreto de cálcio como agente reticulante. Para o planejamento utilizando as fibras *in natura*, resultou-se em filmes de umidade (10,93-32,11%) e PVA (7,75-56,21 g.mm/m².dia.kPa) moderados dado as características conhecidas dos filmes de pectina, obtendo-se espessuras irregulares (0,22-0,52 mm) devido à dimensão das fibras utilizadas e solubilidade baixas em concentrações sinérgicas de fibras e matriz (85,04-9,06 %), dado ao efeito das fibras criar um arranjo estrutural que torna a matriz mais impermeável. O tratamento químico mostrou-se eficiente na remoção parcial da hemicelulose e lignina das fibras, com diminuição dos picos em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ relacionado a estas substâncias. As formulações com 9 g de pectina/2 g de fibras e 5 g de pectina/0,5 g de fibras foi recomendada como sendo as condições selecionadas. O efeito do tratamento das fibras não ficou evidente sobre as propriedades físico-químicas, mas ocasionou melhor adesão fibra-matriz como mostram os resultados mecânicos. Os filmes de formulação A (9 g de pectina/2 g de fibras) obtiveram os melhores resultados nas propriedades de tensão e alongamento na ruptura (2,35 MPa e 7,31%, respectivamente) para as fibras tratadas.

Palavras-Chave: biocompósito, pectina, fibra de coco-da-baía, método de *casting*.

1. Introdução

Bioplásticos, ou ainda biofilmes, biopolímero e filme no contexto da morfologia filmogênica, são polímeros de origem natural, formados basicamente por materiais de origem vegetal ou animal. Estes materiais têm potencial de substituir as matrizes poliméricas sintéticas devido às suas características físico-químicas de degradação e biocompatibilidade (Chandra e Rustig, 1998; Seixas et al., 2013). Percebeu-se que nas últimas décadas, diferentes biopolímeros e blendas foram produzidos (Chandra e Rustig, 1998; Seixas et al., 2013; Silva et al., 2009) a fim de se obter melhoramentos em diversas propriedades, potencializando seu desempenho físico-químico e mecânico para os diversos fins que podem ser utilizados: como para embalagem de alimentos e produção de sacolas plásticas, entre outros (Silva et al., 2009; Santana e Kieckbusch, 2013).

Pectina é um polissacarídeo muito usado na indústria alimentícia, obtido a partir da casca e bagaço de frutos cítricos (resíduos agrícolas), como a laranja, onde o Brasil é um dos maiores produtores (responsável por 60% na produção de suco de laranja do mundo) (Venzon et al., 2015). A pectina possui boas propriedades para produção de bioplásticos devido a sua alta solubilidade, propriedades de gelificação, alta biocompatibilidade e modificação química simples (Santana e Kieckbusch, 2013, Lopes et al., 2017). Filmes produzidos com esta matriz polimérica têm sido desenvolvidos, obtendo-se bons resultados para as propriedades físico-químicas, como as de barreira, denotados em alguns trabalhos (Seixas et al., 2013; Silva et al., 2009; Lopes et al., 2017; Lara-Espinoza et al., 2018). Fishman e colaboradores (2004) produziram bioplásticos de pectina utilizando uma extrusora e obtiveram resultados mecânicos satisfatórios.

Entretanto, pode-se avaliar que uma das principais dificuldades relacionadas aos bioplásticos são suas propriedades mecânicas de baixo desempenho, como observado em filmes de amido e pectina (Lopes et al., 2017, Lara-Espinoza, 2018). A fim de melhorar as propriedades mecânicas, tem se incorporado a estes materiais, fibras lignocelulósicas, produzindo compósitos e nanocompósitos de bom desempenho mecânico (Machado et al., 2014; Silva et al., 2009). Como pode ser observado no trabalho de Silva et al. (2009), dentre os mais diversos materiais, têm-se em destaque a produção anual de fibras de coco-da-baía, com produção média anual de por volta de 2000 toneladas de milhões de frutos produzidos. Satyanarayana e colaboradores (2007) relataram o uso industrial das fibras de coco-da-baía para fins da indústria automotiva e de produtos domésticos.

Uma desvantagem observada no reforço destes compósitos com o uso das fibras naturais é a baixa compatibilidade entre a fibra e a matriz polimérica e também a alta absorção das fibras (Faruk et al., 2012) diante dos componentes usados na sua fabricação, como os agentes plastificantes, tais como os polialcóis. Desta maneira, usa-se de modificações nas superfícies destas fibras para aumentar a adesão, dada as diferentes matrizes; dentre estes procedimentos são citados os mais diversos métodos físicos e químicos, tendo destaque o tratamento alcalino, devido a capacidade de eliminar uma grande quantidade de lignina, óleos e ceras da superfície das fibras. De acordo com Kalia e colaboradores (2009), o tratamento alcalino reduz o diâmetro da fibra e aumenta a topografia áspera – rugosidade – da mesma, ocasionando melhor adesão da fibra-matriz; também tem o efeito de alterar a composição química das fibras, como supracitado, podendo afetar o grau de polimerização e a orientação molecular de cristais de celulose ao remover substâncias “cimentantes” como a lignina, hemicelulose, óleos e ceras. Albimante et al.(2013), Huang(2009)e Prasad (1983) mostraram o uso do tratamento alcalino com diferentes concentrações de NaOH, resultando no aumento de suas propriedades mecânicas com compósitos de fibra de coco/polipropileno, encontrando uma faixa de 2-8% de NaOH em massa para os tratamentos para obtenção de aumento de tensão na ruptura.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo encontrar o aumento das propriedades mecânicas e de barreira do material, estudando a influência das diferentes concentrações de pectina e fibras de coco-da-baía seco (*in natura* e tratadas), dado o bom comportamento destes materiais na literatura (Seixas et al., 2013; Silva et al., 2009; Lopes et al., 2017, Lara-Espinoza, 2018).

2. Material e métodos

2.1 Material

Pectina cítrica (Cpkelco, Limeira, Brasil), glicerol (Merck, Darmstadt, Alemanha), cloreto de cálcio dihidratado (Synth, Diadema, Brazil) e fibras do mesocarpo de coco-da-baía seco obtidas em um sítio local (São Luís - MA, Brasil), foram usados no desenvolvimento dos bioplásticos. Usou-se também hidróxido de sódio (NaOH) P.A. (Synth, Diadema, Brazil) para o pré-tratamento das fibras.

2.2 Tratamento das fibras de coco-da-baía seco

As fibras foram retiradas manualmente do mesocarpo de coco-da-baía seco e lavadas em abundância com água a fim de remover as sujidades mais grosseiras. Para separar as fibras do restante do material foi usado um triturador industrial (Noguera, DPM2, São Paulo, Brasil). Elas foram cortadas com comprimento de 3 cm em média e secas a 60 °C em estufa (Nova

Técnica, model 400-1ND, Brasil) por 24 h. Para o tratamento, adaptou-se a metodologia da literatura (Machado et al., 2014; Kalia et al., 2009; Huang, 2009; Prasad et al., 1983), onde as fibras foram submersas em solução de NaOH 5% por 24 h, em seguida lavadas por filtração com água em abundância a fim de se retirar os resíduos de NaOH, tomando o pH 7 para denotar a ausência da alcalinidade. Após o procedimento, as fibras foram secas novamente, a 60 °C em estufa por 24 h. Em seguida, foram submetidas a moagem em moinhos de martelos (Model 460*600, Yongsheng, China) e peneiradas em peneira vibratória a 120 Mesh (Tyler, EUA).

2.3 Preparação dos bioplásticos

Foram preparados de acordo com a metodologia usada por Santana e Kieckbusch (2013) com adaptações. Usando-se agitador mecânico tipo “Turrax” (Quimis, Modelo Q250-2, São Paulo, Brasil) foram feitas a dissolução por 30 minutos das concentrações de pectina e fibras (seguindo os DCCRs) e glicerol (3 mL) em 400 mL de água. Em seguida aqueceu-se a solução até 50 °C e adicionou-se 30 mL de solução 1% de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lentamente (utilizando uma bomba peristáltica). Os filmes foram obtidos através da metodologia de *casting*, controlando-se a massa de 100 g em placas de vidro (área: 172,03 cm²). Em seguida, foram secos em estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil) por 24h, e armazenados em dessecadores com UR $\cong$ 50% para posteriores caracterizações.

2.4 Planejamento experimental

Os ensaios foram realizados de acordo com dois delineamentos composto central rotacional 2², com pontos centrais (nível 0) e pontos axiais (níveis $\pm \alpha$), totalizando 11 ensaios experimentais para as fibras do mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratada quimicamente, respectivamente. As variáveis independentes foram: concentração de pectina (C_P) e concentração de fibras (C_F). As respostas avaliadas no planejamento foram: umidade (ω), espessura (δ), solubilidade em água (S) e permeabilidade ao vapor de água (PVA). A Tabela 1 apresenta os níveis utilizados no planejamento experimental.

Tabela 1. Planejamento experimental para os bioplásticos de pectina e fibras de coco-da-baía seco.

Ensaio	Variáveis independentes			
	Real		Codificada	
	C _P (g)	C _{F1} ou C _{F2} (g)	C _P	C _{F1} ou C _{F2}
1	6	0,5	-1	-1
2	9	0,5	1	-1
3	6	2,5	-1	1
4	9	2,5	1	1
5	5	1,5	-1,41	0
6	10	1,5	1,41	0
7*	7,5	0	0	-1,41
8	7,5	3	0	1,41
9	7,5	1,5	0	0
10	7,5	1,5	0	0
11	7,5	1,5	0	0

*filme utilizado como padrão, ou branco, sem presença de fibras; Índices 1 e 2 correspondem as fibras de mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente, respectivamente.

Os dados experimentais foram ajustados a uma equação polinomial de segunda ordem (Equação 1). Análise de variância (ANOVA), teste de falta de ajuste (teste F), determinação de coeficientes de regressão (R^2) e geração de superfícies de resposta foram realizadas com o *software* Statistica 9.0 (Statsoft, Tulsa, EUA). Apenas variáveis com nível de confiança acima de 95% ($p \leq 0,05$) foram consideradas significativas.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (1)$$

Onde Y é a resposta (variável dependente); β_0 é a constante de regressão; β_1 , e β_2 são os coeficientes de regressão para os termos lineares; β_{11} , e β_{22} são os coeficientes de regressão quadráticos; β_{12} é o coeficiente do termo de interação; X_1 , e X_2 representa os valores codificados das variáveis independentes (concentração de pectina e concentração de fibras *in natura* e tratada quimicamente, respectivamente).

Nos filmes também foram avaliados pelo teste de comparação de médias através da ANOVA, aplicando o teste de Tukey ao nível de 5% de significância ($p \leq 0,05$).

2.5 Caracterizações dos bioplásticos

Espessura (δ)

Determinou-se a espessura dos filmes, usando-se um micrômetro digital (modelo MDC-25S, Mitutoyo, Japão) com resolução de 0,01 mm e tomando cinco medidas em diferentes pontos simétricos.

Umidade (ω)

Utilizou-se o método gravimétrico com auxílio de uma estufa (Solar, SL-100A, Brasil) a 105 °C por 24 h, de acordo com a metodologia apresentada por Rhim et al. (2002). A umidade foi determinada em triplicata para cada formulação e expressa em fração mássica.

Solubilidade em água (S)

A solubilidade em água foi determinada em triplicata como proposto por Irissin-Mangata et al. (2001). Massas determinadas de cada filme (m_i) foram imersas em 50 mL de água destilada e colocada em seguida sob constante agitação em uma mesa de agitação (modelo 3545-40-EA, Termo Fisher Sci Inc, EUA) por 24 h a temperatura ambiente. Em seguida, o material foi colocado para secagem em estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil), durante 24 h a 105 °C, obtendo-se a massa seca (m_f). Os valores de solubilidade foram encontrados conforme a Equação 2, abaixo:

$$S = \left\{ \frac{m_i(1-\omega)-m_f}{m_i(1-\omega)} \right\} \times 100 \quad (2)$$

Permeabilidade a vapor de água (PVA)

Determinou-se a PVA pelo método gravimétrico, de acordo com a metodologia E95-96 (ASTM, 2016) usando potes de acrílico completamente cheios com cloreto de cálcio anidro (Êxodo Científica, São Paulo, Brasil) a fim de se manter a umidade dentro do pote de aproximadamente 0%. O filme foi cuidadosamente colocado sob o pote, que, por sua vez, foi colocado em outro frasco, contendo uma solução de NaCl (Synth, São Paulo, Brasil) no fundo, a fim de se estabelecer uma umidade relativa de 75%, deste modo, obtendo-se uma diferença na pressão de vapor. A taxa de aumento na massa total do filme foi obtida através de medidas monitoradas durante 72 h, encontrando-se a taxa de permeabilidade de água através do filme. Os valores de PVA foram obtidos usando a Equação 3, abaixo:

$$PVA = \left[\frac{G\delta}{A_e\Delta P_a} \right] \quad (3)$$

Onde, δ é a espessura do filme (mm), A_e é a área exposta do filme (m^2), ΔP_a é a pressão parcial de água através do filme (kPa), G é a taxa de permeabilidade de água (g/dia), calculada através de regressão linear da relação de massa por tempo.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos bioplásticos produzidos foi feita utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (modelo TM3030, Hitachi, Japão), operando a 5 kV. As amostras foram montadas em uma fita de carbono dupla face e metalização com uma camada de ouro. Foram feitas observações da superfície e do interior dos filmes (após a quebra).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Um espectrômetro na região do infravermelho (modelo IR-Prestige, Shimadzu, Japão), foi usado para examinar os filmes selecionados e o efeito da composição química nas fibras *in natura* e tratadas quimicamente. Foram utilizadas 128 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . O *range* de varredura variou de 400 a 5000 cm^{-1} .

Propriedades mecânicas

A resistência à tração (RT, MPa), o alongamento na ruptura (E, %) e o módulo de elasticidade (ME, MPa) foram determinados diretamente para todas as formulações selecionadas (através de dez amostras de $10 \times 2,5\text{ cm}$) em uma máquina de teste universal (modelo BIOPDI, Brasil) à temperatura de $25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $55 \pm 3\%$, seguindo o método padrão D-882 do International de ASTM (2012). A velocidade de teste de tração usada foi de 1 cm/s . Resultados das curvas tensão-deformação e propriedades de tração os cálculos foram determinados pelo *software* da máquina.

3. Resultados e discussão

3.1 Análise da superfície de resposta

O conteúdo de umidade, espessura, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de pectina com fibras do mesocarpo de coco-da-baía seco, obtidos dos dois planejamentos experimentais com 11 combinações de variáveis independentes em cada (Tabela 1), são apresentados na Tabela 2.

A Tabela 3 mostra os coeficientes de regressão codificados da Equação 1, os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} e os coeficientes de determinação (R^2). Após a eliminação dos fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de

significância de 5%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F para cada planejamento experimental estudado.

Percebeu-se que, devido a certa irregularidade nos diâmetros das fibras usadas, que as formulações com maior quantidade de fibras, tiveram maior desvio em relação a espessura e PVA (ensaio 8), tanto para as fibras tratadas quanto para as *in natura*. Salienta-se que, como previsto e citado pela literatura (Lopez et al., 2017; Ngo et al., 2018), foram obtidos valores moderados para PVA para filmes de pectina. Diferente do mostrado em filmes adicionados de nanocelulose (Ortiz et al., 2018; Machado et al., 2014; Rosa et al., 2010), as propriedades de barreira em geral não tiveram uma diminuição significativa, mas obteve-se resultados dentro dos valores para filmes de pectina (Lopez et al., 2017; Ngo et al., 2018).

Pode-se afirmar que a adição das fibras nas dimensões utilizadas não ocasionou uma boa dispersão, principalmente quando se aumentava a quantidade de fibras; não foram criados caminhos tortuosos que impedissem a passagem de água através do filme.

Quanto a solubilidade em água observou-se que a adição das fibras ocasionou uma leve diminuição da mesma, mostrando que estas fibras criavam um arranjo estrutural que estabilizou os bioplásticos, deixando menos suscetível a solubilização. Ortiz et al. (2018) encontraram resultados semelhantes para filmes de proteína de soja incorporada a celulose microfibrilada.

Estatisticamente, a espessura e PVA foram influenciadas pela concentração de fibras, apresentando efeitos positivos, para os dois tratamentos estudados. Os modelos codificados propostos para representar a espessura e PVA nos dois tratamentos são descritos pelas equações apresentadas na Tabela 3. Os modelos propostos para a espessura nos dois tratamentos apresentaram R^2 de 0,91 e 0,79, indicando que os modelos explicaram, respectivamente, 91% e 79% dos dados observados. Através da Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F, a regressão e a falta de ajuste, os modelos apresentaram-se significativos ao nível de 95% de confiança, uma vez que o $F_{\text{calculado}}$ foi superior ao F_{tabelado} . Sendo assim, os modelos ajustados foram considerados preditivos. Já em relação ao PVA, os modelos apresentaram R^2 de 87% e 78% para os filmes de pectina com fibras *in natura* e tratadas, respectivamente. Os modelos para os PVAs apresentaram regressão significativa ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) e falta de ajuste não-significativa ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) ao nível de 5% significância. Isto pode ter ocorrido devido à uma boa repetibilidade dos pontos centrais, ou seja, quando o erro puro é muito inferior à falta de ajuste.

Com relação ao conteúdo de umidade, somente os filmes com fibras *in natura* apresentaram um R^2 superior a 70%, indicando que o modelo explicou 74% da variação dos dados observados. Por outro lado, para a determinação de solubilidade em água, os modelos propostos para a predição da solubilidade não apresentaram significância estatística, sendo os coeficientes de determinação igual a 0,68 e 0,65, para os bioplásticos com fibras *in natura* e tratadas, respectivamente.

A Figura 1 mostra as superfícies de resposta geradas por meio dos modelos propostos, considerando-se os pontos médios de concentração de pectina e fibras. De acordo com as figuras, as menores espessuras e PVAs foram obtidas nas menores concentrações de fibras. Com relação as menores umidade, foram encontradas nas maiores concentrações de pectina e por volta do ponto central da concentração de fibras.

Tabela 2. Respostas dos planejamentos para os bioplásticos de pectina e fibras de coco-da-baía seco.

Ensaio	δ_1 (mm)	ω_1 (%)	S_1 (%)	PVA ₁	δ_2 (mm)	ω_2 (%)	S_2 (%)	PVA ₂
1	0,23±0,07 ^{abA}	32,11±0,03 ^{aB}	24,17±2,40 ^{abA}	8,05±3,66 ^{aA}	0,25±0,06 ^{abA}	28,54±0,03 ^{aA}	35,16±1,72 ^{abcdB}	11,05±0,86 ^{abA}
2	0,28±0,04 ^{abA}	21,41±0,02 ^{aB}	29,87±3,02 ^{abcA}	8,87±2,16 ^{aA}	0,22±0,04 ^{abA}	18,66±0,05 ^{aA}	51,76±3,19 ^{cdB}	7,75±0,88 ^{aA}
3	0,45±0,08 ^{bA}	20,66±0,03 ^{aB}	28,42±1,66 ^{abcA}	21,52±8,76 ^{bcA}	0,48±0,09 ^{bA}	25,31±0,05 ^{aA}	46,60±0,98 ^{bcdB}	22,41±7,61 ^{bcA}
4	0,37±0,05 ^{bA}	19,61±0,08 ^{aA}	39,17±17,22 ^{bcA}	24,01±0,67 ^{bcA}	0,41±0,04 ^{bA}	19,94±0,01 ^{aA}	31,87±5,49 ^{abcdB}	24,10±3,58 ^{bcA}
5	0,32±0,12 ^{abA}	27,42±0,04 ^{aA}	23,94±1,32 ^{abcA}	18,62±3,20 ^{abcA}	0,35±0,01 ^{abA}	35,75±0,11 ^{aB}	85,04±4,70 ^{eB}	20,08±1,84 ^{bcA}
6	0,37±0,03 ^{bA}	12,13±0,02 ^{aB}	9,06±3,31 ^{aA}	18,02±2,02 ^{abcA}	0,43±0,07 ^{bA}	10,93±0,05 ^{aA}	17,02±2,10 ^{aB}	16,91±0,86 ^{bA}
7	0,14±0,02 ^{aA}	36,11±0,19 ^{aA}	71,18±24,96 ^{cA}	8,11±1,44 ^{aA}	0,14±0,02 ^{aA}	36,11±0,19 ^{aA}	56,98±26,11 ^{dA}	8,11±1,44 ^{aA}
8	0,52±0,15 ^{cA}	28,10±0,04 ^{aB}	28,32±7,49 ^{abcA}	26,50±10,30 ^{cA}	0,69±0,07 ^{cB}	22,30±0,03 ^{aA}	31,09±5,49 ^{abcA}	56,21±3,25 ^{cB}
9	0,32±0,06 ^{abA}	20,77±0,02 ^{aA}	13,32±0,88 ^{abA}	13,90±4,52 ^{abA}	0,30±0,20 ^{abA}	29,11±0,04 ^{aB}	21,16±2,45 ^{abB}	22,98±4,90 ^{bcA}
10	0,32±0,06 ^{abA}	22,12±0,06 ^{aA}	18,97±0,85 ^{abA}	20,45±4,94 ^{bcA}	0,35±0,07 ^{abA}	29,35±0,03 ^B	26,52±1,13 ^{abB}	22,98±3,51 ^{bcA}
11	0,30±0,03 ^{abA}	28,19±0,05 ^{aB}	14,01±1,34 ^{abA}	21,24±5,84 ^{bcA}	0,41±0,07 ^{abB}	23,24±0,05 ^{aA}	25,09±4,04 ^{abB}	26,17±0,56 ^{bcA}

PVA₁ e PVA₂ em g.mm/m².dia.kPa; Índices 1 e 2 nas respostas correspondem as fibras de mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente, respectivamente; Média ± desvio padrão; As mesmas letras na mesma coluna, para as mesmas respostas, não indicam diferença significativa entre os valores das médias (p <0,05); As mesmas letras na mesma linha, para as mesmas respostas, não indicam diferença significativa entre os valores das médias (p <0,05).

Tabela 3. Coeficientes de regressão codificados para as respostas dos planejamentos experimentais.

Coeficiente de Regressão	δ_1 (mm)	ω_1 (%)	S_1 (%)	PVA ₁	δ_2 (mm)	ω_2 (%)	S_2 (%)	PVA ₂
Constante								
β_0	0,33	21,2	15,30	17,21	0,37	25,39	23,92	25,74
Linear								
β_1	ns	-4,17	ns	ns	ns	-6,30	-11,79	ns
β_2	0,11	-3,07	-5,88	6,83	0,14	ns	-5,63	11,97
Quadrática								
β_1^2	ns	ns	ns	ns	ns	ns	12,01	-5,55
β_2^2	ns	4,34	-16,52	ns	ns	ns	8,51	ns
Interações								
β_{12}	-0,03	ns	ns	ns	ns	ns	-7,83	ns
F _{calculado}	39,83	6,59	8,67	61,20	31,89	11,74	1,84	13,29
F _{tabulado}	4,46	4,35	4,46	5,12	5,12	5,12	5,05	4,46
R^2	0,91	0,74	0,68	0,87	0,79	0,57	0,65	0,78

$$\omega_1 (\%) = 21,27 - 4,17P - 3,07F + 4,34 F^2$$

$$\delta_1 (\text{mm}) = 0,33 + 0,11F - 0,03P \times F$$

$$\delta_2 (\text{mm}) = 0,37 + 0,11F$$

$$\text{PVA}_1 (\text{g.mm/m}^2.\text{dia.kPa}) = 17,21 + 6,83F$$

$$\text{PVA}_2 (\text{g.mm/m}^2.\text{dia.kPa}) = 25,74 + 11,97F - 0,55F^2$$

Índices 1 e 2 nas respostas correspondem as fibras de mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente, respectivamente; ns = efeitos não significante a um $p > 0,05$; R^2 : coeficiente de determinação do modelo (indica a porcentagem de variabilidade ocorrida em cada modelo); β_1 : coeficiente de regressão estimado para os efeitos lineares; β_1^2 : coeficiente de regressão estimado para os efeitos quadráticos; β_{12} : coeficiente de regressão estimado para os efeitos de interações; i = 1: concentração de pectina; i = 2: concentração de fibras; P e F representam as variáveis concentração de pectina e concentração de fibras, respectivamente; PVA₁ e PVA₂ em g.mm/m².dia.kPa.

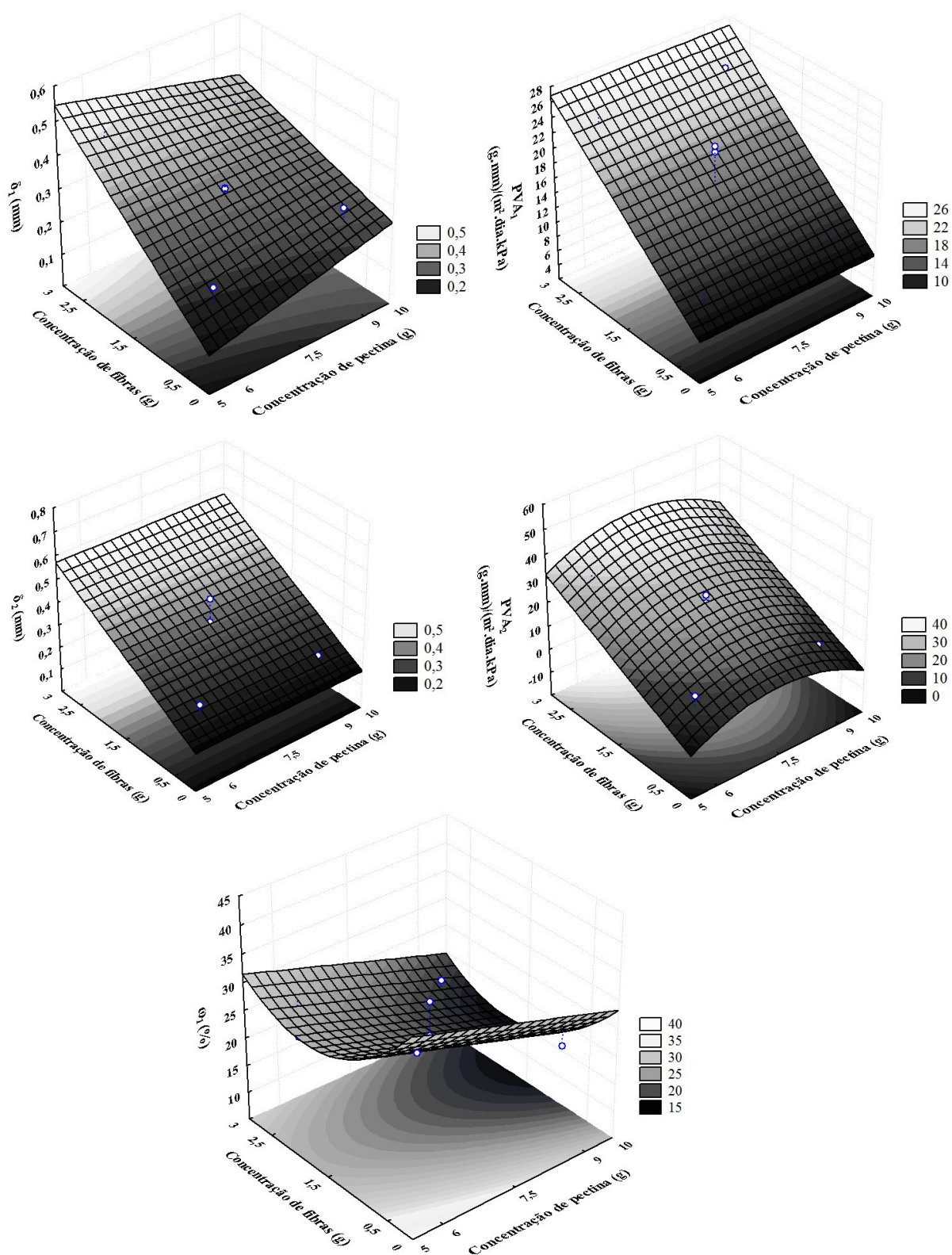


Figura 1. superfícies de resposta para: espessura dos bioplásticos com fibras *in natura* (δ_1) e tratadas (δ_2), permeabilidade ao vapor de água com fibras *in natura* (PVA_1) e tratadas (PVA_2) e umidade com fibras *in natura* (ω_1).

3.2 Seleção das melhores condições

A seleção das melhores condições para os filmes de pectina com fibras de coco-da-baía *in natura* e tratadas quimicamente foi efetuada, de modo a obter menores valores de ω , δ , S e PVA. Assim, as formulações com A (9 g de pectina/2 g de fibras) e B (5 g de pectina/0,5 g de fibras) foram recomendadas como as condições selecionadas, para os filmes de pectina com fibras *in natura* e tratadas, respectivamente.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das respostas otimizadas para os dois tratamentos de fibras utilizadas nos filmes de pectina. Pode-se verificar que para os filmes selecionados, assim como para os filmes das caracterizações iniciais, obtiveram maiores espessuras quanto se aumentavam a quantidade de fibras. Os resultados para umidade e solubilidade foram inferiores para os filmes *in natura*, podendo salientar que o tratamento alcalino ocasiona uma absorção de água maior das fibras, deixando a água retida na secagem dos filmes. Os valores de umidade neste trabalho foram próximas das obtidas para filmes de proteína de soja com microfibras provenientes de fórmio (Ngo et al., 2018), mas contrastam com valores menores obtidos em filmes de pectina com adição de mesocarpos amiláceo, entre outros (Lopes et al., 2017; Lara-Espinoza, 2018; Fishman et al., 2004). Em relação ao PVA, a adição de fibras independente do tratamento não ocasionou diferenças significativas. Porém, em comparação ao tratamento das fibras, as menores PVAs foram obtidas quando foram utilizadas as fibras tratadas.

Tabela 4. Espessura (δ), umidade (ω), solubilidade em água (S) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os bioplásticos otimizados de pectina com fibras de coco-da-baía *in natura* e tratadas quimicamente.

Filmes	δ (mm)	ω (%)	S (%)	PVA
A ₁	0,37±1,64 ^b	25,25±0,01 ^a	26,99±2,41 ^a	17,91±2,80 ^b
B ₁	0,21±0,98 ^a	39,77±0,01 ^c	37,87±5,68 ^c	10,40±1,00 ^a
A ₂	0,39±4,13 ^b	27,71±0,02 ^b	31,05±1,89 ^b	17,31±2,01 ^b
B ₂	0,19±1,64 ^a	46,93±0,02 ^d	35,77±3,69 ^c	11,72±1,871 ^a

Índices 1 e 2 nas respostas correspondem as fibras de mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente, respectivamente; PVA em g.mm/m².dia.kPa; Média ± desvio padrão; As mesmas letras na mesma coluna, não indicam diferença significativa entre os valores das médias (p <0,05).

Os resultados para o infravermelho para as fibras utilizadas estão expostos na Figura 2. Observa-se que foram reveladas as vibrações axiais dos grupos de hidroxilas de celulose e hemicelulose; são evidentes os picos em ~3300 cm⁻¹, que sugerem o alongamento dos grupos

de -OH e em 2950 cm^{-1} relacionado ao -CHn axiais. Vibrações características de estruturas C=C de anéis aromáticos e estruturas alifáticas estão presentes em 1600 cm^{-1} (Satyanarayana et al., 2007). Nota-se também, no espectro de fibras tratadas o desaparecimento dos picos em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, relacionadas as vibrações de alongamento dos grupos C=O da hemicelulose das fibras, como observado no trabalho de Chen e colaboradores (2017) e de Mohan e Kanny (2012), para fibras de bambu e sisal, respectivamente. O tratamento, desta forma, conseguiu retirar parcialmente a lignina e hemicelulose, como era de objetivo.

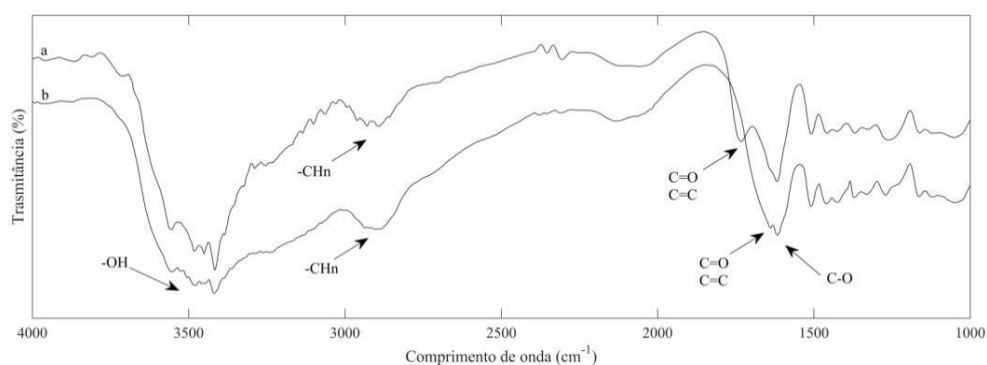


Figura 2. Espectro FTIR para: (a) fibras *in natura* e (b) fibras tratadas quimicamente com NaOH 5% (m/m).

Os espectros obtidos para os bioplásticos (Figura 3), pode-se verificar que os filmes com fibras tratadas, foram que obtiveram maiores umidades, como denota as bandas em $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, relacionadas aos grupos -OH .

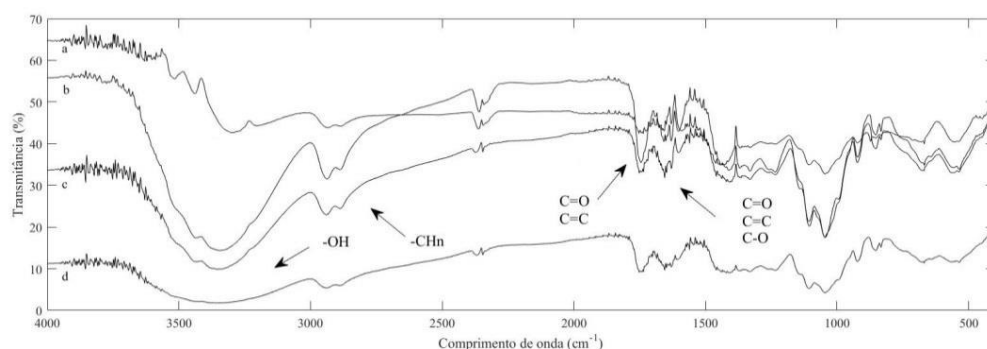


Figura 3. Espectro FTIR para os bioplásticos de pectina com fibras do mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente: (a) Formulação A₁ (fibras *in natura*), (b) Formulação A₂ (fibras tratadas), (c) Formulação B₁ (fibras *in natura*) e (d) Formulação B₂ (fibras tratadas).

A Tabela 5 apresenta os resultados mecânico de tensão na ruptura (TR, MPa), alongamento na ruptura (E, %) e o módulo de elasticidade (ME, MPa) para os filmes de pectina e fibras de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente. Percebeu-se que baixos valores de TR para todos os filmes (0,8146-2,3504 MPa), mostrando que as dimensões utilizadas de fibras fragilizaram a estrutura interna e microestrutura dos filmes. O filme da formulação A₂ (fibras tratadas na maior proporção), se mostrou com valores intermediários, próximos ao da literatura para filmes de pectina com adição de fibras da casca de resíduos industriais agrícolas (Bernhardt et al., 2017) para o máximo alongamento na ruptura. Entretanto, os filmes da formulação A com fibras *in natura* (A₁) apresentou maior valor no módulo de elasticidade.

Tabela 5. Tensão na ruptura (TR), alongamento na ruptura (E) e módulo de elasticidade (ME) para os filmes de pectina com fibras de coco-da-baía seco *in natura* e tratado quimicamente.

Filmes	TR (MPa)	E (%)	ME (MPa)
A ₁	1,91±0,08 ^c	5,06±0,21 ^c	87,36±0,07 ^c
B ₁	0,82±0,01 ^a	4,70±0,08 ^b	32,26±13,60 ^a
A ₂	2,35±0,50 ^c	7,31±1,40 ^d	58,27±8,08 ^b
B ₂	0,82±0,01 ^a	3,71±0,54 ^a	29,16±1,03 ^a

Índices 1 e 2 nas respostas correspondem as fibras de mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente, respectivamente; Média ± desvio padrão; As mesmas letras na mesma coluna não indicam diferença significativa entre os valores das médias (p <0,05).

As Figuras 4 e 5 mostram a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de pectina com as fibras de coco-da-baía seco. É possível perceber que o diâmetro da fibra por vezes excedia ao do filme, criando ondulações e imperfeições na superfície. Deste modo, foi observada a necessidade de se implantar uma maior homogeneidade no uso dos diâmetros das fibras, a fim de se obter filmes mais homogêneos.

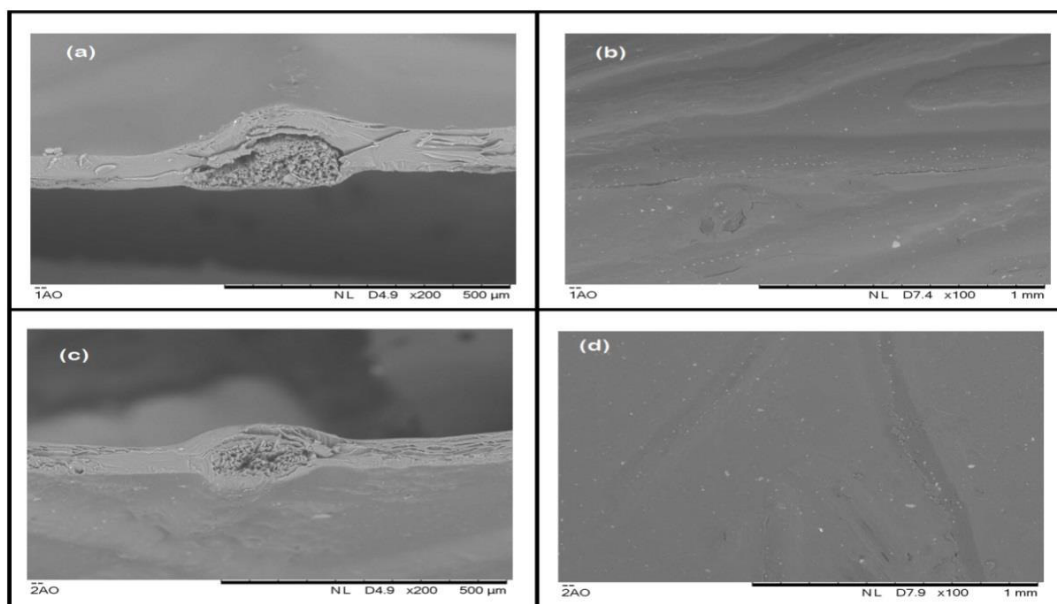


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura dos bioplásticos das formulações A₁ (fibras *in natura*) e A₂ (fibras tratadas), das seções transversais, (a) e (c), e da superfície, (b) e (d), respectivamente.

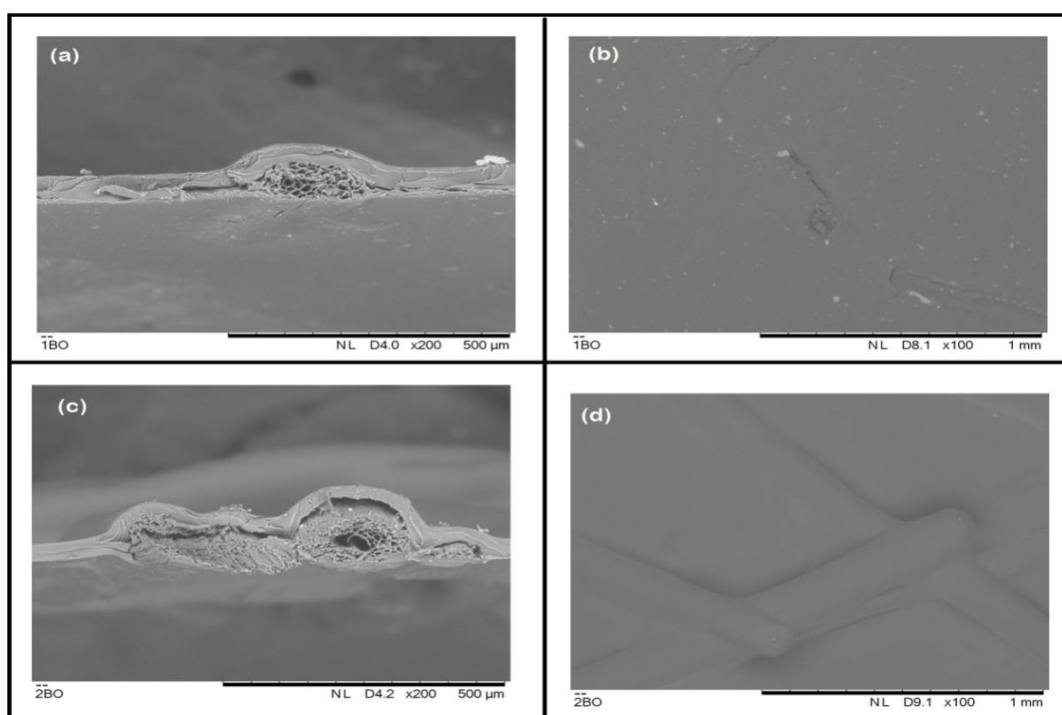


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura dos bioplásticos das formulações B₁ (fibras *in natura*) e B₂ (fibras tratadas), das seções transversais, (a) e (c), e da superfície, (b) e (d), respectivamente.

4. Conclusões

Dado os resultados apresentados é possível perceber que os filmes, em geral, tiveram estrutura homogênea, resistentes a tração e uniformes. As espessuras obtidas e a microscopia eletrônica de varredura revelaram, entretanto, que a superfície e a seção transversal do filme possuíam irregularidades devido às dimensões utilizadas das fibras. O tratamento químico mostrou-se eficiente na remoção parcial da hemicelulose e lignina das fibras, com diminuição dos picos em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ relacionado a estas substâncias; as fibras ocasionaram filmes mais estáveis a solubilização e lixiviação. O efeito do tratamento das fibras não ficou claro em relação às propriedades físico-químicas, mas ocasionou melhor adesão fibra-matriz como mostram os resultados mecânicos, no qual os filmes de formulação com 9 g de pectina/2 g de fibras obtiveram os melhores resultados, com 2,35 MPa de tensão de ruptura, 7,31% de alongamento máximo. É possível, ainda, realizar estudos relacionados à estabilidade térmica do material e a variação do agente plastificante no melhoramento das propriedades mecânicas.

5. Referências

- ALBIMANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Quim. Nova*, v. 36(1), p. 114-122, 2013.
- ASTM E96/E96M-16, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2016.
- ASTMD882-18, Standard test method for tensile properties if thin plastic sheeting, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- BERNHARDT, D. C.; PÉRES, C. D.; FISSORE, E. N.; DE'NOBILI, M. D.; ROJAS, A. M. Pectin-based composite film: Effect of corn husk fiber concentration on their properties. *Carb. Pol.*, v. 164, p.13-22, 2017.
- CHANDRA, R., RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7), 1273-1335, 1998.
- CHEN, H.; YU, Y.; ZHONG, T.; WU, Y.; LI, Y.; WU, Z.; FEI, B. Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of individual bamboo fibers. *Cellulose*, v. 24, p. 333-347, 2017.
- FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Prog. Polym. Sci.*, v. 37, p. 1552-1596, 2012.
- FISHMAN, M. L.; COFFIN, D. R.; ONWULATA, C. I.; KONSTANCE, R. P. Extrusion of pectin and glycerol with various combinations of orange albedo and starch. *Carb. Polym.*, v. 57(4), p. 401-413, 2004.

HUANG, G. Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment. *Mat. Design*, v. 30, n. 9, p. 3931-3984, 2009.

IRISSIN-MANGATAN, J.; BAUDUIN, G.; BAUTEVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. *Euro. Polym. Journal*, v. 37, p. 1533-1541, 2001.

KALIA, S. KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymers composites – a review. *Polym. Eng. Sci.*, v. 49(7), p. 1253-1272, 2009.

LOPES, I.A.; SANTOS JR., J.; DA SILVA, D. C.; DA SILVA, L. J. S.; BARROS, A. K.; VILLA-VÉLEZ, H. A.; SANTANA, A. A. Characterization of pectin biofilms with the addition of babassu mesocarp and whey protein concentrate. *Ameri. Journal Mat. Sci*, v. 7(3), p. 64-70, 2017.

LARA-ESPINOZA, C.; CARVAJAL-MILLÁN, E.; BALANDRÁN-QUINTANA, R.; LÓPES-FRANCO, Y.; RASCÓN-CHU, A. Pectin and pectin-based composite materials: beyond food texture. *Molecules*, v. 23, 2018.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; DA SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificado com glicerol. *Quim. Nova*, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.

MOHAN, T. P.; KANNY, K. Chemical treatment of sisal fiber using alkali and Clay method. *Comp.: Part A*, v. 43, p. 1989-1998, 2012.

NGO, T. M. P.; DANG, T. M. Q.; TRAN, T. X.; RACHTANAPUN, P. Effects of zinc oxide nanoparticles on the properties of pectin/alginate edible films. *Int. Journal Polym. Sci.*, v. 2018, p 1-9, 2018.

ORTIZ, C. M.; SALGADO, P. R.; DUFRESNE, A.; MAURI, A. N. Microfibrillated cellulose addition improved the physicochemical and bioactive properties of biodegradable films based on soy protein clove essential oil. *Food. Hydrocol.*, v. 79, p. 416-427, 2018.

PRASAD, S. V.; PAVITHRAN, C.; ROHATGI, P. K. Alkali treatment of coir fibers for coir-polyester composites. *Journal Mat. Sci.*, v. 18, p. 1443-1454, 1983.

RHIM, J.W.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; HANNA, M. A. Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate. *Indust. Crops Prod.*, v. 15, n. 3, p. 199-205, 2002.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carb. Polym.*, v. 81, p. 83-92, 2010.

SANTANA, A. A., KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. *Braz. Journ. of Chem. Eng.*, v. 30, p. 835-845, 2013.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies in lignocelulosic fibers of Brazil: Part I. *Composites: Part A*, v. 38, p. 1694-1709, 2007.

SEIXAS, F. L.; TURBIANI, F. R. B.; SALOMÃO, P. G.; SOUZA, R. P.; GIMENES, M. L. Biofilms composed of alginate and pectin: effect of concentration of crosslinker and plasticizer agents. *Chem. Eng. Tran.*, v. 32, p. 1693-1698, 2013.

SILVA, M. A., BIERHALZ, A. C. K., KIECKBUSCH, T. G. Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca²⁺ ions: Effect of the plasticizer concentration. *Carb. Polym.*, v. 77(4), p. 736-742, 2009.

SILVA, R. HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Quim. Nova*, Maringá, v.32, n.3, p. 661-671, 2009.

VENZON, S. S.; CANTERI, M. H. G.; GRANATO, D.; DEMEZUK Jr., B.; MACIEL, G. M.; STAFUSSA, A. P.; HAMINIUK, C. W. I. Physicochemical properties of modified citrus pectins extracted from orange pomace. *J. Food Sci. Technol.*, v. 52(7), p. 4102-4112, 2015.

CAPÍTULO 4:

**Development and characterization of
composite alginate biopolymers with added
babassu coconut starch and fibers**

Trabalho submetido na Revista Polymer Engineering and Science em 2019

Development and characterization of composite alginate biopolymers with added babassu coconut starch and fibers

Louryval Coelho Paixão^a; Ilmar Alves Lopes^b; Adones Almeida Rocha^b; Ana Karollyne da Silva Raposo^a; Gustavo Augusto Silva Santos^b; Geyse Adriana Corrêa Ribeiro^c; Allan Kardec D. Barros Filho^d; Audirene Amorim Santana^b

^a*Interdisciplinary Bachelor of Science and Technology, Federal University of Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís - MA, 65080-805, Brazil*

^b*Faculty of Chemical Engineering, Federal University of Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brazil*

^c*Post-graduate Department of Chemistry, Federal University of Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brazil*

^d*Faculty of Electrical Engineering, Federal University of Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brazil*

ABSTRACT: Optimal formulations for polymeric alginate films with added starch from the babassu coconut mesocarp, and fiber removed from the babassu coconut epicarp, were determined as base materials to manufacture utensils such as biodegradable packaging and shopping bags. As from an initial physical evaluation, the selected films: formulations 11 (1.5BCM+0.38BCEF+0.60G) and 13 (0.75BCM+0.38BCEF+2.48G), were submitted to a second reticulation step with the fundamental role of improving the mechanical properties. The fibers added to the polymeric matrix had a positive effect in decreasing the solubility during the two reticulation steps. Complementary trials with the selected formulations confirmed that the material showed a low water absorption tendency, a compact microstructure and a relatively homogenous fiber content. The films obtained after the second reticulation of formulation 13 gave the best results for tensile strength and the elasticity modulus (10.31±0.96 MPa and 476.13±30.02 MPa, respectively). The synergetic formulations stipulated showed potential for application in pilot tests, and hence produce a biopolymer with the necessary properties for biodegradable industrial application.

Keywords: Experimental design, babassu coconut mesocarp, babassu coconut epicarp, characterizations.

1. Introduction

Various types of polysaccharide have been used to manufacture biopolymers in recent years [1-7], due to the growing tendency to substitute polymeric matrixes of fossil origin by others from natural, renewable sources. In addition, such materials are widely applied not only in the manufacture of utensils, but also in the biomedical area and in that of intelligent materials,

mainly due to the fact that these natural polysaccharides possess biocompatibility and bioactivity [8-12].

For example, alginate is a polysaccharide extracted from brown seaweed with the ability to form films for application in the food area as fruit and vegetable coatings [2,13], in the pharmaceutical area as a drug support [9] and as a support for biological catalysts [14].

Starch, the natural energy reserve of vegetables, has also been used to manufacture bioplastic films. The babassu coconut, fruit of a palm tree widespread throughout the Amazon forest (predominantly in the State of Maranhão, Brazil), has a starch rich mesocarp, 66.51% of its mass [15,16], which is widely commercialized as a food source in the mid-northern region of Brazil. The epicarp of the babassu coconut is the fiber rich part of the coconut, generally discarded during the extraction of the mesocarp and kernel [17,18]. The incorporation of the babassu coconut mesocarp and fibers collaborated with the thermal stability and degradation of the composite.

In the production of biopolymers, plasticizing agents such as polyols are widely used to modify the tridimensional structure of the polymer, increasing the flexibility of the films [19]. The use of glycerol has shown positive results [2,13,20] since it has a low commercial value, being a by-product of the biodiesel industry.

The use of salt-based reticulating agents, which make the films more rigid due to the presence of cations which form crosslinks between the chains, has been widely applied [21,22]. Some authors have shown that crosslink sequences formed by using more than one reticulation stage, can be used to obtain greater effects in decreasing the thickness and solubility, amongst other properties [2,23,24].

Despite using plasticizing and reticulating agents in the manufacture of biopolymers, the mechanical resistance of these films is still inferior to those of fossil origin. The use of vegetable fibers to reinforce polymeric composites could be the solution to this problem, improving the mechanical properties of these materials [25].

The analysis of how these different materials behave during the manufacture of biopolymers is of fundamental importance to establish the optimal compositions to manufacture the product. Thus the principle objectives of this study were: 1) develop and select formulations based on a study of the influence of different concentrations of babassu coconut mesocarp, fibers obtained from the babassu coconut epicarp and glycerol, according to their physical and chemical

properties, and 2) study the application of a complementary reticulation stage on the selected films and its effect on the physical, chemical, thermal and mechanical properties.

2. Experimental

2.1 Materials

The following items were used to develop the biopolymers: sodium alginate (A-2033, average molar mass of 90 kDa, intrinsic viscosity of 690 mL/g at 25 °C, composed of 61% mannuronic acid and 39% guluronic acid), obtained from Sigma-Aldrich (USA); glycerol from Synth (Diadema, Brazil); calcium chloride dihydrate from Merck (Darmstadt, Germany); babassu coconut mesocarp, and fiber, extracted from the epicarp, were obtained from the Dom Delgado campus of the Federal University of Maranhão (São Luis, MA, Brazil).

2.2 Treatment of the fibers

The fibers were removed manually, washed with an abundance of chlorinated water (15 ppm) to remove the coarser dirt particles and then cut to a width of approximately 1 cm. The treatment was an adaptation of the methodology of Machado et al. [26], Kalia et al. [27] and Prosad et al. [28], where the fibers were submersed in a 3% (v/v) sodium hydroxide (NaOH) solution for 8 hours at 70 °C. The procedure was repeated twice and the treated fibers then washed by filtration with an abundance of distilled water to remove the NaOH residues and reach a pH value of 7 to denote the absence of alkalinity. They were then dried in an oven (Nova Técnica, model 400-1ND, Brazil) at 60 °C for 24 hours, ground in a knife mill (Model 460*600, Yongsheng, China) and sieved through a 200-mesh vibrating sieve (Tyler, USA).

2.3 Production of the composites, experimental design and analyses

The composite films were prepared according to the methodology used by Santana & Kieckbusch [13] with some adaptations. The alginate, glycerol, and babassu coconut mesocarp and fibers were first blended with 250 mL of distilled water at 5000 rpm for 1 hour in a “*Turrax*” type mechanical blender, according to the trials presented in Table 1. The biopolymer solution was then heated to 50 °C and maintained at this temperature while 22.5 mL of a dilute aqueous solution of calcium chloride dihydrate (concentration of 1.0 g/100 mL in the composite-forming solution) was slowly added at a flow rate of 0.6 mL/min with the aid of a peristaltic pump (Masterflex, model 77120-70, USA). A low flow rate and strong agitation were necessary to avoid local gelling [2]. Aliquots (250 mL) of the solution were poured onto rectangular, 21 cm x 29.7 cm glass plates and dried in an oven (Nova Técnica, model 400-1ND, Brazil) at 40 °C

for 24 hours. The composites were then removed from the supports and stored in desiccators with RH of approximately 50% at a temperature of 25 °C (± 2 °C) for later characterization. The biopolymers so obtained were called first stage composite films.

The reticulation process was then complemented in a second step (2nd stage) by totally immersing the composite films in 50 mL of a dilute aqueous solution of calcium chloride dihydrate (3.0 g/100 mL) containing glycerol (3.0 mL/100 mL) for 5 minutes at room temperature 25 °C (± 2 °C). The treated composite films were drained, placed on an acrylic plate with the borders held in place by a frame made of stainless-steel tubing to avoid wrinkling, and placed in a tunnel dryer with a parallel air flow of 1.1 m/s at 30 °C and RH above 60% for 24 hours. They were then conditioned in the same way as the first stage composite films in desiccators with RH of approximately 50% and a temperature of 25 °C (± 2 °C), until characterized. Only the films selected in the 1st stage, showing better results in the physical and chemical evaluations, were submitted to the 2nd stage.

An experimental design was used to evaluate the mixtures considering four response variables, mainly related to less water vapor permeability and solubility of the composite films. An experimental mixture design and triangular response surface, with a three-factor simplex-lattice design, inferior points and overall centroid was used to obtain a model and response surface. The independent variables evaluated were the concentrations of babassu coconut mesocarp (BCM), babassu coconut epicarp fibers (BCEF) and glycerol (G). Table 1 presents the fourteen trials of the experimental design. The response variables taken into consideration were the moisture contents, solubility, thicknesses and water vapor permeability. The amount of alginate was fixed at 6 g for all formulations.

2.3.1 Visual aspect

A subjective analysis was carried out in order to evaluate the visual aspects of the composite films, analyzing the visual parameters of homogeneity (absence of insoluble particles and uniform color), ease of removing from the support, transparency and flexibility. Films not presenting these characteristics were disposed of.

2.3.2 Thickness (δ)

This was determined using a digital micrometer (model MDC-25S, Mitutoyo, Japan) with a resolution of 0.01 mm, taking five measurements at different symmetrical points in a total area of 50.3 cm².

2.3.3 Moisture content (ω)

A gravimetric method was used drying in an oven (Solar, SL-100A, Brazil) at 105 °C for 24 hours according to the AOAC methodology n° 926.12 [29]. The moisture content was determined in triplicate for each formulation and expressed as the mass fraction after calculating the mean.

2.3.4 Water solubility (S)

This was determined in triplicate using the adapted methodology of Tapia-Blácido et al. [30], in which the masses determined for each composite film (m_i) were immersed in 50 mL distilled water and shaken constantly in a table shaker (model 3545-40-EA, Termo Fisher Sci Inc, USA) for 24 hours at room temperature (25±2 °C). The material was then dried in an oven (Nova Técnica, model 400-1ND, Brazil), at 105 °C for 24 hours to obtain the dry mass (m_f), and the solubility calculated according to Equation 1:

$$S = \left\{ \frac{m_i(1-\omega)-m_f}{m_i(1-\omega)} \right\} \times 100 \quad (1)$$

2.3.5 Water vapor permeability (WVP)

The water vapor permeability (WVP) was determined using a gravimetric method according to the methodology E95-96 [31]. Rectangular samples with areas of approximately 36 cm² were cut from each composite film and placed on acrylic pots filled to the brim with anhydrous calcium chloride (Êxodo, Brazil) to maintain the moisture content inside the pot at approximately 0%. The composites were carefully placed on top of the pots, which were then placed in another flask containing a NaCl solution (Synth, Brazil) at the bottom to establish a relative humidity of 75%, thus obtaining a difference in the vapor pressure. The rate of increase of the total mass of the composite film was obtained by monitoring the measurements for 72 hours to obtain the permeability of water through the film. The WVP values were obtained using Equation 2:

$$PVA = \left[\frac{G\delta}{A_e\Delta P_a} \right] \times F \quad (2)$$

Where δ is the thickness of the composite film (mm), G the water permeability rate (g/day), calculated from the linear regression of the ratio of mass per time, A_e is the area of the film surface exposed (m²), ΔP_a is the partial pressure of the water through the composite (kPa). F is a correction factor which takes into account the additional resistance to the transfer of a mass of water vapor through a film stagnated with air between the surface of the calcium chloride

layer and the film [13]. For the methodology used, this correction was very close to 1.0 and was not considered.

2.3.6 Scanning electronic microscopy (SEM)

The aspect of the surfaces of the cast strips and details of the fractured sections of the composite films (physically fractured under nitrogen) were examined using scanning electron microscopy (TM3030, Hitachi, Japan) operating at an accelerating voltage of 5 kV. The specimens were mounted on aluminum stubs and sputter coated with gold (Balzers Union, Balzers, Liechtenstein). The structure of each sample was evaluated using dispersive energy and density displacement spectrometry to resolve the microscope data.

2.3.7 Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy

FTIR spectra of the starting materials (alginate, BCM, BCEF) and the blend were obtained using an IR-Prestige spectrophotometer (IR-Prestige, Shimadzu, Japan). All spectra were recorded in the absorbance ATR mode by accumulating 128 scans at room temperature (25 ± 2 °C) with a resolution of 4 cm^{-1} in the spectral region of $400 - 5000 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.8 Mechanical properties

The tensile strength (TS, MPa), elongation at break (E, %) and the elasticity modulus (EM, MPa) were directly determined for both formulations in a universal testing machine (model XLW(B), Labthink, USA) at a temperature of $25 \text{ °C} (\pm 2 \text{ °C})$ and relative humidity of $55 \pm 3\%$, according to standard method D-882 of the ASTM International Methods [32]. The thicknesses of a minimum of twelve $10 \times 2.5 \text{ cm}$ film samples were pre-determined from the arithmetic mean of ten measurements taken at random points on the composite films. A computer was used to register the stress-deformation curves and the tensile properties were calculated using the machine software. A velocity of 1 cm/s was used in the tensile strength test.

2.3.9 Drying kinetics

The composite films were dried in a convective oven (Nova Técnica, model 400-1ND, Brazil) with air temperatures of 50, 60 and 70 °C at constant velocity. The samples were placed in stainless steel trays (length 20 cm, width 15 cm and thickness varying from 0.5 to 1.5 cm), and dried to constant weight, weighing at pre-defined intervals. After reaching equilibrium, the samples were placed in a vacuum oven (Squaroid, Lab-Line, Melrose Park, IL) and heated at 105 °C for 24 hours to obtain the dry mass. The final moisture contents of the composite films were determined at the end of the drying process, the kinetic results being represented as a

function of the moisture content on a dry weight basis. The kinetic thin layer models of Page, Lewis, Henderson-Pabis, Weibull, Peleg and Midilli, Equations (3) – (8), respectively, were used to model and simulate the behavior of the drying kinetics of the films at the different temperatures [33].

$$X = X_e + (X_0 - X_e) \exp(-kt^N) \quad (3)$$

$$X = X_e + (X_0 - X_e) \exp(-kt) \quad (4)$$

$$X = X_e + (X_0 - X_e) a \exp(-kt) \quad (5)$$

$$X = X_e + (X_0 - X_e) \exp\left(\frac{t}{k_1}\right) \quad (6)$$

$$X = X_0 - \left(\frac{t}{k_1 + k_2 t}\right) \quad (7)$$

$$X = X_e + (X_0 - X_e) \exp(-k_1 t^{k_2}) + k_3 t \quad (8)$$

Where X is the moisture content at time t (kg/kg, d.w.b.), X_0 is the initial moisture content (kg/kg, d.w.b.), X_e is the moisture content at equilibrium (kg/kg, d.w.b.), k , are the drying velocity constants (s^{-1}), and a and N are constants [34].

Non-linear regression methodology was used to adjust the experimental data for the equilibrium moisture content to the results of the models in order to determine the parameters of the models, varying the coefficients of the equations, using Matlab version 2013b software. The terms used to evaluate the goodness of fit were the correlation coefficient (R^2) and the root mean square error (RMSE). The highest value for R^2 indicated the best model [35]. Another parameter was that the mean relative error (MRE) (Equation 9) between the experimental and calculated data be minimum.

$$MRE(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left| \frac{X_e - X_e^*}{X_e} \right| \quad (9)$$

Where X_e^* represents the equilibrium moisture content predicted by the fitted models.

3. Results and discussion

The composite films had good visual aspects before and after applying the complementary reticulating solution (2nd stage). All 14 trials had apparently homogenous structures with a brownish color (due to the presence of the babassu coconut mesocarp) and were relatively

transparent, continuous and flexible (in most of the trials that contained glycerol) and could easily be removed from the support. In some cases, the borders of the films showed faults due to the start of the process of removing the film from the glass plate (Fig. 1). The films without glycerol had a rough appearance and were ‘dry’ to the touch, similar to a piece of Kraft paper.



Figure 1. Photograph of a composite alginate film with added starch and babassu coconut fibers (formulation 13).

3.1 Response surface analysis

Table 1 shows the results of the physicochemical characterizations of the biopolymers using the experimental mixture design, with 14 formulations for the composite films of alginate, babassu coconut mesocarp and babassu coconut epicarp fibers.

According to this table, the moisture contents presented a wide range of values, varying from 3.52 to 41.71%, referring to formulations 2 (with the maximum fiber content) and 3 (with the maximum glycerol content), respectively. These values were in the range of alginate films plasticized with glycerol (19.89%) [2] and composite films of pectin with babassu coconut mesocarp (3.93 – 9.58%) [1].

The determination coefficient (R^2) for the fitted model was 96.00% and Fig. 2a shows the response surface for the moisture contents of the composites. An analysis of Fig. 2a shows that the lowest moisture contents were obtained with the smallest G concentrations and highest BCM concentrations, a fact also observed by Da Silva et al. [1] and Maniglia et al. [11], since, although the babassu coconut mesocarp has a high swelling capacity, the presence of glycerol creates a plasticizing system, controlling the moisture content of the composite. According to

Müller et al. [29], this process is associated with the synergic effect that occurs when the BCM is dispersed with G. However, higher fiber contents ($\text{BCEF} \geq 1.5 \text{ g}$) also make the moisture content decrease.

With respect to solubility, the values varied from 5.06% (formulation 7) to 51.01% (formulation 3), values lower than those found by Santana & Kieckbusch [13] (values of 100%) and close to those found by Ortiz et al. [3] (32 to 43%) (see Table 1). Although less soluble composites are desirable for certain applications where a degree of insolubility is required to maintain the integrity of the product [37], such as shopping bags, the least soluble composites were fragile and crumbly, with little or no elasticity (formulation 6). The composite from formulation 8, which contained no fiber, was more soluble than those containing fiber and glycerol, a positive result, showing that the fibers created a structural arrangement that made the films less soluble. According to Da Silva et al. [1], the solubility of the composites depends on the interaction between the cellulose fibers and the plasticizer, where a high lignin content on the surface promotes a greater surface resistance of the composite, causing chemical absorption reactions and difficult thermal reactions. In the present case, the BCM and BCEF concentrations caused a reticulation of the composites due to alignment of the polymeric matrix fibers [1,11,17,38], making them more resistant to dissolution.

The R^2 for the fitted solubility model was 0.76, indicating that the model explained 76.00% of the variation observed in the data. The model presented significant regression at the 95% level of confidence ($F_{\text{calculated}} > F_{\text{tabulated}}$) and a non-significant lack of fit at the same level of confidence ($F_{\text{calculated}} > F_{\text{tabulated}}$). This could have occurred due to good repeatability of the central points (formulations 10 and 14), that is, when the pure error was much less than the lack of fit. Figure 2b shows the response surface. As shown in Table 1, the solubility was influenced by the fiber concentrations (binary and ternary mixtures), obtaining smaller values for the higher concentrations.

The thicknesses of the films varied from 0.11 mm (formulations 3, 5 and 8) to 0.33 mm (formulation 12). In general, the thickness of the composites was small when compared to those produced with alginate-chitosan [4] and similar to composites elaborated with citric pectin/babassu coconut mesocarp/whey protein isolate [17] and citric pectin/babassu coconut mesocarp [1].

The model presented regression and a significant lack of fit at the 5% level of significance ($F_{\text{calculated}} > F_{\text{tabulated}}$), indicating a lack of repeatability of the central points. This could be

explained by the position in which the thickness of the composite was determined, such that there could have been a greater presence of fibers in some parts of the films. The R^2 of the fitted model was 88.00%, making it possible to extract the response surface presented in Figure 2c, where the smallest thicknesses were found for the lowest BCM and BCEF concentrations and largest G concentrations (binary mixtures of the formulations 5 and 8 and ternary mixture of formulation 13).

The control of the thickness by the methodology used was evident from the values for water vapor permeability shown in Table 1, which varied from 3.52 (formulation 8) to 16.14 g.mm/m².day.kPa (formulation 6). These values were similar to those obtained by Da Silva et al. [1], Lopes et al. [17] for composites made from pectin and from soy protein with the addition of babassu coconut mesocarp, respectively, and smaller than those obtained for composites made from alginate-chitosan [4] and mainly from nanofiber loads [25,26,39], but such loads are very expensive as compared to those of the present study.

The determination coefficient was 0.98, indicating that the model explained 98.00% of the data studied. Due to the good repeatability of the central points, the model presented significant regression at the 95% confidence level ($F_{\text{calculated}} > F_{\text{tabulated}}$) and a non-significant lack of fit at the same confidence level ($F_{\text{calculated}} > F_{\text{tabulated}}$), indicating that the pure error was much smaller than the lack of fit. Figure 2d shows the response surface for the WVP, showing that smaller WVP values were obtained for intermediate G concentrations and smaller fiber contents.

Table 1. Responses obtained for the experimental designs to composites filmes.

Encoded values				Real values			ω	S	δ	WVP
Trial	BCM	BCEF	G	BCM (g)	BCEF (g)	G (g)	(%, w.w.b)	(%, w.w.b)	(mm)	(g.mm/m ² .dya.kPa)
1	1	0	0	2.25	0.00	0.00	5.32±2.37	21.20±3.68	0.12±0.01	4.14±0.57
2	0	1	0	0.00	2.25	0.00	3.52±0.28	11.42±2.11	0.33±0.01	14.64±1.56
3	0	0	1	0.00	0.00	3.75	41.71±1.72	51.01±1.70	0.11±0.00	4.38±0.28
4	1/3	2/3	0	0.75	1.50	0.00	11.72±1.55	10.64±3.73	0.33±0.03	15.49±1.65
5	1/3	0	2/3	0.75	0.00	2.48	27.71±0.07	29.66±1.19	0.11±0.01	5.36±0.45
6	0	1/3	2/3	0.00	1.50	2.48	24.24±1.56	28.32±0.92	0.32±0.04	16.14±0.00
7	2/3	1/3	0	1.50	0.75	0.00	20.17±1.57	5.06±1.48	0.32±0.03	12.20±2.80
8	2/3	0	1/3	1.50	0.00	1.28	9.09±0.00	38.64±1.14	0.11±0.00	3.52±0.35
9	0	2/3	1/3	0.00	1.50	1.28	8.69±1.49	29.86±1.14	0.30±0.01	8.82±0.79
10*	1/3	1/3	1/3	0.75	0.75	1.28	16.00±0.40	38.30±4.86	0.26±0.04	9.26±0.17
11	2/3	1/6	1/6	1.50	0.38	0.60	11.58±0.64	32.09±1.36	0.26±0.01	7.89±0.53
12	1/6	2/3	1/6	0.38	1.50	0.60	10.12±0.56	33.07±3.30	0.29±0.06	13.63±0.89
13	1/6	1/6	2/3	0.75	0.38	2.48	26.22±0.49	37.13±3.93	0.12±0.01	6.39±0.38
14*	1/3	1/3	1/3	0.75	0.75	1.28	18.11±1.16	37.74±1.41	0.21±0.02	9.46±0.42

BCM -concentrations of babassu coconut mesocarp; BCEF - concentrations of babassu coconut epicarp fibers; G - concentrations of glycerol.; * Trial 10 and 14 are the same.

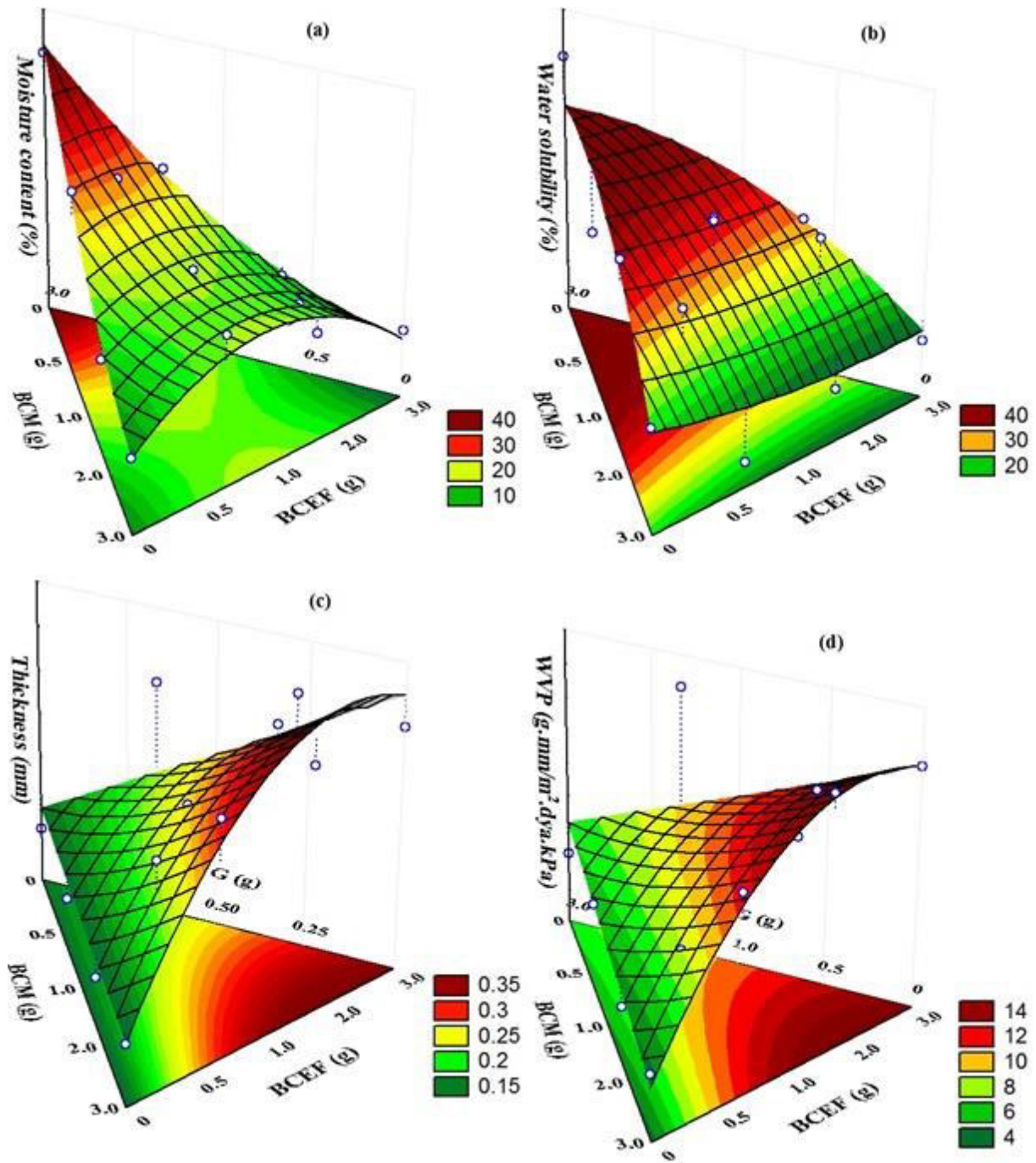


Figure 2. Response surface plots for: (a) moisture content, (b) water solubility, (c) thickness and (d) water vapor permeability.

3.2 Selected formulations

The ternary mixtures of formulations 11 ($1.5\text{BCM} + 0.38\text{BCEF} + 0.60\text{G}$), hence forth denominated as 11AMF, and 13 ($0.75\text{BCM} + 0.38\text{BCEF} + 2.48\text{G}$), henceforth denominated as 13AMF, were selected because they presented good visual aspects, good malleability and flexibility and were easy to remove from the support, as well as showing low WVP values and

intermediate values for moisture content and solubility (according to the optimization obtained from the response surfaces). Thus, these composites were submitted to the complementary reticulation procedure (2nd stage) to further improve their properties, as indicated in the literature [9,13,24]. Table 2 shows the results obtained.

Table 2. Moisture content (ω), thickness (δ), water solubility (S) and water vapor permeability (WVP), of composites films of alginate, BCM and BCEF (1nd and 2nd Stage).

Selected formulations	ω (%)	S (%)	δ (mm)	WVP (g.mm/m ² .dya.kPa)
11AMF-R1	11.58±0.64 ^a	32.09±1.36 ^a	0.26±0.01 ^b	7.89±0.53 ^b
11AMF-R2	25.76±1.01 ^c	31.42±2.07 ^a	0.25±0.02 ^b	9.22±0.35 ^c
13AMF-R1	26.22±0.49 ^c	37.13±3.93 ^b	0.29±0.06 ^c	6.39±0.38 ^a
13AMF-R2	18.64±2.63 ^b	35.08±3.76 ^b	0.20±0.01 ^b	9.84±0.86 ^{cd}

R1 e R2: first stage crosslinking and second stage crosslinking (complementary crosslinking), respectively; Mean $\pm$ standard deviation; The same letters in the same column indicate no significant difference between the values for the means ($p < 0.05$).

Table 2 shows that the complementary reticulation had no positive effects on the composites with respect to the properties analyzed, showing a relative increase in moisture content (from 11.58 to 25.76% for the composite from formulation 11AMF), and increase in WVP. It appears that the moisture absorbed by the fibers during the second reticulation was responsible for the observed effects, since the drying process carried out in the wind tunnel took place at room temperature (approximately 28±2°C). The treatment applied to the fibers left them more susceptible to water absorption, as confirmed by the study of Paixão et al. [31]. Another point to be analyzed with respect to the 2nd stage was that the glycerol did not collaborate in closing the polymer chain, as with the exclusive use of CaCl₂ [9,17], such that the increase in the chain resulted in greater water vapor permeability.

Table 3 shows the mechanical properties of the selected composite films. The tensile strength is an indication of the maximum force the film can support before rupture, whilst stretching reflects the maximum elasticity before rupture. According to the data, the composite film of formulation 13AMF-R1 presented the best plasticity, expressed as greater stretching and lower tensile strength when compared to the same film after the complementary reticulation (13AMF-R2). The addition of a complementary reticulation with CaCl₂ slightly improved the tensile strength, making the composite film less plastic as reflected in its reduced stretching ability

(23% less stretching than that of the 1st stage). In general, the increase in stress and decrease in stretching ability in the presence of CaCl₂ are commonly referred to as the “anti-plasticization” effect. Although not completely understood, it is accepted that the anti-plasticization effect occurs when a small amount of additive favors more compact hydrogen bonding between the components, decreasing the free volume and mobility of the molecular polymer [40]. This probably occurs mainly in the amorphous phases [41].

Another important factor was the structural arrangement of the fibers, which, despite collaborating in decreasing the solubility of the composite, as cited above, ended up by decreasing the rigidity, mainly when the values found for the 1st stage composites were observed. This fact can be explained by the fact that the fibers interrupt the network of the alginate-starch matrix [11,41]. As expected, the 2nd stage composites were less flexible than those of the 1st stage (7.60 to 1.77% in the 2nd stage for the 13AMF composites, for example), since they were more compact (see Fig. 2 (b) and 2 (d)). This caused an increase in rigidity of the films, resulting in higher tensile stress and elasticity modulus values for the composites of formulation 13AMF-R2.

Table 3. Tensile Strength (TS), elongation at break (e), Young's Modulus (E), of composites films of alginate, BCM and BCEF (1nd and 2nd Stage).

Selected formulations	TS (MPa)	e (%)	E (MPa)
11AMF-R1	4.48±0.70 ^b	4.18±0.57 ^b	164.47±32.12 ^b
11AMF-R2	3.90±0.81 ^b	3.28±0.90 ^b	135.58±19.43 ^b
13AMF-R1	1.13±0.34 ^a	7.60±1.02 ^c	13.93±3.14 ^a
13AMF-R2	10.31±0.96 ^c	1.77±0.36 ^a	476.13±30.02 ^c

R1 e R2: first stage crosslinking and second stage crosslinking (complementary crosslinking), respectively; Mean ± standard deviation; The same letters in the same column indicate no significant difference between the values for the means (p < 0.05).

The composites of the formulation 11AMF-R1 (1st stage) presented slightly better values for the mechanical properties than those from the 2nd stage of the same formulation (although not statistically significant at 5%). Apparently, the greater amount of mesocarp in this formulation caused the low mechanical performance of these films, as also observed by Maniglia et al. [11] for films obtained from mesocarp flour.

Fig. 3 shows the SEM micrographs of the composite films selected in the 1st and 2nd stages, revealing the morphology of the material analyzed. The calcium chloride crystals used in the

first reticulation are evident in the 1st stage films, whereas in the 2nd stage films, both these and those washed from the surface had been incorporated into the internal structure (Fig.3 (a), (c), (b)& (d)).

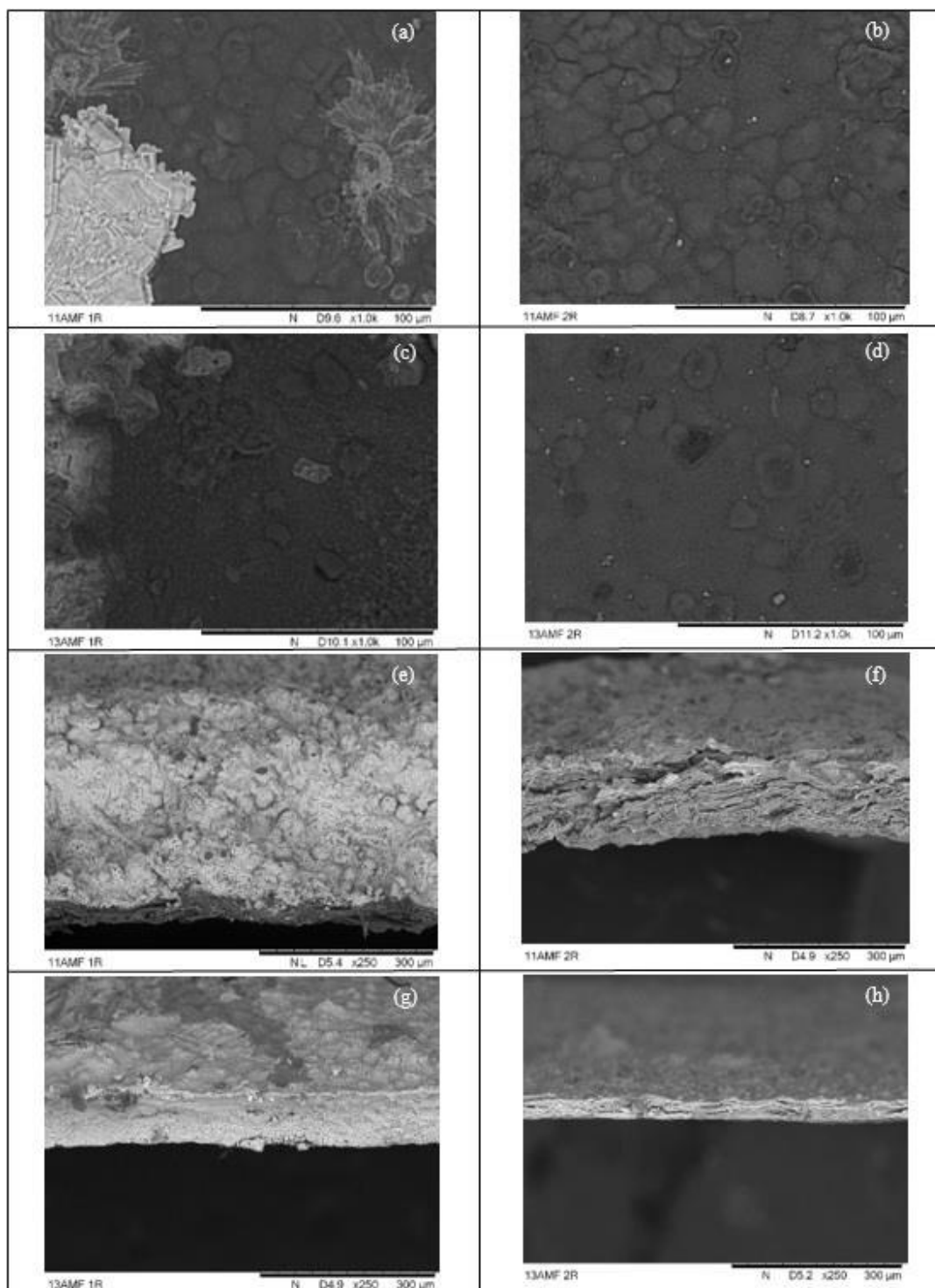


Figure 3. Micrographs of the surfaces ((a), (c), (b) and (d)) and of the cross sections ((e), (g), (f) and (h)) corresponding to the selected composites, 11AMF-1R, 13AMF-1R, 11AMF-2R and 13AMF-2R, respectively.

The morphology of the babassu fibers with its high crystallinity index and the well applied alkaline treatment, collaborated with the good compacting of the fiber-matrix system shown in Fig. 3, as also demonstrated in earlier studies [42,43,44]. The effect of the reticulation agent calcium cations on the areas produced by the alkaline treatment, may have caused a better connection between the components of the system by way of intermolecular bonds.

Since Brazil is one of the main World producers of vegetable fibers from agricultural residues [45,46], and there is a need to incorporate cheap procedures in the production of fibers for industrial ends, as analyzed by Yang et al. [47], one must review the need to produce nanocomposites for use in the production of single-use utensils such as food packaging and “disposable” products, where a good cost-benefit relationship is not found. Thus, the treatment of the fibers carried out here, with its promising results, as compared to materials containing nano-charges, shows the possibility of producing similar, but cheaper materials.

The microscopical analysis also indicated the good homogeneity and spreading of the babassu coconut mesocarp starch granules, where they can be seen to be well incorporated into the structure of the alginate matrix. Da Silva et al. [1], using pectin to produce composite films with the addition of babassu coconut mesocarp, obtained similar results with respect to the rupture of the hydrated granules, confirming that the methodology presented was well carried out.

However, the micrographs of the ruptured cross-sections showed small differences between the samples. Both were characterized by presenting a dense matrix, apparently without phase separation between the components [48,49]. The rupture of the composites 11AMF-R1 and 13AMF-R1 created a slightly rougher surface than that observed for the composites with the complementary reticulation (flat brittle rupture), showing small changes in the mechanical properties of these composites due to a more plastic behavior.

The composite films from formulation 13AMF (1st and 2nd stages) presented more homogenous surfaces and cross-sections. Compacting of the film due to the second reticulation could also be seen, as indicated in the literature [13,50]. Another factor collaborating with the good morphology of this composite was the larger amount of glycerol present, since this plasticizer together with the CaCl₂ was able to produce this effect [11].

Fig.4 shows the Fourier transformed infrared spectra of the selected composite films. In this figure one can identify a wide band centered between 3600 and 3200 cm⁻¹, corresponding to the axial stretching of the -OH groups, and other bands at approximately 1620 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹ and 1050 cm⁻¹, related to the stretching of the asymmetric -COO, symmetric -COO and C-O-

C groups, respectively. One can understand that the peaks between 1290 and 1600 cm^{-1} of the formulations 13AMF-R1 and 13AMF-R2 indicate the high reticulation degree of these films, considering that the interaction of the $-\text{COO}$ groups with the Ca^{2+} ion of the reticulating agent CaCl_2 occur between these groups [50]. The less intense band located near 2775 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} could be attributed to the axial or angular deformation that occurs in the C-H glycosidic ring.

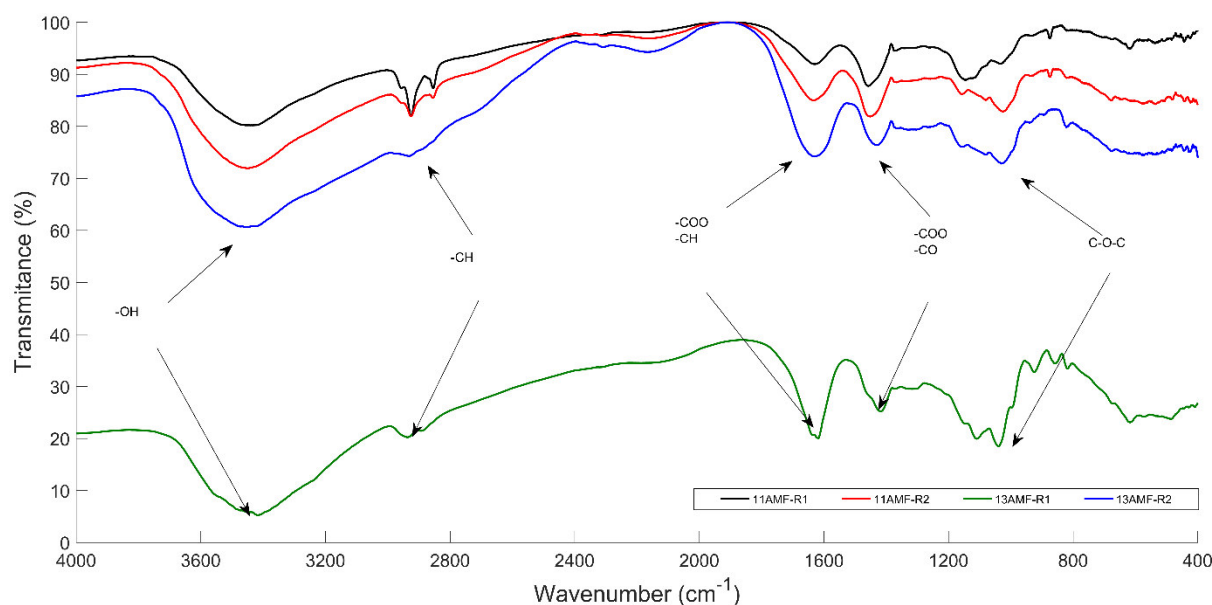


Figure 4. FTIR spectra of the selected composites (11AMF-R1, 13AMF-R1, 11AMF-R2 and 13AMF-R2).

As observed by Da Silva et al. [1], Lopes et al. [17] and Maniglia et al. [11], the decrease in the $-\text{OH}$ peaks could be related to the interaction between polar groups of the biopolymers involved and the presence of moisture in the material. This shows that the effects of the components and of the second reticulation tend to decrease these polar interactions and consequently, moisture absorption.

The kinetics of the drying of the reformulated films were determined at different temperatures (50, 60 and 70 $^{\circ}\text{C}$) and the experimental results can be seen in Fig. 5.

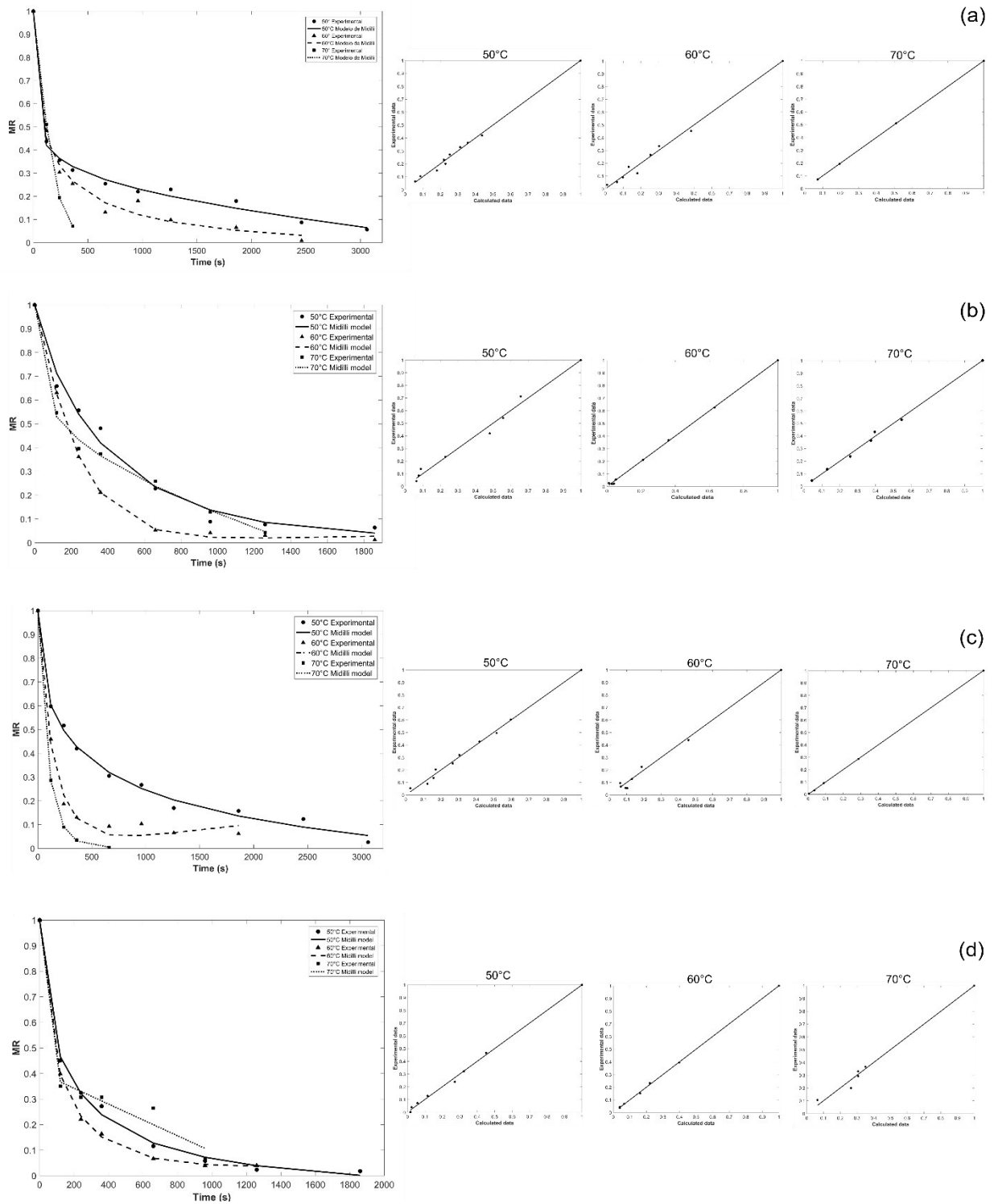


Figure 5. Experimental values for the drying kinetics of the selected composites simulated using the Midilli model. The figure on the right indicates the residuals between the experimental values and those predicted by the model.

Fig. 5 shows equilibrium moisture contents (X_e) of 0.1799, 0.1056 and 0.0869 kg/kg (d.w.b) for the film 11AMF-R1, of 0.0950, 0.2746 and 0.0433 kg/kg (d.w.b) for the film 11AMF-R2,

of 0.1899, 0.0502 and 0.0325 kg/kg (d.w.b) for the film 13AMF-R1, and of 0.0953, 0.1258 and 0.0812 kg/kg (d.w.b) for the film 13AMF-R2, corresponding to the drying times of 3060, 1860 and 660 s at temperatures of 50, 60 and 70 °C, respectively. These results show that the formulation with the largest amount of plasticizer (13AMF) presented the highest water evaporation rate from the filmogenic matrix; this rate being more expressive with decreasing order of temperature, that is $70^{\circ}\text{C} > 60^{\circ}\text{C} > 50^{\circ}\text{C}$. Thus, one can say that these films have a microstructure with open channels that allows for the exchange of water with the desiccation system [51]. These channels are formed by regrouping of the alginate, mesocarp and babassu coconut fibers with the plasticizer, forming a homogenous surface, as seen in the microscopic analyses. These results were similar to those reported for the composite pectin/babassu coconut mesocarp/glycerol films [1].

The behavior of a typical drying process is sigmoidal, showing periods of heating, constant rate and falling rate. Since the Midilli model was well adapted to the film drying kinetics, it could be used to describe the general drying behavior (Fig. 5).

The parameters for the Lewis, Page, Henderson-Pabis, Weibull, Peleg and Midilli models were found by way of “nlinfit” and “nlparci” non-linear fitting regression using the Matlab software (MathWorks Inc., Natick, USA). Table 2 shows the results obtained in the modelling of the drying kinetics, where the empirical Midilli model best represented the behavior of the data for the selected composites in the two reticulation stages, with $R^2 > 0.977$ and $\text{MRE} < 26.254\%$, as confirmed by the graphs in Fig. 5 where the curve of the model fits the experimental points and the residual error graph shows little deviation between the experimental and simulated data. The R^2 results above 0.96 demonstrate the good fit of the models that describe the drying curves, although the MRE for some models at some temperatures was high, showing poor correlation between the experimental and calculated data, noting results above 15%. This can be explained by irregularities in the distribution of the fiber-matrix system. In general, one can observe an increase in the parameter k with increase in temperature for the different formulations studied.

Table 4. Results of the modelling and simulation of the drying kinetics of the selected composites (11AMF-R1, 13AMF-R1, 11AMF-R2 and 13AMF-R2).

Model	Parameter	11AMF-R1			11AMF-R2			13AMF-R1			13AMF-R2		
		50°C	60°C	70°C	50°C	60°C	70°C	50°C	60°C	70°C	50°C	60°C	70°C
Page	k	0.18	0.08	0.01	0.01	0.00	0.03	0.04	0.07	0.01	0.04	0.05	0.21
	N	0.32	0.48	1.26	0.84	1.06	0.59	0.52	0.55	0.93	0.60	0.61	0.32
	R ²	0.99	0.99	1.00	0.99	1.00	0.98	1.00	0.97	0.99	0.99	1.00	0.96
	MRE (%)	18.07	19.92	2.12	17.87	13.32	25.84	16.04	13.43	11.53	19.26	11.00	33.29
Lewis	k	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
	R ²	0.88	0.96	0.99	0.99	0.99	0.99	0.94	0.99	0.99	0.97	0.99	0.85
	MRE (%)	62.33	56.13	15.97	20.52	33.57	31.79	45.44	52.66	21.29	48.32	47.71	45.71
Henderson-Pabis	k	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	a	0.79	0.95	1.01	0.96	1.01	0.91	0.84	0.99	0.99	0.95	0.98	0.90
	R ²	0.76	0.95	0.99	0.98	0.99	0.92	0.91	0.99	0.99	0.97	0.99	0.78
	MRE (%)	54.20	55.11	15.70	19.53	33.57	24.40	32.89	52.63	21.25	45.45	47.25	42.95
Weibull	k ₁	276.93	219.99	157.72	428.05	240.87	322.85	488.67	157.50	97.35	214.27	154.20	208.30
	R ²	0.88	0.96	0.99	0.99	1.00	0.94	0.94	0.99	1.00	0.97	0.99	0.85
	MRE (%)	62.33	56.13	15.97	20.52	33.57	31.79	45.45	52.66	21.29	48.32	47.71	45.70
Peleg	k ₁	98.16	111.35	164.17	309.68	81.43	177.36	235.37	77.99	56.12	120.99	81.43	59.93
	k ₂	1.13	1.01	0.60	0.85	0.96	0.97	1.03	1.00	0.90	0.95	0.96	1.15
	R ²	0.97	0.99	0.99	0.98	1.00	0.97	0.98	0.98	0.99	0.99	1.00	0.94
	MRE (%)	30.56	69.75	9.93	23.57	10.78	27.88	35.39	21.20	130.88	19.74	10.78	40.34
Midilli	k ₁	0.05	0.01	0.01	0.05	0.04	0.91	0.33	0.09	0.00	0.01	0.00	0.00
	k ₂	0.46	0.89	0.94	0.56	0.66	0.00	0.22	0.46	1.31	0.86	1.10	0.31
	k ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14
	R ²	0.99	0.99	1.00	0.99	1.00	0.98	0.99	0.99	1.00	0.98	1.00	0.99
	MRE (%)	18.78	21.42	8.07	26.37	4.79	17.94	8.87	4.07	2.79	16.18	26.25	5.07

4. Conclusions

As from initial physical evaluations, composite alginate films with the addition of babassu coconut starch and fibers were selected (formulations 11 and 13) and submitted to a complementary reticulation, which had a fundamental role in improving the mechanical properties. The use of babassu coconut fibers in the biopolymers showed a positive character in decreasing the solubility in the two reticulation stages applied, possibly due to the creation of a structural arrangement that left the material more resistant to aqueous leaching. The drying kinetics showed that the Midilli model presented the best fit for the drying of the films ($R^2 > 0.977$ and $MRE < 26.254\%$), obtaining high drying rates, which could be related to the tendency for low moisture absorption. The films obtained from the second reticulation of formulation 13 showed the best results for tensile strength of 10.31 ± 0.96 MPa and for the elasticity modulus of 476.13 ± 30.02 MPa. Thus, one can affirm that the synergetic addition of the components provided resistant, homogenous films with a low water absorption tendency, showing promise for the production of biodegradable packaging.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Bio-resources Products & Processes Laboratory, Analysis of Materials Laboratory and the Analytical Center of the Federal University of Maranhão, Brazil, for allowing the use of their space and equipment for the analyses. They are also grateful to the Foundation for Scientific Research & Development of Maranhão – FAPEMA and to the Brazilian National Science & Technology Council – CNPq for their financial support.

5. References

1. Da Silva DC, Lopes IA, Da Silva LJS, Barros Filho AKD, Villa-Véllez HA, Santana AA. Physical properties of films based on pectin and babassu coconut mesocarp. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;130:419-428.
2. Fishman ML, Coffin DR, Onwulata CI, Konstance RP. Extrusion of pectin and glycerol with various combinations of orange albedo and starch. *Carbohydrate Polymers*. 2004;57:401-413.
3. Ortiz CM, Salgado PR, Dusfrene A, Mauri AN. Microfibrillated cellulose addition improved the physicochemical and bioactive properties of biodegradable films base on soy protein and clove essential oil. *Food Hydrocolloids*. 2018;79:416-427.

4. Barroqueiro ESB, Prado DS, Barcellos STA, et al. Immunomodulatory and Antimicrobial Activity of Babassu Mesocarp Improves the Survival in Lethal Sepsis. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. 2016;2016:1-7.
5. Maniglia BC, Tessaro L, Lucas AA, Tapia-Blácido DR. Bioactive films based on babassu mesocarp flour and starch. *Food Hydrocolloids*. 2017;70:383-391.
6. Ngo TMP, Dang TMQ, Tran TX, Rachtanapun P. Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on the Properties of Pectin/Alginate Edible Films. *International Journal of Polymer Science*. 2018:1-9.
7. Teixeira PRS, Teixeira ASN, Farias EAO, et al. Chemically modified babassu coconut (Orbignya sp.) biopolymer: characterization and development of a thin film for its application in electrochemical sensors. *Journal of Polymer Research*. 2018;25:127.
8. Santana AA, Kieckbusch TG. Physical Evaluation of Biodegradable Films of Calcium Alginate Plasticized with Polyols. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2013;30(4):835-845.
9. Bierhalz ACK, da Silva MA, Kieckbusch TG. Natamycin release from alginate/pectin films for food packaging applications. *Journal of Food Engineering*. 2012;110:18-25.
10. Pereira R, Carvalho A, Vaz DC, Gil MH, Mendes A, Bártolo P. Development of novel alginate based hydrogel films for wound healing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013;52:221-230.
11. Lopes IA, Santos Jr J, Da Silva DC, et al. Characterization of Pectin Biofilms with the Addition of Babassu Mesocarp and Whey Protein Concentrate. 2017;7(3):64-70.
12. Bentebibel S, Moyano E, Palazón J, et al. Effects of Immobilization by Entrapment in Alginate and Scale-Up on Paclitaxel and Baccatin III Production in Cell Suspension Cultures of *Taxus baccata*. *Biotechnology and Bioengineering*. 2005;89(6):647-655.
13. Vieira M, Da Silva M, Dos Santos L, Beppu M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*. 2011;47:254-263.
14. Garavand F, Rouhi M, Razavi S, Cacciotti, Mohammadi R. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;104:687-707.
15. Jamróz E, Kulawik P, Kopel P. The Effect of Nanofillers on the Functional Properties of Biopolymer-Based Films: A Review. *polymers*. 2019;11, 675:1-43.
16. Machado B, Reis J, Da Silva J, et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. *Química Nova*. 2014;37(8):1275-1282.

17. Kalia S, Kaith BS, Kaur I. Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites - A Review. *Polymer Engineering and Science*. 2009;10:1253-1272.
18. Prasad V, Pavithran C, Rohatgi P. Alkali treatment of coir fibres for coir-polyester composite. *Journal of Materials Science*. 1983;18:1443-1454.
19. Tapia-Blácido D, Sobral P, Menegalli F. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. *LWT - Food Science and Technology*. 2011;44(8):1731-1738.
20. ASTM International. ASTM E96/E96M-16. *Standard Test Methods fo Water Vapor Transmission of Materials*. West Conshohocken, PA; 2016.
21. Rosa DP, Cantú-Lozano D, Polachini GLC, Telis-Romero J. Mathematical Modeling of Orange Seed Drying Kinects. *Ciências Agrotécnicas*. 2015;39(3):291-300.
22. Marcilla A, Beltrán M. Mechanisms of plasticizers action. *Handbook of plasticizers*: Elsevier; 2012.
23. Garcia M. Characterization of composite hydrocolloid films. *Carbohydrate polymers*. 2004;56(3):339-345.
24. ASTM International. Standard test method for tensile properties in thin films sheeting. *ASTMD882-18*: West Conshohocken; 2012.
25. Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. 2ª Edição ed. Londres: Oxford University Press; 1975.
26. Romani VP, Prentice-Hernández C, Martins VG. Active and sustainable materials from rice starch, fish protein and oregano essential oil for foos packaging. *Industrial Crops and Products*. 2017;97:268-274.
27. Rompothi O, P P, Tanauwong L, Somwanthanaroj A, Janjarasskul T. Development of non-water soluble, ductle mung bean starch based edible film with oxygen barrier and heat sealability. *Carbohydrate Polymers*. 2017;157:748-756.
28. Zarein M, Samadi SH, Ghobian BI, mdeoeeddoas. Investigation of microwave dryer effect on energy efficiency during drying of apple slices. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*. 2015;14:41-47.
29. Muller CMO, Laurind JB, Yamashita F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids*. 2009;23:1328-1333.
30. Bierhalz ACK, Moraes AM. Bierhalz, A C K; Moraes, A M. Composite membranes of alginate and chitosan reinforced with cotton or linen fibers incorporating epidermal growth factor. *Materials Science & Engineering*. 2017.

31. Paixão LC, Lopes IA, Barros Filho AKB, Santana AA. Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019;1-11.
32. Maache-Rezzoug Z, Rezzoug SA, Allaf K. Kinetics of drying and hydration of the scleroglucan polymer. A comparative study of two conventional drying methods with a new drying process: Dehydration by successive pressure drops. *Drying Technology*. 2001;19(8):1961-1974.
33. Gaudin LD, MFP, P C. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. *Carbohydrate Polymers*. 2000;43:33-37.
34. Suyatma NE, Tighzert L, Copinet A, V C. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. 2005;53:3950-3857.
35. Khalil HPSA, Mohamad HCIC, Khairunnisa AR, et al. Development and characterization of bamboo fiber reinforced biopolymers films. *Materials Research Express*. 2018;5.
36. Rosa MF, Medeiros ES, Malmonge JA, et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*. 2010;81:83-92.
37. Bernhardt DC, Pérez CD, Fissore EN, De'Nobili MD, Rojas AM. Pectin-based composite film: Effect of corn husk fiber concentration on their properties. *Carbohydrate Polymers*. 2017;164:13-22.
38. Garavand F, Rouhi M, Razavi SH, Cacciotti I, Mohammadi R. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;104:687-707.
39. Carrazza LR, Ávila JC, Da Silva ML. *Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu*. Brasília: ISPN; 2012.
40. Azeredo HMC, Waldron KW. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact - A review. 2016;52.
41. AOAC. *Official methods of analysis*. Gaithersburg: AOAC International; 2007.
42. Yu S, Xu X, Feng J, Liu M, Hu K. Chitosan and chitosan coating nanoparticles for the treatment of brain disease. *International Journal of Pharmaceutics*. April 2019;560:282-293.
43. Nunes MABS, Marinho VAD, Falcão GAM, Canedo EL, Bardi MAG, Carvalho LH. Rheological, mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends and its biocomposite with babassu mesocarp. *Polymer Testing*. 2018:281-288.

44. Maniglia BC, Tapia-Blácido DR. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. *Food Hydrocolloids*. 2016;55:47-55.
45. Salari M, Khiabani MS, Mokarram RR, Ghanbarzadeh. Development and evaluation of chitosan based active nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*. 2018;84:414-423.
46. Rawal A, Paharia A, Kumar V. Enhancing the mechanical properties of virgin and damaged jute/polypropylene hydrib nonwoven geotextiles via mild alkali treatment of jute fibers. *Textile Research Journal*. 2018;0(00):1-9.
47. Yang J, Ching CY, Chuan CH. Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin in Bioplastics: A Review. *Polymers*. 2019;11 (751):1-26.
48. Lemos AL, Pires PGP, De Albuquerque ML, Botaro VR, Paiva JMF, Domingues Junior NS. Biocomposites reinforced with natural fibers. *Revista Matéria*. 2017;22(2):1-8.
49. Satyanarayana KG, Guimarães JL, Wypych F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites: Part A: applied science and manufacturing*. 2007;38:1694-1709.
50. Tomczak F, Syndenstricker KG. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Composites: Part A*. 2007;38:1710-1721.
51. Jawaid M, Altothman OY, Saba N, Tahir PM, Khalil HPSA. Effect of Fibers Treatment on Dinamic Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Hybrid Composites. *Polymer Composites*. 2015:1669-1674.

APÊNDICE 1:

**Elaboração de compósitos poliméricos de
mesocarpo de coco babaçu e alginato**

**Trabalho publicado no Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação –
XII CONNEPI em 2018**

Elaboração de compósitos poliméricos de mesocarpo de coco babaçu e alginato

Louryval Coelho Paixão^a; Ilmar Alves Lopes^b; Layrton José Souza da Silva^b; André Pereira Santana^c; Allan Kardec D. Barros Filho^d; Audirene Amorim Santana^b

^aBacharelado Interdisciplinar de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brasil

^bFaculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brasil

^cDepartamento de Engenharia Mecânica, Instituto Federal do Maranhão (IFMA), Avenida Getúlio Vargas, s/n, Monte Castelo, São Luís - MA, 65030-005, Brasil

^dFaculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, 65080-805, Brasil

* Autor correspondente. Tel. e Fax: +55 98 32729239, audirene.santana@ufma.br.

RESUMO: Os impactos ambientais gerados pelo consumo de embalagens plásticas, e consequente falta de gerenciamento desses resíduos, levaram ao desenvolvimento de materiais biodegradáveis, como por exemplo, os biopolímeros. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo elaborar várias formulações de biopolímeros utilizando mesocarpo de coco babaçu, alginato e glicerol, reticulado com solução de cloreto de cálcio dihidratado, a fim de verificar o efeito desses componentes quanto o aspecto visual, conteúdo de umidade, solubilidade, espessura e permeabilidade ao vapor de água (PVA). Os biopolímeros foram confeccionados segundo a técnica *casting*, na qual uma solução filmogênica foi preparada e vertida sobre um suporte, posteriormente levado à secagem e armazenados à umidade relativa de 52%. Em geral, os biopolímeros apresentaram boa aparência, flexíveis, transparentes e boas propriedades funcionais, tais como umidade, PVA e solubilidade. Quanto ao tratamento estatístico, o mesocarpo, alginato e glicerol mostraram-se estatisticamente significativos para as propriedades determinadas, exceto para a PVA, sendo que o alginato foi o único que influenciou estatisticamente.

Palavras-Chave: Biopolímero, Mesocarpo de coco babaçu, Alginato de sódio, Glicerol, Propriedades físicas.

ABSTRACT: The environmental impacts generated by the consumption of plastic packaging, and consequent lack of management of this waste, led to the development of biodegradable materials, such as biopolymers. In this sense, this work had as objective to elaborate several formulations of biopolymers using babassu coconut mesocarp, alginate and glycerol, crosslinked with calcium chloride solution dihydrate, in order to verify the effect of these components as the visual aspect, moisture content, solubility, thickness and permeability to water vapor (PVA). The biopolymers were prepared according to the casting technique in which a film-forming solution was prepared and poured onto a support, subsequently dried and stored at a relative humidity of 52%. In general, the biopolymers presented good appearance, flexible, transparent and good functional properties, such as moisture, PVA and solubility. Regarding the statistical treatment, the mesocarp, alginate and glycerol were statistically significant for the determined properties, except for the PVA, and the alginate was the only one that influenced statistically.

Key Words: Biopolymer, Babassu coconut mesocarp, Sodium alginate, Glycerol, Physical properties.

1. Introdução

As embalagens plásticas derivadas de petróleo são bastante utilizadas devido ao seu baixo custo de produção e suas boas propriedades físicas e mecânicas. No entanto, os resíduos gerados pós-consumo nem sempre são reciclados, seja pelo descarte inadequado dos mesmos ou pela dificuldade em realizar tal procedimento, gerando sérios problemas ambientais. Dessa forma, pesquisas envolvendo alternativas que substituam tais materiais por embalagens biodegradáveis tem ganhado cada vez mais espaço.

Os biopolímeros (biofilmes, bioplásticos, filmes) são películas preparadas a partir de polímeros naturais de origem vegetal ou animal, tais como polissacarídeos, lipídios e proteínas. Eles têm uma vasta aplicabilidade e sua utilização depende de vários parâmetros. São confeccionados geralmente segundo a técnica *casting*, que consiste em espalhar uma solução filmogênica sobre uma placa, cuja espessura é controlada pela quantidade de massa vertida, que posteriormente é submetido à secagem em estufa. Essa técnica tem mostrado bons resultados quando se refere à escala laboratorial, já para escala industrial recomenda-se a utilização do ‘processo de extrusão (SEIXAS et al., 2013; MALI et al., 2010).

Os babaquais cobrem cerca de 196 mil km² do território brasileiro, com ocorrência concentrada nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí, na região conhecida como Mata dos Cocais (CARRAZZA et al., 2012). Este coco é constituído por quatro partes aproveitáveis, sendo elas a casca, formada pelo epicarpo (11%), mesocarpo (23%) e endocarpo (59%) e amêndoas (7%). No entanto, a casca normalmente é desperdiçada durante os processos de quebra manual (EMBRAPA, 1984). Dessa maneira, tem crescido o desenvolvimento de alternativas que ampliem o seu uso.

O mesocarpo, camada abaixo do epicarpo, é geralmente transformado em farinha e aplicado na alimentação humana. Para obtenção desta, são necessárias várias etapas de processamento, que se inicia com a coleta do coco e finaliza com o armazenamento do produto final, passando pelos processos de seleção, lavagem, descascamento, retirada, secagem e moagem do floco, e peneiramento. Na sua composição química está presente, principalmente, 66,51% de amido, 6,8% de fibra alimentar, 1,19% de proteínas, 0,29% de extrato etéreo (CARRAZZA et al., 2012), dentre outros elementos. O amido é formado pela amilopectina e amilose, esta última possui propriedades física, química e funcional para formar géis e filmes (MALI, 2010). Portanto, levando em consideração a alta concentração de amido no mesocarpo, torna-se viável a aplicação do mesmo na produção de biopolímeros.

O alginato é um polissacarídeo extraído de algas marrons denominadas *Phaeophyceae*, que em termos moleculares, consiste em copolímeros de ligações 1-4 de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G), de composição variável e estrutura sequencial. Além das aplicações nas indústrias alimentícia e farmacêutica, ele é também considerado um potencial componente estrutural de filmes e coberturas devido às suas propriedades coloidais únicas, que incluem espessamento, estabilização, suspensão, formação de filme, produção do gel e estabilização de emulsão (MOE et al., 1995).

A reticulação da estrutura polimérica com cálcio reduz consideravelmente a solubilidade em água dos filmes de alginato de sódio assim como sua flexibilidade, dessa forma, adiciona-se um plastificante a fim de melhorar as propriedades mecânicas. A escolha deste depende da sua compatibilidade com o polímero e o solvente utilizados, no caso de biopolímeros de alginato de sódio, o glicerol é o plastificante que provou ser bastante prático e eficiente (SANTANA e KIECKBUSCH, 2013). Dependendo da concentração em que são empregados, os plastificantes podem causar um efeito chamado antiplastificante, isto é, ao invés de aumentar a flexibilidade e hidrofiliabilidade, podem causar um resultado contrário (GAUDIM et al., 1999).

A partir do exposto, foram elaborados biopolímeros utilizando diferentes concentrações de mesocarpo de coco babaçu, alginato e glicerol, e reticulando com uma solução a 1% de cloreto de cálcio dihidratado, a fim de avaliar o efeito desses componentes nas características finais desses filmes e desenvolver a modelagem matemática das propriedades dos mesmos.

2. Material e métodos

2.1 Materiais utilizados

Para a confecção dos biopolímeros foram utilizados: alginato de sódio (Isofar, Brasil); mesocarpo de coco babaçu (comércio local de São Luís, MA - foi moído em moinho de bolas e peneirado em peneira de 270 *mesh*); glicerol (Dinâmica, Brasil) como plastificante e cloreto de cálcio desidratado (Merck, Brasil) como agente reticulante.

2.2 Elaboração dos biopolímeros

Foram confeccionados segundo a metodologia proposta por Santana e Kiechbusch (2013), com algumas alterações, que consistiu na preparação de uma solução filmogênica, posteriormente vertida em um suporte, neste caso, usando placas de Petri de 150 mm. Para isto, foi realizado um desenho experimental em blocos (3 fatores e 3 níveis: 3^3) empregando diferentes

concentrações de mesocarpo de coco babaçu, glicerol e alginato de sódio conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento para elaboração das formulações dos biopolímeros

	Valor	Unidade	Fatores		
Mesocarpo (g)	2,0	1,0	1,0	2,0	3,0
Alginato (g)	7,5	1,5	6,0	7,5	9,0
Glicerol (g)	4,0	1,0	3,0	4,0	5,0

Para cada ensaio foi usado o mesmo procedimento de preparação, somente alterando a proporção dos componentes. Assim, na preparação da solução filmogênica, o alginato e mesocarpo foram dissolvidos em 200 ml de água destilada. Em seguida foi adicionado o glicerol e agitado a 900 rpm por aproximadamente 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado 15 ml da solução reticuladora de cloreto de cálcio dihidratado a 1%, previamente preparada. Posteriormente foram colocados 50 g da solução filmogênica em placas de Petri de 15 cm de diâmetro e submetidas à secagem em estufa a 40 °C por 24 horas. Após a secagem, os filmes foram removidos do suporte e armazenados em um dessecador com umidade relativa de 52 %.

2.3 Caracterização dos biopolímeros

Os biopolímeros foram caracterizados quanto ao seu *Aspecto visual*, onde foi realizada uma análise subjetiva, analisados parâmetros visuais de homogeneidade (ausência de partículas insolúveis e coloração uniforme), facilidade de se retirar do suporte, transparência e flexibilidade; *Espessura* foi determinada com auxílio de um micrômetro digital (modelo MDC-25S, Mitutoyo, Japão) com resolução de 0,01 mm e tomando quinze medidas em diferentes pontos simétricos numa área total de 50.3 cm²; *Conteúdo de umidade* foi obtido utilizando o método gravimétrico com auxílio de estufa (Solar, SL-100A, Brasil) a 105 °C por 24 horas, de acordo com a metodologia apresentada pela AOAC (2007). A umidade foi determinada em quintuplicata para cada formulação e expressa em fração mássica, após tomada a média; Solubilidade foi determinada em quintuplicata usando a metodologia adaptada de Irissin-Mangata et al. (2001), na qual as massas determinadas de cada filme compósito foram imersas em 50 mL de água destilada e colocadas sob constante agitação em uma mesa agitadora (modelo 3545-40-EA, Termo Fisher Sci Inc., EUA) por 24 horas a temperatura ambiente (25±2 °C). Em seguida, o material foi seco em estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil), durante 24

horas a 105 °C, obtendo-se a massa seca; *Permeabilidade a vapor de água (PVA)* foi obtida pelo método gravimétrico, de acordo com a metodologia E95-96 (ASTM, 1995). Amostras retangulares de área de aproximadamente 36 cm² foram cortadas de cada biopolímero e colocadas sobre potes de acrílico completamente cheios com cloreto de cálcio anidro (Êxodo, Brasil) a fim de se manter a umidade dentro do pote de aproximadamente 0%. Os biopolímeros foram cuidadosamente colocados sob os potes, que, por sua vez, foram colocados em outro frasco, contendo uma solução de NaCl (Synth, Brasil) no fundo, a fim de se estabelecer uma umidade relativa de 75%, deste modo, obtendo-se uma diferença na pressão de vapor. A taxa de aumento na massa total do biopolímero foi obtida através de medidas monitoradas durante 72 horas, encontrando-se a taxa de permeabilidade de água através do biopolímero. A PVA foi determinada em quintuplicata.

2.3.1 *Análise estatística dos dados*

As abordagens matemáticas e estatísticas empregadas no desenvolvimento dos melhores modelos foram realizadas através das funções do programa Matlab® R2013a (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA).

Para o estudo de biopolímeros preparado com mesocarpo de coco babaçu, alginato e glicerol foi determinada a significância estatística entre a umidade, solubilidade, PVA e espessura para cada resposta através do Teste de Tukey, empregando a função “multicompare”, esta permite ver a diferença entre as médias de um determinado grupo de dados com um $\alpha = 95\%$. Além disso, foi realizada uma análise de variância para determinar a significância dos termos ($p < 0,05$) empregando a função “anovan” de regressão múltipla.

Uma vez avaliada a interação e a significância entre variáveis para cada resposta, foi realizada a modelagem matemática para cada resposta usando o método “passo a passo” ou “stepwise regression”, através da função “stepwisefit”, usando a melhor combinação dos fatores com base na adição ou exclusão de termos para estabelecer um modelo, sendo avaliados a partir de um teste de significância ($p < 0,05$) (CEVIK, 2007). Assim, o modelo estabelecido pelo método “passo a passo” compreende o conjunto de indicadores que têm um importante efeito sobre as variáveis dependentes e que melhor explica a resposta, de acordo com as interações que devem ser consideradas (CHEN et al., 2013; GOODENOUGH; HART; STAFFORD, 2012).

Na validação estatística da modelagem e simulação foi empregado o coeficiente de determinação (R^2), Equação 1, e o erro médio relativo (MRE), Equação 2. O R^2 determina a eficiência dos modelos propostos frente à variação dos dados. Já o parâmetro estatístico MRE

é um critério que avalia a precisão das estimativas. Um modelo com um MRE menor que 10% é considerado como um modelo com boa precisão (CASTELL-PALOU et al., 2012), enquanto que um modelo com um MRE entre 10% e 15% pode ser considerado aceitável (SABLANI; BAIK; MARCOTTE, 2002).

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^n (y_k^* - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (1)$$

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{k=1}^n \frac{|y_k - y_k^*|}{y_k^*} \quad (2)$$

Onde nas Equações (1) e (2), y representa os valores experimentais; y^* representa os valores calculados; $\bar{y}$ é a média dos valores experimentais e n é o número de valores experimentais.

3. Resultados e discussão

Após a realização dos 27 ensaios fez-se a caracterização dos biopolímeros segundo seu aspecto visual, que, em geral, apresentaram-se visualmente atrativos, homogêneos, transparentes, sem zonas quebradiças, com boa flexibilidade e facilidade em desprender do suporte (Figura 1).



Figura 1. Biopolímero preparado com mesocarpo de coco babaçu, alginato, glicerol e reticulado com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Algumas formulações observaram-se poucas manchas e levemente mais opaca do que a demonstrada na Fig. 1. Contudo isto não inviabilizou a utilização destas. Como relataram Maniglia et al. (2017), a redução da transparência dos biopolímeros pode ser justificada pela maior quantidade de lipídios e proteínas presentes no mesocarpo do coco babaçu.

Na Tabela 2 foram organizados os valores médios de outras propriedades físicas estudadas, tais como, umidade, solubilidade em água, espessura e PVA; e, através de comparações múltiplas, aplicou-se o teste de Tukey pela inserção de letras alfabéticas.

A Tabela 2 mostra variações consideráveis do conteúdo de umidade e solubilidade para as diferentes formulações, sendo esses valores médios de 17,94 a 40,33% e de 1,33 a 34,72%, respectivamente. Maniglia et al. (2017), em seus estudos sobre filmes preparados com a farinha ou amido de mesocarpo do babaçu, encontraram valores menores de umidade (7,33 a 11,82 %) e próximos de solubilidade (24,32 a 39,02%).

Analizando os ensaios com as mesmas composições de mesocarpo e alginato, mas diferentes composições de plastificante notou-se que, em sua maioria, a umidade aumentou conforme foi adicionado glicerol à solução filmogênica. Por exemplo, a umidade dos biopolímeros 1, 4 e 5 aumentou de 27,92% para 40,33%. Contudo, no grupo com as formulações 26, 27 e 3 essa tendência não foi observada, sendo seus valores aproximados 22,19%; 34,03% e 26,60%, respectivamente. Além disso, observou-se que alguns ensaios tiveram diminuição da solubilidade, com exemplo, a solubilidade dos biopolímeros 1, 4 e 5 decresceu de 8,72 para 1,35%; e uma elevação dos valores médios da PVA à medida que era acrescentado glicerol, por exemplo, nos ensaios 6, 7 e 8 passou de 4,94 para 6,76 g.mm/(m².dia.kPa). Conforme descrito na literatura, este último comportamento também foi relatado por Müller et al. (2008) em seus estudos aplicados a biopolímeros de amido de mandioca.

O aumento do conteúdo de umidade dos biopolímeros pode ser explicado pelo fato do glicerol ser altamente higroscópico, e conforme vai sendo adicionado, absorvem massas crescentes de umidade. Já a diminuição da solubilidade, além de ser influenciada pela concentração do plastificante, é também pela umidade relativa. Sugere-se que o incremento de plastificante nas formulações tornou a matriz estrutural dos biopolímeros mais coesa, na qual pequenas quantidades de plastificante foram solubilizadas (MÜLLER, 2008; SANTANA e KIECKBUSCH, 2013; SOUZA et al., 2012).

A PVA variou de 4,368 a 7,137 g.mm/(m².dia.kPa). Pelos valores obtidos, os biopolímeros deste estudo são classificados como moderados, pois segundo Krochta e Mulder-Johnston (1997), a PVA é considerada pobre quando a faixa está entre 10-100; moderada de 0,10-10 ou boa de 0,01-0,10 g.mm/(m².dia.kPa). Em relação à espessura a variação foi de 0,109 mm a 0,180 mm.

Para alguns ensaios, em que foram mantidas fixadas as quantidades de alginato e glicerol, alterando apenas as de mesocarpo, foram observados um aumento da PVA com o incremento de mesocarpo, exceto para as formulações 10, 18 e 27, que apresentou uma relação inversamente proporcional, com valores iguais a 6,400; 5,254 e 4,368 g.mm./(m².dia.kPa), respectivamente. Isto pode ter ocorrido devido à presença de mais grupos hidrofílicos, proteínas e fibras solúveis em maiores quantidades de mesocarpo, resultando em um maior número de interações dos mesmos com as moléculas de água (PELISSARI et al., 2013).

Segundo Silva et al. (2012) além da concentração e estrutura química dos componentes envolvidos na elaboração do biopolímeros, a PVA também é governada pela mobilidade da cadeia, sendo esta dependente das forças intermoleculares, grau de reticulação e cristalinidade. Bierhalz et al. (2014) relataram que o empacotamento interno frouxo das macromoléculas do filme aumenta o volume livre da estrutura do polímero, causando a elevação da permeabilidade.

Baseado na mesma situação anterior notou-se para os ensaios 6, 15 e 23 uma relação diretamente proporcional entre os valores médios da PVA e espessura. Cuq et al. (1996) e Sobral (2000) em seus trabalhos sobre filmes à base de proteínas miofibrilar encontraram esse mesmo efeito, isto é, um aumento linear da PVA com a espessura.

Investigando os biopolímeros com quantidades variáveis de alginato e fixas de mesocarpo e glicerol, notou-se uma diminuição da umidade e aumento da solubilidade com a aumento da concentração de alginato. Por exemplo, para os ensaios 5, 8 e 11 o decréscimo e acréscimo dessas propriedades foram, respectivamente, de 40,333 para 28,094% e 1,349 para 18,202%. Isso pode estar associado a uma reticulação mais eficiente, com maior compactação das cadeias, dificultando a solubilidade em água (BIERHALZ et al., 2014).

A partir da modelagem matemática para cada resposta, os coeficientes de determinação (R²) obtidos foram superiores a 0,890, indicando que para cada resposta o modelo ajustou-se bem as variações dos valores médios observados. Em relação ao erro médio relativo (MRE), as respostas umidade, PVA e espessura mostram uma boa precisão, pois apresentaram um MRE inferior a 10%. Já para a resposta solubilidade, o MRE mostrou-se muito elevado, indicando que o modelo não foi satisfatório para a mesma.

Tabela 2. Resultados experimentais das propriedades físicas das formulações de biopolímeros com mesocarpo (M) de coco babaçu, alginato (A) e glicerol (G)

Ensaio	M (g)	A (g)	G (g)	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (g.mm/m ² .dia.kPa)	Espessura (mm)
1	1,0	6,0	3,0	27,92±3,65 ^{bcdfk}	8,72±2,62 ^{cdf}	4,37±0,21 ^{efk}	0,13±0,01 ^{hik}
2	2,0	7,5	4,0	30,54±0,52 ^{bcdj}	5,66±2,45 ^{df}	6,59±0,64 ^{abcd}	0,16±0,00 ^{cef}
3	3,0	9,0	5,0	26,60±0,90 ^{bcdjk}	10,08±2,22 ^{bdf}	4,68±0,00 ^{dfj}	0,14±0,00 ^{dei}
4	1,0	6,0	4,0	32,33±2,89 ^{acd}	7,10±2,76 ^{df}	5,11±0,72 ^{bfg}	0,11±0,01 ^{kl}
5	1,0	6,0	5,0	40,33±2,89 ^a	1,35±0,41 ^f	5,10±0,28 ^{bfg}	0,14±0,01 ^{cefg}
6	1,0	7,5	3,0	24,50±1,00 ^{di}	5,32±0,84 ^{df}	4,94±0,32 ^{cfh}	0,12±0,00 ^{il}
7	1,0	7,5	4,0	27,86±0,96 ^{bcdg}	8,52±1,12 ^{df}	6,10±0,05 ^{af}	0,14±0,01 ^{cefg}
8	1,0	7,5	5,0	33,89±1,47 ^{abc}	1,83±0,39 ^f	6,76±1,04 ^{abc}	0,14±0,00 ^{fi}
9	1,0	9,0	3,0	22,40±1,47 ^{fghij}	30,58±6,87 ^{ab}	6,08±0,13 ^{af}	0,14±0,00 ^{fi}
10	1,0	9,0	4,0	28,00±1,33 ^{bcdg}	34,73±14,00 ^a	6,40±0,10 ^{abcd}	0,15±0,00 ^{cef}
11	1,0	9,0	5,0	28,09±2,06 ^{bcdg}	18,20±7,42 ^{af}	6,50±0,13 ^{abcd}	0,16±0,00 ^{cef}
12	2,0	6,0	3,0	23,59±0,94 ^{dejk}	14,13±4,27 ^{af}	4,70±0,22 ^{dfi}	0,12±0,01 ^{jkl}
13	2,0	6,0	4,0	27,42±1,44 ^{bcdg}	1,44±0,60 ^f	5,68±0,38 ^{af}	0,13±0,00 ^{jkl}
14	2,0	6,0	5,0	32,88±2,08 ^{acd}	1,33±0,75 ^f	5,12±0,02 ^{bfg}	0,11±0,00 ^{jkl}
15	2,0	7,5	3,0	20,39±1,48 ^{gik}	11,91±1,45 ^{bdf}	5,57±0,49 ^{af}	0,13±0,00 ^{gij}
16	2,0	7,5	5,0	31,09±3,27 ^{bcd}	6,28±0,58 ^{df}	6,52±0,13 ^{abcd}	0,15±0,00 ^{cef}
17	2,0	9,0	3,0	17,94±0,74 ^{hi}	17,82±6,82 ^{af}	6,15±0,36 ^{abcde}	0,14±0,00 ^{fi}
18	2,0	9,0	4,0	21,87±0,90 ^{ghik}	19,06±3,19 ^{af}	5,25±0,17 ^{af}	0,14±0,00 ^{cefg}
19	2,0	9,0	5,0	26,66±1,61 ^{bcdg}	14,45±4,23 ^{af}	6,44±0,43 ^{abcd}	0,18±0,00 ^a

20	3,0	6,0	3,0	20,99±1,99 ^{ghik}	13,50±1,32 ^{bdf}	6,13±0,62 ^{aghijk}	0,14±0,00 ^{fi}
21	3,0	6,0	4,0	28,77±1,02 ^{bcdjk}	3,43±2,03 ^{ef}	6,85±0,11 ^{abc}	0,16±0,01 ^{bcd}
22	3,0	6,0	5,0	32,00±1,33 ^{ade}	23,76±2,56 ^{ade}	7,14±0,64 ^a	0,15±0,00 ^{cefg}
23	3,0	7,5	3,0	22,11±0,88 ^{fghij}	29,40±12,56 ^{abc}	6,99±0,43 ^{ab}	0,16±0,00 ^{bc}
24	3,0	7,5	4,0	25,50±2,18 ^{cdhi}	24,75±0,98 ^{ad}	6,60±0,71 ^{abcd}	0,15±0,00 ^{cef}
25	3,0	7,5	5,0	33,88±3,06 ^{abc}	11,78±4,05 ^{bdf}	6,72±0,24 ^{abc}	0,18±0,00 ^{ab}
26	3,0	9,0	3,0	22,19±0,39 ^{fghi}	25,91±3,64 ^{ad}	6,12±0,46 ^{af}	0,16±0,00 ^{ce}
27	3,0	9,0	4,0	34,03±4,25 ^{ab}	19,88±3,67 ^{af}	4,37±0,00 ^{efk}	0,16±0,00 ^{bc}

*Médias com a mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Os modelos propostos para umidade, PVA, espessura e solubilidade são descritos pelas Equações (3), (4), (5) e (6), respectivamente. A partir delas é possível prever o valor de cada uma dessas respostas para qualquer quantidade dos componentes utilizados, dentro da faixa das formulações estudadas.

$$Umidade[g/g] = 22,895 - 5,295 \times 10^{-2}A^2 - 11,193M + 3,163G^2 + 0,337A \times M^2 - 0,603A \times G^2 + 0,268G \times A^2 \quad (3)$$

$$PVA[g.mm/m^2 \cdot dia \cdot kPa] = -18,121 + 5,367A - 0,349A^2 + 0,238A \times M + 0,935M \times G - 0,192A \times M \times G + 7,017 \times 10^{-3}M^2 \times G^2 + 1,652 \times 10^{-2}G \times A^2 \quad (4)$$

$$Espessura [mm] = -6,893 \times 10^{-2} + 3,293 \times 10^{-2}A + 5,244 \times 10^{-3}M^2 - 1,357 \times 10^{-4}A^3 + 8,299 \times 10^{-4}A \times G - 1,969 \times 10^{-4}M \times A^2 \quad (5)$$

$$Solubilidade [\%] = 280,84 - 57,187A - 209,330M + 5,260M^2 + 0,416A^3 + 55,285A \times M - 3,875M \times A^2 - 0,067G \times A^2 \quad (6)$$

A umidade foi influenciada pelos efeitos linear da concentração de mesocarpo, quadráticos de alginato e glicerol, e os coeficientes de interação do alginato, mesocarpo e glicerol. Para a PVA, o fator mais importante foi a concentração de alginato, sendo que o efeito quadrático do alginato e os coeficientes de interação alginato, mesocarpo e glicerol foram mais significantes. A espessura sofreu efeitos linear e quadrático das concentrações de alginato e mesocarpo, respectivamente, cúbicos de alginato e dos coeficientes de interação de todos os componentes. Já a solubilidade foi influenciada pelos efeitos lineares de alginato e mesocarpo, quadrático de mesocarpo, cúbico de alginato e dos coeficientes de interação destes.

As Figuras 2 a 5 exibem os resultados da análise estatística. De modo geral, os valores experimentais foram bem distribuídos ao longo da diagonal, isto é, indicando que os modelos de ajuste são adequados para as variáveis dependentes estudadas. Contudo, a espessura apresentou-se mais adequada.

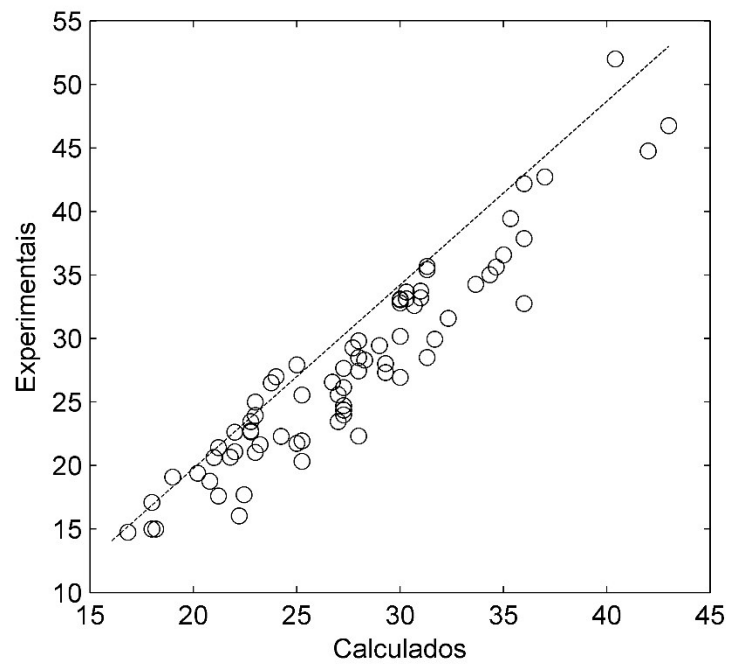


Figura 2. Gráfico de residuais para os valores simulados da umidade pelo modelo de ajuste.

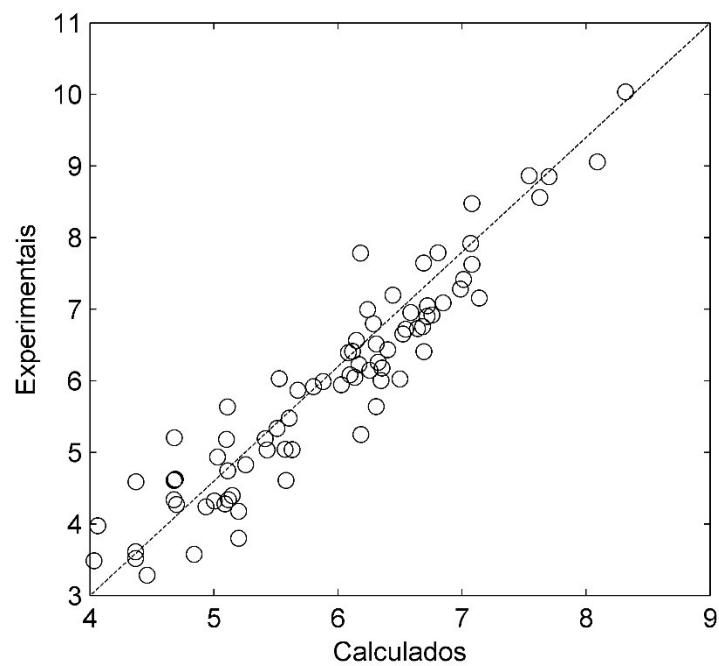


Figura 3. Gráfico de residuais para os valores simulados de PVA pelo modelo de ajuste.

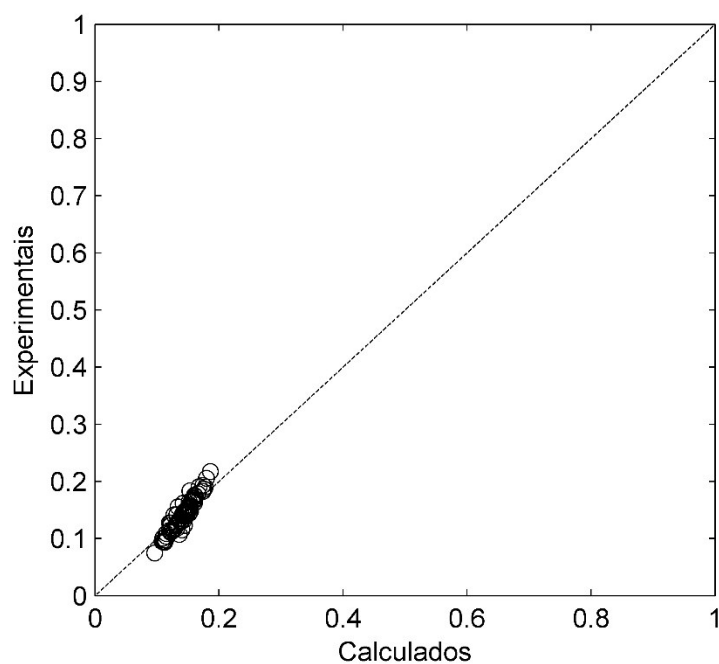


Figura 4. Gráfico de residuais para os valores simulados da espessura pelo modelo de ajuste.

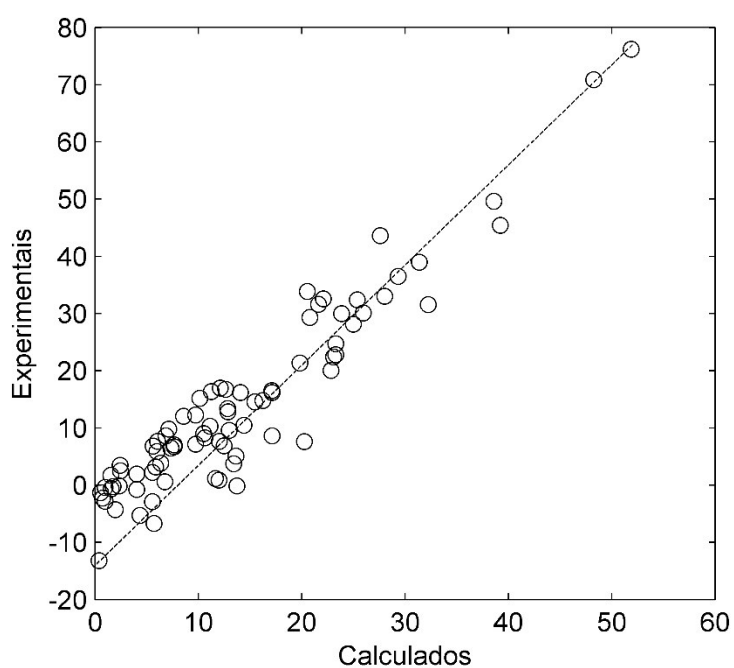


Figura 5. Gráfico de residuais para os valores simulados da solubilidade pelo modelo de ajuste.

4. Conclusões

Os biopolímeros elaborados apresentaram, em geral, visualmente atrativos, com coloração uniforme, ausência de rupturas e boas propriedades funcionais. As diferentes concentrações de

mesocarpo, alginato e glicerol tiveram influências marcantes sobre as propriedades dos biopolímeros. No que diz respeito ao tratamento estatístico, os coeficientes de determinação obtidos foram satisfatórios, indicando que os modelos de ajuste explicam mais de 89% da variação de dados observados. As equações obtidas foram preditivas para todas as propriedades estudadas, permitindo antever os resultados experimentais dentro dos limites de concentrações utilizadas.

5. Referências

- ASTM. **Standard test methods of water vapor transmission of materials**. American society for testing and materials, Philadelphia, E 96-95, 1995.
- AOAC. Official methods of analysis. Gaithersburg : AOAC International, 2007.
- BIERHALZ, A. C. K. *et al.* Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. **Food Science and Technology**, v. 57, p. 494-501, 2014.
- CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C. e; SILVA, M. L. da. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu**. 2. ed. Brasília: ISPN, 2012.
- CASTELL-PALOU, A.; VÁQUIRO, H. A.; CÁRCEL, J. A; ROSSELLÓ, C.; FEMENIA, A.; SIMAL, S. Mathematical modeling of moisture distribution and kinetics in cheese drying, **Drying technology**, Singapore, v. 30, n. 11-12, p. 1247-1255, 2012.
- CHEN, Y.; SHI, R.; SHU, S.; GAO, W. Ensemble and enhanced PM10 concentration forecast model based on stepwise regression and wavelet analysis. **Atmospheric environment**, v. 74, p. 346-359, 2013.
- CUQ, B. *et al.* Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. **Journal of food science**. v. 61, n. 3, 1996.
- EMBRAPA. **Babaçu: programa nacional de pesquisa**. Brasília: Embrapa-DDT, 1984.
- GOODENOUGH, A. E.; HART, A. G.; STAFFORD, R. Regression with empirical variable selection: description of a new method and application to ecological datasets. **Plos one**, v. 7, p. 1-10, 2012.
- IRISSIN-MANGATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. **European polymer journal**, v. 37, p. 1533-1541, 2001.
- KROCHTA J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. de. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n 2, p . 61-74 1997.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: ciências agrárias**, v. 31, n.1, p.137-156, 2010.
- MANIGLIA, B. C; TESSARO, L.; LUCAS, A. A.; TAPIA-BLÁCIDO, D. Bioactive films based on babaçu mesocarp flour and starch. **Food hydrocolloids**, v. 70, p. 383-391, 2017.
- MOE, S. T. *et al.* Alginates. In A. M. Stephen (ED). **Food polysaccharides and their applications**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, p. 289-334, 1995.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHIA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

PELISSARI, F. M. et al. Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food science and technology**, v. 52, p. 1-11, 2013.

SABLANI, S. S.; BAIK, O.-D.; MARCOTTE, M. Neural networks for predicting thermal conductivity of bakery products. **Journal of food engineering**, v. 52, p. 299-304, 2002.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G., Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.30, n.4, p.835- 845, 2013.

SEIXAS, F. L. et al. Biofilms composed of alginate and pectin: effect of concentration of crosslinker and plasticizer agentes. **Chemical engineering transactions**, v. 32, p. 1693-1698, 2013.

SILVA, M. A. da; BIERHALZ, A. C. K.; KIECKBUSCH, T. G. Modelling natamycin release from alginate/chitosan active films. **International Journal of Food Science e Technology**, v. 47, p. 740-746, 2012.

SOBRAL, P. J. do A.; OCUNO, D. Permeabilidade ao vapor de água de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carne. **Brazilian Journal food technology**, v. 3, p. 11-16, 2000.

SOUZA, S. M. A. de; SOBRAL, P. J. do A.; MENEGALLI, F. C. Propriedades físicas de filmes comestíveis a base de proteínas miofibrilares de carne bovina. **Semina: ciências agrárias**, v. 33, n. 1, p. 283-296, 2012.

CONCLUSÃO GERAL

Várias iniciativas têm surgido com o intuito de solucionar o problema dos plásticos sintéticos. Uma delas é a introdução dos biopolímeros, provenientes de fontes renováveis. O presente trabalho desenvolveu diferentes compósitos com o uso de reforço de mesocarpo de coco babaçu e fibras de epicarpo de coco babaçu e de mesocarpo de coco-da-baía, com a utilização de matrizes poliméricas, provenientes de resíduo (pectina e alginato).

Os biopolímeros elaborados apresentaram, em geral, visualmente atrativos, com coloração uniforme, ausência de rupturas e boas propriedades funcionais.

O mesocarpo de coco babaçu foi importante na elaboração dos biopolímeros, mesmo sem tratamentos avançados para purificação do amido, mostrando a possibilidade do aproveitamento das propriedades bioativas e da porcentagem de fibras presentes no mesocarpo, evidenciando o resíduo como uma alternativa de utilização em biopolímeros.

Com relação aos plastificantes, os biopolímeros plastificados com citrato de tributíla apresentaram uma microestrutura globular, enquanto os plastificados com glicerol apresentaram uma estrutura mais compacta e homogênea. A presença de citrato de tributíla tornou os biopolímeros menos higroscópicos, porém com propriedades mecânicas menores.

A presença de fibras de mesocarpo de coco-da-baía mostrou que as espessuras e morfologia, tanto na superfície quanto na seção transversal dos biopolímeros possuíam irregularidades devido às dimensões utilizadas das fibras. O tratamento químico utilizando com NaOH mostrou-se eficiente na remoção parcial da hemicelulose e lignina das fibras, com diminuição dos picos em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ relacionado a estas substâncias.

O processo de reticulação complementar teve papel fundamental na melhoria das propriedades mecânicas dos biopolímeros. Dessa forma, pode-se afirmar que a adição sinérgica dos componentes proporcionou aos biopolímeros, mais resistências e homogeneidade com baixa tendência à absorção de água, mostrando-se promissores para a produção de embalagens biodegradáveis.

Por fim, pode-se afirmar que os biopolímeros obtidos com os materiais estudados nesta pesquisa apresentaram valores próximos aos obtidos com materiais poliméricos sintéticos utilizados em embalagens (como sacolas, filmes para alimentos e fármacos, entre outros), e, ainda levando

em conta aos benefícios ambientais e sociais, estes compósitos proporcionaram uma alternativa, *a priori* em perspectiva regional, para a substituição dos plásticos sintéticos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Confeccionar biopolímeros a partir do amido de mesocarpo de coco babaçu tratado e comparar com o não tratado;
- ✓ Aplicar nos biopolímeros outros tipos de fibras vegetais como as de juçara, ariri, sisal, entre outras;
- ✓ Caracterizar os biopolímeros utilizando outros tipos de análises como Difração de raios-X (DRX), Calorimetria diferencial de varredura (DSC), Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG), cor e opacidade;
- ✓ Realizar testes de Análise termo-dinâmico-mecânica (DMA);
- ✓ Realizar testes de absorção de água e ângulo de contato;
- ✓ Estudar as características de biodegradação dos compósitos.