



**Universidade Federal da Bahia**  
**Faculdade de Farmácia**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos**  
**Mestrado em Ciência de Alimentos**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
FLEXÍVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA COM NANOCELULOSE DE  
COCO**

**BRUNA APARECIDA SOUZA MACHADO**

**Salvador**

**2011**

**BRUNA APARECIDA SOUZA MACHADO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
FLEXÍVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA COM NANOCELULOSE DE  
COCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência de Alimentos.

**Orientadora: Professora Dra. Janice Izabel Druzian**

**Salvador  
2011**

**Ficha catalográfica elaborada por Ihasmine Almeida Cunha CRB 5/1416**

M 149 Machado, Bruna Aparecida Souza.

Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Flexíveis de Amido de Mandioca com Nanocelulose de Coco. [manuscrito] / Bruna Aparecida Souza Machado. 2011.

161 f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia – Faculdade de Farmácia, 2011.

Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Janice Izabel Druzian.

1 Embalagens Biodegradáveis 2 Nanocelulose 3 Amido - Mandioca  
4 Fibra de Coco I. Título

**CDD 664 - 22<sup>a</sup> ed.**

## TERMO DE APROVAÇÃO

BRUNA APARECIDA SOUZA MACHADO

### **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FLEXÍVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA COM NANOCELULOSE DE COCO**

DISSERTAÇÃO APROVADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS, UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, PELA SEGUINTE BANCA EXAMINADORA:

Profª. Dra. Itaciara Larroza Nunes \_\_\_\_\_

Doutora em Ciência de Alimentos (UNICAMP)

Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Profª. Dra. Nádia Mamede José \_\_\_\_\_

Doutora em Química (UNICAMP)

Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Profª. Dra. Janice Izabel Druzian – Orientadora \_\_\_\_\_

Doutora em Ciências de Alimentos (UNICAMP)

Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Salvador, 27 de outubro de 2011.

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais e tesouros Antônio e Celina, aos meus irmãos Sávia e Juninho (in memoriam), pois embora longe fisicamente acompanharam bem de perto minha caminhada, incentivando a dar o meu melhor e fazer as coisas no devido tempo, vibrando com as minhas alegrias e chorando com as minhas tristezas. Mãe, obrigada pelas suas constantes orações que me mantiveram em pé e ao lado de Deus, mesmo quando eu nem tinha tempo de orar. A João, por sempre estar por perto e me proteger nos momentos que eu mais precisei. A minha orientadora, Pró Janice que participou e permitiu a conquista deste sonho.*

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”.*

**Albert Einstein**

*“Eu aprendi que a maneira mais fácil para eu crescer como pessoa é me cercar de gente mais inteligente do que eu”*

*William Shakespeare*

## AGRADECIMENTOS

Neste momento torna-se difícil encontrar as palavras certas para expressar meus agradecimentos às pessoas que participaram direta ou indiretamente na realização desta pesquisa. A todos gostaria de exprimir os maiores agradecimentos e aqui reconhecer a sua importante contribuição.

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por permitir que eu pudesse obter essa conquista!

A minha querida orientadora “Pró” Janice que me ensinou desde a graduação o que é ser pesquisadora e os grandes valores de um bom profissional. Agradeço sinceramente pelos ensinamentos, pela orientação, pelos conselhos no decorrer de todos esses anos, e principalmente por acreditar na minha capacidade. Cheguei até aqui porque a senhora decidi investir em mim, e por isso serei eternamente grata!

Aos meus pais que permitiram que o sonho de ser Mestre pudesse ser real.

Ao meu querido João, que caminhou junto comigo desde a graduação, me incentivando e me apoiando. Vencemos mais uma etapa das nossas vidas!

A todos os colegas e amigos da UFBA que dedicaram tempo às discussões dos problemas que surgiram ao longo do trabalho. Obrigada também pelo seu apoio, compreensão, ânimo, atenção e carinho durante o mestrado. Em especial a Jania Betania e Carolina Souza pela ajuda, pelo companheirismo e apoio prestado na realização desta pesquisa. Muito obrigada!!!

As estagiárias, Lindaiá, Tamara e Aline pela colaboração! Saibam que vocês foram fundamentais nessa pesquisa.

À UFBA por abrir suas portas para realização do mestrado e ao Departamento de Análises Bromatológicas da Faculdade de Farmácia por disponibilizar tudo o necessário para a realização desta pesquisa.

A Profa. Dra. Itaciara Larroza pelo seu apoio e dedicação nas correções deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabiano Vargas pelas análises de DRX realizadas na UFMG.

A Profa. Dra. Alaíse Gil Guimarães pela contribuição na resolução dos problemas surgidos ao longo deste mestrado.

A FAPESB pela concessão da bolsa de mestrado.

*Neste mestrado pude sentir bem de perto a mão de Deus guiando a minha vida. Ele foi meu melhor amigo, pai, conselheiro e orientador do trabalho. Todas as pessoas acima mencionadas foram providência de Deus que tornaram possível esta pesquisa.*

*Muito obrigada!*

## ÍNDICE

<b>Introdução Geral .....</b>	<b>18</b>
Referências .....	20
<b>Objetivos .....</b>	<b>21</b>
Objetivo geral .....	21
Objetivos específicos .....	21
<b>Capítulo I .....</b>	<b>22</b>
<b>Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>22</b>
1.0 Embalagens .....	23
1.1 Embalagens Biodegradáveis .....	23
1.2 Embalagens (filmes) à base de amido/fécula de mandioca .....	25
1.3 Embalagens ativas .....	29
1.3.1 Oxidação Lipídica .....	31
1.3.2 Antioxidante natural: extrato de erva-mate .....	33
2.0 Nanocelulose da fibra de coco .....	35
3.0 Nanobiocompósitos .....	40
3.1 Caracterização dos nanocristais de celulose (nanocelulose) .....	42
3.2 Caracterização dos nanobiocompósitos .....	43
Referências .....	47
<b>Capítulo II .....</b>	<b>57</b>
<b>Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca e reforçados pela incorporação de nanocelulose de coco .....</b>	<b>57</b>
1.0 Introdução .....	60
2.0 Material e Métodos .....	62
2.1 Material .....	62
2.2 Extração da celulose da fibra de coco.....	63
2.3 Preparação dos nanocristais de celulose da fibra de coco .....	63

2.4	Preparação dos Nanobiocompósitos .....	65
2.5	Técnicas de caracterização da fibra de coco, celulose e nanocelulose .....	65
2.5.1	Composição Química .....	65
2.5.2	Difração de raio-x (DRX) .....	65
2.5.3	Birrefringência das suspensões de nanocelulose .....	65
2.5.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	66
2.6	Técnicas de caracterização dos nanobiocompósitos .....	66
2.6.1	Análise termogravimétrica (TGA) .....	66
2.6.2	Ensaio de Tração .....	66
2.6.3	Espessura (E).....	67
2.6.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	67
2.6.5	Atividade de água (aw) .....	67
2.6.6	Permeabilidade ao vapor de água (TVPA) .....	67
2.6.7	Umidade .....	68
2.7	Avaliação da biodegradabilidade .....	68
2.7.1	Preparo do solo .....	68
2.7.2	Teste de Biodegradabilidade .....	68
2.8	Planejamento das formulações de filmes flexíveis e análise estatística .....	69
3.0	Resultados e Discussão .....	70
3.1	Composição química da Fibra de coco .....	70
3.2	Obtenção da nanocelulose de coco .....	71
3.3	Birrefringência da solução de nanocelulose .....	74
3.4	Análise de Difração de raio x (DRX) .....	75
3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	77
4.0	Caracterização dos nanobiocompósitos (filmes) de amido de mandioca incorporados com nanocelulose do coco .....	79
4.1.	Transparência dos nanobiocompósitos .....	80
4.2	Propriedades de barreira dos nanobiocompósitos .....	81
4.3	Propriedades mecânicas dos nanobiocompósitos .....	93
4.4	Propriedades termogravimétricas dos nanobiocompósitos .....	103
4.5	Avaliação da biodegradabilidade dos nanobiocompósitos .....	110
5.0	Conclusões .....	113
	Referências .....	115



<b>Capítulo III .....</b>	<b>125</b>
<b>Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose da fibra de coco como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante .....</b>	<b>125</b>
1.0 Introdução .....	128
2.0 Material e Métodos .....	130
2.1 Material .....	130
2.2 Obtenção da solução de nanocelulose de coco .....	130
2.3 Preparação dos nanobiocompósitos com propriedades antioxidantes .....	131
2.4 Moldagem dos nanobiocompósitos .....	132
2.5 Monitoramento da estabilidade do produto embalado nos nanobiocompósitos e nos controles durante armazenamento – Índice de Peróxidos (IP) .....	132
2.6 Monitoramento da estabilidade do aditivo incorporado nos nanobiocompósitos durante armazenamento do produto embalado – Polifenóis Totais (PT) .....	132
2.7 Caracterização dos nanobiocompósitos ativos .....	133
2.7.1 Espessura (E) .....	133
2.7.2 Atividade de água (aw) .....	133
2.7.3 Permeabilidade ao vapor de água (TPVA) .....	133
2.7.4 Umidade (U) .....	134
2.7.5 Ensaio de Tração .....	134
2.8 Análise Estatística .....	134
3.0 Resultados e Discussão .....	134
3.1 Transparência dos nanobiocompósitos .....	135
3.2 Monitoramento da estabilidade do aditivo incorporado nos nanobiocompósitos durante o armazenamento do produto embalado .....	135
3.3 Monitoramento da estabilidade do produto embalado nos nanobiocompósitos e nos controles durante armazenamento .....	138
3.4 Caracterização dos nanobiocompósitos incorporados com erva-mate como antioxidante.....	141
4.0 Conclusões .....	143
Referencias .....	144
<b>Considerações Finais .....</b>	<b>148</b>
Anexo I .....	150

Anexo II .....	151
Anexo III.....	157

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo I

<b>Figura 1.</b> Microscopia do amido de mandioca ( <i>Manihot esculenta Crantz</i> ) x 1000 .....	26
<b>Figura 2.</b> Estrutura química da amilose presente nos grânulos de amido .....	27
<b>Figura 3.</b> Estrutura química da amilopectina presente nos grânulos de amido .....	28
<b>Figura 4.</b> Reação química de formação de peróxidos .....	32
<b>Figura 5.</b> Formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose .....	36
<b>Figura 6.</b> Nanocelulose obtida a partir da fibra de coco após processo de hidrólise ácida. Escala de 100 nm .....	36
<b>Figura 7.</b> Estrutura química do polissacarídeo celulose .....	38
<b>Figura 8.</b> Partes principais do coco verde (as fibras são extraídas do mesocarpo) .....	40

### Capítulo II

<b>Figura 1.</b> (a) Fibras de coco após extração da casca; (b) Fibras de coco trituradas e peneiradas .....	70
<b>Figura 2.</b> Polpas extraídas da fibra de coco após (a) primeira, (b) segunda, (c) terceira e (d) quarta lavagens com solução alcalina de NaOH 2% .....	72
<b>Figura 3.</b> Polpa de celulose obtida após o processo de branqueamento com solução tampão (ácido acético e hipoclorito de sódio) e NaOH a 2% .....	72
<b>Figura 4.</b> Ilustração da nanocelulose de coco liofilizada .....	72
<b>Figura 5.</b> Ilustração (a) solução de nanocelulose de coco; (b) teste de birrefringência utilizando polaróides; (c) fotografia ampliada da birrefringência da solução .....	74
<b>Figura 6.</b> Difratoogramas da (FC) fibra de coco <i>in natura</i> ; (CE) celulose obtida após o processo de branqueamento e (NC) nanocelulose liofilizada .....	76
<b>Figura 7.</b> Micrografias obtidas da solução de nanocelulose de coco com a presença dos nanocristais (Escala: 200 e 500 nm) .....	78
<b>Figura 8.</b> Ilustração da transparência das 17 formulações de nanobiocompósitos .....	80
<b>Figura 9.</b> Gráfico de Pareto para a análise de espessura .....	83
<b>Figura 10.</b> Gráfico de Pareto para a análise de Sólidos Totais .....	84

<b>Figura 11.</b> Gráficos de Pareto para as análises de umidade (U) e atividade de água (aw).....	86
<b>Figura 12.</b> Gráfico de Pareto para a análise de permeabilidade ao vapor de água .....	88
<b>Figura 13.</b> Superfícies de resposta geradas para as interações das variáveis independentes (amido, glicerol e nanocelulose) sobre as variáveis dependentes: espessura (E), sólidos totais (ST), umidade (U), atividade de água (aw) e permeabilidade ao vapor de água (TPVA) para as 17 formulações de nanobiocompósitos .....	90
<b>Figura 14.</b> Comportamento do módulo de <i>Young</i> (E - MPa) e deformação ( $\epsilon$ - %) das diferentes formulações dos nanobiocompósitos e controle .....	95
<b>Figura 15.</b> Comportamento do módulo de <i>Young</i> (E - MPa) e tensão ( $\sigma$ - MPa) das formulações F13 (0,1% de nanocelulose), F14 (0,5% de nanocelulose), F15 (0,3% de nanocelulose) e controle (0% de nanocelulose) .....	96
<b>Figura 16.</b> Estabilidade das propriedades mecânicas das formulações F1, F10 e F11 durante 90 dias de armazenamento (E: módulo de <i>Young</i> - MPa; $\sigma$ : tensão máxima - MPa; e $\epsilon$ : Deformação - %) .....	98
<b>Figura 17.</b> Gráficos de Pareto para módulo de <i>Young</i> (E - MPa), tensão ( $\sigma$ ) e deformação ( $\epsilon$ - %) dos nanobiocompósitos .....	102
<b>Figura 18.</b> Curva de TGA das 17 formulações de nanobiocompósitos formuladas com diferentes teores de amido de mandioca, glicerol e nanocelulose de coco .....	103
<b>Figura 19.</b> Curvas de DTG das 17 formulações de nanobiocompósitos .....	105
<b>Figura 20.</b> Curvas de DSC das 17 formulações de nanobiocompósitos .....	107
<b>Figura 21.</b> Formulações F10, F11, F14 e controle mantidas por 2 semanas em solo preparado.....	112

### Capítulo III

<b>Figura 1.</b> Ilustração dos nanobiocompósitos F10 <sub>E</sub> e F11 <sub>E</sub> para indicar a transparência dos filmes .....	135
<b>Figura 2.</b> Comportamento da diminuição do teor de polifenóis totais dos filmes (F10 <sub>E</sub> e F11 <sub>E</sub> ) contendo o extrato de erva-mate, após 40 dias de armazenamento sob condições de oxidação acelerada (63% UR, 30°C) .....	136

<b>Figura 3.</b> Teor de polifenóis totais dos filmes (F10 <sub>E</sub> e F11 <sub>E</sub> ) contendo o extrato de erva-mate, após 40 dias de armazenamento .....	137
<b>Figura 4.</b> Comportamento do aumento do Índice de Peróxidos (meq/kg) do azeite de dendê embalados nos filmes (F10E, F11E, F10 e F11) e nos controles C1 (PEBD) e C2 (produto sem embalagem), após 40 dias de armazenamento .....	139
<b>Figura 5.</b> Teores do Índice de Peróxidos (meq/kg) do azeite de dendê embalado nas formulações de filmes e nos controles, após 40 dias de armazenamento .....	140

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo I

**Tabela 1.** Condições de hidrólise com  $H_2SO_4$  utilizadas para a obtenção de nanocelulose a partir da celulose de diferentes fontes naturais .....37

### Capítulo II

**Tabela 1.** Valores codificados e reais do delineamento estatístico das variáveis independentes: amido de mandioca (% m/m;  $X_1$ ), glicerol (% m/m;  $X_2$ ) e nanocelulose de coco (% m/m;  $X_3$ ) .....64

**Tabela 2.** Principais constituintes da fibra de coco utilizada neste estudo .....71

**Tabela 3.** Índice de cristalinidade (%) da fibra de coco, celulose e nanocelulose .....77

**Tabela 4.** Dimensões dos cristais de nanocelulose de coco preparados por hidrólise ácida determinada a partir de imagens de TEM .....79

**Tabela 5.** Médias ( $\pm$  desvio padrão) das análises de caracterização das formulações dos filmes e controle (C). E (espessura - mm);  $A_w$  (atividade de água); ST (sólidos totais - %); Umidade (%) e TPVA, (permeabilidade ao vapor de água -  $gH_2O.\mu m/m^2.h.mmHg$ ).....8

2

**Tabela 6.** Equações do modelo e  $R^2$  (coeficiente de determinação) para Espessura (E, mm), Sólidos Totais (ST, %), Umidade (U, %), Atividade de Água (AW), Permeabilidade ao vapor de água (TPVA,  $gH_2O.\mu m/m^2.h.mmHg$ ) dos filmes,  $X_1$ = Amido de mandioca,  $X_2$ = Glicerol e  $X_3$ = Nanocelulose .....89

**Tabela 7.** Médias ( $\pm$  desvio padrão) das análises de propriedades mecânicas das diferentes formulações e controle. E (módulo de *Young* - MPa);  $\sigma$  (tensão máxima-MPa);  $\epsilon$  (Deformação - %) .....94

<b>Tabela 8.</b> Médias ( $\pm$ desvio padrão) das análises de propriedades mecânicas das formulações F1, F10 e F11 após 90 dias de armazenamento. E (módulo de <i>Young</i> - MPa); $\sigma$ (tensão máxima - MPa); $\epsilon$ (Deformação - %) .....98	98
<b>Tabela 9.</b> Dados das curvas DSC para as 17 formulações estudadas e para o controle. <i>Tonset</i> (temperatura de início da fusão); <i>Tm</i> (temperatura de fusão); $\Delta H$ (Variação de Entalpia) .....108	108
<b>Tabela 10.</b> Valores de perda de massa das formulações de nanobiocompósitos selecionados e do controle durante o teste de biodegradabilidade de 17 semanas .....111	111

### Capítulo III

<b>Tabela 1.</b> Valores em percentual (%) dos constituintes das formulações .....131	131
<b>Tabela 2.</b> Média $\pm$ desvio padrão da concentração de Polifenóis Totais (mg/g) no Extrato aquoso de Erva-Mate.....135	135
<b>Tabela 3.</b> Teores de polifenóis totais (mg/g) apresentados pelos filmes após 40 dias e percentual de perda durante armazenamento .....136	136
<b>Tabela 4.</b> Redução nos dos teores de Polifenóis Totais (PT) em mg/g e em (percentual), das duas formulações de nanobiocompósitos durante o armazenamento do produto embalado por 40 dias .....137	137
<b>Tabela 5.</b> Teores de índice de peróxidos (meq/Kg) apresentados pelo azeite de dendê nos dias 0, 10, 20, 30 e 40 e percentual de aumento durante armazenamento nos nanobiocompósitos e nos controles .....139	139
<b>Tabela 6.</b> Aumentos nos teores de Índice de Peróxido (IP) em meq/kg (em percentual), durante armazenamento do azeite de dendê nos nanobiocompósitos e nos controle ...140	140
<b>Tabela 7.</b> Médias ( $\pm$ desvio padrão) das análises de caracterização das formulações F10 <sub>E</sub> e F11 <sub>E</sub> contendo o extrato de erva-mate incorporado e dos controles (C1 e C2). E (espessura - mm); <i>Aw</i> (atividade de água); ST (sólidos totais - %); Umidade (%) e TPVA, (permeabilidade ao vapor de água - gH <sub>2</sub> O. $\mu$ m/m <sup>2</sup> .h.mmHg) .....142	142
<b>Tabela 8.</b> Médias ( $\pm$ desvio padrão) das análises de propriedades mecânicas das formulações F10 <sub>E</sub> e F11 <sub>E</sub> contendo o extrato de erva-mate incorporado e controles. E (Módulo de <i>Young</i> - MPa); $\sigma$ (tensão máxima - MPa); $\epsilon$ (Deformação - %) .....142	142

## Resumo

A embalagem é utilizada para prolongar a vida de prateleira do produto embalado protegendo-o mecanicamente e contra contaminações biológicas e químicas. Em geral estas embalagens têm sido produzidas com material polimérico derivado do petróleo, gerando problemas ambientais acarretados pelo seu descarte indiscriminado. Entre os primeiros filmes biodegradáveis estão os elaborados a partir do amido, por serem uma alternativa mais viável economicamente às resinas tradicionais e por advirem de fontes renováveis. Tais filmes possuem moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica, gerando assim problemas na sua comercialização e aceitação no mercado. Os *nanowhiskers* são monocristais de alta perfeição obtidos a partir da celulose, chamados de nanocelulose, que tem como características alta polaridade, alta rigidez, excelente tensão de ruptura e alto grau de cristalinidade, podendo ser utilizados para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes à base de amido e mantendo a principal característica que é a biodegradabilidade. O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar a nanocelulose da fibra de coco, bem como, incorporá-los a uma matriz polimérica de amido de mandioca plastificada com glicerol, desenvolvendo diferentes formulações por um planejamento fatorial de um biomaterial moldado na forma de um filme flexível que possa ser utilizado como embalagem, à base de produtos naturais que não agrida o ambiente após o seu descarte. Além disso, testar a incorporação de extrato de erva-mate nas formulações que apresentarem as melhores propriedades mecânicas a fim de produzir um nanobiocompósito ativo com propriedades antioxidantes através do monitoramento do azeite de dendê embalado por 40 dias sob condições de oxidação acelerada (63%UR/30°C). Os filmes biodegradáveis foram elaborados pelo processo de “casting” tendo como formulação base uma suspensão em água com (3-6%) de amido de mandioca, (0,5-2,5%) de plastificante (glicerol) e nanocelulose de coco (0,1-0,5%) obtidos por hidrólise ácida, que foram incorporados para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (nanobiocompósitos). Foi utilizado um controle sem a adição de nanocelulose (C – 4,5% de amido e 1,5% de glicerol) a fim comparar os resultados. Os filmes contendo nanocelulose incorporados apresentaram uma redução de teor de atividade de água e na permeabilidade ao vapor de água, mostrando que os nanocristais agem como uma barreira e diminuem os espaços livres na matriz polimérica. Os cristais de nanocelulose juntamente com o plastificante, foram responsáveis por aumentar em até 47.090% o módulo de *Young* dos nanobiocompósitos, quando comparado com o controle, e isto está relacionado à rigidez destas nanopartículas. Os nanobiocompósitos ativos que continham 20% de extrato de erva-mate incorporados foram responsáveis por reduzir a oxidação do produto embalado (azeite de dendê) em até 2.500% quando comparado com o controle de polietileno. A grande disponibilidade no Brasil de fontes de fibras vegetais ricas em celulose, como o coco, e seu baixo custo, assim como de amido de



mandioca, justificam a utilização destes biomateriais como fontes de matéria-prima para a obtenção de novos materiais biodegradáveis. Os nanobiocompósitos contendo nanocelulose da fibra de coco desenvolvidos neste estudo apresentaram propriedades de barreira e mecânicas melhoradas, sendo, portanto viável sua utilização como embalagem de produtos lipídicos.

**Palavras-chave:** Nanocelulose, *nanowhiskers*, embalagem biodegradável, fibra de coco, propriedades mecânicas, propriedades de barreira, nanobiocompósitos.

### **Abstract**

The package is used to prolong the shelf life of the packaged product to protect it against mechanical and chemical and biological contamination. In general, these packages have been produced with polymeric material derived from oil, generating environmental problems posed by their indiscriminate disposal. Among the first are the biodegradable films prepared from starch, for being an economically viable alternative to traditional resins and come from renewable sources. Such films have moderate oxygen permeability, low moisture barrier and low mechanical strength, thus creating problems for marketing and market acceptance. The nanowhiskers are single crystals of high perfection obtained from cellulose, called nanocelulose, which is characterized by high polarity, high stiffness, excellent tensile strength and high degree of crystallinity and can be used to improve the mechanical properties of films based starch and maintaining the main feature is that the biodegradability. The objective of this study was to obtain and characterize the nanocelulose of coconut fiber, as well as incorporate them into a polymer matrix of cassava starch plasticized with glycerol, developing different formulations of a factorial design of a biomaterial shaped to form a flexible film that can be used as packaging, natural products that does not harm the environment after disposal. Also, test the addition of yerba mate extract in formulations that present the best mechanical properties in order to produce an active nanobiocompósito with antioxidant properties by monitoring the palm oil packed for 40 days under accelerated oxidation (63% RH / 30 ° C). The biodegradable films were prepared by the process of "casting" as a base formulation having a suspension in water (3-6%) of cassava starch (0.5-2.5%) of plasticizer (glycerol) and coconut nanocelulose (0.1-0.5%) obtained by acid hydrolysis, which were incorporated to improve the mechanical properties and barrier films (nanobiocompósitos). We used a control without the addition of nanocelulose (C - 4.5% starch and 1.5% glycerol) to compare the results. The films containing embedded nanocelulose content showed a reduction of water activity and permeability to water vapor, indicating that the nanocrystals act as a barrier and reduce the free spaces in the polymer matrix. Nanocelulose crystals together with the plasticizer, were responsible for up to 47,090% increase in Young's modulus of nanobiocompósitos compared with the control, and this is related to the rigidity of these nanoparticles. The active nanobiocompósitos containing 20% extract of yerba mate incorporated were responsible for reducing oxidation of the packaged product (palm oil) by up to 2,500% when compared with the control polyethylene. The wide availability in Brazil from sources of vegetable fiber rich in cellulose, such as coconut, and low cost as well as cassava starch, justify the use of these biomaterials as sources of raw material for obtaining new biodegradable materials. The nanobiocompósitos nanocelulose containing coconut fiber developed in this study had barrier properties and improved mechanical and therefore feasible to use as packaging of lipid.

**Keywords:** Nanocellulose, nanowhiskers, packaging biodegradable, coconut fiber, mechanical properties, barrier properties, nanobiocompósitos.

## **Introdução Geral**

O uso crescente dos polímeros sintéticos é uma preocupação mundial devido aos problemas de contaminação ambiental por não serem biodegradáveis. Além disso, a sua reciclagem consome grandes quantidades de energia térmica (PARRA et al., 2004). O interesse de manter, ou melhorar, a qualidade dos alimentos, e ao mesmo tempo reduzir o desperdício de embalagens, tem encorajado a exploração de novos materiais, como os filmes biodegradáveis oriundos dos recursos renováveis (OLABARRIETA, 2005).

No Brasil são produzidos cerca de 240 mil toneladas de lixo por dia, um número inferior ao produzido pelos Estados Unidos (607.000 t/dia), mas superior aos produzidos em países como Alemanha (85.000 t/dia) e a Suécia (10.400 t/dia) (CEREDA & VILPOUX, 2003). Nos últimos 60 anos os polímeros provenientes do petróleo têm sido muito utilizados e este sucesso se deve a sua versatilidade, ótimas propriedades mecânicas e custo relativamente baixo, entretanto, este é uma matéria-prima exaurível e poluidora da natureza (CALLISTER, 1994). A busca por produtos biodegradáveis para substituir o plástico nasceu da preocupação de encontrar um substituto que não se acumule na natureza e que possam ser degradados por microorganismos existentes no meio ambiente, portanto biodegradáveis. Destaca-se dentre estes biopolímeros o amido, assim como outras matrizes obtidas do crescimento de microorganismos (biotecnologia) ou por síntese (CASTRO, 2002).

Do total de plásticos rígidos e filmes flexíveis produzidos no país, 16,5% são reciclados, o que equivale a 200 mil toneladas por ano. A maior limitação para a reciclagem é a diversidade das resinas empregadas, o que cria dificuldades para a separação e reaproveitamento das mesmas (ABIEF, 2010). Esta dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas disponíveis tem incentivado pesquisas nacionais e internacionais no sentido de incrementar e/ou desenvolver materiais

biodegradáveis com características que permitam a sua utilização em embalagens (MALI et al., 2010).

Entre os primeiros filmes biodegradáveis e comestíveis estão os elaborados a partir do amido, por serem uma alternativa mais viável economicamente às resinas tradicionais e por advirem de fontes renováveis. Tais filmes possuem moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica. Adquirem propriedades termoplásticas quando plastificantes, como a água, são adicionados (VEIGA; DRUZIAN, 2007). A obtenção de biofilmes a partir do amido de mandioca é baseada na sua gelatinização, que ocorre com aquecimento acima de 70°C, seguido de resfriamento. Ocorre então a retrogradação, com conseqüente formação de um filme transparente, com alto brilho, atóxico e de baixo custo (HENRIQUE; CEREDA, 1999). No entanto, podem apresentar-se quebradiços (VEIGA; DRUZIAN, 2007), representando assim um problema para a sua aceitação no mercado devido a sua baixa resistência mecânica. Uma alternativa para viabilizar o uso deste biopolímero em embalagens consiste na incorporação de outros materiais que melhorem suas propriedades (YU et al., 2006).

O estudo da incorporação de nanomateriais vem sendo desenvolvido com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas de biopolímeros os quais recebem o nome de nanobiocompósitos, entre os nanomateriais estão os nanofios ou nanocristais de celulose (nanocelulose) que são nanopartículas com alto grau de cristalinidade, alta área específica, podem ser obtidos por diferentes fontes de fibras naturais como: algodão, madeira, sisal, bambu, coco, planta curauá, bagaço de cana-de-açúcar e de alguns animais marinhos, e, portanto, são biodegradáveis. Suas propriedades de dimensões e cristalinidades dependem da fonte de fibra e do método de preparação (LIMA; BORSALI, 2002; LIMA et al., 2003).

O trabalho pioneiro utilizando nanocelulose para reforço em polímeros é relatado por FAVIER et al. (1995) onde os nanocristais de celulose foram incorporados em matrizes poliméricas sintéticas, obtendo-se assim, nanocompósitos com propriedades diferenciadas. A grande disponibilidade no Brasil de fontes de fibras vegetais ricas em celulose, como o coco, e seu baixo custo, justificam a utilização destas fibras como fontes de matéria-prima para a obtenção de nanomateriais biodegradáveis reforçados com nanocelulose extraída da fibra de coco. Como vantagens da utilização deste tipo de material destacam-se: seu caráter renovável, biodegradabilidade,

propriedades mecânicas melhoradas e baixo custo quando comparados com nanofibras sintéticas.

Com o intuito de desenvolver um novo biomaterial que possa ser utilizado como embalagem à base de produtos naturais, utilizou-se como matriz polimérica o amido de mandioca, como plastificante o glicerol e como material de reforço, nanocelulose da fibra de coco. Foram obtidos nanobiocompósitos que foram ativados ou não com extrato de erva-mate e testados como embalagens ativas.

## Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS – ABIEF. Disponível em: <[http://www.abief.com.br/flex/flex\\_0018.asp](http://www.abief.com.br/flex/flex_0018.asp)>. Acesso em fevereiro de 2011.

CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: an Introduction*, **John- Wiley**, New York, 1994.

CASTRO, T. M. R. Caracterização de bandejas termoformadas com fécula de mandioca. Dissertação de Mestrado em Energia na Agricultura, Faculdade de Ciências Agrônômicas, **Universidade Estadual Paulista**, Botucatu, 2002.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas. *Latino Americanas*. São Paulo: **Fundação Cargill**, v. 3, cap. 18, p. 449-474, 2003.

FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J. Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. **Macromolecules**, v. 28, 1995.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P. Utilização de biofilmes na conservação pós colheita de morando (*Fragaria ananassa Duch*). **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 231-240, 1999.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Static and Dynamic Light Scattering from Polyelectrolyte Microcrystal Cellulose. **Langmuir**, v. 18, p. 992, 2002.

LIMA, M. M. S.; WONG, J. T.; PAILLET, M.; BORSALI, R.; PECORA, R. Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers. **Langmuir**, v. 19, 2003.

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

OLABARRIETA, I. Strategies to improve the aging, barrier and mechanical properties of chitosan, whey and wheat gluten protein films. 2005. 189p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Department of Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm.

PARRA, D. F.; TADINI, C. C; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v.58, p.475-481, 2004.

VEIGA, P. S.; DRUZIAN, J. I. Absorvedores de umidade/antiembaçantes biodegradáveis à base de amido/fêcula para serem aplicados em produtos de higiene pessoal, alimentícios ou farmacêuticos. **Patente protocolizada no INPI**, 2007.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L.; Polymer blends and composites from renewable resources. **Polymers Science**, v. 31, p. 576-602, 2006.

## **Objetivos**

### **Objetivo geral**

Preparar filmes flexíveis formulados pela incorporação de nanocelulose da fibra de coco a uma matriz polimérica de amido de mandioca plastificada com glicerol, ativado ou não com extrato de erva-mate, assim como, avaliar a eficácia da incorporação do aditivo de reforço através das propriedades mecânicas e de barreira dos nanobiocompósitos resultantes.

### **Objetivos específicos**

1. Definir metodologias para a elaboração dos filmes flexíveis, garantindo a produção de um material homogêneo e para a produção de nanocelulose ou *nanowhiskers* a partir da casca de coco verde e caracterizá-los;
2. Avaliar o uso da nanocelulose de coco como reforço mecânico, quando incorporados a matriz polimérica de amido de mandioca através das análises mecânicas, como ensaio de tração, alongação, módulo e espessura;
3. Avaliar a capacidade do biomaterial resultante desta pesquisa ser utilizado como embalagens para alimentos, através do monitoramento da permeabilidade e atividade de água;

4. Avaliar o uso do extrato de erva-mate como fonte de compostos ativos quando incorporada aos filmes contendo nanocelulose através da análise do produto embalado (azeite de dendê) nos nanobiomateriais, pelo monitoramento do índice de peróxido durante 40 dias de estocagem;
5. Avaliar a degradação dos compostos antioxidantes após a formação do nanobiomaterial e durante a estocagem através do monitoramento do teor de fenóis totais nos filmes;
6. Avaliar a biodegradabilidade dos filmes flexíveis elaborados neste estudo.

## **Capítulo I**

---

### Revisão Bibliográfica

## **1.0 Embalagens**

Inúmeras são as técnicas utilizadas na conservação dos alimentos, destacando-se dentre os processos químicos o uso de aditivos químicos, a salga e a defumação e dentre os principais processos físicos a pasteurização, a refrigeração, o congelamento, entre outros. De uma maneira geral empregam-se métodos combinados, sendo necessária uma proteção física através de uma embalagem adequada (SOBRAL et al.,1997).

A definição clássica de embalagem é proteger os produtos que elas contêm conservando-os contra contaminações químicas e biológicas, facilitando o manuseio, armazenagem e o transporte (VERMEIREN et al., 1999), e a partir principalmente da metade do século XX, possui ainda a função de promover o produto e estimular sua venda.

Ao longo do tempo, à medida que novas necessidades foram surgindo, novas tecnologias e novos produtos passaram a ser utilizados no desenvolvimento de embalagens. Atualmente, a crescente preocupação com a segurança alimentar, a relação custo-eficiência, a conveniência para o consumidor e problemas ambientais, têm impulsionado o desenvolvimento de novas embalagens, bem como, de novas matérias-primas para a sua elaboração (AHVENAINEN, 2003; COLES, 2003).

A embalagem, além de preservar e proteger o alimento da deterioração oxidativa e microbiana, conseqüentemente aumenta sua vida de prateleira. O uso de plásticos sintéticos, como as poliolefinas e poliésteres, como material de embalagem, é ampla por sua disponibilidade em grandes quantidades e baixo custo, assim como, por suas

características funcionais, como as propriedades mecânicas, barreira aos gases e compostos aromáticos, e a selagem térmica (THARANATHAN, 2003).

### **1.1 Embalagens Biodegradáveis**

Dentre as primeiras embalagens plásticas biodegradáveis estudadas, estavam aquelas desenvolvidas a partir da combinação de amido (5-20%) e polímeros sintéticos, porém, estes materiais apenas se fragmentavam em moléculas menores no meio ambiente, apresentando biodegradabilidade discutível (GUILBERT; GONTARD 1995).

Nos últimos anos, em virtude do impacto ambiental, tem crescido o interesse em substituir os polímeros sintéticos, que hoje são muito utilizados como material de embalagem, por materiais biodegradáveis. Diante da necessidade em melhorar a qualidade do meio ambiente, aliado ao acúmulo de lixo não biodegradável, tem aumentado as pesquisas em todo o mundo no sentido de incrementar e desenvolver embalagens biodegradáveis provindas de fontes renováveis. As macromoléculas biológicas mais estudadas para este fim são as proteínas e os polissacarídeos, polímeros capazes de formar matrizes contínuas e, que através de diversas técnicas de produção, podem ser transformados em filmes e revestimentos comestíveis e/ou biodegradáveis (MALI; GROSSMANN, 2003).

Entre as matrizes poliméricas oriundas de matérias-primas vegetais mais utilizadas para a obtenção de materiais biodegradáveis, o amido recebe especial atenção, principalmente pelo baixo custo. É o único biopolímero termoplástico que, em escala industrial, tem um menor custo quando comparado a polímeros sintéticos como o polietileno, estando disponível o ano inteiro (FEIL, 1995; ARVANITOYANNIS; BILIADERIS, 1998; THARANATHAN, 2003).

Os filmes biodegradáveis e comestíveis elaborados a partir do amido possuem moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica. Adquirem propriedades termoplásticas quando plastificantes, como a água, são adicionados (KIM, 2000; MAIA et al., 2000). A utilização dos plastificantes, sacarose, açúcar invertido, glicerol e outros, possibilitam uma maior porcentagem de alongamento aos biofilmes, aumentando a viabilidade do material (THARANATHAN, 2003; VEIGA-SANTOS et al., 2005).

Existem pesquisas voltadas para a adição de plastificantes visando melhorar as propriedades mecânicas dos filmes à base de amido. Os plastificantes devem ser



compatíveis com o biopolímero e, geralmente, são adicionados na proporção de 10 a 60 g/g matéria seca, dependendo do grau de rigidez do material (GONTARD et al., 1993). Atualmente os plastificantes mais utilizados são os polióis, como o glicerol e o sorbitol.

O glicerol, desde 1959, é reconhecido como substância atóxica, permitido como aditivo em alimentos, e também considerado como substância “GRAS” (*Generally Regarded as Safe*) pelo *Food and Drug Administration* dos Estados Unidos, e, portanto permitido em alimentos enlatados (MORRISON, 1994). No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 386, de 5 de Agosto de 1999 (BRASIL, 1999).

O glicerol é o principal subproduto gerado na produção de biodiesel, representando aproximadamente 10% do volume total de biodiesel produzido (DASARI et al., 2005). Estima-se que com o incremento do volume de biodiesel, o glicerol coproduzido aumentará de 83 para 330 milhões L/ano até 2011 (MME, 2011). Com o intuito de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, torna-se necessário à busca de alternativas para o uso do glicerol gerado nesta produção. Uma alternativa proposta nesta pesquisa é a utilização desse poliálcool como plastificante de filmes a base de amido.

Plastificantes como o glicerol são capazes de garantir boa qualidade no plástico biodegradável a ser produzido. O plastificante deve ser uma molécula pequena, de baixa volatilidade e de natureza química similar a do polímero usado na constituição do filme. Quando adicionado à solução filmogênica modifica a organização molecular da rede aumentando o volume livre na molécula. Essa ação do plastificante normalmente causa alterações no plástico biodegradável como o aumento de flexibilidade, extensibilidade e distensibilidade, seguido por diminuição na resistência mecânica, temperatura de transição vítrea e barreira a gases e vapor de água. Com o amido, devido à higroscopicidade do glicerol e sua ação na quebra da rede amilácea, aumenta as interações amido-plastificante que diminuem a densidade das interações e conseqüentemente a coesão da molécula, além do aumento do volume livre (GROSSMAN, 2007).

Destaca-se que a utilização dos filmes como embalagens em alimentos exige que os mesmos possuam adequada barreira a umidade e gases, propriedades mecânicas que garantam a proteção e integridade do produto durante o manuseio, transporte e consumo.

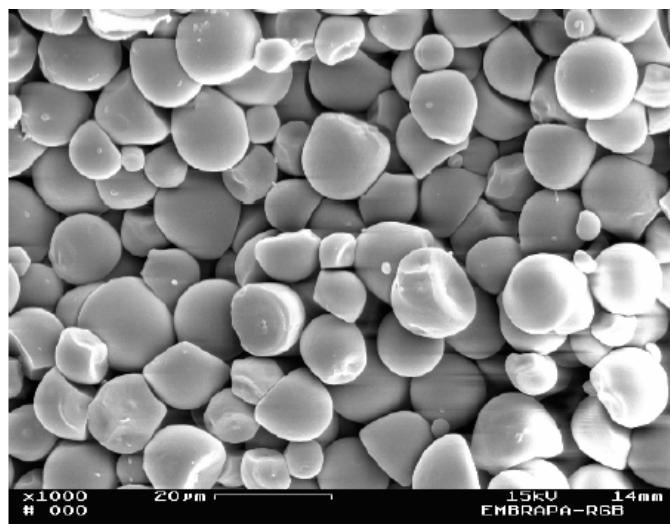
## 1.2 Embalagens (filmes) à base de amido/fécula de mandioca

Filmes são estruturas utilizadas para envolver produtos. Diferentemente dos revestimentos, que são aplicados sobre o produto anteriormente à sua própria formação, os filmes primeiramente formam lâminas e só então são utilizados como revestimentos. Quando são completamente degradados por microrganismos são considerados biodegradáveis, sendo chamados de biofilmes (DEBEAUFORT et al., 1995; KROCHTA; MULDER-JOHNSTON, 1997).

Na legislação brasileira, fécula e amido são sinônimos. Na maioria dos países existe apenas a palavra amido, como designação geral, seguida de especificação da fonte botânica. Denomina-se amido a fração amilácea encontrada nos órgãos aéreos, tais como grãos e frutos, e fécula é a encontrada em órgãos subterrâneos como raízes e tubérculos. A diferenciação não ocorre na composição química, mas sim na origem do produto e em propriedades funcionais e tecnológicas (VEIGA-SANTOS et al., 1994).

A produção mundial de amido em 2010 foi de 70 milhões de toneladas, sendo 46% desta produção oriundo da extração de milho. A fécula de mandioca representa 4,5% da produção mundial. O Brasil, em 2009, produziu 565 mil toneladas de fécula de mandioca (ABAM, 2011).

O amido encontra-se amplamente distribuído em diversas espécies vegetais, sendo abundante em grãos de cereais (40% a 90% do peso seco), leguminosas (30% a 50% do peso seco), tubérculos (65% a 85% do peso seco) e frutas imaturas ou verdes (40% a 70% do peso seco) (LAJOLO; MENEZES, 2006; DENARDIN, 2009). Ele é também a fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana, representando 80% a 90% de todos os polissacarídeos da dieta (DENARDIN, 2009). O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais e está armazenado sob a forma de grânulos (Figura 1), que apresentam um certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45% (YOUNG, 1984). O amido é constituído de duas macromoléculas principais: a amilose (Figura 2), que é uma molécula essencialmente linear, e a amilopectina (Figura 3), que é uma molécula ramificada, ambas com elevada massa molar (CEREDA; VILPOUX, 2003).



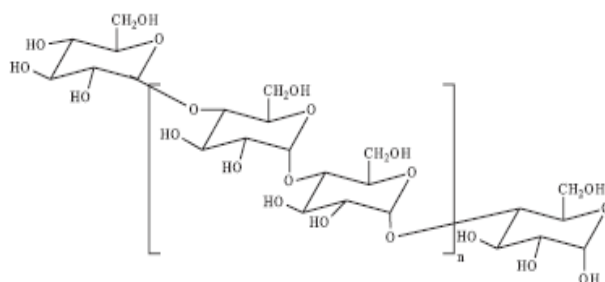
**Figura 1.** Microscopia do amido de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) x 1000.  
Fonte: SCHLEMMER, 2007.

A amilose é um polissacarídeo linear formado por unidades de D-glucopiranoose, unidas por ligações glicosídicas alfa (1-4) em número que varia de 200 a 10.000. A amilose possui estrutura helicoidal dentro da qual podem acomodar-se moléculas de Iodo, formando um composto de cor azul (VICENZI, 2008). O peso molecular é da ordem de 250.000 Daltons (1500 unidades de glicose), mas varia muito entre as espécies de plantas e dentro da mesma espécie, dependendo do grau de maturação. Moléculas de amilose de cereais são geralmente menores do que as de outras origens (ex. tubérculos e leguminosas) (DENARDIN, 2009).

A amilopectina é formada por várias cadeias de 20 a 25 unidades de alfa-D-glucopiranoose, unidas por ligações alfa (1-4) e as cadeias são unidas entre si por ligações alfa (1-6) (VICENZI, 2008). A amilopectina é, estrutural e funcionalmente, a mais importante das duas frações, pois sozinha é suficiente para formar o grânulo, como ocorre em mutantes que são desprovidos de amilose. Quanto à amilose, sua localização exata dentro do grânulo ainda é uma tarefa difícil. Acredita-se que ela esteja localizada entre as cadeias da amilopectina e aleatoriamente entremeada entre as regiões amorfas e cristalinas (DENARDIN, 2009).

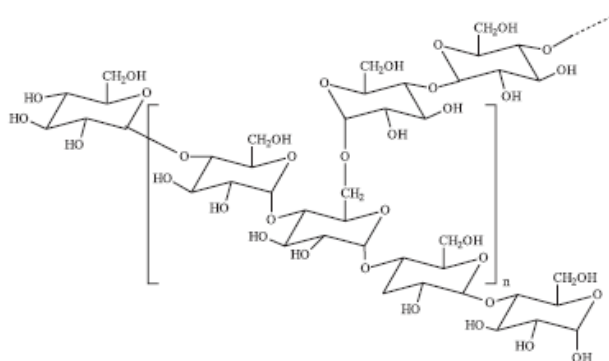
Os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, o que indica um certo grau de organização molecular. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. São elas

que dão origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOUZA; ANDRADE, 2000).



**Figura 2.** Estrutura química da amilose presente nos grânulos de amido.

Fonte: CORRADINI et al., 2005.



**Figura 3.** Estrutura química da amilopectina presente nos grânulos de amido.

Fonte: CORRADINI et al., 2005.

O amido é atualmente um dos biopolímeros mais utilizados para compor materiais poliméricos biodegradáveis. Os diversos tipos de amido utilizados para este fim podem ser os naturais, obtidos de diversas fontes vegetais, ou os modificados. As principais fontes comerciais de amido são o milho, a batata, o arroz, o trigo e a mandioca (ELLIS et al., 1998). Vale ressaltar que o amido de mandioca vem sendo bastante estudado por pesquisadores brasileiros (HENRIQUE; CEREDA, 1999; VEIGA; DRUZIAN, 2007; GRISI, 2008; GRISI, et al., 2008; SILVA, 2009; SOUZA 2010; REIS, 2011) para a produção de embalagens biodegradáveis devido à grande disponibilidade no país e pelo baixo custo.

Em nível laboratorial os filmes à base de amido são produzidos pelo processo de ‘casting’. Nesta técnica, após a gelatinização térmica dos grânulos em presença de

excesso de água, amilose e amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem, se reorganizam, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes.

A grande vantagem dos filmes à base de amido é a obtenção de produtos finais biodegradáveis, sendo viável produzir materiais (embalagens) de vários tipos, a partir da fécula/amido, uma vez que, para a transformação dos biopolímeros em produtos acabados, as indústrias podem utilizar as mesmas máquinas utilizadas para a fabricação de plásticos de polietileno, sendo necessárias, apenas, algumas alterações nos processos ou pequenas adequações (ABAM, 2011).

Apesar da fácil degradação natural, as embalagens à base de amido apresentam algumas desvantagens. A sua produção é considerada relativamente cara quando comparadas com as embalagens convencionais, não apresentam uma boa flexibilidade e são pouco resistentes à umidade. Para isso, necessitam de tratamentos especiais, como a adição de fibras, plastificantes e outros aditivos, visando melhorar as características de tração, flexibilidade e do contato com a água (SALGADO et al., 2008).

Os filmes produzidos à base de amido, considerados como materiais biodegradáveis compõem parte importante do cenário de pesquisa nacional e internacional, com trabalhos importantes já publicados relacionados à produção, caracterização e aplicação destes materiais, inclusive patentes envolvendo estes biopolímeros. Entretanto, vale ressaltar que a utilização comercial destes biofilmes como embalagens encontra-se limitado devido às baixas propriedades mecânicas que apresentam. Torna-se necessário o desenvolvimento de filmes com propriedades melhoradas, com o intuito de torná-los resistentes ao armazenamento de produtos, viabilizando seu uso como embalagens. O reforço mecânico pode ser obtido pela incorporação de nanopartículas, como os *nanowhiskers*, obtidos a partir da celulose de diversas fibras de origem vegetal (nanocelulose), como por exemplo, a fibra de coco, que quando incorporados aos filmes contendo uma matriz de amido, são capazes de melhorar as propriedades mecânicas destes biopolímeros, podendo torná-los mais competitivos quanto à utilização e comercialização como embalagem.

### **1.3 Embalagens ativas**

As embalagens são utilizadas para estender o armazenamento dos produtos embalados conferindo proteção mecânica, química e biológica. No entanto, na tentativa de satisfazer consumidores cada vez mais exigentes, têm sido desenvolvidos materiais

inovadores, como as embalagens ativas, que além de proteger, como as embalagens convencionais, interagem com o produto embalado, (ROONEY, 1995; HOTCHKISS, 1997; VERMEIREN et al., 1999), trazendo assim benefícios extras ao produto.

A embalagem ativa é definida como aquela que exerce algum outro papel na preservação dos alimentos, que não apenas, de promover uma barreira inerte a influências externas. O sistema ativo pode ser parte integral da embalagem ou ser um componente separado, posicionado no interior da embalagem (ROONEY, 1995; GONTARD & GUILBERT, 1996; HONG & PARK, 2000).

Entre os diversos tipos de embalagens ativas podem-se destacar alguns tipos de sistemas ativos, como (a) as antioxidantes, que retardam a oxidação lipídica dos produtos embalados (BRODY, 2001), (b) as flavor, interativas que intencionam evitar ou garantir a perda de flavor do produto embalado (HOTCHKISS, 1997; SOARES & HOTCHKISS, 1998), (c) as seqüestrantes de gases, que podem desacelerar a maturação de frutas e vegetais, evitam as reações de oxidação e a deterioração do produto embalado por acúmulo de CO<sub>2</sub> (MALOBA et al., 1996; VERMEIREN et al., 1999), (d) as reguladoras de umidade, que controlam a umidade no interior da embalagem, preservando a atividade de água inicial do produto, reduzindo o risco de contaminação microbiológica (VERMEIREN et al., 1999), (e) as absorvedoras de umidade, que absorvem líquidos exudados dos alimentos durante seu armazenamento (BRODY, 2001), (f) as absorvedoras de luz ultravioleta (UV), que vêm sendo desenvolvidas para evitar a degradação da cor, flavor e aspectos nutricionais de alguns produtos (VERMEIREN et al., 1999), entre outras.

Dentre as embalagens ativas, as antioxidantes, que retardam a oxidação lipídica dos produtos embalados, são de grande importância para a indústria, principalmente do ramo alimentício (BRODY, 2001). A procura por embalagens antioxidantes tem aumentado bastante nos últimos anos, com o objetivo de prolongar o armazenamento dos produtos e até mesmo diminuir ou eliminar a adição de antioxidantes sintéticos em alimentos (HAYASHI et al., 2006).

Freqüentemente são adicionados, no produto ou na embalagem, substâncias antioxidantes, que são capazes de remover o oxigênio do meio ou impedir a reação em cadeia produzida pelos radicais livres formados durante o processo de oxidação. Comumente são utilizados antioxidantes sintéticos dentre os quais, os mais utilizados são o BHA (Butil-hidroxianisol) e BHT (Butil-hidroxitolueno). Atualmente a utilização dos antioxidantes sintéticos tem sido bastante questionada, devido ao aparecimento de

diversos estudos que alegam que estes antioxidantes podem promover efeitos tóxicos e carcinogênicos no organismo. Devido a esta grande preocupação com a segurança alimentar da população, tem crescido a busca de produtos naturais que possam servir como fontes de antioxidantes, para substituir os antioxidantes sintéticos (MARTINEZ-TOME et al., 2001; BERNARDO-GIL et al., 2002; RIBEIRO et al., 2001).

Diversas pesquisas tem relatado o uso de compostos antioxidantes naturais presentes em flores, folhas, frutos, raízes etc., que incluem flavonóides, carotenóides, ácidos fenólicos e vitaminas (BROINIZI et al., 2007; RIBEIRO et al., 2001) e sua conseqüente incorporação em filmes biodegradáveis para a obtenção de embalagens ativas com função antioxidante. SILVA (2009) incorporou compostos fenólicos derivados de café e cacau em filmes de amido de mandioca, plastificados com sacarose e açúcar invertido, e verificou que a incorporação desses aditivos conferiu um pronunciado efeito protetor contra a oxidação lipídica do azeite de dendê embalado por 45 dias. No trabalho realizado por SOUZA et al. (2011), foi verificado que a incorporação de polpas de manga e de acerola como fontes de compostos ativos, principalmente carotenóides, em embalagens de amido de mandioca, contribui de maneira eficiente para reduzir a oxidação do azeite de dendê embalado. Resultados semelhantes são relatados por REIS (2011) que desenvolveu e caracterizou filmes ativos antioxidantes contendo extrato de erva-mate e polpa de manga à uma matriz de amido de mandioca plastificada com glicerol.

### **1.3.1 Oxidação lipídica**

A oxidação lipídica é a principal causa do aparecimento de sabores e odores estranhos em alimentos. Além de promover a redução dos níveis de ácidos graxos essenciais e nutrientes, reduz também a qualidade do produto e conseqüentemente a sua estabilidade. A oxidação lipídica é uma das reações de degradação mais importantes visto que esta pode ocorrer em alimentos que contenham apenas 1% de gordura. (ORDÓÑEZ et al., 2005).

Os principais substratos da reação de oxidação lipídica são os ácidos graxos insaturados, pois as ligações duplas são os centros ativos que podem reagir com o oxigênio. Os ácidos graxos insaturados oxidam-se mais facilmente quando estão livres e o grau de insaturação também influi na velocidade da reação (ANDREO & JORGE, 2006).

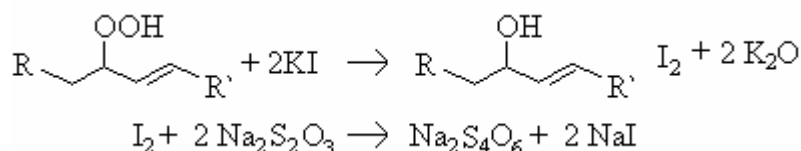
Os lipídios podem ser oxidados por diferentes rotas: Reações hidrolíticas, Oxidação enzimática, Fotoxidação e Autoxidação (SILVA et al., 1999; ANDREO & JORGE, 2006; RAMALHO & JORGE, 2006). As reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres. A oxidação enzimática que ocorrem pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poliinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (SILVA et al., 1999). A fotoxidação é promovida essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio *triplet* ( $^3\text{O}_2$ ), gerando o estado *singlet* ( $^1\text{O}_2$ ) (CHORILLI, et al., 2007). A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras, ela está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas: iniciação, propagação e término.

Na primeira etapa, iniciação, ocorre à formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor. Em seguida tem-se o processo de propagação, onde os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico. E por fim tem-se o término da reação de oxidação, onde dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (RAMALHO & JORGE, 2006).

Para se avaliar o estado de oxidação de óleos e gorduras, alguns métodos monitoram as alterações ocorridas na amostra mediante análises como: índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila, análise de voláteis, entre outras (ANTONIASSI, 2001). O método que avalia o índice de peróxidos é um dos métodos mais importantes e mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. Durante a análise do índice de peróxido, a amostra de óleo com solvente é adicionada a uma solução de iodeto de potássio saturada. Os íons iodeto reagem com os peróxidos, produzindo  $\text{I}_2$ . O excesso de  $\text{I}^-$  não reage e fica em



solução. Ao adicionar amido, como indicador, a solução ficará azul na presença de  $I_2$ . Ao titular-se a solução com o tiosulfato de sódio, este é oxidado a tetrionato de sódio e o iodo é reduzido a  $I^-$ , causando a perda da cor azulada. Assim, a quantidade de tiosulfato consumida é proporcional a quantidade de peróxidos presentes na amostra. (AOCS, 2000). Como os peróxidos são os primeiros compostos formados quando ocorre a deterioração de óleos e gorduras, toda gordura oxidada dá resultado positivo nos testes de peróxido (Figura 4).



**Figura 4.** Reação química de formação de peróxidos.

O índice de peróxido (IP) pode ser calculado através da equação 1, onde CTio é a concentração da solução tituladora (0,01N); Vol é o volume titulado (mL); Wg é o peso da amostra (AOCS, 2000).

$$IP(\text{meq.kg}^{-1}) = \frac{CTio \cdot Vol \cdot 10^4}{Wg} \quad (\text{Equação 1})$$

### 1.3.2 Antioxidante natural: extrato de erva-mate

Uma substância antioxidante pode ser definida como um composto ou substância química que inibe a oxidação ou, qualquer substância que, quando presente em baixa concentração comparada a do substrato oxidável diminui ou inibe significativamente a oxidação do mesmo (FUKUMOTO & MAZZA, 2000).

Existem atualmente duas categorias básicas de antioxidantes: sintética e natural. No mercado há uma grande quantidade de compostos, tanto naturais quanto sintéticos, com propriedades antioxidantes, embora tenham que cumprir certos requisitos para seu uso em alimentos, sendo um deles a segurança para a saúde. Dentre os antioxidantes naturais, os que mais se destacam são os compostos fenólicos (tocoferóis, flavonóides, e ácidos fenólicos), compostos nitrogenados (alcalóides, derivados da clorofila, aminoácidos e aminas), carotenoides e ácido ascórbico (GENEMA, 2002).

Os compostos fenólicos constituem uma das maiores classes de compostos presentes na natureza, cerca de 8000 compostos, e encontram-se amplamente distribuídos no reino vegetal, como em frutos, vegetais, grãos, sementes e flores, onde constituem um dos principais grupos de metabólitos secundários com uma gama de diferentes estruturas e funções, mas geralmente possuem um anel aromático ligado a uma ou mais hidroxilas. Sua distribuição ocorre em todas as partes da planta, porém de forma quantitativa desigual, variando nos diferentes órgãos da mesma planta e ainda dentro de diferentes populações de uma mesma espécie (ROBARDS et al., 1999; WOLLGAST & ANKLAN, 2000).

A capacidade antioxidante de compostos fenólicos deve-se principalmente às suas propriedades redutoras e estrutura química. Estas características desempenham um papel importante na redução ou seqüestro de radicais livres (como oxigênio *singlet*) e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os fenólicos antioxidantes interferem na oxidação lipídica pela rápida doação de átomos de hidrogênio aos radicais lipídicos. Além de excelentes doadores de elétrons, os radicais intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura destas substâncias (SHAHID et al., 1992; SOUSA et al., 2007; JEONG, et al., 2004;). Diversos estudos foram desenvolvidos para verificar o potencial antioxidante dos ácidos fenólicos, visando substituir os antioxidantes sintéticos, largamente utilizados na conservação de alimentos lipídicos por aumentarem a vida útil de muitos produtos (ZHENG & WANG, 2001; RAMALHO & JORGE, 2006).

A *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire (Aquifoliaceae), conhecida popularmente como erva-mate, é uma espécie nativa da América do Sul e tem sua área de ocorrência natural restrita a 3 países: Brasil, Paraguai e Argentina. Esta planta apresenta em sua composição química sais minerais, vitaminas, aminoácidos, saponinas triterpênicas, alcalóides (metilxantinas como cafeína, teobromina e teofilina), açúcares e compostos fenólicos como flavonóides (quercetina e rutina), ácido clorogênico e taninos (NEWALL et al., 1996; FILIP et al., 2000), sendo que sua propriedade antioxidante se deve, principalmente, a seus compostos fenólicos. O Brasil está entre os principais países produtores mundiais de erva-mate do mundo, com produção de 434.483 toneladas em 2008 (IBGE, 2010). A região Sul é a maior produtora, sendo explorada por pequenos produtores que se reúnem em cooperativas para processá-la ou comercializá-la (HECK & MEJIA, 2007).

As partes aéreas de *Ilex paraguariensis* são usadas para preparar uma bebida, conhecida como chá mate. O mate é consumido como duas infusões diferentes: uma é preparada pela adição simples de água quente ao material seco da planta (chá) e a outra é preparada por adições repetidas de água aquecida no mesmo material (chimarrão). Ambas as preparações permitem a extração quase completa dos componentes solúveis em água (PARANÁ, 2000).

RAMALHO & JORGE (2006) adicionaram o antioxidante sintético BHA e extrato hidro-etanólico de erva-mate nas concentrações de 0,5% e 1% em salame tipo italiano, com o objetivo de inibir a rancificação. Foi observado que a proteção oferecida pelo extrato de erva-mate contra a oxidação lipídica foi semelhante ao do antioxidante sintético. No estudo realizado por BIXBY et al. (2005) foram comparadas as características antioxidantes da infusão de *I. paraguariensis* com o vinho e o chá verde sendo observado que a erva-mate possui teor de fenóis mais elevado, seguido do vinho tinto e chá verde e, conseqüentemente, apresentou maior capacidade de seqüestro de radicais livres. Segundo BRAVO et al. (2007), a maior capacidade antioxidante atribuída ao extrato de erva-mate comparado ao vinho e chás deve-se ao seu maior conteúdo de ácidos mono e dicafeoilquínico. Os derivados do ácido dicafeoilquínico têm sido relacionados com vários efeitos biológicos benéficos (reduzidor do colesterol, anti-mutagênico, anti-inflamatório e antiviral). FILIP et al. (2000), avaliaram a presença de compostos fenólicos e flavonóides em sete espécies sul-americanas de *Ilex*, e constataram maior teor destes compostos na espécie *I. paraguariensis* quando comparados às demais.

## **2.0 Nanocelulose da fibra de coco**

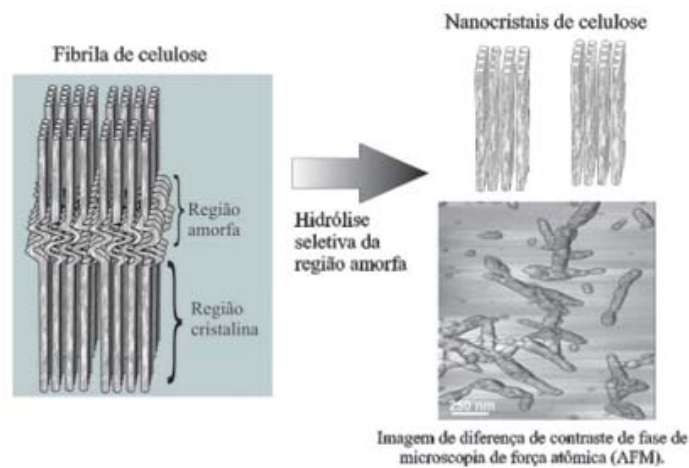
Nanocristais de celulose, também reportados na literatura como *whiskers*, nanofibras, nanocelulose, cristalitos ou cristais de celulose, são os domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados por meio de hidrólise ácida (Figura 5), e são assim chamados devido as suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento (SOUZA-LIMA; BORSALI, 2004).

Os cristais de nanocelulose são nanopartículas com alto grau de cristalinidade, alta área específica, e podem ser obtidos de diferentes fontes de fibras naturais e também de alguns animais marinhos, cujo manto é constituído de celulose (Figura 6). Suas propriedades de dimensões e cristalinidades dependem da fonte de fibra e do

método de preparação (LIMA; BORSALI, 2002; LIMA et al., 2003), como natureza do ácido, tempo, temperatura e concentração de ácido utilizado na técnica de extração. As dimensões podem variar de 10 a 15 nm de diâmetro e de 300 nm a 2 µm de comprimento (CHEN, et al., 2009).

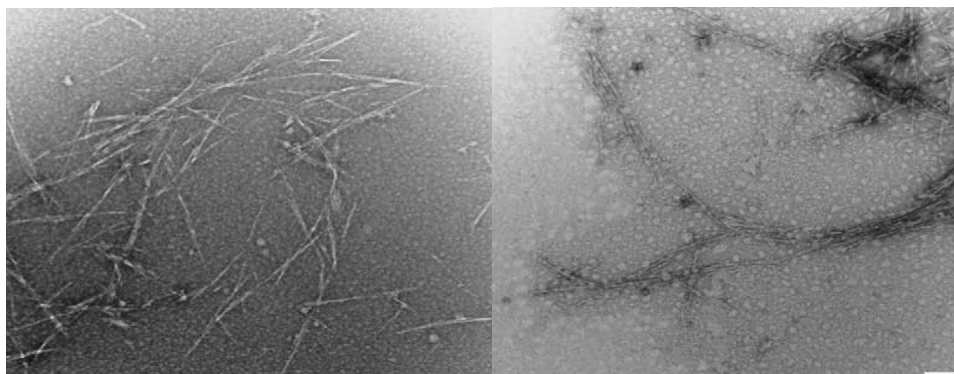
O processo de isolamento e obtenção da nanocelulose a partir de matérias primas celulósicas consiste de várias etapas, tendo início no pré-tratamento da matéria prima, passando pela hidrólise e podendo chegar à filtração da suspensão de nanocelulose obtida.

A Tabela 1 apresenta um resumo das condições de hidrólise utilizadas para a obtenção de nanocelulose a partir da celulose de diferentes fontes naturais dos vários estudos encontrados na literatura.



**Figura 5.** Formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose.

Fonte: SILVA et al., 2009



**Figura 6.** Nanocelulose obtida a partir da celulose da fibra de coco após processo de hidrólise ácida. Escala de 100 nm.

Fonte: ROSA et al., 2010

Os cristais de nanocelulose podem apresentar uma rigidez de até 300-600 GPa, com excelente tensão de ruptura, alto grau de cristalinidade (monocristais com alta perfeição, semelhantes a agulhas), além de suas pequenas dimensões, podendo vir a substituir os nanotubos de carbono em algumas aplicações (KVIEN; OKSMAN, 2007). Um aspecto relevante dos *nanowhiskers* é a relação entre espessura e comprimento dos nanofios, pois quanto maior esta relação, maior a capacidade de reforço da nanofibra (SOUZA-LIMA; BORSALI, 2004).

**Tabela 1.** Condições de hidrólise com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizadas para a obtenção de nanocelulose a partir da celulose de diferentes fontes naturais.

Origem da celulose	Concentração H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Relação	
				celulose/ácido (g/ml)	Referência
Fibra de coco	64	50	10-15	1/12	Presente estudo
Fibra de coco	64	45	120-180	1/1	ROSA et al. (2010)
Fibra de bananeira	60	45	130	1/20	PEREIRA (2010)
Fibra de algodão	60	45	75	-	TEIXEIRA et al. (2009)
Fibra de curauá	60	60	45	-	CORRÊA et al. (2009)
Tunicados	45	55	780	-	ELAZZOUZI et al. (2008)
Fibra de piaçava	64	50	10-17	1/12	SILVA et al. (2010)
Fibra de conífera	64	45	45	1/10	EDGAR & GRAY (2003)
Fibra de Kraft	64	45	100-150	-	BECK et al. (2005)

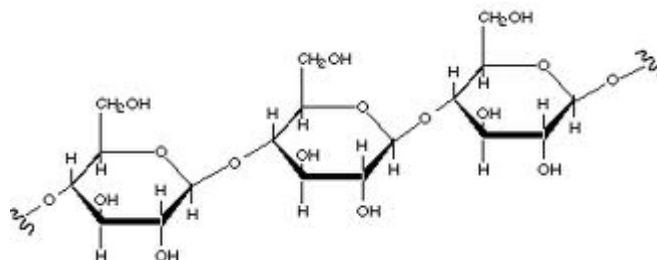
Papel de filtro	64	45	60	1/20	PODSIADLO et al. (2005)
Fibra de algodão	64	50	45	1/17	BRAUN et al. (2008)
Fibra de conífera	65	70	10	1/10	ARAKI et al. (1998)
Fibra de rami	65	55	30	-	HABIBI et al. (2007)
Fibra de algodão	65	63	30	-	BRAUN et al. (2008)
Fibra de rami	65	55	30	-	HABIBI & DUFRESNE (2008)

Os dados da literatura indicam que fibras lignocelulósicas podem ser uma alternativa viável às cargas inorgânicas/minerais para a preparação de materiais poliméricos. Quando comparadas com cargas inorgânicas, os materiais lignocelulósicos apresentam como vantagens, serem de natureza renovável, possuir grande variedade disponível no planeta, ser de baixo custo, apresentar baixa densidade, alta resistência e fácil processabilidade (SAMIR et al., 2005; AVÉROUS; LE DIGABEL, 2006; ROSA et al., 2010).

Os cristais de nanocelulose são altamente polares e apresentam caráter hidrofílico devido à presença de grupos hidroxilas na estrutura da celulose (POSTEK et al., 2008). Por apresentar estas características, a incorporação de nanocelulose com boa dispersão em matrizes poliméricas polares como polímeros naturais hidrofílicos é favorecida. O uso de nanocelulose como reforço em sistemas poliméricos biodegradáveis é um campo relativamente novo na nanobiotecnologia e tem atraído a atenção de pesquisadores na última década. O interesse social, ambiental e industrial na aplicação dessas nanocargas em polímeros de origem natural e biodegradável tem aumentado em função das preocupações com o meio ambiente. Ressalta-se que, além da matriz, as nanocargas de origem vegetal também são biodegradáveis.

As fibras vegetais são formadas basicamente de celulose (Figura 7), hemicelulose, lignina, pectina e minerais. A celulose, um polissacarídeo linear de alto peso molecular, formado de unidades de glicopirranose-D, ou simplesmente de glicose-D, é o principal constituinte estruturante, sendo responsável pela estabilidade e

resistência das fibras (KLEMM, et al., 2005). Fibras com grande quantidade de celulose seriam econômica e tecnicamente viáveis para serem usadas na produção de têxteis, papel e como reforços em compósitos. Entretanto, deve-se observar não só o teor de celulose contida nas fibras, mas também a qualidade e qual será o uso final das fibras obtidas (PASSOS, 2005).



**Figura 7.** Estrutura química do polissacarídeo celulose.

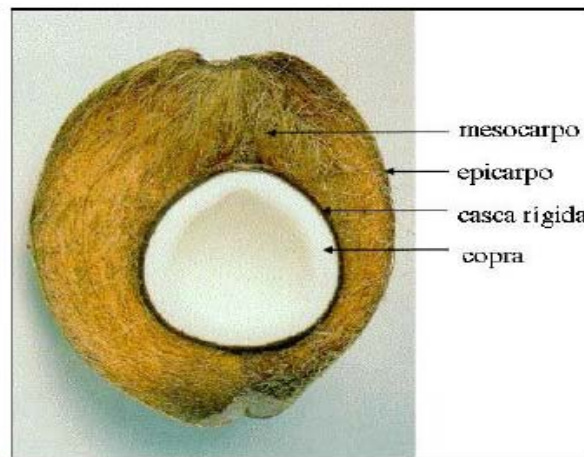
Fonte: CORTI et al., 2004.

A fibra de coco também conhecida como *coir* ou caipo, apresenta inúmeras vantagens na sua utilização, além de ser um material ecológico e facilmente reciclável. Pertencente à família das fibras duras, tem como principais componentes a celulose e o lenho que lhe conferem elevados índices de rigidez e dureza, encontrando-se perfeitamente vocacionada para os mercados de isolamento térmico e acústico, face às suas características, que a tornam num material versátil, dada a sua resistência, durabilidade e resiliência (SENHORAS, 2003).

Essa fibra é encontrada no mesocarpo entre a casca verde (epicarpo) e o endocarpo (parte lenhosa) (Figura 8). Trata-se de um material fibroso, grosseiro, de cor avermelhada composto basicamente de materiais lignocelulósicos: celulose (36-43%), lignina (20-45%), pectina (4,9%) e hemicelulose (0,15-0,25%) (MENDES, 2002). As fibras das cascas de coco têm percentual menor de celulose quando comparada com outras fibras, entretanto, a quantidade de lignina é muito grande, cerca de duas a quatro vezes os valores existentes para a juta e o sisal, conferindo-lhe, então, um comportamento singular frente às outras fibras. O teor de lignina nas fibras varia em função da idade do fruto, sendo o percentual de cerca de 20% encontrado em fibras oriundas de coco jovem, colhido com 6 meses, e de aproximadamente 35% no fruto maduro, com 11 meses (VAN DAM et al., 2004).

O alto teor de lignina confere a fibra de coco durabilidade, quando comparada com outras fibras naturais, pois a lignina pode agir como agente dispersante (SENHORAS, 2003). Portanto, é esperado que o alto teor de lignina das fibras de coco

amente a estabilidade térmica dos cristais de nanocelulose obtidos a partir dessa fonte. A fibra do coco é produzida em diversos países como as Filipinas, Indonésia, Índia, Sri Lanka, e Tailândia. Na América latina o México, o Brasil e a Venezuela lideram a produção. Atualmente, a Índia é líder mundial na comercialização desse produto, com 1,02 bilhões de toneladas de fibra produzidas por ano. O país fatura US\$ 70 milhões com exportação. No Brasil, apesar do grande consumo de água de coco que gera grandes quantidades de casca de coco verde, a produção é ainda incipiente, com cerca de 40 milhões de toneladas de fibra produzidas anualmente. Suas aplicações vão desde a fabricação de cordas, tapetes, até aplicações mais específicas como capachos para automóveis, geotêxteis, compostos de engenharia e outros. Isto se deve à variedade das proporções que em média se situa em 60, 30 e 10% de fibras, respectivamente, longas, médias e curtas (VAN DAN, 1999).



**Figura 8.** Partes principais do coco verde (as fibras são extraídas do mesocarpo).

Fonte: VAN DAM et al. (2004).

As cascas de coco são resíduos ou subprodutos gerados após uso do produto principal, a água e/ou a parte carnosa comestível. Portanto, seu uso está atrelado a uma necessidade e não a uma opção de cultivo (PASSOS, 2005).

Como principal benefício na utilização destes biomateriais como embalagens de diversos produtos, destaca-se a diminuição do uso de embalagens sintéticas provenientes do petróleo, visto que este é uma matéria-prima esgotável e agressora da natureza. Ressalta-se que a poluição do meio ambiente devido ao descarte de filmes plásticos de polímeros sintéticos sem nenhum controle é um grande problema mundial. As matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento destes biomateriais como a fibra do coco, e o amido de mandioca, são produtos abundantes em nosso país, e com isso



pode contribuir no aumento no valor comercial, incentivando assim o seu plantil e lucratividade pelos produtores.

### 3.0 Nanobiocompósitos

Os nanobiocompósitos são materiais formados pela incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas biodegradáveis, com o objetivo de melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dos biopolímeros (CHEN et al., 2009). A incorporação de nanocelulose, em matrizes poliméricas biodegradáveis, como por exemplo, filmes formados com o amido de mandioca permitem a obtenção de nanobiocompósitos que podem ser utilizados como embalagens.

A incorporação das nanopartículas, denominadas de nanocelulose, para reforçar sistemas constituídos de matrizes poliméricas biodegradáveis está sendo alvo de novas pesquisas no campo da nanobiotecnologia. Um dos desafios científicos nesta área de pesquisa é o desenvolvimento de nanobiocompósitos formados por matrizes poliméricas biodegradáveis e nanopartículas (nanocargas) derivados de fontes renováveis. Essa nova área requer esforços multidisciplinares para atingir escalas a nível comercial (OSKMAN, 2008). Além disso, outros desafios devem ser atribuídos à eficiência no isolamento destas nanopartículas de fontes renováveis, bem como, a compatibilização dos nanoreforços com a matriz polimérica utilizada.

Alguns estudos relatam a incorporação desses nanomateriais de celulose em matrizes biodegradáveis. HELBERT et al. (1996), MATHEW e DUFRESNE (2003) e WANG et al. (2006), desenvolveram novos nanobiocompósitos utilizando nanocelulose para reforçar biopolímeros hidrosolúveis como amido, acetato de celulose, poli(ácido láctico) e proteína de soja. Os nanobiocompósitos resultantes apresentaram propriedades melhoradas, tais como, maior módulo e alongação, decréscimo da permeabilidade à gases, aumento da resistência à água e aumento na biodegradabilidade do polímero, quando comparados com polímeros de matriz *in natura* ou com micro- e macro-compósitos convencionais.

CHEN et al. (2009), desenvolveram nanobiocompósitos, utilizando nanocelulose obtida da casca de ervilha e uma matriz de amido, e ressaltam a importância de variação do tempo de hidrólise ácida na morfologia dos nanocristais de celulose. Nanocelulose com comprimento (L) e diâmetro (D) menores foram obtidos com um maior tempo de hidrólise ácida. As propriedades de absorção ultravioleta, resistência à tração,

transparência, alongação na ruptura e resistência a água dos filmes contendo nanocelulose apresentaram melhores resultados quando comparados com os filmes de amido puro. Resultados semelhantes em relação ao tamanho das nanopartículas são relatados por ROSA et al. (2010), para nanocelulose da fibra do coco obtidos por hidrólise ácida.

WANG et al. (2006), avaliaram a resistência térmica, mecânica e a água de filmes formulados com matriz de proteína de soja, incorporados com nanocelulose de algodão. Um aumento de 30% na resistência mecânica dos filmes que continham os cristais de nanocelulose quando comparado com os filmes sem a adição destas nanopartículas foi identificado. CAO et al. (2008), encontraram resultados semelhantes para filmes com nanocelulose de fibras de cânhamo como material de reforço em matriz com amido termoplástico.

Os nanocristais de celulose são uma alternativa atraente como um material inorgânico para preparo de nanocompósitos poliméricos, devido à suas excepcionais propriedades mecânicas e sua natureza renovável. No entanto, a dispersão em polímeros hidrofóbicos é dificultada, devido à agregação e a fraca interação com a matriz, podendo ser feitas modificações químicas na superfície dos nanocristais de celulose para melhorar a interação com estas matrizes, no entanto geralmente estas modificações são trabalhosas, envolvendo várias etapas de reação e gerando resíduos químicos adicionais (ZOPPE et al., 2009).

O interesse pela incorporação destas nanopartículas isoladas da celulose em matrizes poliméricas biodegradáveis vem crescendo nos últimos anos, devido principalmente às preocupações com as questões ambientais, podendo ser comprovado pelo aumento do número de trabalhos publicados sobre o assunto (CHEN et al., 2009; PHAN-THE et al., 2009; SILVA et al., 2009; ZOPPE et al., 2009; ROSA et al., 2010). Entretanto, vale ressaltar, que ainda não há uma aplicação industrial dessas nanopartículas, e/ou nanobiocompósitos, necessitando de mais estudos para aprofundar o conhecimento sobre o comportamento destes biomateriais.

### **3.1 Caracterização dos nanocristais de celulose (nanocelulose)**

A caracterização da nanocelulose é realizada com o objetivo de avaliar as características dimensionais, a carga de superfície, a cristalinidade, a estabilidade na suspensão e seu desempenho em matrizes poliméricas.

As técnicas mais descritas na literatura para a caracterização morfológica são as de espalhamento de luz e a de microscopia (SOUZA-LIMA & BORSALI, 2002; BRAUN et al., 2008; ELAZZOUZI et al., 2008; BECK et al., 2005; KVIEN & OKSMAN, 2007). A caracterização morfológica da nanocelulose pode ser realizada tanto em suspensão quanto em estruturas de matrizes (filmes), ou seja, quando ocorre a sua incorporação em matrizes poliméricas diversas.

O parâmetro de densidade de carga dessas nanopartículas de celulose pode ser caracterizado com a técnica descrita como titulometria condutimétrica. BECK et al., (2005) e CAO et al., (2007) encontraram excelentes resultados utilizando esta técnica. A cristalinidade é avaliada por diversos autores através da técnica de difratometria de raios-X (DRX) (HABIBI & DUFRESNE, 2008; EDGAR & GRAY, 2003; SAMIR et al., 2005; ROSA et al., 2010).

De acordo com ELAZZOUZI et al., (2008), as suspensões de cristais de nanocelulose apresentam tendência em se alinharem devido a sua elevada rigidez e elevada relação comprimento/diâmetro. Essa tendência causa a birrefringência da dispersão e pode ser visualizada diretamente através de polarizadores.

### **3.2 Caracterização dos nanobiocompósitos**

Biofilmes produzidos à base de amido são largamente estudados por não apresentarem sabor, odor ou cor e por apresentar baixa permeabilidade ao oxigênio, em baixas condições de umidade relativa (PHAN-THE et al., 2009). Porém muitos pesquisadores afirmam que o uso do amido como biopolímero, não é muito viável, devido algumas propriedades, tais como, baixa barreira à umidade, baixa resistência mecânica e a água, além do rápido envelhecimento (retrogradação) (VEIGA-SANTOS & SCAMPARINI, 2004). A incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas biodegradáveis, com o objetivo de melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dos biopolímeros, formando assim um nanobiocompósito, contribui para tornar esse biomaterial resistente ao armazenamento quando utilizado como embalagem (CHEN et al., 2009).

As características físicas mais estudadas em filmes para embalagens são: espessura, sólidos totais, porcentagem de alongamento, resistência à tração, permeabilidade ao vapor de água, dentre outras.

As propriedades e a microestrutura dos filmes formulados a partir do amido dependem do tipo de material utilizado para a sua produção (CUQ et al., 1995). Quando produzidos em escala laboratorial, pela técnica de *casting* se formam depois da solubilização do amido em um solvente, que normalmente é a água, com formação de uma solução filmogênica, que, em seguida, é aplicada sobre um suporte e é seca para evaporação do solvente (VEIGA & DRUZIAN, 2007).

De acordo com GENNADIOS et al. (1993), o controle da espessura dos filmes é importante para manter sua uniformidade, permitindo a repetitividade das propriedades analisadas e assim validar as comparações entre as propriedades dos filmes. Quando uma alíquota da solução filmogênica é depositada em suporte para secagem, é importante controlar o nível do local onde o mesmo é mantido (por exemplo, estufas ou bancadas), para evitar diferenças na espessura dos filmes, provocadas pelo desnível do suporte. A espessura deve ser estabelecida levando-se em conta a utilização final do filme, que dependerá do alimento a ser embalado (SARMENTO, 1999).

De acordo com SOBRAL (2000), quando se produzem filmes por *casting*, o controle da espessura depende largamente da viscosidade da solução filmogênica. No caso de soluções muito viscosas, que se comportam como fluídos de Bingham (não fluem sob a ação do seu próprio peso), a solução deve ser espalhada com um equipamento conveniente, mantendo-se uma espessura da solução no suporte que permitirá o conhecimento da espessura do filme depois de seco. Quando se trabalha com soluções diluídas, o controle da espessura ocorre através do conhecimento da gramatura do material obtido. Esta técnica exige um controle rigoroso da forma do suporte e do nível da estufa, para evitar diferenças na espessura provocadas por desníveis durante a secagem (MALI et. al., 2010).

Para a análise de espessura, recomenda-se que as medidas sejam realizadas em corpos de prova sem irregularidade, a pelo menos 6 mm da borda. As amostras devem ser previamente acondicionadas em ambiente com umidade e temperatura controladas. Além disso, as superfícies de medição do micrômetro devem ser limpas com óleo anticorrosivo, como éter de petróleo, e anteriormente à análise, o micrômetro deve ser sempre zerado. A espessura é mais comumente expressa em  $\mu\text{m}$  (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A Norma ASTM E96-95 (*American Society for Testing and Materials*) define a permeabilidade ao vapor de água como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme, de espessura conhecida, induzida por um gradiente de

pressão entre duas superfícies específicas, de temperatura e umidade relativa especificada (ASTM, 2001). Uma das formas mais utilizadas para avaliar a taxa de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes biodegradáveis é através de método gravimétrico. Tal método consiste em pesagens sucessivas de uma cápsula hermeticamente fechada, contendo o filme na sua superfície e substância dessecante (cloreto de cálcio ou sílica gel) no seu interior, colocadas em ambientes com umidade controlada. Caso o filme tenha grande afinidade pela água, é necessária a utilização de corpos de prova adicionais, preparados sem dessecante (branco) para que possa ser descontada ou acrescida a variação de peso do material. Alternativamente, a solução com umidade controlada também pode ser colocada no interior da cápsula, e no seu exterior, o material dessecante (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As propriedades mecânicas dos filmes à base de amido estão diretamente relacionadas com a natureza do material filmogênico utilizado e com a coesão da estrutura da matriz polimérica, que está relacionada com a distribuição e concentração inter e intramolecular na estrutura filmogênica entre as cadeias da matriz (CUQ et al., 1998).

As propriedades mecânicas de filmes de amido podem ser medidas através de testes de perfuração, tração e relaxação. Nos testes de perfuração, uma sonda cilíndrica desce perpendicularmente à superfície do filme, que está fixado sobre um suporte de medida, até que ocorra o rompimento da amostra, são medidas a força e deformação na ruptura através dos gráficos de força *versus* deslocamento. As propriedades de tração são as mais relatadas e expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento, quando submetido à tração (MALI et al., 2010). As metodologias de análise das propriedades mecânicas se baseiam principalmente nas normas da ASTM (ASTM D-882-91, 1996), que se aplica à determinação das propriedades de tração de filmes com espessura inferior a 1 mm e a 638-93 (ASTM D-638-93, 1993), para filmes com espessura igual ou superior a 1 mm. Dentre as propriedades de tração mais estudadas estão a resistência máxima à tração, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade ou de Young (OLIVEIRA, 1996).

Outra característica importante a ser analisada no filme de amido é sua propriedade térmica. Entende-se por análises térmicas o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de um comportamento físico em função da temperatura.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra em relação a um material de referência,

enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A medida de temperatura é feita por meio de termopares fixados à base do suporte da amostra e da referência. Alterações de temperatura da amostra são devidas a variações de entalpia endotérmicas ou exotérmicas, decorrentes de transições físicas ou de reações químicas. A área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) sofrida pela amostra. As variações de entalpia são chamadas transições de primeira ordem (fusão, cristalização, vaporização, solidificação e adsorção). As transições térmicas ditas de segunda ordem são acompanhadas de variação da capacidade calorífica da amostra, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas (como, por exemplo, a transição vítrea  $T_g$ ), mas não apresentam variações de entalpia, não gerando picos nas curvas de DSC e sim, alterações na linha de base (MACHADO, 1999; LUCAS et al., 2001).

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com  $T_g$ , a abreviação da temperatura de transição vítrea. Problemas adicionais podem ocorrer em pesquisas computadorizadas, já que ambas abreviaturas são aceitas pela IUPAC (LUCAS et al., 2001) O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás.

## Referências

ABAM – Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca (2007). Dados de produção (2005). Disponível em: <<http://www.abam.com.br>>. Acessado em fevereiro de 2011.

AHVENAINEN, R. In: Novel Food Packaging Techniques, p. 20-36. Published by Woodhead Publishing Limited. **Abington Hall, Abington**. Cambridge. England, 2003.

ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. **Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 24, n. 2, p. 319-336, 2006.

ANTONIASSI, R. Métodos de Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Óleos e Gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos – B. CEPPA**, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.

AOCS. Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis. Arlington. **AOCS Cd 8b-90**, 2000.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, p. 75-82, 1998.

ARVANITTOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. **Food Chemistry**, v. 62, n. 3, p. 333-342, 1998.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting ASTM D882-00, 1, 2001.

AVÉROUS, L.; LE DIGABEL, F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic filler. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 480-493, 2006.

BECK, C. S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1048-1054, 2005.

BERNARDO-GIL, M. G.; RIBEIRO, M. A.; ESQUÍVEL, M. M. Produção de extractos para a indústria alimentar: uso de fluidos supercríticos. **Boletim de Biotecnologia**, v. 73, p. 14-21, 2002.

BIXBY, M.; SPIELER, L.; MENINI, T.; GUGLIUCCI, A. *Ilex paraguariensis* extracts are potent inhibitors of nitrosative stress: A comparative study with green tea and wines using a protein nitration model and mammalian cell cytotoxicity. **Life Sciences**, v. 77, p. 345-358, 2005.

BRASIL. Resolução nº 386 de 5 de Agosto de 1999. Disponível em: [www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos\\_alimentares.htm](http://www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos_alimentares.htm). Acesso fevereiro de 2011.

BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; CHANDLER, J. P. Cellulosic Nanowhiskers. Theory and Application of Light Scattering from Polydisperse Spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye Regime. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 4, p. 1525-1263, 2008.

BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, *St. Hil.*) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. **Food Review International**, n. 40, p. 393-405, 2007.

BRODY, A. L. What's active in Active Packaging. **Food Technology**, v. 55, n. 9, 2001.

BROINIZI, P. R. B.; ANDRADE-WARTHA, E. R. S.; SILVA, A. M. O.; NOVOA, A. J. V.; TORRES, R. P.; AZEREDO, H. M. C.; ALVES, R. E.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante dos compostos fenólicos naturalmente presentes em subprodutos do pseudofruto de caju (*Anacardium occidentale L.*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 902-908, 2007.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; STUMBORG, M.; HUNEAULT, M. A. Green Composites Reinforced with Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 109, p. 3804-3810, 2008.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: **Fundação Cargill**, v.3, cap.18, p. 449-474, 2003.

CHEN, Y.; LIU, C.; CHANG, P. R.; CAO, X.; ANDERSON, D. P. Bionanocomposite based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 607-615, 2009.

CHORILLI M, L.; LEONARDI, G. R.; SALGADO, H. R. N. Radicais livres e antioxidantes: conceitos fundamentais para aplicação em formulações farmacêuticas e cosméticas. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 88, p.113-118, 2007.



- COLES, R. In: Food packaging technology. Blackwell publishing LTD. **Oxford**, p.1-29, 2003.
- CORRADINI, E.; LOTTI, C.; ELITON, S. M.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.
- CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA, E. M.; MARCONCINI, J. M.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, H. C. Nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá. Anais no 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009.
- CORTI, G. S.; BOTARO, V. R.; GIL, L. F.; GIL, R. P. F.. Estudo da capacidade de complexação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliaminas. **Polímeros**, v. 14, n. 5, p. 313-317, 2004.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Edible films and coatings as active layers. In: ROONEY, M. L. (Ed.). Active Food Packaging. London (UK): **Chapman & Hall**, p. 111-142, 1995.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 1-9, 1998.
- DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Lowpressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Appl Catal A-Gen**, v. 281, n. 225, 2005.
- DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J. A.; VOILLEY, A. Edible Films and coatings: tomorrow's packagings: a review. **Critical reviews in Food Science and Technology**, v. 30, n. 2, p. 183-190, 1995.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.
- EDGAR, C. D.; GRAY, D. G. Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions. **Cellulose**, v. 10, p. 299-306, 2003.
- ELAZZOUI, H. S.; NISHIAMA, Y.; PUTAUX, J. L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 57-65, 2008.
- ELLIS, R. P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use. **Journal of Science Food and Agriculture**, v.77, n. 3, p.289-311, 1998.
- FEIL, H. Biodegradable plastics from vegetable raw materials. **Agro-Food-Industry Hi Tech**, v. 5, p. 25-32, 1995.

FILIP, R.; LOLITO, S. B.; FERRARO, G.; FRAGA, C. G. Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition Research**, v. 20, n. 10, p. 1437-1446, 2000.

FUKUMOTO, L. R.; MAZZA, G. Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3597-3604, 2000.

GENEMA, A.K. Extração e caracterização do extrato de alecrim (*rosmarinus officinalis* L.): Estudo de sua ação antioxidante. 2002. 145p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Property modification of edible wheat, gluten-based films. **Transactions of American Society of Agriculture Engineers**, v. 36, p. 465-470, 1993.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-Packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim SBCTA**, v. 30, n. 1, p. 3-15, 1996.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206-211, 1993.

GRISI, C. Utilização de derivados do dendê (*elais guineensis* jaquim) em embalagens ativas à base de fécula de mandioca com função antioxidante. 2008, 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

GRISI, C. V. B.; SILVA, L. T.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C.; DRUZIAN, J. I. Evaluation of the viability of incorporating natural antioxidants in bio-based packagings. **Nova Science Publishers - Food Chemistry Research Developments**. v. 1, p. 1-11, 2008.

GROSSMAN, M. V. E.; MALI, S.; SHIMAZU, A. A. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

GUILBERT, S.; GONTARD, N. Technology and applications of edible protective films. In: BIOTECHNOLOGY AND FOOD RESEARCH – “New shelf-life technologies and safety assessments”, n. 7, 1995, Helsink (Finlândia). Anais. Helsink, p.49-60, 1995.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 388-397, 2007.

HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1974-1980, 2008.

HAYASHI, A.; VEIGA-SANTOS, P.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. Investigation of Antioxidant Activity of Cassava Starch Biobased Materials. **VI International Symposium on Future of Food Engineering**, Warsaw, Poland, in CD. 2006.

HELBERT, W.; CAVAILLE, J. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part 1: Processing and mechanical behavior. **Polymer Composites**, v. 17, p. 604-611, 1996.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P. Utilização de biofilmes na conservação pós colheita de morando (*Fragaria ananassa Duch*). **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 231-240, 1999.

HECK, I.; MEJIA, E. G. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications and Technological Considerations. **Journal of Food Science**, v. 9, n. 72, p. 51-138, 2007.

HONG, S. I.; PARK, W. S. Use of color indicators as an active packaging system for evaluating kimchi fermentation. **Journal of Food Engineering**, v. 46, p. 67-72, 2000.

HOTCHKISS, J. Food packaging interactions influencing quality and safety. **Food Additives and Contaminants**, v. 14, p. 601-60, 1997.

IBGE, 2010. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.com.br>>. Acessado em: 21/07/2011.

JEONG, S. M.; KIM, S. Y.; KIM, D. R.; JO, S. C.; NAM, K. C.; AHN, D. U.; LEE, S. C. Effect of heat treatment on the antioxidant activity of extracts from citrus peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 3389-3393, 2004.

KIM, B. S.; HRKACH, J. S.; LANGER, R. Biodegradable photo-crosslinked poly (ether-ester) networks for lubricious coatings. **Biomaterials**, v. 21, p. 259-265, 2000.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International edition**, v. 44, p. 3358–3393, 2005.

KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n. 2, p. 60-74, 1997.

KVIEN, K.; OKSMAN, K. Orientation of Cellulose Nanowhiskers in Polyvinyl Alcohol (PVA). **Applied Physics A**, v. 87, p. 641-643, 2007.

LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. Carbohidratos em alimentos regionales Iberoamericanos. São Paulo: **Universidade de São Paulo**, p. 648, 2006.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Static and Dynamic Light Scattering from Polyelectrolyte Microcrystal Cellulose. **Langmuir**, v. 18, p. 992, 2002.

- LIMA, M. M. S.; WONG, J. T.; PAILLET, M.; BORSALI, R.; PECORA, R. Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers. **Langmuir**, v. 19, 2003.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTERIO, E. E. C. Caracterização de Polímeros. Determinação de Pelo Molecular e Análises Térmicas. **E-papers**, Rio de Janeiro, 2001.
- MACHADO, L. D. B. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) aplicada ao estudo de polímeros. **Associação Brasileira de Polímeros**. Curso realizado em 8 e 9 de junho, 1999.
- MAIA, L. H.; PORTE, A.; SOUZA, V. F. Filmes comestíveis: Aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos – B. CEPPA**, v. 18, n. 1, p. 105-128, 2000.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 24, p. 7055-7011, 2003.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.
- MALLOBA, F. W.; ROONEY, M. L.; WORMELL, P.; NGUYEN, M. Improved oxidative stability of sunflower oil in the presence of an oxygen-scavenging film. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 73, n. 2, p.181-185, 1996.
- MARTINEZ-TOME, M. et al. Antioxidant properties of Mediterranean spices compared with common food additives. **Journal of Food Protection**, v. 64, n. 9, p. 1412-1419, 2001.
- MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 609-617, 2003.
- MENDES, J. Desenvolvimento de um composto biodegradável para isolamento térmico. 2002. 190p. Tese (Doutorado em Materiais e Polímeros) – Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- MME. MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA. <http://www.mme.gov.br>, acessado em fevereiro de 2011.
- MORRISON, L. R. Glycerol. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: Wiley, p. 921-932, 1994.
- NEWALL, C. A.; ANDERSON, L. A.; PHILLIPSON, J. D. **Herbal medicines**. London: The Pharmaceutical Press, p. 296, 1996.
- OLIVEIRA, L. M.; SARANTÓUPOLOS, C. I. G. L.; CUNHA, D. G.; LEMOS, A. B. Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis. **Centro de Tecnologia de Embalagem**, 1996.

OKSMAN, K., Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics. **Cellulose**, v. 17, p. 299-643, 2008.

ORDONEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, p. 33-49, 2005.

PARANÁ - Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. Erva-mate: prospecção tecnológica da cadeia produtiva. Curitiba: SEAB, p. 121, 2000.

PASSOS, P. R. A. Destinação Sustentável de Cascas de Coco (*Cocos nucifera*) Verde: Obtenção de Telhas e Chapas de Partículas. Tese de Doutorado, **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, p. 166, 2005.

PEREIRA, A. L. S. Extração de nanocelulose de fibras vegetais. 2010. 54p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

PHAN THE, D.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Biopolymer Interactions Affect the Functional Properties of Edible Films Based on Ágar, Cassava Starch and Arabinoxylan Blends. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 548-558, 2009.

PODSIADLO, P.; CHOI, S. Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N. A. Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2914-2918, 2005.

POSTEK, M. T.; VLADAR, A.; DAGATA, J.; FARKAS, N.; MING, B.; SABO, R.; WEGNER, T.H.; BEECHER, J. Cellulose Nanocrystals the Next Big Nano-thing, Instrumentation, Metrology, and Standards for Nanomanufacturing II, ed. M.T. Postek, J.A. Allgair, Proc. of SPIE 7042, 70420D, 2008.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

REIS, L. C. B. Formulação e caracterização de filmes biodegradáveis de fécula de mandioca e incorporados com polpa de manga e extrato de erva mate, e seu efeito na preservação de alimentos. 2011, 151 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

RIBEIRO, M. A.; BERNARDO-GIL, M. G.; ESQUÍVEL, M. M. *Melissa officinalis*, L.: study of antioxidant activity in supercritical residues. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 21, n. 1, p. 51-60, 2001.

ROBARDS, K.; PRENZLER, P. D.; TUCKER, G.; SWATSITANG, P.; GLOVER, W. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruit. **Food Chemistry**, v. 66, n. 4, p. 401-436, 1999.

ROONEY, M. L. Overview of active food packaging. **Active Food Packaging**. London: Blackie Academic & Professional. London, UK. p. 1-37, 1995.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGED, J. A.; GREGORSKIB, 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. **Carbohydrate Polymers**, v. 1, p. 83-92, 2010.

SALGADO, P.R.; SCHMIDT, V.C.; ORTIZ, S.E.M.; MAURI, A.N.; LAURINDO, J. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 435-443, 2008.

SAMIR, M. A. S. A.; ALOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612, 2005.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. 1. ed. Campinas: CETEA/ITAL, p. 267 2002.

SARMENTO, A. L. S. C. Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada. 1999, 145p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.

SCHLEMMER, D. Preparação, Caracterização e degradação de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (*Mauritia flrxuosa*). 2007. 157p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de Brasília, Brasília – DF.

SENHORAS, E. M. Estratégias de uma Agenda para a Cadeia Agroindustrial do Coco: Transformando a Ameaça dos Resíduos em Oportunidades Eco-Eficientes. 145p. 2003. Monografia (Graduação em Engenharia Agrônoma) – Faculdade de Engenharia Agrônoma, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P. K.; WANASUNDARA, P. D. Phenolic antioxidants. **Food Science and Nutrition**, v. 32, n. 1, p. 67-103, 1992.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A.; Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, p. 94, 1999.

SILVA, L. T. Desenvolvimento e avaliação de embalagens biodegradáveis com ação antioxidante contendo café e cacau. 2009. 148p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimento) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

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

SILVA, J. B. A.; MIRANDA, C. S.; JOSÉ, N. M.; VARGAS, F. P.; DRUZIAN, J. I. Preparação de *nanowhiskers* de celulose a partir do resíduo da fibra de piaçava da

palmeira *Attalea funifera martius*. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010.

SOARES, N. F. F.; HOTCHKISS, J. H. Naringinase immobilization in packaging films for reducing naringin concentration in grapefruit juice. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 1, p. 61-65, 1998.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; CARVALHO, R. A.; SOUZA, S. M. A; MONTERREY, E. S. Elaboração de filmes de proteína para uso como impermeabilizante ou embalagem flexível. Seminário Internacional- Tópicos Especiais em Ciências e Tecnologia de Alimentos. **Instituto de Tecnologia de Alimentos**, p. 95-104, 1997.

SOBRAL, P. J. A. Proteínas de origem animal na tecnologia de biofilmes. Tese de Livre Docência, **Universidade de São Paulo**, Pirassununga, p. 156, 2000.

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRÂNDAO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOUZA, C. O. Preparação, caracterização e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e incorporados com polpa de manga e de acerola como aditivos antioxidantes. 2010, 159 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

SOUZA-LIMA, M. M.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromol. Rapid Commun**, v. 25, p. 771-787, 2004.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Gelatinização e extrusão de amido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SOUZA, C. O; SILVA, L. T.; SILVA, J. R.; LOPEZ, J. A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J. I. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-based Film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 1, 2011.

TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; PALLADIN, P.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições ácidas. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, p. 71-78, 2003.

VAN DAN, J. Coir Processing Technologies: Drying, Softening, bleaching drying coir fiber/yarn and printing coir floor coverings. **Technical Paper nº 6, Techno-economic manual CFC/FAO**, 1999.

VAN DAM, J. E. G. et al. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crops and Products**, v. 19, n. 3, p. 207-216, 2004.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: Effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 341-349, 2005.

VEIGA-SANTOS, P.; VILPOUX, O.; CEREDA, M. P. Possíveis usos da fécula de mandioca. Critérios de qualidade. **Cerat/Unesp**, , p. 25, 1994.

VEIGA-SANTOS, P.; SCAMPARINI, A. R. P. Indicador irreversível de temperatura utilizando carboidratos. **Patente protocolizada no INPI**, PI0403610-7 A2, 2004.

VEIGA, P. S.; DRUZIAN, J. I. Absorvedores de umidade/antiembaçantes biodegradáveis à base de amido/fécula para serem aplicados em produtos de higiene pessoal, alimentícios ou farmacêuticos. **Patente protocolizada no INPI**, 2007.

VERMEIREN, L.; DEVLIEGHERE, F.; VAN BEEST, M.; KRUIJF, N.; DEBEVERE, J. Development in the active packaging of food. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, n. 3, p. 77-86, 1999.

VICENZI, R. Apostila de Bromatologia. **Universidade Regional do Noroeste do Rio Grande do Sul**, 2008.

YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Ed.). **Starch chemistry and technology**. 2.ed. Orlando,USA: Academic Press, p. 249-283, 1984.

WANG, Y.; CAO, X.; ZHANG, L. Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, p. 524-531, 2006.

WOLLGAST, J.; ANKLAM, E. Polyphenols in chocolate: is there a contribution to human health. **Food Research International**, v. 33, p. 449-459, 2000.

ZHENG, W.; WANG, S. Y. Antioxidant Activity and Phenolic Compounds in Selected Herbs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5165-5170, 2001.

ZOPPE, J.; PERESIN, M. S.; HABIBI, Y.; ROJAS, O. Nanocomposites of cellulose nanocrystals produced by electrospinning and their applications. In The 237th ACS **National Meeting**. Salt Lake City, UT, 2009.



## **Capítulo II**

---

**Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca e reforçados pela incorporação de nanocelulose de coco**

## CAPÍTULO II

### **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca e reforçados pela incorporação de nanocelulose de coco**

#### **Resumo**

A utilização da embalagem, rígida ou flexível em alimentos é imprescindível, visto que esta tem que agir como uma barreira entre o ambiente externo e o alimento. Atualmente, a maioria destas embalagens é produzida com materiais sintéticos que estão envolvidos em problemas ambientais devido a sua não biodegradabilidade. O desenvolvimento de filmes a partir de materiais renováveis, como o amido, e reforçados pela incorporação de nanocelulose, que possuem a propriedade de melhorar as características de barreira e mecânicas destes filmes, é considerada uma alternativa viável para a substituição dos materiais sintéticos. O objetivo do trabalho foi obter nanocristais de celulose (nanocelulose) da fibra de coco, caracterizá-los e incorporá-los como aditivos de reforço em embalagens biodegradáveis de amido de mandioca e plastificante, avaliando as propriedades mecânicas e físico-químicas dos nanobiocompósitos resultantes. A metodologia utilizada para investigar a viabilidade da incorporação da nanocelulose de coco nos filmes, foi feita através de um delineamento estatístico de superfície de resposta  $2^3$ , totalizando 17 formulações contendo três variáveis independentes (amido, glicerol e nanocelulose). Os nanobiocompósitos foram elaborados pelo processo de *casting* e foi investigado o efeito das diferentes concentrações dos constituintes em cada formulação através do monitoramento das variáveis dependentes, sólidos totais, umidade, espessura, atividade de água, permeabilidade ao vapor de água, resistência à tração, módulo, percentual de alongamento, biodegradabilidade e de análises térmicas (TGA, DTG e DSC). Um filme de amido de mandioca sem a nanocelulose foi usado como controle (C – 4,5% de amido e 1,5% de glicerol). A fibra de coco composta por 32% de celulose, 38% de lignina e 0,25% de hemicelulose, resultou depois do processo de hidrólise ácida ( $H_2SO_4$  64%, 50°C, 10-15 minutos) em nanocelulose de coco com índice de cristalinidade de 69,1% e relação comprimento (L)/diâmetro (D) de  $38,9 \pm 4,7$ .

Os resultados indicam que a incorporação de nanocelulose de coco resultou em mudanças significativas nas propriedades de barreira e mecânicas ( $p < 0,05$ ). A permeabilidade ao vapor de água e a atividade de água diminuíram com a incorporação da nanocelulose na matriz, assim como ocorreu um aumento significativo no módulo de *Young* e na tração, e como consequência disso, uma diminuição na porcentagem de alongamento. Constatou-se também a presença de apenas um evento térmico na maioria das curvas de TGA e DTG das formulações, indicando assim, a boa interação dos nanocristais de celulose com a matriz e o plastificante, e que os nanofios não resultam em alteração significativa ( $p < 0,05$ ) desta variável. O monitoramento da biodegradabilidade mostrou uma perda de massa de até 80% em 17 semanas. Conclui-se que as propriedades dos filmes de amido de mandioca podem ser melhoradas a partir da incorporação de nanocelulose de coco, sem afetar a biodegradabilidade, sendo as formulações F11 e F14 as que apresentaram as melhores propriedades mecânicas e de barreira.

**Palavras – chave:** embalagem biodegradável, biodegradabilidade, nanocristais de celulose, nanobiocompósitos, fibra de coco, *nanowhiskers*.

**Development and characterization of biodegradable films based on cassava starch and reinforced by the incorporation of nanocellulose coconut**

### **Abstract**

The use of packaging, rigid or flexible in food is essential, since it has to act as a barrier between the external environment and food. Currently, most of these packages is produced using synthetic materials that are involved in environmental problems due to their non-biodegradability. The development of films from renewable materials such as starch, and reinforced by the incorporation of nanocelulose, which have the property to improve barrier and mechanical characteristics of these films, is considered a viable alternative for replacement of synthetic materials. The objective of this study was to obtain cellulose nanocrystals (nanocelulose) of coir, characterize them and incorporate them as reinforcing additives in biodegradable containers cassava starch and plasticizer, evaluating the mechanical properties and physico-chemical characteristics of the resulting nanobiocompósitos. The methodology used to investigate the feasibility of incorporating the coconut nanocelulose films, was performed using a statistical design of response surface 23, a total of 17 formulations containing three independent variables (starch, glycerol and nanocelulose). The nanobiocompósitos were prepared by casting process was investigated and the effect of different concentrations of constituents in each formulation by monitoring the dependent variables, total solids, moisture, thickness, water activity, water vapor permeability, tensile strength, modulus, percentage elongation, biodegradability and thermal analysis (TGA, DTG and DSC). A film from cassava starch without nanocelulose was used as control (C - 4.5% starch and 1.5% glycerol). Coir composed of 32% cellulose, 38% of lignin and hemicellulose 0.25% resulted after the process of acid hydrolysis (64%  $H_2SO_4$ , 50° C, 10-15 minutes) in Coconut nanocelulose crystallinity index of 69.1% and the length (L) / diameter (D)  $38.9 \pm 4.7$ . The results indicate that the incorporation of coconut nanocelulose resulted in significant changes in barrier properties and mechanical ( $p < 0.05$ ). The permeability to water vapor and the water activity decreased with the incorporation of nanocelulose in the matrix, as did a significant increase in Young's modulus and tensile, and as a result,

a decrease in the percentage of elongation. It was also the presence of only one thermal event in most of the TGA and DTG curves of the formulations, indicating the healthy interaction of cellulose nanocrystals with the matrix and the plasticizer, and that the nanowires do not result in significant change ( $p < 0.05$ ) of this variable. The biodegradability of monitoring showed a mass loss of up to 80% in 17 weeks. It is concluded that the properties of cassava starch films can be improved through the incorporation of coconut nanocelulose without affecting biodegradability, and the F11 and F14 formulations showed that the best mechanical and barrier properties.

**Key – words:** biodegradable packaging, biodegradable, cellulose nanocrystals, nanobiocompósitos, coconut fiber, nanowhiskers.

## 1.0 Introdução

Nos últimos anos tem surgido um grande interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias "verdes" que possibilitem a utilização de produtos de menor impacto ambiental. A química "verde", como um todo, implica no desenvolvimento de processos químicos e produtos que levem a um ambiente mais limpo, saudável e sustentável (WARNER et al., 2004). Neste contexto, os materiais plásticos sintéticos têm recebido especial atenção por questões que devem ser priorizadas, como a sua não-biodegradabilidade e por serem oriundos de fontes não-renováveis (LUCAS et al., 2008; SILVA et al., 2009).

A conservação de alimentos e de outros produtos exige, normalmente, tratamentos físicos ou químicos para manter ou aumentar a vida-de-prateleira. A utilização da embalagem, rígida ou flexível, é imprescindível, visto que esta tem que agir como uma barreira entre o ambiente externo e o produto sem afetá-lo. Atualmente, a maioria das embalagens flexíveis é produzida com plásticos, isto é, de materiais sintéticos, que apesar de possuírem excelentes propriedades funcionais, são consideradas não-biodegradáveis e depois de descartadas estão envolvidas em problemas ambientais (MENDIETA-TABOATA, 2008).

Uma das soluções encontradas para amenizar este problema, é o desenvolvimento de filmes ou biofilmes a partir de materiais renováveis que possam substituir os materiais sintéticos, sendo o amido considerado um polímero com elevado potencial para produzir filmes flexíveis, por ser de baixo custo, alta disponibilidade, de

fonte renovável e biodegradável. Porém o maior desafio da sua utilização é substituir as embalagens convencionais mantendo, com a mesma eficácia, a qualidade do produto, garantindo sua vida de prateleira através do controle de características mecânicas e de permeabilidade (RIGO, 2006). Dos produtos agrícolas nacionais, a mandioca se destaca por ser uma boa fonte de amido, possuindo uma grande quantidade desse polissacarídeo em sua composição e apresenta disponibilidade associado a um baixo custo (MALI et al., 2010).

Filmes flexíveis obtidos a partir de amido de mandioca foram desenvolvidos com sucesso em diversos estudos (VEIGA-SANTOS et al., 2005a,b; GRISI, 2008; SILVA, 2009; SOUZA, 2010; REIS, 2011; SOUZA et al., 2011). O uso do plastificante, como por exemplo, o glicerol, em filmes de amido possibilita uma maior porcentagem de alongamento aos biofilmes (VEIGA-SANTOS et al., 2005a; REIS, 2011), melhorando a viabilidade do material, além de representar um grande impacto científico devido à capacidade atual de produção global e do Brasil de glicerina vegetal e, por isso foi utilizado para o desenvolvimento dos filmes neste estudo.

As fibras lignocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e o elevado número de produtos já comercializados (KERMIT, 2010; ORTEGA & BAILLIE, 2011; SOHEI et al., 2011; KUN, 2011). A utilização das fibras lignocelulósicas como reforço em materiais poliméricos é uma atividade econômica em franco desenvolvimento, com conhecimento científico e tecnológico parcialmente transferido ao setor produtivo (SILVA et al, 2009). Ressalta-se que o que tem mais atraído a atenção de pesquisadores é o aumento dos trabalhos e estudos que avaliam o uso de fibras lignocelulósicas para o desenvolvimento de polímeros e compósitos por aproveitar as características únicas das várias matrizes lignocelulósicas existentes, bem como, o desenvolvimento de materiais totalmente biodegradáveis, visando assim a substituição de materiais sintéticos.

A celulose, presente nas fibras lignocelulósicas é formada por regiões amorfas que surgem como imperfeições nas microfibrilas, e por regiões cristalinas. A razão e as dimensões dos domínios cristalinos e amorfos presentes dependem da origem biológica do material lignocelulósico. As fibrilas de celulose podem ser clivadas transversalmente quando submetidas à hidrólise em meio ácido resultando em pequenos monocristais, partículas altamente cristalinas, que geralmente são denominados de nanocelulose, celulose microcristalina, cristalitos de celulose, nanocristais de celulose, *whiskers* ou

*nanowhiskers* de celulose (BRAUN et al., 2008). Sob condições controladas, a hidrólise consiste na destruição das regiões amorfas ao redor e entre as microfibrilas de celulose, enquanto os segmentos cristalinos continuam intactos (SAMIR et al, 2005), resultando assim na formação dos cristais de nanocelulose.

Nos últimos anos, vários grupos de pesquisa têm relatado novas técnicas para a formação de nanocelulose a partir de diferentes fontes naturais (SAMIR et al., 2005; MYLLYTIE et al, 2010; ROSA et al., 2010; SILVA et al., 2010) e a incorporação destes em materiais poliméricos e compósitos. Os cristais de nanocelulose possuem inúmeras vantagens em relação a outros materiais nanoestruturados como, por exemplo, a facilidade no processo de formação, o baixo custo da matéria-prima, as características diversificadas em função do substrato natural de origem e, ainda, as propriedades mecânicas comparadas com as de nanotubos de carbono e de nanofibras inorgânicas (STRURCOVA et al., 2006; NOORANI et al., 2007).

Os nanocompósitos são obtidos pela incorporação física de nanopartículas de celulose em matrizes poliméricas diversas, e quando esta também é biodegradável, passam a ser chamados de nanobiocompósitos. As propriedades destes nanobiocompósitos dependem do tipo de nanocristais de celulose, da matriz polimérica e da interação entre ambos, sendo este último o fator mais importante para a obtenção de um produto com boas propriedades. Diversos estudos relatam a preparação de nanocompósitos e de nanobiocompósitos a partir da incorporação de nanocristais de celulose em polímeros sintéticos ou naturais, respectivamente. Polímeros naturais como o poli-hidroxiocetanoato (DUFRESNE et al., 1999), o amido (AVEROUS & BOQUILONB, 2004) e a seda (NOSHIKI et al., 2002) entre outros, foram reforçados com nanocristais de celulose de diferentes origens, e em todos os estudos, as propriedades mecânicas dos nanobiocompósitos formados foram melhoradas.

A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo, atuem na fixação de carbono na natureza. Isso implica o auxílio na redução da emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera durante o ciclo de produção, processamento e utilização de produtos da agroindústria, aumentando o potencial econômico do agronegócio em virtude da possibilidade de comércio de créditos de carbono para a cadeia produtiva, que surgiu em consequência do mecanismo de desenvolvimento limpo, previsto no Protocolo de Kyoto (CARDOSO et al., 2008; SILVA et al., 2009).

O objetivo deste trabalho foi preparar nanocristais de celulose da fibra de coco verde, e caracterizá-los, bem como, avaliar o efeito da incorporação dessas nanopartículas em filmes formulados com amido de mandioca e plastificados com glicerol, através da determinação das propriedades físico-químicas e mecânicas dos mesmos.

## **2.0 Material e Métodos**

### **2.1 Material**

Foram utilizados como materiais para este estudo: Amido de mandioca (doada pela Cargill Agrícola SA), Glicerol (Synth®), Fibra de coco (composta por 38% de lignina e 32% de celulose) fornecida pela Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, CE, Brasil), reagentes como hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio, ácido sulfúrico (98,08%) e ácido acético Vetec® e Membrana de celulose para diálise D9777 - 100 FTO, da Sigma-Aldrich.

### **2.2 Extração da celulose da fibra de coco**

A metodologia para extração da polpa de celulose foi adaptada da literatura, utilizando como referência os trabalhos realizados por ROSA et al. (2010) e SAMIR et al. (2005). As fibras de coco foram secas em estufa e trituradas em liquidificador para obtenção de um fino particulado e peneirado em peneira de malha 40. Em seguida foram lavadas (30 gramas) com solução de NaOH 2% (1.200 ml), durante 4 horas sob agitação constante a uma temperatura de 80°C. A solução resultante foi filtrada e lavada com água para a obtenção da polpa. O processo de lavagem foi repetido por quatro vezes para a remoção completa dos agentes solúveis em água.

Após a lavagem das fibras, foi realizado o processo de deslignificação da polpa, por meio do processo de branqueamento utilizando uma mistura de hipoclorito de sódio 1,7% (300 ml) e solução tampão (300 ml). A solução resultante foi colocada sob agitação constante numa temperatura de 80°C por 6 horas, filtrada e seca em estufa, obtendo-se assim a polpa de celulose. Em seguida foram pulverizadas em moinho Cadense Ltda, Brasil.

### **2.3 Preparação dos nanocristais de celulose da fibra de coco**

Os nanocristais de celulose foram preparados por hidrólise ácida utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64%. Um total de 12 ml/g de polpa de celulose foi submetido à agitação constante durante um período de 10 a 15 minutos, numa temperatura de 50 °C. Após o tratamento de hidrólise ácida, as amostras foram filtradas, avolumadas e centrifugadas durante 10 minutos a 4400 rpm numa temperatura de 10°C, para separar os cristais da solução por centrifugação. Este procedimento foi repetido até não apresentar mais sobrenadante (uma média de 6 a 7 vezes). Em seguida as suspensões foram submetidas à diálise, até atingir o pH entre 5 – 7. Após atingir o pH desejado, as amostras foram colocadas em banho de ultra-som por 5 minutos. Essa metodologia foi adaptada da literatura utilizando como referência o trabalho de ROSA et al. (2010).

#### 2.4 Preparação dos Nanobiocompósitos

Os nanobiocompósitos foram preparados segundo a técnica de *casting*, que consistiu no preparo de uma solução filmogênica, onde inicialmente, dissolveu-se em água destilada, o amido de mandioca (3 a 6%, g/100g) e o glicerol utilizado como agente plastificante (0,5 a 2,5%, g/100g), e em seguida, foi adicionada a solução de nanocelulose (0,1 a 0,5%, g/100g). Posteriormente a solução foi aquecida até a temperatura de gelatinização do amido (70°C), sob constante agitação manual. A solução filmogênica (40g) foi pesada em Placas de Petri de poliestireno e desidratada em estufa com circulação de ar (35± 2°C) por 18 a 20 horas. Os nanobiocompósitos obtidos foram acondicionados (60%UR, 23°C) em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio, por 10 dias, antes de serem caracterizados, conforme adaptação da metodologia proposta por VEIGA-SANTOS e SCAMPARINI (2004). Foram preparadas 17 formulações de acordo com um planejamento de superfície de resposta (Tabela 1).

**Tabela 1.** Valores codificados e reais do delineamento estatístico das variáveis independentes: amido de mandioca (% m/m; X<sub>1</sub>), glicerol (% m/m; X<sub>2</sub>) e nanocelulose de coco (% m/m; X<sub>3</sub>).

Formulações	Valores codificados			Valores reais (% m/m)		
	Amido de mandioca (X <sub>1</sub> )	Glicerol (X <sub>2</sub> )	Nanocelulose (X <sub>3</sub> )	Amido de mandioca	Glicerol	Nanocelulose
F1	-1,00	-1,00	-1,00	3,60	0,90	0,18
F2	-1,00	-1,00	1,00	3,60	0,90	0,42



F3	-1,00	1,00	-1,00	3,60	2,10	0,18
F4	-1,00	1,00	1,00	3,60	2,10	0,42
F5	1,00	-1,00	-1,00	5,40	0,90	0,18
F6	1,00	-1,00	1,00	5,40	0,90	0,42
F7	1,00	1,00	-1,00	5,40	2,10	0,18
F8	1,00	1,00	1,00	5,40	2,10	0,42
F9	-1,68	0,00	0,00	3,00	1,50	0,30
F10	1,68	0,00	0,00	6,00	1,50	0,30
F11	0,00	-1,68	0,00	4,50	0,50	0,30
F12	0,00	1,68	0,00	4,50	2,50	0,30
F13	0,00	0,00	-1,68	4,50	1,50	0,10
F14	0,00	0,00	1,68	4,50	1,50	0,50
F15*	0,00	0,00	0,00	4,50	1,50	0,30
F16*	0,00	0,00	0,00	4,50	1,50	0,30
F17*	0,00	0,00	0,00	4,50	1,50	0,30

\* Pontos centrais.

## 2.5 Técnicas de caracterização da fibra de coco, celulose e nanocelulose

### 2.5.1 Composição Química

Para a determinação dos principais constituintes da fibra da casca de coco verde, lignina, hemicelulose e celulose foram utilizados os métodos de Van Soest (1965), (TAPPI 2000), (TAPPI 222 m-88) e (TAPPI T19 m-54).

### 2.5.2 Difração de raio-x (DRX)

As análises da fibra de coco, do resíduo de celulose e dos nanocristais de celulose liofilizados foram realizadas em um Difratorômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD- 6000), com passo de 2°/min e radiação de cobre  $\lambda = 1,5433 \text{ \AA}$ , operando com 40 kV e corrente de 30 mA, com varredura entre 5° e 50 °.

Com os resultados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade da fibra, da polpa de celulose e da nanocelulose (Equação 1) de acordo com o método empírico de SEGAL et al. (1959), que fornece um valor aproximado de cristalinidade:

$$I_c = \frac{I(002) - I(am)}{I(002)} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$I_c$  = Índice de cristalinidade em porcentagem

$I(002)$  = máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de  $2\theta = 22^\circ$

$I(am)$  = mínima intensidade do pico de difração que representa o material amorfo na região de  $2\theta = 18^\circ$ .

### **2.5.3 Birrefringência das suspensões de nanocelulose**

Para a determinação da birrefringência nas suspensões de nanocelulose em água, foram utilizados dois filmes de polarizadores cruzados. Os filmes polarizadores foram ajustados de maneira a ficarem perpendiculares entre si, onde foi incidida uma luz direta sobre um deles, e a amostra foi interpolada entre os dois filmes (VAN-DER-BERG et al., 2007).

### **2.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

A solução de nanocelulose de coco foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) a fim de determinar o comprimento das fibras (L), largura (D), relação de aspecto (L/D) e para indicar o estado de agregação dos cristais. A solução de nanocelulose foi misturada em volumes iguais com acetato de uranila aquosa a 2% (UA) e 10 mL da mistura UA-nanocelulose foi dispensado em uma grade de cobre 400 mesh, deixada em repouso durante 30-60 segundos. A grade foi seca e visualizada em um microscópio eletrônico de varredura CM12-transmissão (STEM) operando no modo de campo claro em 80 kV. Os comprimentos e larguras foram medidos diretamente das micrografias eletrônicas de transmissão usando Image Tool 6.3 (Media Cybernetics, Inc., Bethesda, MD) com 30 medições para determinar os valores de média e desvio padrão.

## **2.6 Técnicas de caracterização dos nanobiocompósitos**

### **2.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas dos nanobiocompósitos (filmes) foram realizadas em um analisador térmico DTG-60 Shimadzu. Nos ensaios foram usadas massas de aproximadamente 8 mg, cadinho de alumínio, atmosfera inerte de nitrogênio de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de 25 a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **2.6.2 Ensaio de Tração**

Os ensaios de tração dos nanobiocompósitos (filmes) pré-acondicionados (60% UR, 25°C) foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL2000/700, com carga máxima de 20KN, seguindo a norma ASTM D-882 (2001), com velocidade de 12,5 mm min<sup>-1</sup> e temperatura de 25°C. Foram realizados ensaios de tração em 6 corpos de prova para cada amostra. Os corpos de provas possuíam dimensões de 50 mm de comprimento e 25 mm de largura.

### **2.6.3 Espessura (E)**

A espessura dos nanobiocompósitos (filmes) pré-acondicionados (60% UR, 25°C) foi avaliada através da espessura média, de 6 medições em posições aleatórias, por meio de micrômetro digital Mitutoyo de ponta plana (com resolução de 1µm), em triplicata.

### **2.6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Para a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizado um instrumento universal Perkin Elmer, modelo DSC 7. Cerca de 8-10 mg de amostras pré-condicionadas (60% UR, 25°C) foram hermeticamente seladas em cadinhos de alumínio, para prevenir a evaporação da água durante a varredura. Um cadinho de alumínio vazio serviu como referência. A varredura foi realizada, nas temperaturas de -50°C à 250°C, com uma taxa de 10 °C/min e 10 mm de N<sub>2</sub>/min. As amostras foram avaliadas conforme metodologia proposta por SOBRAL (2001). Foram calculadas a *Tonset* (menor temperatura de um evento térmico), *Tm* (Temperatura de fusão ou *melting*) e a  $\Delta H$  (Variação de Entalpia) a partir do termograma gerado na varredura.

### **2.6.5 Atividade de água (aw)**

As medições de atividade de água ( $a_w$ ) dos nanobiocompósitos (filmes) foram realizadas com um decágono, AQUALAB LITE. Como padrões para a calibração do equipamento foram utilizados a água pura ( $a_w 1,000\% \pm 0,001$ ) e LiCl ( $a_w 0,500\% \pm 0,015$ ). As amostras pré-acondicionadas em 60% de UR a 25°C foram avaliadas em triplicata (VEIGA-SANTOS et al., 2005a; OLIVATO et al., 2006).

### 2.6.6 Permeabilidade ao Vapor de água (TVPA)

A taxa de permeabilidade ao vapor de água dos nanobiocompósitos (filmes) foi realizada através do método gravimétrico recomendado pela norma ASTM E104-85 (2001). Tal método consiste em pesagens sucessivas de uma cápsula hermeticamente fechada, com o próprio filme na sua superfície e substância dessecante (sílica gel) no seu interior; colocadas em ambientes com umidade controlada (23°C e 75% UR, utilizando cloreto de sódio). A permeabilidade ao vapor d'água foi calculada de acordo com a equação 2 (VEIGA-SANTOS, 2004).

$$\text{Permeabilidade ao vapor de água} = TVPA \cdot e / ps(UR1 - UR2) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

$e$  = espessura média do corpo de prova ( $mm$ )

$ps$  = pressão de saturação do vapor à temperatura do ensaio ( $mmHg$ )

$R$  = Constante de gases ( $82,1 \times 10^{-6} m^3 atm/g mol K$ )

$UR1$  = umidade relativa no interior da câmara (%)

$UR2$  = umidade relativa no interior da cápsula (%)

### 2.6.7 Umidade

A umidade dos nanobiocompósitos foi determinada por secagem no infravermelho, em equipamento Unidade de secagem Mettler LTJ ajustando-se a intensidade da radiação emitida de modo que a amostra atingisse 110°C.

## 2.7 Avaliação da biodegradabilidade

A avaliação da biodegradabilidade dos nanobiocompósitos à base de amido de mandioca, plastificado com glicerol e incorporados com nanocelulose de coco foi realizada com base na metodologia proposta por LEITE et al. (2010).

### **2.7.1 Preparo do solo**

O solo simulado utilizado no ensaio de biodegradabilidade foi preparado misturando-se partes iguais de solo fértil com baixo teor de argila, areia de praia seca e peneirada (40 mesh), e esterco de cavalo seco ao sol por dois dias, seguindo a norma ASTM G-160-03.

### **2.7.2 Teste de Biodegradabilidade**

As formulações F10 (6,0% de amido, 1,5% de glicerol e 0,3% de nanocelulose), F11 (4,5% de amido, 0,5% de glicerol e 0,3% de nanocelulose), F14 (4,5% de amido, 1,5% de glicerol e 0,5% de nanocelulose) e o controle (C – 4,5% de amido e 1,5% de glicerol) foram acondicionados em sistemas diferentes para serem retirados após 2, 4, 12, 15 e 17 semanas, sendo que cada sistema continha uma amostra de cada formulação (F10, F11, F14 e C). As formulações F10 e F11 foram selecionadas já que apresentaram ótimas propriedades mecânicas e de barreira. A formulação F14 foi escolhida porque apresenta o maior percentual de nanocelulose (0,5 %) em sua composição, tendo como objetivo avaliar se a presença dos nanocristais interfere no processo natural de biodegradação. O sistema foi formado por Placas de Petri, onde foi adicionado o solo preparado e os filmes. As placas contendo os filmes foram colocados em uma estufa (para cultura bacteriológica com circulação de ar e refrigeração) mantida a 30°C ( $\pm 2$  °C) e os sistemas foram retirados após o período estipulado, quando foram limpos e pesados. Um filme contendo apenas amido de mandioca e glicerol, sem a incorporação dos nanocristais foi utilizado como controle.

### **2.8 Planejamento das formulações de filmes flexíveis e análise estatística**

Os nanobiocompósitos foram desenvolvidos por um delineamento estatístico de superfície de resposta, com um modelo de ordem ( $2^3$ ) contendo 4 pontos axiais, 10 pontos ortogonais e 3 pontos centrais, totalizando 17 formulações. Os valores reais e codificados para o amido de mandioca (% m/m;  $X_1$ ), glicerol (% m/m;  $X_2$ ) e nanocelulose de coco (% m/m;  $X_3$ ) encontram-se na Tabela 1. Para realizar a comparação dos resultados, foi utilizado um filme de amido de mandioca sem a adição

da solução de nanocelulose como controle (C), composto de 4,5% de amido de mandioca e 1,5% de glicerol.

Utilizando um delineamento de superfície de resposta, o polinômio de segundo grau foi calculado pelo programa Statistic 7.0 (Stat Inc, Minneapolis, MN, USA), para avaliar a influência das variáveis independentes ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ) sobre cada variável independente (Y), segundo o modelo gerado (Equação 3). Os dados gerados foram tratados pela ANOVA e Teste de Tuckey para identificar se as alterações nos parâmetros avaliados foram significativas ao nível de 95% de significância.

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: Y = Variável dependente;  $X_1$  e  $X_2$  = Variáveis independentes;  $b_0$  = Termo de compensação;  $b_1$  e  $b_2$  = Termos lineares;  $b_{11}$  e  $b_{22}$  = Termos quadráticos;  $b_{12}$  = Termo de interação entre as variáveis independentes.

### **3.0 Resultados e Discussão**

#### **3.1 Composição Química da Fibra de coco**

As fibras de coco com diâmetros e comprimentos variados (Figura 1 a), foram trituradas a um pó fino e submetidas a uma classificação granulométrica (40 mesh), (Figura 1 b), sendo estas as fibras utilizadas para a obtenção da celulose.

As fibras lignocelulósicas são compostas basicamente por lignina, celulose e hemicelulose, além de ceras, extrativos, pectinas e cinzas. A quantidade de cada um destes componentes presentes nas fibras varia de acordo com o tipo de fibra (casca do coco, bagaço, juta, sisal entre outras) além do tempo de maturação da planta e do solo onde foi cultivada (WALLENBERGER & WESTON, 2004). A celulose, hemicelulose e lignina são responsáveis pelas características de comportamento térmico e mecânico desses materiais. Diante disso, é de extrema importância a determinação da quantidade desses componentes presentes na fibra.



**Figura 1.** (a) Fibras de coco após extração da casca; (b) Fibras de coco trituradas e peneiradas.

De acordo com a análise de composição química da fibra de coco utilizada neste estudo para a obtenção da nanocelulose (Tabela 2), esta apresenta um elevado teor de lignina quando comparada a outras fibras vegetais. Este resultado já era esperado, visto que, na literatura muitos trabalhos destacam a maior quantidade de lignina da fibra de coco quando comparada a outras fibras naturais (SENHORAS, 2003; WALLENBERGER & WESTON, 2004; ESMERALDO, 2006; ROSA et al., 2009; ROSA et al., 2010; BENINI, 2011). ROSA et al. (2010), relatam que as fibras da casca de coco verde contendo 37% de lignina e 32,5% de celulose, foram utilizadas com sucesso para a obtenção de nanocristais de celulose.

**Tabela 2.** Principais constituintes da fibra de coco utilizada neste estudo.

<b>Fibra</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>
Coco	32	38	0,25

### 3.2 Obtenção da nanocelulose de coco

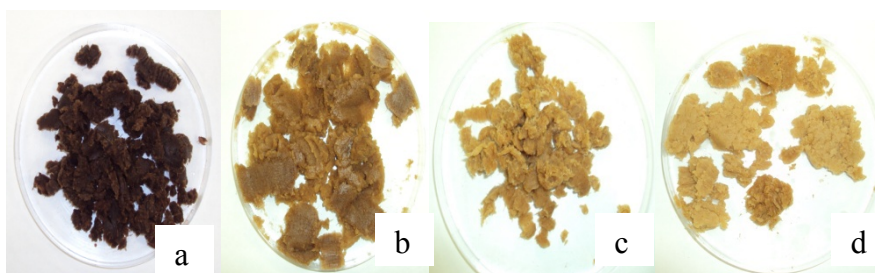
Os principais processos de isolamento dos nanocristais de celulose, independente da fibra lignocelulósica, são os processos químicos, geralmente com as etapas de lavagem das fibras com soluções alcalinas, branqueamento para obtenção da celulose, seguida de hidrólise ácida com emprego de ácidos fortes.

Esses processos de hidrólise se apóiam no fato de que as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados. Isso se deve à inacessibilidade que as mesmas apresentam pela elevada organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Por outro lado, a desorganização natural das moléculas de

celulose nas regiões amorfas favorece a acessibilidade dos ácidos e conseqüentemente a hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões. Assim, o isolamento da nanocelulose é facilitado pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas (SAMIR et al., 2005).

Após o processo de quatro etapas sucessivas de tratamento com solução alcalina (Figura 2 (a-b-c-d)), as fibras foram então branqueadas com o objetivo de intensificar os efeitos do tratamento alcalino, removendo a lignina residual e aumentando a exposição da celulose. Após o branqueamento, as fibras passaram de marrom para uma tonalidade branca (Figura 3), indicando que assim como observado no tratamento alcalino, o branqueamento atingiu os resultados esperados. Para cada 10g de fibra submetida ao processo de lavagem e branqueamento, foi obtida aproximadamente 1,25g de polpa de celulose, sendo, portanto o rendimento desta extração de 12,5%.

Os nanocristais de celulose foram preparados em suspensão aquosa com concentração de 0,033 g/10mL de solução, com um rendimento de 66% (Figura 4). Destaca-se que diversos estudos encontrados na literatura descrevem a utilização de tempos bem superiores do que o utilizado neste estudo para a obtenção da solução de nanocelulose, indicando assim que a quantidade de ácido, percentual deste, bem como a temperatura utilizada e agitação vigorosa, contribuíram de maneira significativa para a otimização do processo de extração, já que a solução de nanocelulose foi obtida após um período curto de hidrólise.

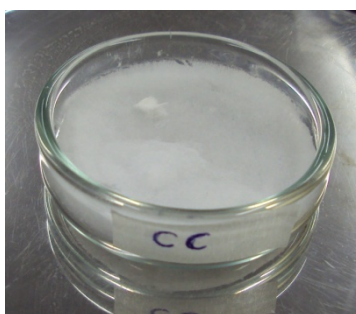


**Figura 2.** Polpas extraídas da fibra de coco após (a) primeira, (b) segunda, (c) terceira e (d) quarta lavagens com solução alcalina de NaOH 2%.





**Figura 3.** Polpa de celulose obtida após o processo de branqueamento com solução tampão (ácido acético e hipoclorito de sódio) e NaOH a 2%.



**Figura 4.** Ilustração da nanocelulose de coco liofilizada.

ROSA et al. (2010) a partir da celulose extraída da fibra de coco verde (mesma matriz deste estudo), obtiveram a solução de nanocelulose num tempo superior (120, 150 e 180 minutos), utilizando a mesma concentração de ácido sulfúrico (64 % v/v), entretanto, em uma temperatura (45°C) e com uma proporção de polpa de celulose e ácido (10g/10ml) menores. Portanto, o método utilizado no presente estudo (12 ml/g de celulose, 50°C, 10 a 15 minutos de aquecimento) reduziu em até 10 vezes o tempo de obtenção da nanocelulose.

PEREIRA (2010) para a extração apenas da celulose de fibras de bananeira utilizou ácido sulfúrico 60 % (v/v), sob agitação vigorosa, a 45°C durante um período de 130 minutos. Para cada 1g de amostra foi empregado 20 ml de ácido. TEIXEIRA et al. (2009), avaliaram a utilização de diferentes tipos de hidrólise para a obtenção de nanocristais a partir da celulose comercial do algodão. Utilizaram o ácido sulfúrico a 60% (v/v), ácido clorídrico 12M e uma mistura dos dois ácidos numa proporção de 2:1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HCl), temperatura de 45°C e 75 minutos, sob vigorosa agitação, condições estas para todas as hidrólises, e observaram que a solução de nanocelulose obtida com a utilização da hidrólise com ácido sulfúrico foi a que resultou numa menor aglomeração dos nanocristais e uma maior estabilidade térmica.

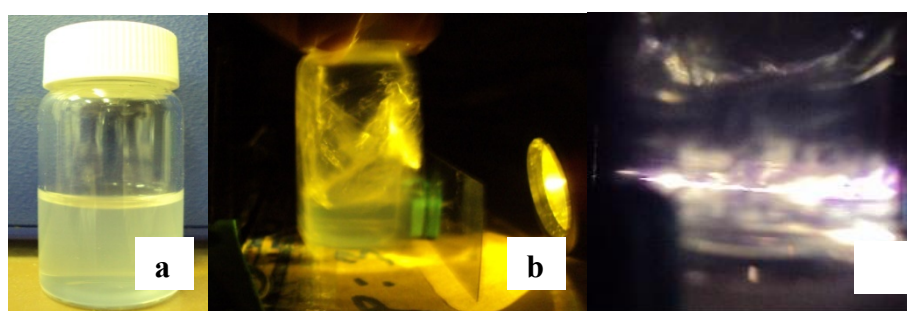
CORRÊA et al. (2009) utilizaram hidrólise ácida com ácido sulfúrico a 60% (v/v) a uma temperatura de 60°C, por um período de 45 minutos sob agitação mecânica vigorosa, e conseguiram obter com sucesso uma solução de nanocristais a partir das fibras de curauá (*Ananás erectifolius*), uma planta da região amazônica. ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al. (2008), utilizaram como fonte de celulose uma matriz animal, os tunicados, e obtiveram após um período de 13 horas de hidrólise uma solução de nanocelulose, com ácido sulfúrico a 45% (v/v), a uma temperatura de 55°C. SILVA et al. (2010) prepararam a solução de nanocelulose por hidrólise com ácido sulfúrico a 64% (v/v), utilizando 12 ml/g de polpa de celulose de piaçava, com agitação constante durante 15 a 17 minutos, a 50°C. Observa-se que as condições de concentração do ácido, temperatura e relação ácido/matéria prima, foram às mesmas utilizadas neste trabalho, demonstrando assim, que estas condições são favoráveis para a obtenção da solução de nanocelulose em um período curto de hidrólise.

Portanto, as principais variações encontradas na literatura para as condições de hidrólise e conseqüente obtenção da solução de nanocelulose são relativas à concentração do ácido, o tempo de hidrólise, a temperatura utilizada e principalmente a relação ácido/celulose. Nos trabalhos que utilizaram celulose obtida por branqueamento e celulose microcristalina comercial, as concentrações mais comuns encontradas com a utilização do ácido sulfúrico como agente responsável pela hidrólise, são 60% (v/v) (CORRÊA et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2009; PEREIRA, 2010), 64% (v/v) (EDGAR & GRAY, 2003; BECK et al., 2005; PODSIADLO et al., 2005; BRAUN et al., 2008; ROSA et al., 2010; SILVA et al., 2010) e 65% (v/v) (ARAKI et al., 1998; HABIBI et al., 2007; HABIBI & DUFRESNE, 2008; JEAN et al., 2008). Em relação ao tempo de hidrólise utilizado no processo de obtenção da nanocelulose, foram encontrados tempos que variam de 10 minutos (ARAKI et al., 1998; SILVA et al., 2010) até 13 horas (ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008) para este processo. Entretanto, destaca-se que variações entre 30 a 60 minutos foram as mais comuns (PODSIADLO et al., 2005; HABIBI et al., 2007; BRAUN et al., 2008; HABIBI & DUFRESNE, 2008; JEAN et al., 2008).

Ressalta-se ainda, que a obtenção dos nanocristais de celulose não deve estar apenas relacionada com as condições utilizadas na hidrólise ácida, mas também ao processo de obtenção da celulose, como, as etapas de pré-tratamento da fibra, e também a origem desta celulose, ou seja, de qual fibra lignocelulósica ela foi extraída, necessitando, portanto, de mais estudos que comparem diferentes pré-tratamentos da mesma fibra (lavagens e branqueamento), sob as mesmas condições de hidrólise.

### 3.3 Birrefringência da solução de nanocelulose

A solução de nanocelulose de 0,033 g/10mL foi concentrada através da evaporação em estufa a 45°C com circulação de ar.. A solução quando visualizada através de polarizadores apresentou uma fase nemática, que resulta em birrefringência da luz, considerada uma indicação de presença de nanocristais na suspensão (fase líquido-cristalina) (Figura 5 a-b-c). A solução utilizada para a análise apresentou uma concentração de 0,066g/10ml.



**Figura 5.** Ilustração (a) solução de nanocelulose de coco; (b) teste de birrefringência utilizando polaróides; (c) fotografia ampliada da birrefringência da solução.

As suspensões de nanocelulose apresentam tendência em se alinharem devido a sua alta rigidez e elevada relação comprimento/diâmetro. Essa tendência causa a birrefringência da dispersão e pode ser visualizada diretamente através de polarizadores (SOUZA-LIMA & BORSALI, 2004; VAN-DEN-BERG et al., 2007). É extremamente importante avaliar se os nanocristais de celulose possuem uma boa dispersão em suspensão, já que este é um pré-requisito necessário para alcançar resultados desejáveis quando incorporados a matrizes poliméricas com o objetivo de reforço mecânico.

Apesar das nanopartículas de celulose não apresentarem carga superficial, durante a hidrólise ácida, tanto o ácido sulfúrico, quanto o ácido clorídrico, são capazes de romper as pontes de hidrogênio formadas entre os agregados dos nanocristais, alcançando assim dispersões com birrefringência, característica esta considerada como critério de boa dispersividade (BONDESON & OKSMAN, 2007; VAN-DEN-BERG et al., 2007).

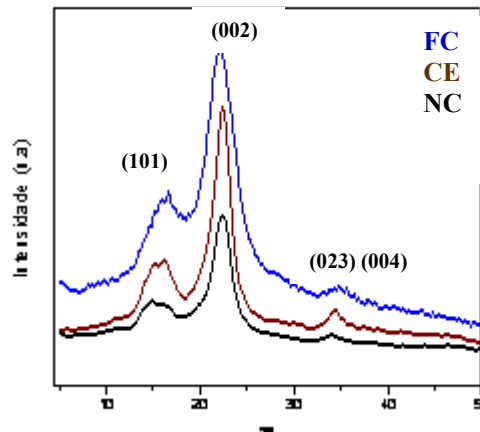
Portanto, a solução de nanocelulose de coco que foi incorporada a matriz polimérica de amido de mandioca plastificada com glicerol, apresentou uma boa dispersividade, confirmada através da análise de birrefringência.

### 3.4 Análise de Difração de raio-x (DRX)

Os difratogramas da fibra de coco *in natura*, da polpa de celulose obtida após o processo de branqueamento e dos nanocristais de celulose liofilizados, estão representados na Figura.

Para a fibra de coco *in natura* foi observado a ocorrência de dois picos intensos próximo a  $2\theta = 16^\circ$  e  $22^\circ$  (Figura 6 - FC). Como esperado, a fibra de coco não tratada apresenta uma grande parte amorfa devido ao seu alto teor de lignina (38%). O difratograma referente à celulose obtida após o branqueamento da fibra de coco apresentou intensidades relativas a  $2\theta = 16,1^\circ$  e  $22,5^\circ$  (Figura 6 - CE). Como resultado do tratamento branqueador, que teve como objetivo remover a fração de lignina das fibras foi observado picos cristalinos mais estreitos e mais intensos, portanto mais definidos. Já o difratograma da nanocelulose exibiu uma reflexão intensa em  $2\theta = 22,3^\circ$ , dando origem a um típico padrão de celulose I e uma pequena reflexão em  $2\theta = 18^\circ$  referente à fração amorfa residual (Figura 6 - NC).

De acordo com SPINACÉ et al. (2009) e GUIMARÃES et al. (2010) o pico em  $2\theta = 16^\circ$  corresponde ao plano cristalográfico (101) e os picos em  $2\theta = 22^\circ$  e  $34^\circ$  correspondem aos planos (002) e (023) ou (004), respectivamente. O plano cristalográfico (002) corresponde à celulose nativa, denominada celulose I (TROEDEC et al., 2008; SIQUEIRA et al., 2009). Resultados semelhantes aos encontrados neste estudo foram relatados por ROSA et al. (2010) para fibras de coco, por SILVA et al. (2010) para fibras de piaçava, por BENINI (2011) para bagaço de cana-de-açúcar e casca de coco e por LI et al. (2009) para fibras de amoreira e por SILVA et al. (2011) para celulose comercial de eucalipto.



**Figura 6.** Difratoogramas da (FC) fibra de coco *in natura*; (CE) celulose obtida após o processo de branqueamento e (NC) nanocelulose liofilizada.

Para as fibras que apresentam alto teor de celulose, como por exemplo, as fibras de algodão, nos difratogramas são normalmente observados dois picos próximos a  $16^\circ$ . Entretanto, para o caso das fibras de coco, apenas um pico foi encontrado nessa região, o que é atribuído à presença de material amorfo, como lignina e hemicelulose, responsáveis por encobrirem um dos picos referente à celulose (SPINACÉ et al., 2009; BENINI, 2011).

A análise dos resultados apresentados nos difratogramas de raios X indicou que os tratamentos utilizados de lavagem com álcalis e branqueamento da fibra de coco foram adequados para a remoção de parte do material amorfo constituinte da fibra de coco verde. De acordo com SIQUEIRA et al. (2009), a remoção do material amorfo promove um melhor empacotamento das microfibrilas de celulose, aumentando assim o teor de cristalinidade da amostra, o que se reflete no aumento de intensidade e estreitamento dos picos (101) e (002), podendo ser observado este fenômeno quando se compara os difratogramas da Figura 6.

A cristalinidade, medida pela integração das áreas amorfas e cristalinas de cada amostra, é apresentada na Tabela 3. Pode ser constatado que os tratamentos químicos empregados na fibra de coco afetaram o grau de cristalinidade da celulose e dos nanocristais de celulose. Comparando a amostra da fibra de coco sem nenhum tratamento, com a amostra após o processo de branqueamento, houve um aumento de cerca de 20% da cristalinidade. Após o processo de hidrólise, onde o ácido foi o responsável por remover a parte amorfa da celulose, a cristalinidade aumentou ainda mais.

**Tabela 3.** Índice de cristalinidade (%) da fibra de coco, celulose e nanocelulose.

<b>Índice de Cristalinidade – Ic (%)</b>	
<b>Fibra de coco</b>	40,1
<b>Celulose</b>	59,9
<b>Nanocelulose</b>	69,1

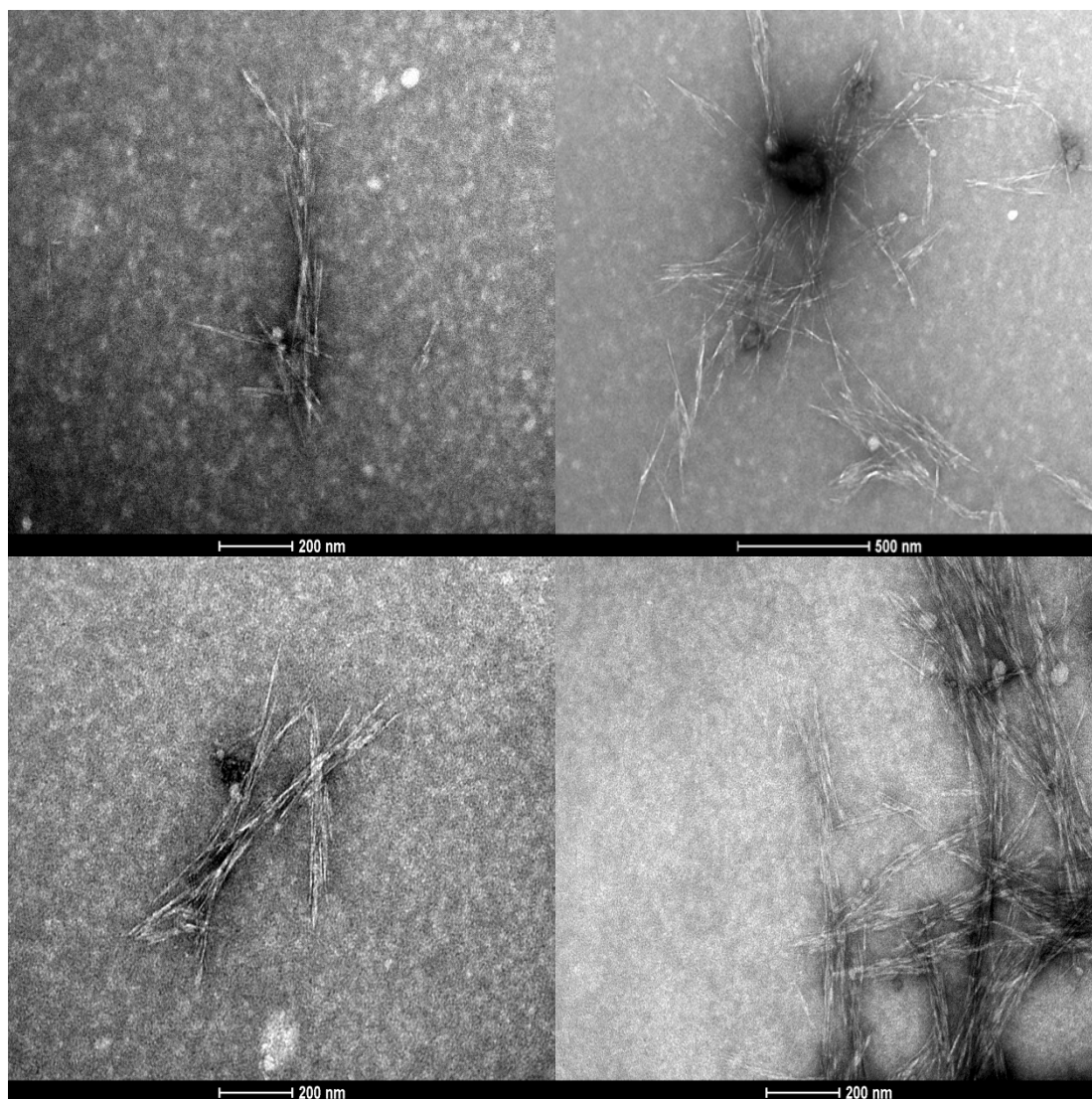
ROSA et al. (2010) compararam a cristalinidade da nanocelulose obtida a partir da fibra de coco com diferentes tempos de hidrólise. As amostras hidrolisadas por 120 minutos apresentaram a maior cristalinidade, que diminui à medida que o tempo de hidrólise aumenta (150 e 180 minutos). Isso pode ter ocorrido porque o tratamento prolongado com o ácido não apenas removeu a porção amorfa da celulose, mas também destruiu parcialmente a região cristalina da matriz, resultando assim, na diminuição do índice de cristalinidade da amostra.

BENINI (2011) relata índices de cristalinidade semelhantes para a fibra de coco (43%) e para a celulose (60%) obtida após o processo de branqueamento. ROSA et al. (2009) relatam valores de 38,9%, 52,6% e 65,9% para a cristalinidade da fibra de coco, celulose e nanocelulose, respectivamente.

### **3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

Na Figura 7 são apresentadas as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) dos nanocristais de celulose de coco em solução aquosa (0,66g/10ml).

Estas imagens evidenciam a eficiência do tratamento de hidrólise ácida para a obtenção da nanocelulose da fibra do coco verde, confirmando assim, que as suspensões aquosas continham os nanocristais, que consistem principalmente de fibrilas individuais e alguns agregados. Isto é consistente com o modelo estrutural proposto por BATTISTA & SMITH (1962) e com os resultados obtidos por SAMIR, ALLOIN & DUFRESNE (2005), LAI-KEE-HIM et al. (2002) e ROSA et al. (2010).



**Figura 7.** Micrografias obtidas da solução de nanocelulose de coco com a presença dos nanocristais (Escala: 200 e 500 nm).

Os cristais de celulose foram caracterizados pelo comprimento das partículas (L), largura (D) e relação de aspecto (L / D) (Tabela 4). As condições de hidrólise utilizadas para a preparação dos nanocristais são responsáveis pelas propriedades dimensionais dessas partículas de celulose (BONDESON et al., 2006), pois o ataque ácido prolongado pode não apenas destruir as partes amorfas da celulose, mas também destruir as zonas parcialmente cristalinas das fibras, resultando portanto em uma redução do comprimento dos nanocristais.

**Tabela 4.** Dimensões dos cristais de nanocelulose de coco preparados por hidrólise ácida determinada a partir de imagens de TEM.

Comprimento (L –nm)			Largura (D – nm)	Relação (L/D)	
Mínimo	Máximo	Média		Intervalo	Média
98	430	201±57	5,6±0,98	18,2 – 75,4	38,9±4,7

Os nanocristais de celulose de coco apresentaram comprimentos que variaram de 98 a 430 nm e largura média de 6 nm. A relação de comprimento e largura (L/D) apresentou um valor médio de 38,9±4,7 que está na faixa da nanocelulose que têm grande potencial para serem usados como reforço em nanocompósitos (ROSA et al., 2010). Os nanocristais de celulose de coco caracterizados por ROSA et al. (2010) apresentaram comprimentos (L) e larguras (D) médias de 197 e 5,8 nm, respectivamente, e uma relação L/D de 39. Os resultados encontrados neste estudo também são consistentes com os encontrados por outros autores que caracterizaram as dimensões da nanocelulose obtidos de diferentes fontes (BONDESON et al., 2006; SOUZA-LIMA et al., 2003; ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008; OKSMAN et al., 2006; ROOHANI, et al., 2008).

#### **4.0 Caracterização dos nanobiocompósitos (filmes) de amido de mandioca incorporados com nanocelulose do coco**

As 17 formulações dos filmes (nanobiocompósitos) elaborados com diferentes teores de amido de mandioca ( $X_1$ , 3,0 a 6,0%), glicerol ( $X_2$ , 0,5 a 2,5%) e nanocelulose de coco ( $X_3$ , 0,1 a 0,5%) foram investigados quanto às variáveis dependentes, umidade, atividade de água, teor de sólidos, permeabilidade ao vapor de água, análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Também foram avaliadas as propriedades mecânicas de resistência a tração, módulo, porcentagem de alongamento e a espessura das formulações.

Nas formulações F10 (6,00% de amido de mandioca, 1,50% de glicerol e 0,30% de nanocelulose), F11 (4,50% de amido de mandioca, 0,50% de glicerol e 0,30% de nanocelulose) e F14 (4,50% de amido de mandioca, 1,50% de glicerol e 0,50% de nanocelulose), além dessas análises foi realizada também a avaliação da biodegradabilidade.

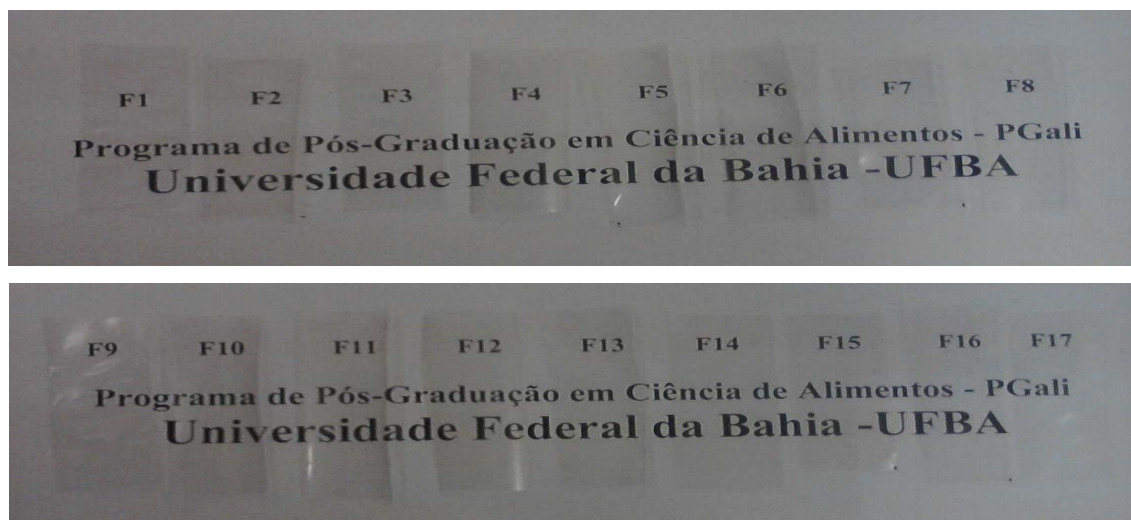
As análises tiveram por fim verificar a influência da adição da solução de nanocelulose de coco numa matriz polimérica de amido de mandioca plastificada com glicerol, sobre estes parâmetros. Além disso, avaliou-se também se as diferentes



concentrações de amido e do plastificante glicerol contribuem para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira desses filmes (nanobiocompósitos), já que várias ligações intra e intermoleculares se formam com o processo de geleificação, visto que os estudos de VEIGA-SANTOS (2004), VEIGA-SANTOS et. al. (2005a-b), ATTARIAN et. al. (2006), GRISI (2008), SILVA (2009), SILVA et al. (2010), SOUZA (2010) e REIS (2011) relatam a utilização do amido com valores fixos, geralmente 4%, variando apenas o percentual de aditivos incorporados nessa matriz. Para a formulação do controle, usou-se como parâmetro os percentuais de amido e de glicerol que mais estiveram presentes nas formulações obtidas pelo planejamento experimental.

#### 4.1. Transparência dos nanobiocompósitos

A transparência dos nanobiocompósitos foi avaliada através de análise visual e está ilustrada na Figura 8. Independente da concentração de amido, glicerol e nanocelulose incorporados, todas as formulações apresentaram transparência semelhante.



**Figura 8.** Ilustração da transparência das 17 formulações de nanobiocompósitos.

#### 4.2 Propriedades de barreira dos nanobiocompósitos

Os nanobiocompósitos (filmes) foram elaborados a partir de valores estabelecidos pelo delineamento estatístico, sendo pesadas para todas as formulações 40 gramas de solução filmogênica em placas de Petri, que os deixaram com espessuras variáveis. A medida deste parâmetro variou entre as diferentes formulações de 0,093mm para a formulação F9 (3,00% de amido de mandioca, 1,50% de glicerol e 0,30% de nanocelulose) a 0,146mm para a formulação F10 (6,00% de amido de mandioca, 1,50% de glicerol e 0,30% de nanocelulose), havendo dessa forma poucas diferenças significativas entre as amostras avaliadas ( $p < 0,05$ ), (Tabela 5).

Vários estudos de filmes elaborados por *casting* com a mesma matriz e plastificados com açúcar invertido e sacarose, com incorporação de polpa de manga e acerola (SOUZA et al., 2011), extrato e azeite de dendê (GRISI, 2008), cacau e extrato de café (SILVA, 2009), relatam espessuras que variaram de 0,123mm a 0,141mm, 0,125 a 0,160 mm e de 0,113 a 0,143 mm, respectivamente, sem diferenças significativas entre as diferentes formulações ( $p > 0,05$ ).

A mesma matriz plastificada com glicerol e com incorporação de extrato de erva-mate e polpa de manga foi moldada na forma de filme por *casting*, resultando em filmes com 0,111mm a 0,125mm, sem diferenças significativas entre as formulações ( $p > 0,05$ ) (REIS, 2011).

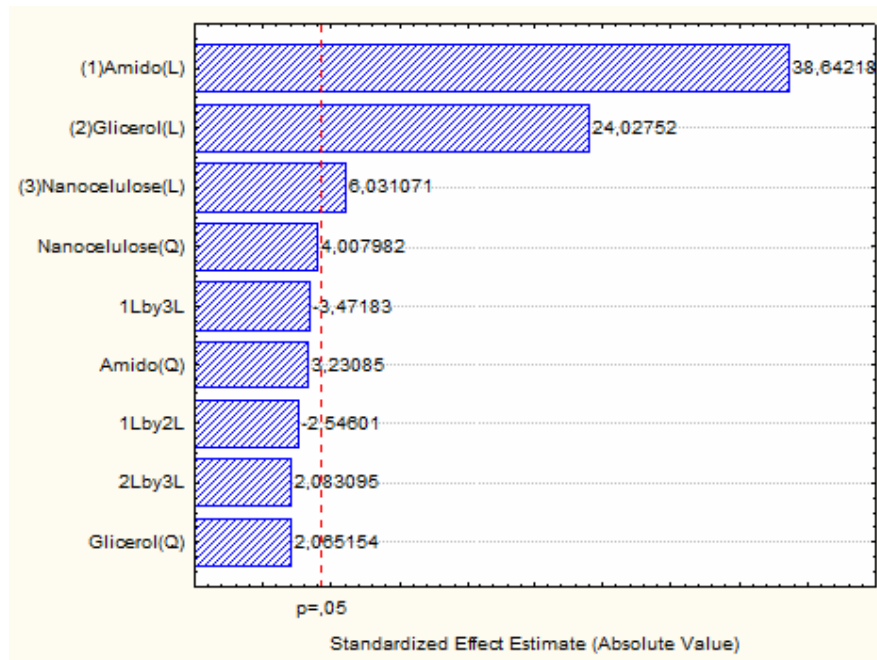
SHIMAZU et al. (2007), formularam por *casting* filmes de amido de mandioca e diferentes concentrações do plastificante glicerol e verificaram que este parâmetro variou de 0,07 a 0,10 mm nos filmes. Os autores também comprovaram que os filmes sem plastificante apresentaram espessura de 0,07 mm e, à medida que o teor de plastificante aumentou, as espessuras dos filmes chegaram a 0,10 mm.

A ANOVA (ANEXO I) e o gráfico de Pareto mostram que o efeito das variáveis independentes (percentuais de amido de mandioca, de glicerol e de nanocelulose) são significativas ( $p < 0,05$ ), com relação à análise de espessura (variável dependente) dos nanobiocompósitos (Figura 9). A partir deste tratamento estatístico, e como esperado, o percentual de amido presente na formulação é o principal responsável pela espessura dos filmes.

**Tabela 5.** Médias ( $\pm$  desvio padrão) das análises de caracterização das formulações dos filmes e controle (C). E (espessura - mm); aw (atividade de água); ST (sólidos totais - %); Umidade (%) e TPVA, (permeabilidade ao vapor de água -  $\text{gH}_2\text{O} \cdot \mu\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$ ).

F	% Amido	% Glicerol	% Nanocelulose	E $\pm$ dp	aw $\pm$ dp	ST $\pm$ dp	U $\pm$ dp	TPVA $\pm$ dp
<b>Controle</b>	4,50	1,50	-	0,079 $\pm$ 0,03 <sup>a</sup>	0,830 $\pm$ 0,21	57,36 $\pm$ 1,34	42,64 $\pm$ 2,18	9,7x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,31
<b>F1</b>	3,60	0,90	0,18	0,095 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>	0,653 $\pm$ 0,18 <sup>a</sup>	84,00 $\pm$ 0,92 <sup>a,e,h</sup>	16,00 $\pm$ 1,22	6,35x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,67 <sup>a,g</sup>
<b>F2</b>	3,60	0,90	0,42	0,099 $\pm$ 0,02 <sup>b,e,f</sup>	0,657 $\pm$ 0,18 <sup>a</sup>	82,64 $\pm$ 1,07 <sup>a,e,h,i</sup>	17,36 $\pm$ 1,22	5,98x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,87 <sup>b,c,d,e,f,i</sup>
<b>F3</b>	3,60	2,10	0,18	0,107 $\pm$ 0,02 <sup>b,f</sup>	0,710 $\pm$ 0,12	68,99 $\pm$ 1,33	31,01 $\pm$ 2,07	6,33x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,89 <sup>a</sup>
<b>F4</b>	3,60	2,10	0,42	0,125 $\pm$ 0,03 <sup>c,h</sup>	0,692 $\pm$ 0,03 <sup>b</sup>	73,14 $\pm$ 1,77 <sup>d</sup>	26,86 $\pm$ 1,80 <sup>a</sup>	6,01x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,74 <sup>b,d,f,i</sup>
<b>F5</b>	5,40	0,90	0,18	0,129 $\pm$ 0,02 <sup>e</sup>	0,643 $\pm$ 0,10 <sup>c</sup>	80,13 $\pm$ 0,89 <sup>b,e,f,g,h</sup>	19,87 $\pm$ 1,21	6,30x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,71 <sup>a</sup>
<b>F6</b>	5,40	0,90	0,42	0,135 $\pm$ 0,01 <sup>g</sup>	0,654 $\pm$ 0,09 <sup>a</sup>	80,69 $\pm$ 1,13 <sup>b,e,f,g,h,i</sup>	19,31 $\pm$ 1,39	5,99x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,75 <sup>b,c,d,e,f,i</sup>
<b>F7</b>	5,40	2,10	0,18	0,145 $\pm$ 0,03 <sup>d</sup>	0,691 $\pm$ 0,05 <sup>b</sup>	77,88 $\pm$ 1,09 <sup>c,f</sup>	22,12 $\pm$ 2,05	6,32x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,60 <sup>a</sup>
<b>F8</b>	5,40	2,10	0,42	0,146 $\pm$ 0,01 <sup>d</sup>	0,674 $\pm$ 0,06 <sup>e</sup>	77,50 $\pm$ 1,34 <sup>c</sup>	22,50 $\pm$ 1,19	6,03x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,68 <sup>b,f</sup>
<b>F9</b>	3,00	1,50	0,30	0,093 $\pm$ 0,02 <sup>e,f</sup>	0,693 $\pm$ 0,11 <sup>b</sup>	73,80 $\pm$ 2,01 <sup>d</sup>	26,20 $\pm$ 2,18	5,95x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,76 <sup>c,d,e,f,i</sup>
<b>F10</b>	6,00	1,50	0,30	0,146 $\pm$ 0,03 <sup>d</sup>	0,685 $\pm$ 0,10 <sup>d,f</sup>	81,22 $\pm$ 1,85 <sup>e,g,h,i</sup>	18,78 $\pm$ 1,49 <sup>b</sup>	5,97x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,86 <sup>d,e,f,i</sup>
<b>F11</b>	4,50	0,50	0,30	0,097 $\pm$ 0,02 <sup>f</sup>	0,638 $\pm$ 0,07 <sup>c</sup>	84,50 $\pm$ 1,75	15,50 $\pm$ 1,22	5,94x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,93 <sup>e,f,h,i</sup>
<b>F12</b>	4,50	2,50	0,30	0,139 $\pm$ 0,01 <sup>g</sup>	0,693 $\pm$ 0,09 <sup>b</sup>	71,17 $\pm$ 1,62	28,83 $\pm$ 1,09 <sup>a</sup>	5,98x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,77 <sup>f,i</sup>
<b>F13</b>	4,50	1,50	0,10	0,119 $\pm$ 0,03 <sup>h,i,j,l</sup>	0,680 $\pm$ 0,10 <sup>d,e,f</sup>	79,42 $\pm$ 1,55 <sup>f,g</sup>	20,58 $\pm$ 1,12	6,40x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,66 <sup>g</sup>
<b>F14</b>	4,50	1,50	0,50	0,122 $\pm$ 0,02 <sup>h,i,l</sup>	0,676 $\pm$ 0,12 <sup>e,f</sup>	80,39 $\pm$ 1,19 <sup>g,h,i</sup>	19,61 $\pm$ 0,18	5,89x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,91 <sup>h</sup>
<b>F15*</b>	4,50	1,50	0,30	0,117 $\pm$ 0,02 <sup>i,j,l</sup>	0,683 $\pm$ 0,15 <sup>d,f</sup>	81,21 $\pm$ 1,33 <sup>h,i</sup>	18,79 $\pm$ 1,45 <sup>b</sup>	5,97x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,81 <sup>i</sup>
<b>F16*</b>	4,50	1,50	0,30	0,116 $\pm$ 0,01 <sup>j,l</sup>	0,680 $\pm$ 0,05 <sup>f</sup>	81,92 $\pm$ 1,32 <sup>i</sup>	18,08 $\pm$ 1,60	5,94x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,86 <sup>i</sup>
<b>F17*</b>	4,50	1,50	0,30	0,119 $\pm$ 0,03 <sup>l</sup>	0,682 $\pm$ 0,08 <sup>f</sup>	81,72 $\pm$ 1,24 <sup>h,i</sup>	18,28 $\pm$ 1,85	5,93x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,81 <sup>i</sup>

Formulações (F); \* Pontos Centrais. Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.



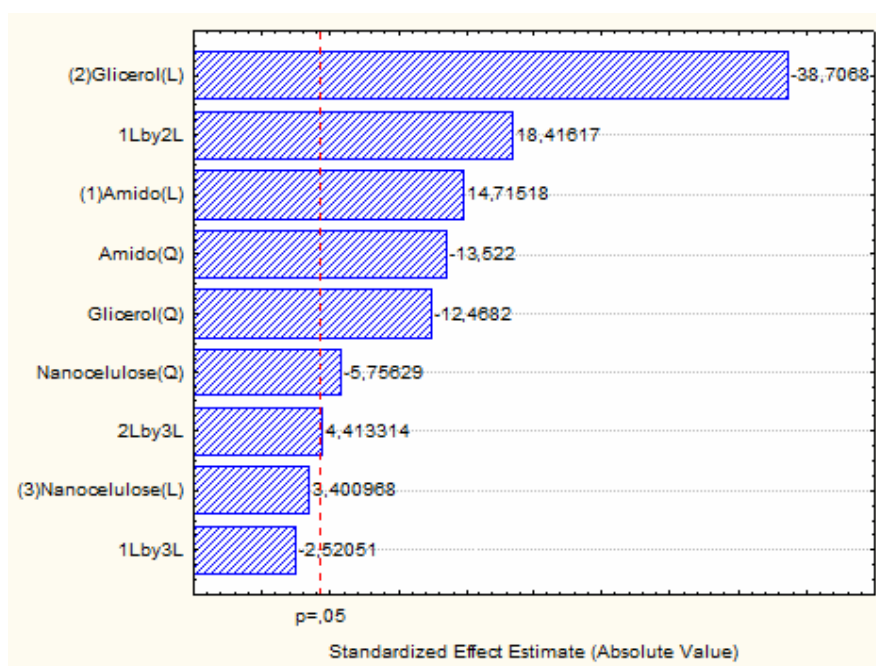
**Figura 9.** Gráfico de Pareto para a análise de espessura

As variações nos teores de sólidos totais apresentaram valores limites de 68,99% a 84,50%, sendo essas variações significativas entre as amostras ( $p < 0,05$ ), e entre as formulações e o controle. Os resultados encontrados para todas as formulações foram superiores ao do filme controle que apresentou um percentual de 57,36% (filme sem a nanocelulose) (Tabela 5).

REIS (2011) encontrou variações de 85,14% a 88,51% nos teores de sólidos totais para filmes de amido de mandioca com aditivos naturais (polpa de manga e extrato de erva-mate) plastificados com glicerol. SOUZA et al., (2011) constataram variações bastante significativas neste parâmetro para filmes formulados com fécula de mandioca, sacarose e açúcar invertido, incorporados com diferentes quantidades de polpa de manga e acerola, e entre as formulações e o controle, com valores limites de 80,24% a 84,97%. GRISI (2008) e SILVA (2009), não constataram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) nos teores de sólidos totais de biofilmes formulados com fécula de mandioca incorporados com diferentes quantidades de extrato de dendê e azeite de dendê (sólidos totais entre 85,00 a 87,00%), e com diferentes teores de cacau e café (sólidos totais entre 87,81 a 88,08%), respectivamente. MÜLLER et al. (2009), incorporaram fibras de celulose em filmes com matriz polimérica de amido, e não encontraram diferenças significativas em relação ao filme de amido sem a adição das fibras. CHAMBI-MAMANI (2009) encontrou variações para sólidos totais de 91,40 a

93,49% em filmes obtidos de glucomanana, e variações de 89,47 a 89,74 para os filmes produzidos de pectina, e ainda constatou que o percentual de sólidos totais do filme está relacionado com a elongação deste.

Segundo o gráfico de Pareto as variáveis independentes testadas apresentaram efeito significativo ( $p < 0,05$ ) sobre o teor de sólidos totais, entretanto, o glicerol e a interação deste com o amido exercem um efeito linear mais pronunciado sobre este parâmetro dos nanobiocompósitos (Figura 10).



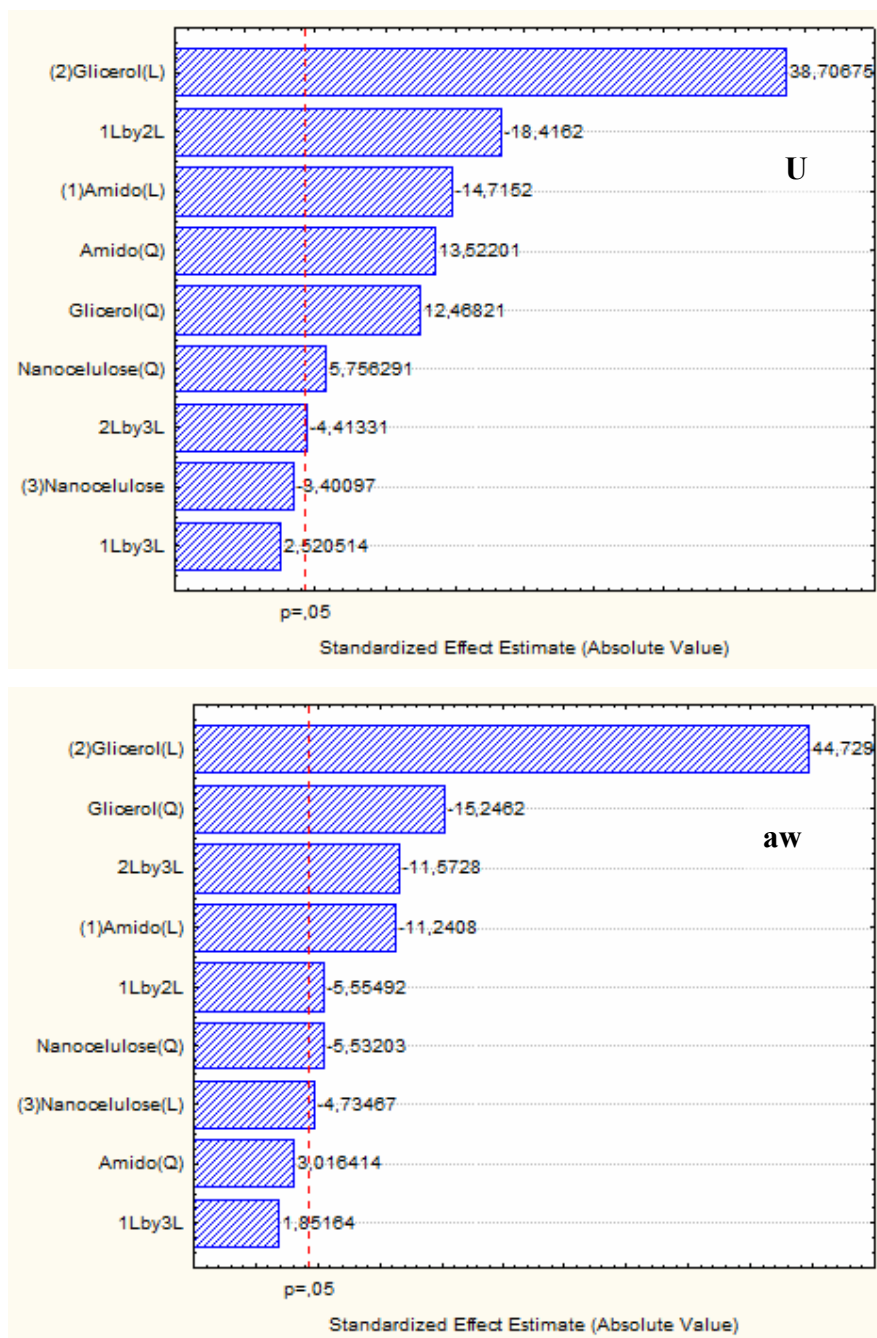
**Figura 10.** Gráfico de Pareto para a análise de Sólidos Totais.

É estabelecido na literatura que o principal fator na estabilidade de um alimento não é a umidade, mas sim a disponibilidade da água para o crescimento de microrganismos e reações químicas. O conceito de atividade de água ( $a_w$ ) é universalmente adotado por pesquisadores e especialistas da área de alimentos para quantificar a disponibilidade de água presente no alimento que permita o crescimento de microrganismos e o acontecimento de reações químicas. Neste contexto, o percentual de água presente nas embalagens biodegradáveis, medida através da  $a_w$ , é um parâmetro importante na utilização de um material ou biomaterial como embalagem. Produtos com  $a_w$  mais baixa geralmente estão menos sujeitos à degradação por microrganismos e à alterações químicas (MÜLLER et al., 2008). Os valores de  $a_w$  variaram de 0,638 a 0,710 entre as 17 formulações, e menores do que o controle (0,830) sendo assim

considerados produtos de umidade intermediária. De acordo com a Tabela 5, todos os filmes contendo nanocelulose de coco apresentaram uma diminuição significativa no teor de umidade e na aw, quando comparadas com o filme controle. A formulação F11 foi a que apresentou a menor aw ( $0,638 \pm 0,07$ ) e um menor percentual de umidade ( $15,50 \pm 1,22$ ). SILVA et al. (2011) formularam e caracterizaram filmes de amido contendo nanocelulose de eucalipto e encontraram valores de aw que variaram de 0,461 a 0,630, e ainda constataram que as formulações contendo maiores percentuais de nanocelulose possuíam menores aw. VEIGA-SANTOS (2004) relata uma faixa maior para a aw de filmes de amido de mandioca (0,53 a 0,89) e observou que a utilização de sacarose, açúcar invertido e fosfato de sódio, resultaram em aumento da aw quando comparadas as formulações entre si e com o controle.

A ANOVA (ANEXO I) e os gráficos de Pareto (Figuras 10 e 11) mostraram que sólidos totais, umidade e atividade de água sofrem efeitos significativos ( $p < 0,05$ ) das três variáveis independentes. O plastificante glicerol foi o que exerceu maior efeito nos três parâmetros. O glicerol é um plastificante hidrofílico que interage com as cadeias de amido aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a hidrofiliabilidade e a flexibilidade dos filmes plastificados (MALI et al, 2004). Neste trabalho, incorporou-se também os nanocristais de celulose, que também interagiu com as cadeias de amido e do glicerol. Quando o glicerol foi empregado sob baixas concentrações, os filmes apresentaram baixos valores de atividade de água e de umidade. Neste caso o glicerol exerceu um efeito contrário, de decréscimo da hidrofiliabilidade. O efeito antiplastificante já foi relatado por outros autores, ao avaliar este plastificante em diferentes combinações e com outros tipos de amido (LOURDIN et al., 1997; GAUDIN et al., 1999; GAUDIN et al., 2000; MALI et al., 2005; CHANG et al., 2006). As formulações F1, F2, F5 e F6 que contém 0,9% de plastificante, e a formulação F11 com 0,5%, foram as que apresentaram os menores valores de umidade e de aw, quando comparadas com as demais formulações e com o controle.

De acordo com LOURDIN et al. (1997), o efeito antiplastificante pode ser evidenciado pelo decréscimo da hidrofiliabilidade em baixos valores de aw e baixos teores de plastificante, sendo um indicativo de que interações mais fortes entre o plastificante e o biopolímero (amido) podem estar ocorrendo, neste caso, interações do tipo pontes de hidrogênio, que induzem a um decréscimo da mobilidade molecular e da capacidade de ligação com a água.



**Figura 11.** Gráficos de Pareto para as análises de umidade (U) e atividade de água (aw).

A incorporação dos nanocristais de celulose na matriz polimérica de amido de mandioca plastificada com glicerol resultou em uma diminuição nos valores de permeabilidade ao vapor de água. O valor da permeabilidade variou de  $5,89 \times 10^{-8}$  a  $6,40 \times 10^{-8}$   $\text{gH}_2\text{O} \cdot \mu\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$ , sendo muito menor que o controle ( $9,7 \times 10^{-8}$   $\text{gH}_2\text{O} \cdot \mu\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$ ) (Tabela 5). A formulação F13 que contém o menor percentual de nanocelulose (0,1% m/m) apresentou a maior permeabilidade entre as amostras, ( $6,40 \times 10^{-8}$   $\text{gH}_2\text{O} \cdot \mu\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$ ), enquanto que a formulação F14 que possui o maior

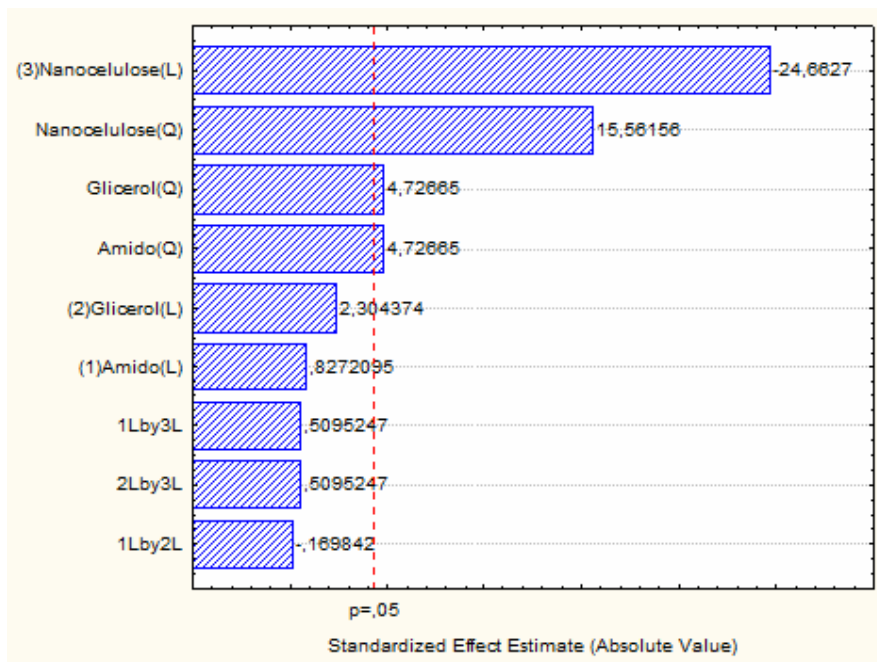
percentual de nanocelulose (0,5% m/m) apresentou o menor valor ( $5,89 \times 10^{-8}$   $\text{H}_2\text{O} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$ ), havendo assim uma redução de 34,0% e 39,3% neste parâmetro, respectivamente, quando se compara ao filme controle. A presença dos nanocristais de celulose na matriz, em qualquer concentração, promove uma redução nos valores de permeabilidade ao vapor de água, levando a alterações na estrutura dos nanobiocompósitos, isso porque os nanocristais, associados ao glicerol, agem como uma barreira e diminuem os espaços livres na matriz polimérica dificultando a passagem do vapor (MÜLLER et al., 2008; BECK et al., 2005; ANGLES & DUFRESNE, 2001). Resultados semelhantes ao deste estudo foram encontrados por LU et al. (2005), WANG et al. (2006) e CAO et al. (2008), para nanocompósitos com matrizes de amido e proteína e amido, respectivamente, contendo nanocelulose de línter de algodão (LU et al., 2005; WANG et al., 2006) e de cânhamo (CAO et al., 2008).

Nos estudos realizados por SOUZA (2010) e REIS (2011) que incorporaram fibras de manga (polpa) em filmes contendo uma matriz de amido de mandioca, portanto sem nanofios, a permeabilidade variou de  $6,62 \times 10^{-8}$  a  $10,55 \times 10^{-8}$   $\text{H}_2\text{O} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$  e  $6,74 \times 10^{-8}$  a  $9,55 \times 10^{-8}$   $\text{H}_2\text{O} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$ , respectivamente.

A ANOVA (ANEXO I) e o gráfico de Pareto mostram que as variáveis independentes exercem efeito significativo ( $p < 0,05$ ) representados por funções quadráticas e lineares, com relação a concentração de nanocelulose (L e Q), glicerol (Q) e amido (Q) sobre a TPVA (taxa de permeabilidade ao vapor de água) dos nanobiocompósitos (Figura 12). Este gráfico também mostra que a concentração de nanocelulose de coco influencia diretamente na permeabilidade ao vapor de água, e à medida que se aumenta a concentração destas nanopartículas nos nanobiocompósitos, a permeabilidade ao vapor de água diminui ( $R^2 = 0,98$ ).

O tratamento dos dados experimentais para as diferentes formulações resultam em uma equação polinomial de segunda ordem para cada superfície de resposta gerada, para a espessura (E), sólidos totais (ST), umidade (U), atividade de água (aw) e permeabilidade ao vapor de água (TPVA) (Tabela 6, ANEXO I) dos nanobiocompósitos, em função das variáveis independentes, amido de mandioca (%),  $X_1$ ), glicerol (%),  $X_2$ ), nanocelulose (%),  $X_3$ ) e a interação entre elas ( $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ). Na Figura 13 são apresentados os gráficos de superfície de resposta gerados entre as interações Amido x Glicerol, Amido x Nanocelulose e Nanocelulose x Glicerol e os parâmetros de espessura (E), sólidos totais (ST), umidade (U), atividade de água (aw) e permeabilidade ao vapor de água (TPVA) para as 17 formulações.



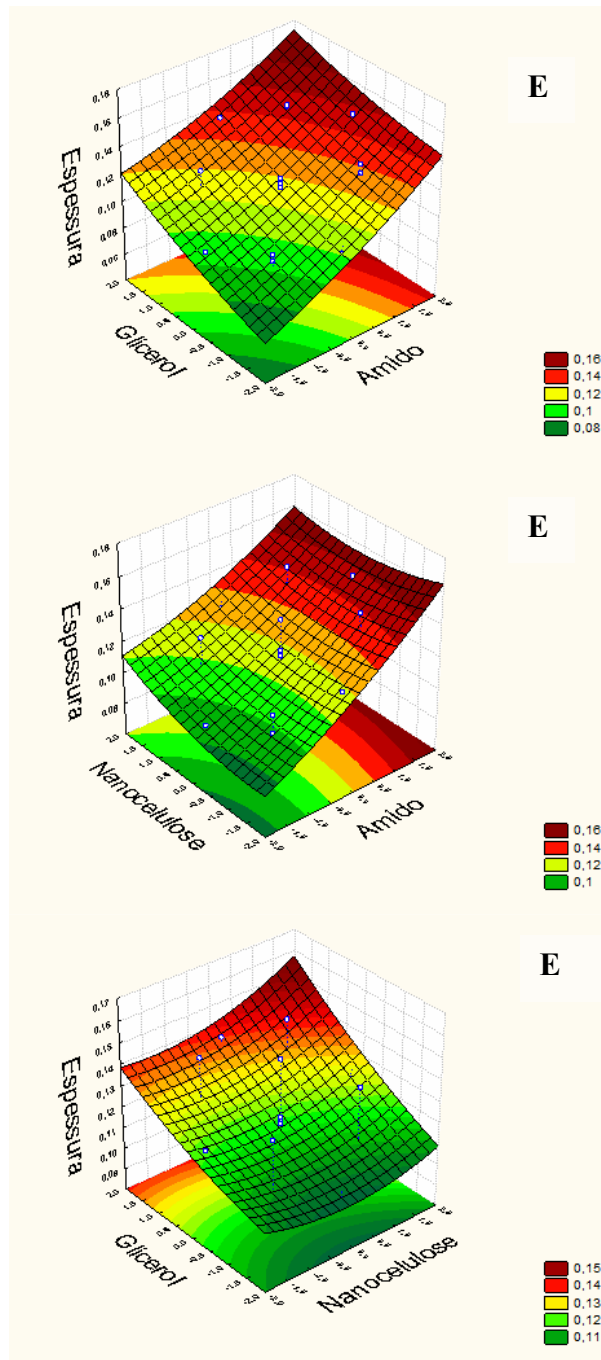


**Figura 12.** Gráfico de Pareto para a análise de permeabilidade ao vapor de água.

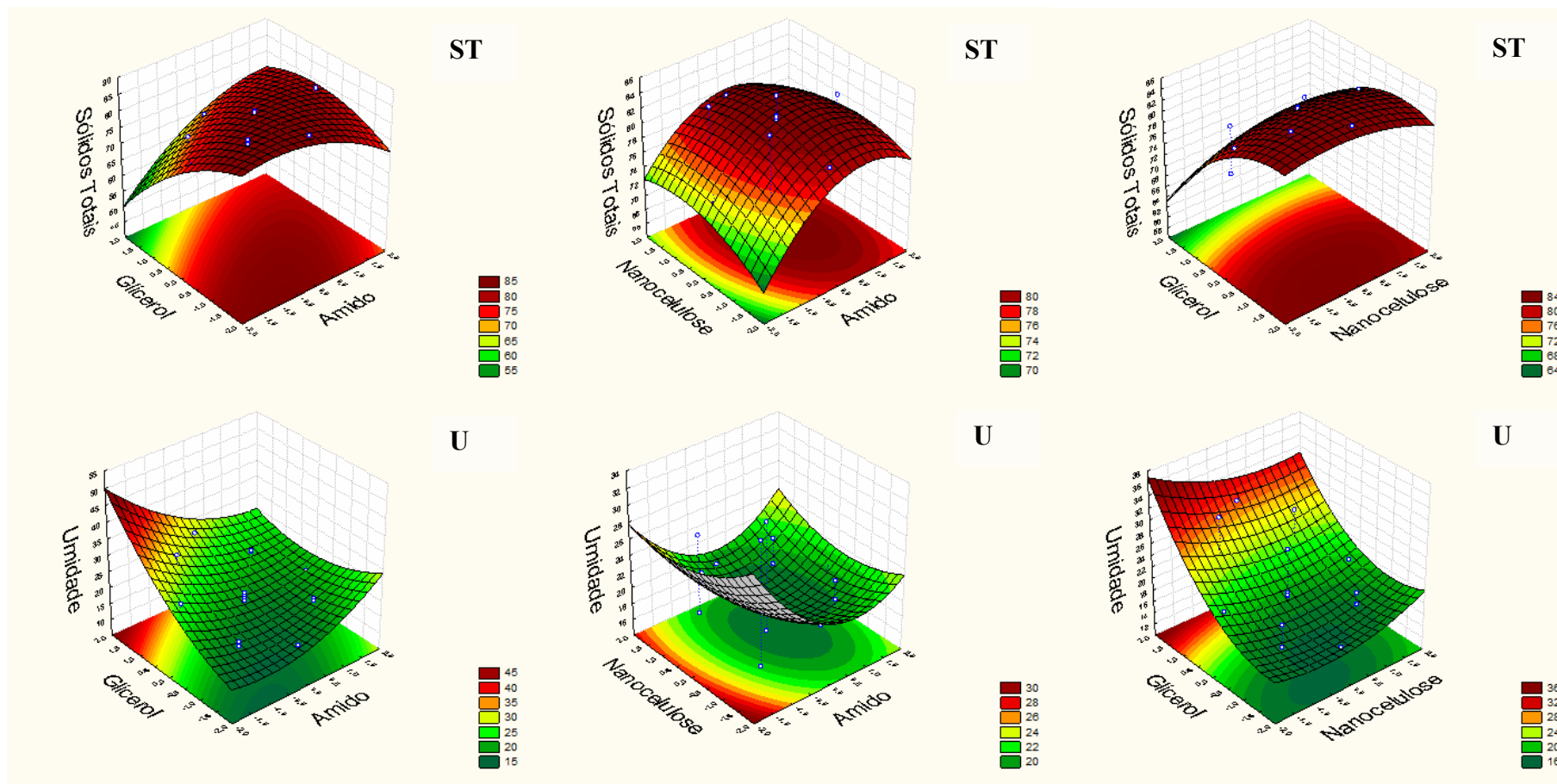
Constatou-se que apesar do teor de nanocelulose incorporado nos nanobiocompósitos exercer efeito significativo ( $p < 0,05$ ) sobre todas as variáveis dependentes avaliadas, as variáveis independentes que exerceram influência mais acentuada foram os teores de glicerol e de amido. A permeabilidade ao vapor de água foi a única variável dependente que sofreu maior influência da concentração de nanocelulose.

**Tabela 6.** Equações do modelo e R<sup>2</sup> (coeficiente de determinação) para Espessura (E, mm), Sólidos Totais (ST, %), Umidade (U, %), Atividade de Água (AW), Permeabilidade ao vapor de água (TPVA, gH<sub>2</sub>O.µm/m<sup>2</sup>.h.mmHg) dos filmes, X<sub>1</sub>= Amido de mandioca, X<sub>2</sub>= Glicerol e X<sub>3</sub>= Nanocelulose

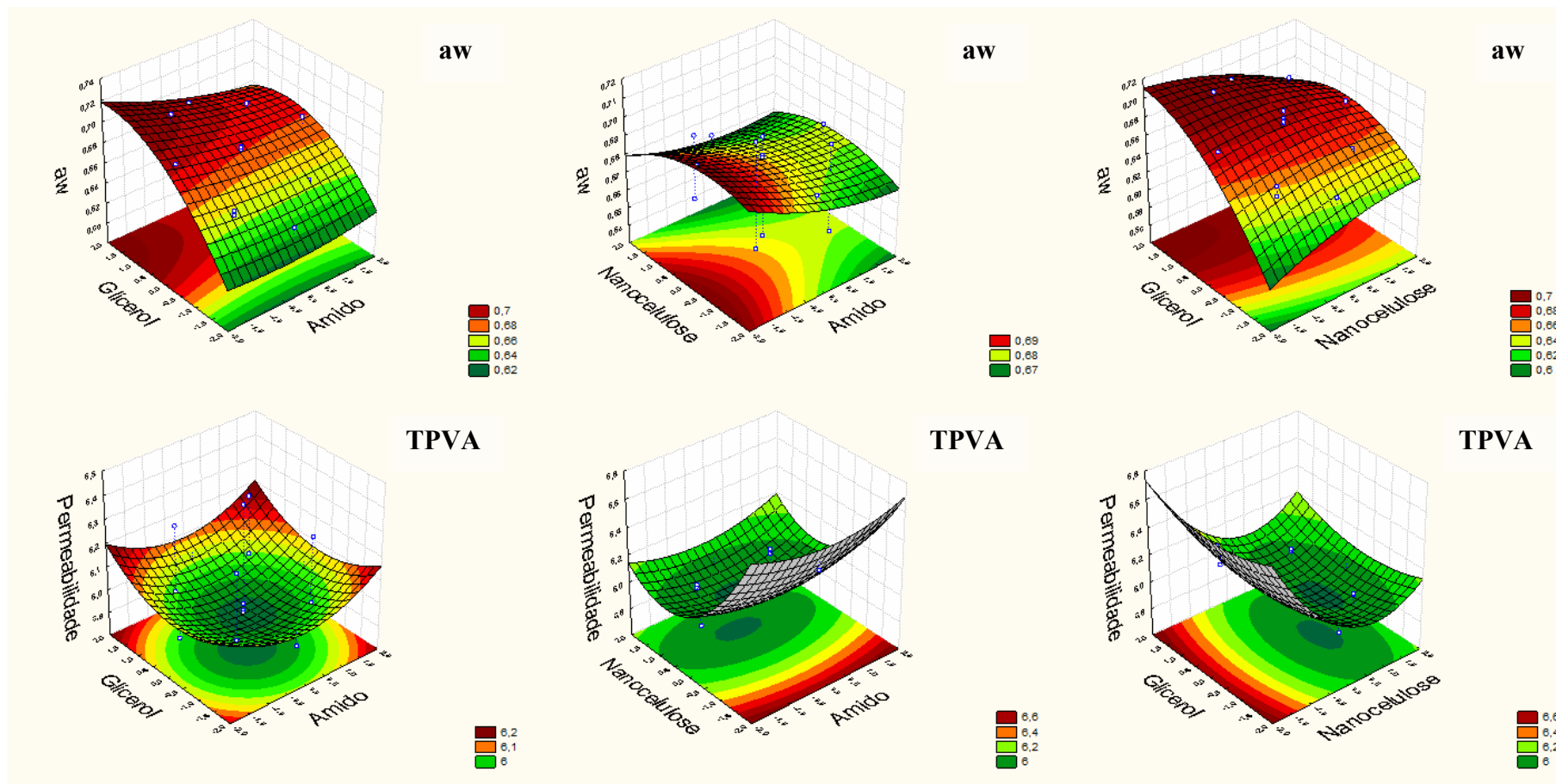
Parâmetros	Equação	R <sup>2</sup>	Parâmetros	Equação	R <sup>2</sup>
<b>E: X<sub>1</sub>xX<sub>2</sub></b>	$0,117 + 0,015X_1 + 0,014X_1^2 + 0,009Y_1 + 0,001Y_1^2 - 0,001X_1Y_1$	0,97	<b>U: X<sub>2</sub>xX<sub>3</sub></b>	$18,37 + 3,834Y_1 + 1,359Y_1^2 - 0,336X_1 + 0,627X_1^2 - 0,571X_1Y_1$	0,97
<b>E: X<sub>1</sub>xX<sub>3</sub></b>	$0,117 + 0,015X_1 + 0,014X_1^2 + 0,024Y_1 + 0,001Y_1^2 - 0,001X_1Y_1$	0,97	<b>AW: X<sub>1</sub>xX<sub>2</sub></b>	$0,682 - 0,004X_1 + 0,001X_1^2 + 0,018Y_1 - 0,006Y_1^2 - 0,003X_1Y_1$	0,97
<b>E: X<sub>2</sub>xX<sub>3</sub></b>	$0,117 + 0,009Y_1 + 0,009Y_1^2 + 0,024X_1 + 0,001X_1^2 + 0,001X_1Y_1$	0,97	<b>AW: X<sub>1</sub>xX<sub>3</sub></b>	$0,682 - 0,004X_1 + 0,001X_1^2 - 0,019Y_1 - 0,002Y_1^2 + 0,001X_1Y_1$	0,97
<b>ST: X<sub>1</sub>xX<sub>2</sub></b>	$81,62 + 1,458X_1 - 1,474X_1^2 - 3,834Y_1 - 1,359Y_1^2 - 2,387X_1Y_1$	0,97	<b>AW: X<sub>2</sub>xX<sub>3</sub></b>	$0,682 + 0,018Y_1 - 0,006Y_1^2 - 0,019X_1 - 0,002X_1^2 - 0,006X_1Y_1$	0,97
<b>ST: X<sub>1</sub>xX<sub>3</sub></b>	$81,62 + 1,458X_1 - 1,474X_1^2 + 0,336Y_1 - 0,627Y_1^2 - 0,326 X_1Y_1$	0,97	<b>TPVA: X<sub>1</sub>xX<sub>2</sub></b>	$5,939 + 0,004X_1 + 0,029X_1^2 + 0,013Y_1 + 0,029Y_1^2 - 0,001X_1Y_1$	0,98
<b>ST: X<sub>2</sub>xX<sub>3</sub></b>	$81,62 - 3,834Y_1 - 1,359Y_1^2 + 0,336X_1 - 0,627X_1^2 - 0,571 X_1Y_1$	0,97	<b>TPVA: X<sub>1</sub>xX<sub>3</sub></b>	$5,939 + 0,004X_1 + 0,029X_1^2 - 0,138Y_1 + 0,096Y_1^2 - 0,003X_1Y_1$	0,98
<b>U: X<sub>1</sub>xX<sub>2</sub></b>	$18,37 - 1,458X_1 + 1,474X_1^2 + 3,834Y_1 + 1,359Y_1^2 - 2,387X_1Y_1$	0,97	<b>TPVA: X<sub>2</sub>xX<sub>3</sub></b>	$5,939 + 0,012Y_1 + 0,029Y_1^2 - 0,138X_1 + 0,096X_1^2 + 0,003X_1Y_1$	0,98
<b>U: X<sub>1</sub>xX<sub>3</sub></b>	$18,37 - 1,458X_1 + 1,474X_1^2 - 0,336Y_1 + 0,627Y_1^2 + 0,3262X_1Y_1$	0,97			



**Figura 13.** Superfícies de resposta geradas para as interações das variáveis independentes (amido, glicerol e nanocelulose) sobre as variáveis dependentes: espessura (E), sólidos totais (ST), umidade (U), atividade de água (aw) e permeabilidade ao vapor de água (TPVA) para as 17 formulações de nanobiocompósitos.



Continuação da Figura 13.



Continuação da Figura 13.

### 4.3 Propriedades mecânicas dos nanobiocompósitos

A incorporação da solução de nanocelulose de coco aos filmes biodegradáveis de amido de mandioca plastificados com glicerol, em diferentes concentrações, resultou em alteração das propriedades mecânicas de todas as formulações estudadas (Tabela 7). Os nanocristais de celulose de coco foram eficazes para aumentar a tensão máxima em até 1.619% (F11) quando se compara com o controle (filme de amido sem nanocelulose). Destaca-se que esta propriedade foi significativamente alterada ( $p < 0,05$ ) com a incorporação de nanocelulose em todas as concentrações estudadas (0,1 a 0,5%).

O valor do módulo de *Young* (elasticidade) também aumentou significativamente ( $p < 0,05$ ) com a incorporação de nanocelulose. As formulações F10, F6 e F11 apresentaram um aumento de 3.419, 5.525 e 47.090% neste parâmetro, respectivamente, quando comparados com o filme controle. Entretanto, como já era esperado, houve uma diminuição na deformação na ruptura ( $\epsilon$ ) de todas as formulações contendo nanocelulose coco, provavelmente devido ao aumento da rigidez destes filmes, o que reflete uma diminuição da capacidade dúctil do nanomaterial, comportamento geralmente esperado quando um componente mais rígido, no caso as nanopartículas de celulose, é adicionado a um outro material mais flexível, o amido. Esse efeito pode ser atribuído ao fenômeno de percolação mecânica dos nanocristais de celulose e a formação de uma rede contínua da nanocelulose, ligadas por interações de hidrogênio, ou a uma boa dispersão dos nanocristais na matriz, o que indicaria uma boa interação entre os componentes do filme.

SAMIR et al. (2005), relata que os nanocristais de celulose são regiões que crescem sob condições controladas, o que permite a formação de cristais individuais de alta pureza e essa estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade.

A formulação F11 (4,5% de amido, 0,5% de glicerol e 0,3% de nanocelulose) foi a que apresentou uma maior diminuição no percentual de deformação, 94%, e a formulação F12 (4,5% de amido, 2,5% de glicerol e 0,3% de nanocelulose) foi a que apresentou uma menor diminuição, 11,4%, quando se compara com o filme controle (deformação de 100,44%) (Tabela 7).

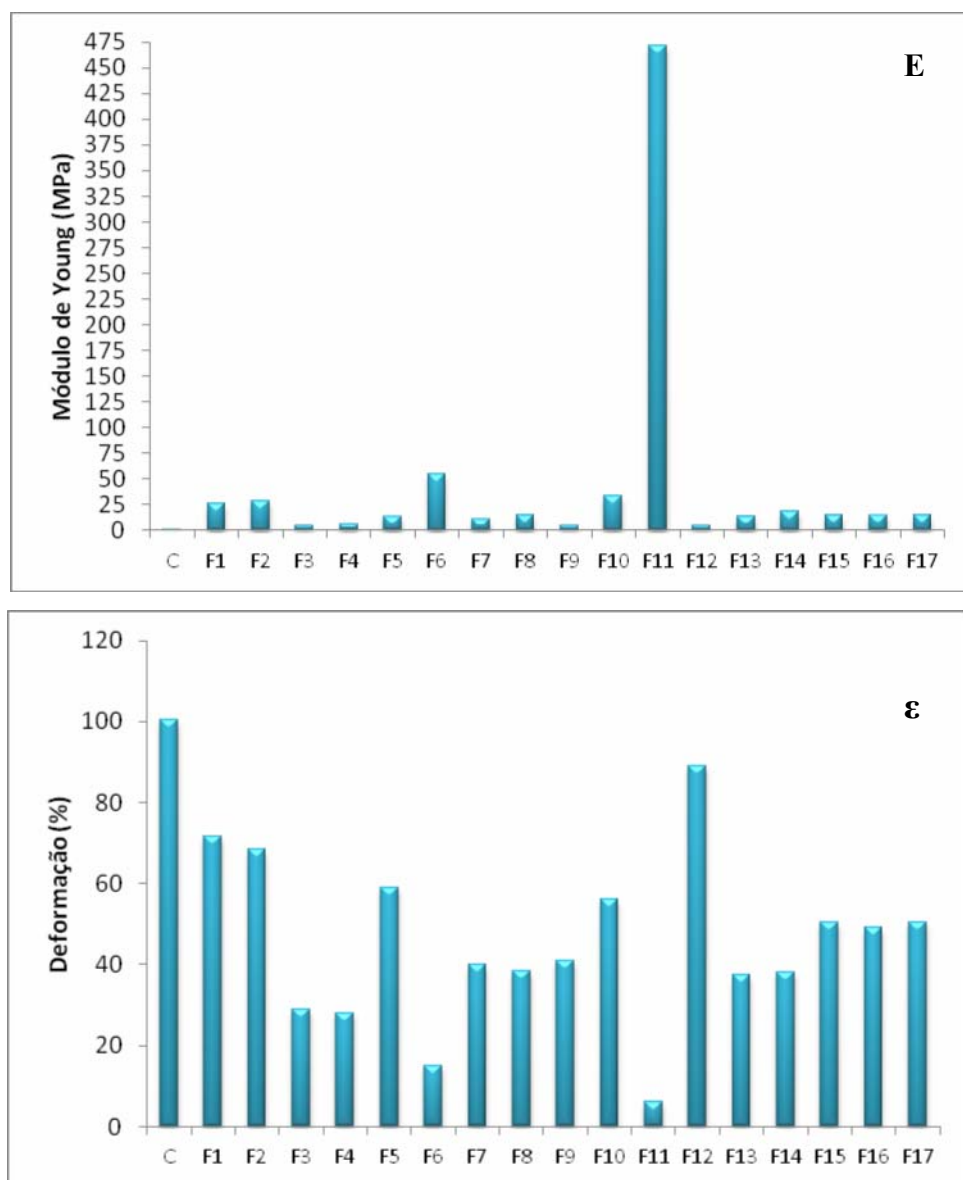
**Tabela 7.** Médias ( $\pm$  desvio padrão) das análises de propriedades mecânicas das diferentes formulações e controle. E (Módulo de *Young* - MPa);  $\sigma$  (tensão máxima - MPa);  $\epsilon$  (Deformação - %).

F	% Amido	% Glicerol	% Nanocelulose	E (MPa)	$\uparrow$ E (%)	$\sigma$ (MPa)	$\uparrow \sigma$ (%)	$\epsilon$ (%)	$\downarrow \epsilon$ (%)
Controle	4,50	1,50	-	1,00 $\pm$ 0,24	-	0,87 $\pm$ 0,12 <sup>f</sup>	-	100,44 $\pm$ 4,05	-
F1	3,60	0,90	0,18	26,71 $\pm$ 1,41	2.670	2,81 $\pm$ 0,11	323	71,72 $\pm$ 1,01	28,6
F2	3,60	0,90	0,42	29,19 $\pm$ 0,97	2.919	3,01 $\pm$ 0,32	346	68,38 $\pm$ 1,75	31,9
F3	3,60	2,10	0,18	4,56 $\pm$ 0,32 <sup>a</sup>	456	0,91 $\pm$ 0,07 <sup>a,f</sup>	105	29,00 $\pm$ 0,89	71,1
F4	3,60	2,10	0,42	5,89 $\pm$ 0,83	589	1,03 $\pm$ 0,10 <sup>a,c</sup>	118	27,91 $\pm$ 1,30	72,2
F5	5,40	0,90	0,18	13,25 $\pm$ 1,52 <sup>b</sup>	1.325	1,89 $\pm$ 0,21 <sup>b,d</sup>	217	59,02 $\pm$ 1,17	41,2
F6	5,40	0,90	0,42	55,25 $\pm$ 7,20	5.525	3,82 $\pm$ 0,36	439	14,91 $\pm$ 1,11	85,15
F7	5,40	2,10	0,18	10,98 $\pm$ 0,95	1.098	1,59 $\pm$ 0,08	183	40,00 $\pm$ 1,01	60,2
F8	5,40	2,10	0,42	15,09 $\pm$ 1,06 <sup>c</sup>	1.509	1,91 $\pm$ 0,15 <sup>b,d</sup>	219	38,36 $\pm$ 0,91	61,8
F9	3,00	1,50	0,30	4,81 $\pm$ 0,65 <sup>a,d</sup>	481	1,01 $\pm$ 0,11 <sup>a,c</sup>	116	40,86 $\pm$ 1,13	59,3
F10	6,00	1,50	0,30	34,19 $\pm$ 1,13	3.419	3,22 $\pm$ 0,41	370	56,18 $\pm$ 1,20	55,9
F11	4,50	0,50	0,30	470,9 $\pm$ 9,07	47.090	14,09 $\pm$ 1,22	1.619	6,01 $\pm$ 0,43	94,0
F12	4,50	2,50	0,30	4,89 $\pm$ 0,43 <sup>a</sup>	489	1,06 $\pm$ 0,03 <sup>c</sup>	122	89,02 $\pm$ 1,54	11,4
F13	4,50	1,50	0,10	13,93 $\pm$ 0,90 <sup>b</sup>	1.393	1,81 $\pm$ 0,89 <sup>d</sup>	208	37,54 $\pm$ 1,21	62,6
F14	4,50	1,50	0,50	18,98 $\pm$ 1,21	1.898	4,02 $\pm$ 0,18	462	37,98 $\pm$ 0,87	62,2
F15*	4,50	1,50	0,30	15,04 $\pm$ 0,76 <sup>c,d</sup>	1.504	2,45 $\pm$ 0,35 <sup>e</sup>	281	50,29 $\pm$ 1,09 <sup>a</sup>	50,1
F16*	4,50	1,50	0,30	14,94 $\pm$ 1,45 <sup>c,d</sup>	1.494	2,05 $\pm$ 0,64 <sup>e</sup>	277	49,16 $\pm$ 0,98 <sup>a</sup>	51,0
F17*	4,50	1,50	0,30	15,13 $\pm$ 0,82 <sup>d</sup>	1.513	2,42 $\pm$ 0,65 <sup>e</sup>	278	50,36 $\pm$ 1,22 <sup>a</sup>	49,9

Formulações (F); \* Pontos Centrais.  $\uparrow$ ou  $\downarrow$ : aumento ou diminuição em relação ao controle.

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.

Os gráficos da Figura 14 apresentam os valores de módulo de *Young* e de deformação, respectivamente, para as 17 formulações contendo nanocelulose de coco, de forma a ilustrar os comportamentos mecânicos dos nanobiocompósitos. Analisando os gráficos foi possível observar que houve diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as amostras.



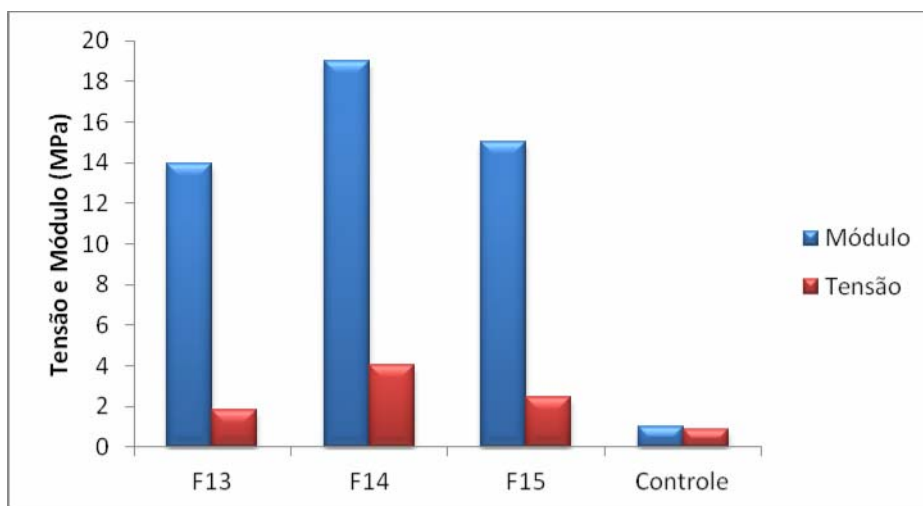
**Figura 14.** Comportamento do módulo de *Young* (E - MPa) e deformação ( $\epsilon$  - %) das diferentes formulações dos nanobiocompósitos e controle.

Para avaliar o efeito dos nanocristais nas propriedades mecânicas apresentadas pelos nanobiocompósitos, sem levar em consideração as outras variáveis independentes



(amido de mandioca e glicerol) comparou-se os resultados encontrados para as formulações F13 (0,1% de nanocelulose), F14 (0,5% de nanocelulose) e F15 (0,3% de nanocelulose), as quais possuem diferentes percentuais de nanocelulose e os mesmos percentuais de amido de mandioca (4,5%) e glicerol (1,5%) e com o controle (4,5% de amido de mandioca e 1,5% de glicerol). É possível observar que a formulação F14, que possui o maior percentual de nanocelulose incorporada (0,5%), apresenta os maiores valores de módulo de *Young* (18,98 MPa) e de tensão (4,02 MPa), seguida pela formulação F15, que apresenta valores de 15,04 MPa e 2,45 MPa para módulo e tensão, respectivamente. A formulação F13 apresentou valores de módulo de *Young* (13,93 MPa) e tensão (1,81 MPa) inferiores aos das formulações F14 e F15, e isso está relacionado ao menor percentual de nanocelulose incorporada (0,1%). Comparando estas formulações com o controle, observa-se um aumento do módulo de *Young* de 1.393, 1.898 e 1.504% para as formulações F13, F14 e F15, respectivamente, e um aumento de 208, 462 e 281% para a tensão das mesmas formulações.

A Figura 15 apresenta a comparação dos valores de módulo *Young* e tensão para as formulações F13, F14 e F15 e para o controle, todas com o mesmo percentual de amido de mandioca e glicerol e diferentes concentrações de nanocelulose incorporados. A partir desta análise comparativa é possível concluir que os nanocristais de celulose de coco são responsáveis por melhorar as propriedades de tensão e módulo dos filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol.



**Figura 15.** Comportamento módulo de *Young* (E - MPa) e tensão máxima ( $\sigma$  - MPa) das formulações F13 (0,1% de nanocelulose), F14 (0,5% de nanocelulose), F15 (0,3% de nanocelulose) e controle (0% de nanocelulose).

As formulações que apresentaram as melhores propriedades de módulo, tensão e deformação foram selecionadas para avaliar a estabilidade dessas propriedades durante o armazenamento por 90 dias. Foram monitoradas as formulações F10 e F11, que apresentaram excelentes resultados para módulo e tensão, e a formulação F1, que apesar de possuir menores valores nestes parâmetros, apresentou um elevado percentual de deformação quando comparada com as outras formulações.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados para módulo de *Young*, tensão e percentual de deformação das formulações F1, F10 e F11 ao longo de 90 dias mantidas a 60% UR, a 23°C. Foi constatado que as propriedades mecânicas destas formulações não foram significativamente alteradas ( $p > 0,05$ ) durante o armazenamento. Portanto, os nanobiocompósitos apresentam uma grande estabilidade com relação às propriedades mecânicas, conforme demonstrado na Tabela 8 e Figura 16, podendo ser utilizados como embalagens para diversos tipos de produtos que necessitam de um armazenamento prolongado.

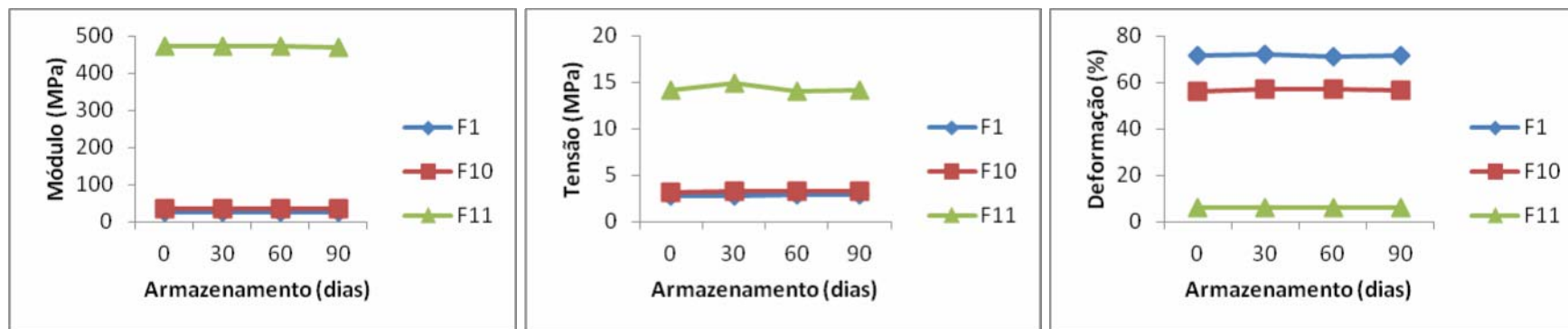
A boa dispersão dos nanocristais na matriz em que estes são incorporados é de extrema importância para que as propriedades mecânicas, como, tensão máxima e módulo de *Young*, sejam melhoradas. Isso pode ser comprovado através do estudo realizado por LJUNGBERG et al. (2005), que incorporaram nanocelulose de tunicados a uma matriz de polipropileno, através de três diferentes alternativas resultando em superfícies e características de dispersão variadas (com agregados de cristais de nanocelulose e sem tratamento superficial, com agregados de cristais de nanocelulose e com inserção de maleato de polipropileno na superfície, e com cristais de nanocelulose individualizados e dispersos com surfactante). Os filmes com os agregados de nanocelulose se apresentaram opacos, enquanto que o filme com surfactante se apresentou transparente. Os filmes confeccionados com agregados de nanocelulose apresentaram resistência mais baixa comparando aos nanocristais individualizados. Os autores constataram que o modo de dispersão da nanocelulose é um aspecto importante e que afeta a qualidade do filme.

CAO et al. (2008) relatam tendência semelhante ao deste estudo, quando formularam e caracterizaram mecanicamente filmes biodegradáveis de amido termoplástico e nanocelulose de fibras de cânhamo como material de reforço. A resistência (tensão máxima) aumentou de 3,9 MPa para 111,5 MPa quando o teor de nanocelulose passou de 0% para 30% . Para as mesmas concentrações de nanocelulose, o módulo de *Young* passou de 31,9 MPa para 823,9 MPa, respectivamente.

**Tabela 8.** Médias ( $\pm$  desvio padrão) das análises de propriedades mecânicas das formulações F1, F10 e F11 após 90 dias de armazenamento. E (módulo de *Young* - MPa);  $\sigma$  (tensão máxima);  $\epsilon$  (Deformação - %).

	Armazenamento (dias)											
	E (MPa)				$\sigma$ (MPa)				$\epsilon$ (%)			
	0	30	60	90	0	30	60	90	0	30	60	90
<b>F1</b>	26,71 $\pm$ 1,41 <sup>a</sup>	26,79 $\pm$ 1,24 <sup>a</sup>	26,76 $\pm$ 1,14 <sup>a</sup>	26,69 $\pm$ 1,09 <sup>a</sup>	2,81 $\pm$ 0,11 <sup>b</sup>	2,79 $\pm$ 0,09 <sup>b</sup>	2,89 $\pm$ 0,14 <sup>b</sup>	2,92 $\pm$ 0,23 <sup>b</sup>	71,72 $\pm$ 1,01 <sup>c</sup>	71,71 $\pm$ 1,21 <sup>c</sup>	71,73 $\pm$ 1,12 <sup>c</sup>	71,79 $\pm$ 1,09 <sup>c</sup>
<b>F10</b>	34,19 $\pm$ 1,13 <sup>a</sup>	34,21 $\pm$ 1,21 <sup>a</sup>	34,23 $\pm$ 1,17 <sup>a</sup>	34,15 $\pm$ 1,32 <sup>a</sup>	3,22 $\pm$ 0,41 <sup>b</sup>	3,28 $\pm$ 0,37 <sup>b</sup>	3,32 $\pm$ 0,21 <sup>b</sup>	3,29 $\pm$ 0,17 <sup>b</sup>	56,18 $\pm$ 1,20 <sup>c</sup>	56,27 $\pm$ 1,17 <sup>c</sup>	56,29 $\pm$ 1,19 <sup>c</sup>	56,25 $\pm$ 1,10 <sup>c</sup>
<b>F11</b>	470,9 $\pm$ 9,07 <sup>a</sup>	471,7 $\pm$ 9,23 <sup>a</sup>	471,2 $\pm$ 8,18 <sup>a</sup>	469,8 $\pm$ 10,01 <sup>a</sup>	14,09 $\pm$ 1,22 <sup>b</sup>	14,15 $\pm$ 1,15 <sup>b</sup>	14,11 $\pm$ 1,34 <sup>b</sup>	14,12 $\pm$ 1,09 <sup>b</sup>	6,01 $\pm$ 0,43 <sup>c</sup>	6,12 $\pm$ 0,19 <sup>c</sup>	6,09 $\pm$ 0,33 <sup>c</sup>	6,02 $\pm$ 0,41 <sup>c</sup>

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma linha, para a mesma análise, não apresentam diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.



**Figura 16.** Estabilidade das propriedades mecânicas das formulações F1, F10 e F11 durante 90 dias de armazenamento (E: módulo de *Young* – MPa);  $\sigma$ : Tensão Máxima - MPa; e  $\epsilon$ : Deformação - %).

WANG et al. (2010), desenvolveram por *casting* nanocompósitos de amido, contendo poliuretano com concentrações variadas de nanocelulose e avaliaram a resistência à tração, módulo de *Young* e tensão na ruptura dos materiais. Foi observado que com a incorporação de 1% de nanocelulose na matriz aumentou a resistência à tração dos nanocompósitos de 5,4 para 12,7 MPa, o módulo de *Young* de 0,5 para 1,8 MPa, e a tensão de ruptura foi aumentada de 35,8 para 84,6 MPa, em comparação com controle, tendo portanto um aumento significativo em percentual de 135%, 252% e 136%, respectivamente.

ROSA et al. (2009) prepararam nanocompósitos de borracha natural reforçados com nanocristais de celulose de coco e investigaram o comportamento mecânico desses materiais. Os resultados do ensaio de tração mostraram que houve um aumento de 50 e 40% no valor da tensão de ruptura e no módulo de *Young* respectivamente, e uma redução de aproximadamente 50% na deformação na ruptura para o nanocompósito com 10% de nanocelulose. Os autores constataram que as nanopartículas exerceram função de reforço no nanocompósito e não simplesmente de carga.

Filmes biodegradáveis de amido, plastificado com glicerol e incorporados com nanocelulose de línter de algodão (1 a 30%) foram avaliados e resultou em um aumento na resistência mecânica, que passou de 2,5 para 7,8 MPa, e no módulo de *Young*, que aumentou de 36 para 301 MPa (LU et al., 2005). Nanocristais de celulose obtidos a partir do línter de algodão também foram incorporados em filmes de proteína de soja termoplástica, plastificada com glicerol e a resistência do filme passou de 5,8 MPa (0% de nanocelulose) para 8,1 MPa (30% de nanocelulose) e o módulo de *Young* aumentou de 44,7 MPa para 133,2 MPa para as mesmas concentrações WANG et al. (2006).

BENINI (2011) incorporaram fibras de coco branqueada (celulose) em poliestireno de alto impacto (HIPS) como matriz termoplástica, e a tensão máxima e o módulo de *Young* foram de 23,7 MPa e 3,0 MPa respectivamente, para os compósitos contendo 30% de fibras. Os valores relatados são semelhantes aos encontrados neste estudo para as formulações F1, F2, F6 e F10, e bastante inferiores para a formulação F11. Isso pode indicar que a celulose do coco, mesmo quando incorporada a uma matriz de HIPS, não consegue promover o aumento da resistência mecânica tão eficientemente quanto os nanocristais obtidos desta fonte de celulose. Ressalta-se ainda que os nanocristais de celulose foram incorporados em uma matriz menos resistente, o amido, que foi a utilizada neste estudo.

PAIVA et al. (2006), prepararam e caracterizaram nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica comercial em diferentes concentrações (2,5 a 10%) pela técnica de intercalação do fundido em extrusora de dupla rosca, e encontraram valores de 371,4 MPa para o módulo e 29,9 MPa para a tensão máxima em nanocompósitos contendo 10% de montmorilonita organofílica. Apesar da matriz utilizada no estudo, ser uma matriz sintética, os resultados obtidos neste estudo para módulo e tensão máxima, na formulação F11, que contém 0,30% de nanocelulose incorporadas em uma matriz biodegradável de amido, são semelhantes, sendo encontrado para este filme valores de 470,9 MPa para o módulo e 14,09 MPa para a tensão (Tabela 7).

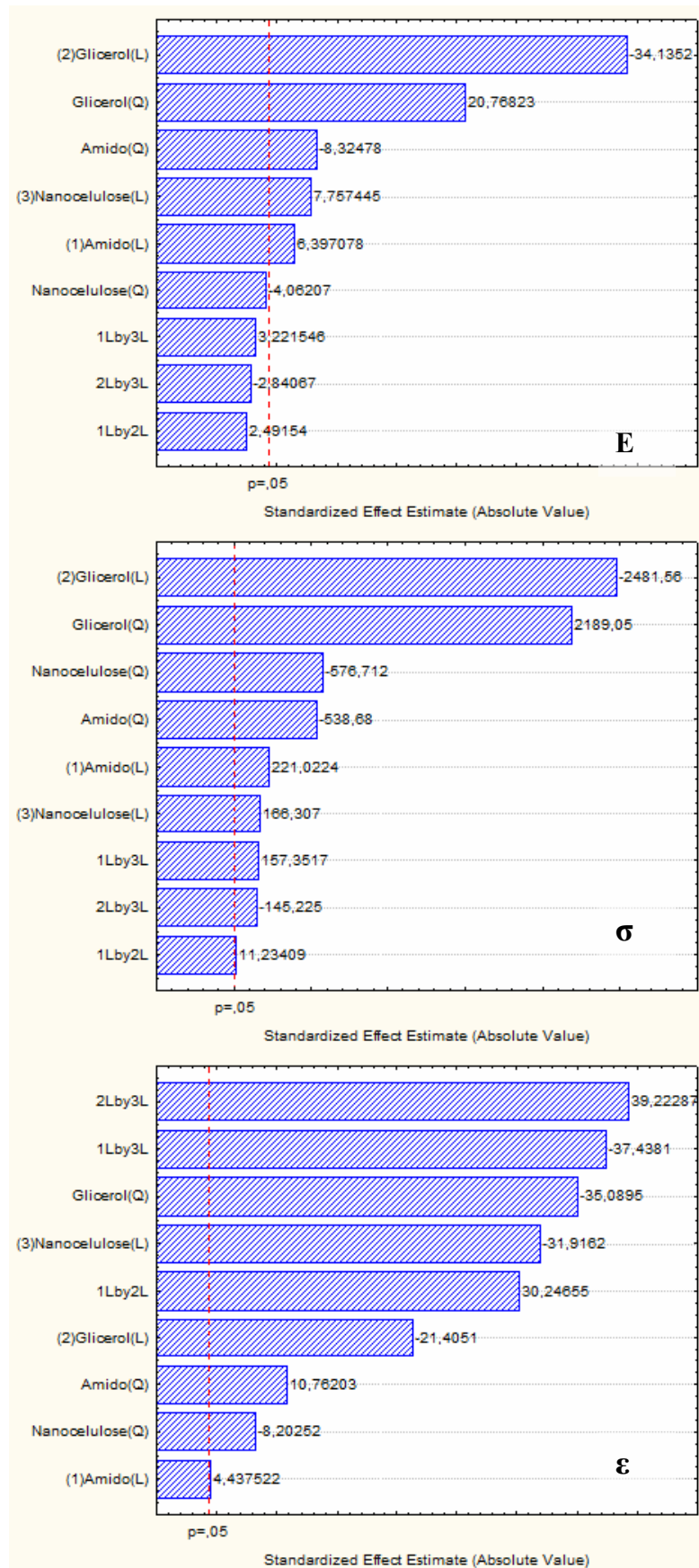
No estudo desenvolvido por SEYDIBEYOGLU e OKSMAN (2008) sobre compósitos contendo poliuretano e microfibrilas de celulose, foi observado que com a adição de 16,5% das nanofibras de celulose na matriz, houve um aumento de cerca de 500% na resistência, e 3000% no módulo, demonstrando assim um aumento significativo nas propriedades mecânicas da matriz polimérica. LEITNER et al. (2007), prepararam nanocompósitos de álcool polivinílico (PVA) com uma gama de diferentes proporções de nanocelulose (00-90% em peso). Com um teor de nanocelulose de 50% em peso, o módulo de *Young* do PVA aumentou em 20% e a resistência à tração aumentou em 3,5%. SOUZA (2010) produziu por *casting* nanocompósitos com matriz sintética de PVA incorporados com nanocelulose de curauá. Um aumento significativo foi observado na tensão máxima de 36 e 44% com a adição de 4% e 5% de nanocristais, respectivamente. Os nanocompósitos com adição de 4% em peso de nanocristais apresentaram um módulo de *Young* 67% superior ao do filme de PVA puro, enquanto que com a adição de 5% de nanocristais, o aumento foi de até 450%.

Já está bem descrito na literatura, e relatado neste estudo, que os nanocristais de celulose, obtidos de qualquer fonte natural, são responsáveis por melhorar as propriedades mecânicas quando incorporados aos filmes, sejam eles compostos de matrizes biodegradáveis ou sintéticas. Entretanto, destaca-se, que neste estudo, a incorporação da nanocelulose não pode ser observada isoladamente como parâmetro exclusivo para promover o aumento das propriedades mecânicas (módulo e tensão). Isso porque as formulações foram preparadas com variação de outras variáveis, amido e glicerol. De acordo com os gráficos de Pareto para tensão e módulo (Figura 17), o plastificante glicerol também exerce um papel importante para melhorar as propriedades mecânicas dos nanobiocompósitos preparados. O glicerol é uma molécula pequena, o

que facilita a sua inserção entre as cadeias dos polímeros exercendo conseqüentemente maior influência nas propriedades mecânicas dos mesmos. Os grupos polares (-OH) das moléculas do plastificante acarretam em interações do tipo plastificante-polímero, em substituição às interações polímero-polímero nas misturas poliméricas. Ademais, com o tratamento térmico o amido sofre uma modificação estrutural, facilitando a interação do glicerol com sua cadeia, permitindo uma maior interação plastificante-amido de mandioca. Com a presença dos nanocristais de celulose ocorre uma interação plastificante-amido-nanocelulose, contribuindo para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes. Portanto, não se pode avaliar uma variável isoladamente e sim o conjunto das três variáveis independentes testadas.

De uma forma geral, os filmes plastificados com as maiores concentrações de glicerol se mostraram mais flexíveis, apresentando assim maiores valores de alongação, enquanto que os filmes, com os menores teores do plastificante, apresentaram maiores valores de módulo e tensão. A formulação F11 (4,5% de amido, 0,5% de glicerol e 0,3% de nanocelulose) foi a que apresentou os maiores valores de módulo e tensão, enquanto que a formulação F12 (4,5% de amido, 2,5% de glicerol e 0,3% de nanocelulose) foi a que apresentou a maior alongação. Estes resultados mostram a efetividade do glicerol como plastificante, o que também foi evidenciado nos trabalhos de SHIMAZU et al. (2007), para filmes confeccionados com amido, SOTHORNVIT & KROCHTA (2001) com lactoglobulina e por CHO & RHEE (2002), com proteína de soja, todos utilizando glicerol como plastificante. De acordo com o gráfico de Pareto (Figura 17) as concentrações de glicerol ( $X_2$ ) e de nanocelulose ( $X_3$ ) exercem maior efeito no valor de tensão máxima, enquanto que as interações lineares entre glicerol ( $X_2$ ) e nanocelulose ( $X_3$ ) (2Lby3L) e amido ( $X_1$ ) e nanocelulose ( $X_3$ ) (1Lby3L) são os principais fatores responsáveis pelo percentual de deformação (alongação) dos nanobiocompósitos.

Não foi possível realizar o tratamento estatístico pela ANOVA para os dados obtidos das propriedades mecânicas devido aos resultados encontrados para a formulação F11. Esta formulação apresentou resultados bastante superiores aos das outras formulações para módulo e tensão, e muito inferior para a deformação, não sendo, portanto significativo pela ANOVA devido a uma falta de ajuste no modelo.

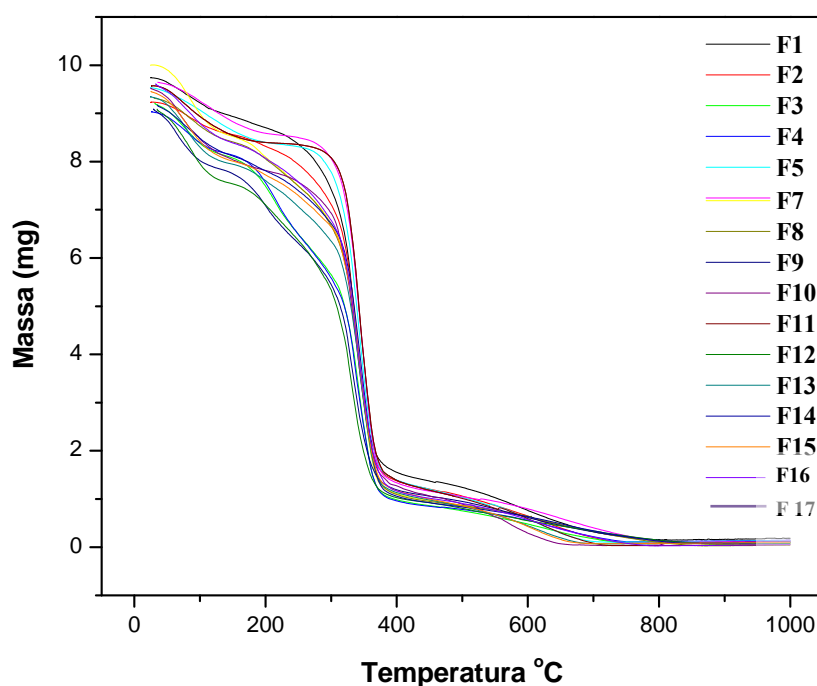


**Figura 17.** Gráficos de Pareto para módulo (E - MPa), tensão ( $\sigma$ ) e deformação ( $\epsilon$  - %) dos nanobiocompósitos.

#### 4.4 Propriedades termogravimétricas dos nanobiocompósitos

A análise termogravimétrica é uma análise fundamental na caracterização de filmes biodegradáveis. Com a caracterização por termogravimetria foi possível estabelecer as temperaturas de degradação, o efeito da adição dos nanocristais de celulose de coco e a estabilidade térmica dos nanobiocompósitos.

Os gráficos de TGA e DTG das diferentes formulações de nanobiocompósitos estão apresentados nas Figuras 18 e 19, respectivamente. As curvas de TGA e DTG revelam a perda de massa do material quando aquecido a uma temperatura e atmosfera controlada.



**Figura 18.** Curva de TGA das 17 formulações de nanobiocompósitos formuladas com diferentes teores de amido de mandioca, glicerol e nanocelulose de coco.

Com a análise da curva de TGA observou-se que todas as formulações são termicamente estáveis no intervalo aproximado de temperatura entre 50°C e 180°C. A partir desta temperatura teve início o processo de decomposição térmica, que aconteceu em apenas um estágio para as formulações F1, F2, F5, F6, F10, F11, F13, F14, F15 e F16 e em dois estágios distintos para as formulações F3, F4, F7, F8, F9 e F12. Neste



estudo não foi considerado um pequeno evento térmico que ocorre a aproximadamente 100°C em todas as formulações, visto que este evento é devido à perda de água dos nanobiocompósitos. Para evitar a formação deste evento, os filmes podem ser secos em estufa antes da análise.

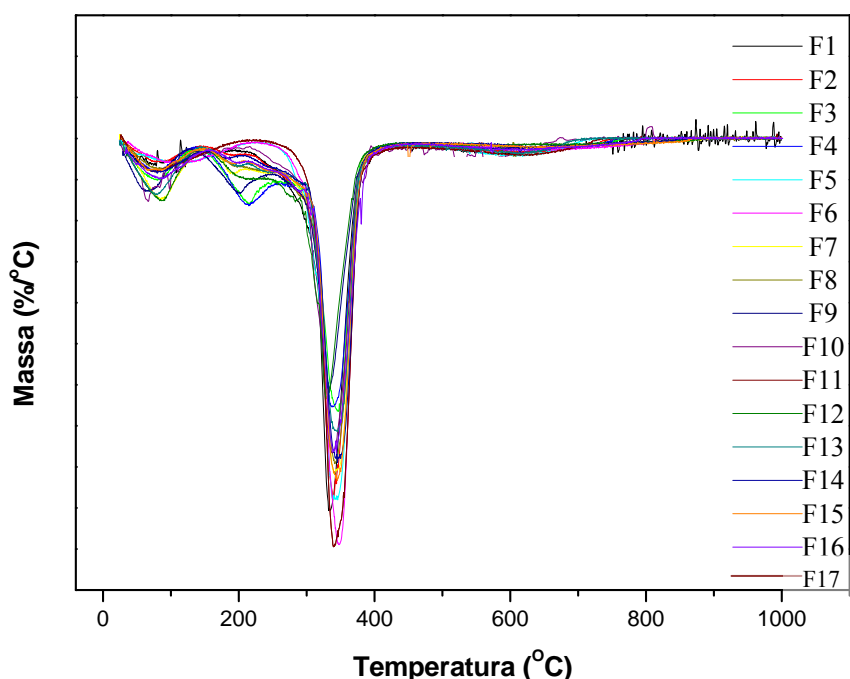
Todas as formulações que apresentaram um evento de decomposição esta ocorreu entre 330°C a 380°C, e está associado à decomposição da matriz, que neste caso se apresenta bastante uniforme, ou seja, ocorreu uma ótima interação entre a matriz, plastificante e nanocelulose. As formulações que apresentaram decomposição em dois eventos apresentaram o primeiro ocorrendo entre 190 a 220°C e o segundo entre 330°C a 380°C. Nesse caso, o primeiro estágio está associado à decomposição do plastificante e dos nanocristais, enquanto que o segundo estágio está associado à decomposição da matriz. Isso pode evidenciar que nessas formulações não houve uma perfeita homogeneidade e interação dos seus constituintes. ROSA et al. (2010) relatam que o evento térmico de perda de massa por TGA para os nanocristais de celulose de coco feita isoladamente, ocorre no intervalo de 120 a 200°C.

As curvas de DTG dos nanobiocompósitos apresentaram comportamento semelhante para as diferentes formulações, todos com dois eventos de perda de massa e pouca mudança na temperatura de velocidade máxima de degradação (Figura 19).

De acordo com BONA (2007) na curva de TGA característica do amido de mandioca ocorre a presença de dois estágios de decomposição. O primeiro estágio ocorre em torno de 60 a 70°C e se encerra à temperatura em torno de 183,8 °C, característico da umidade presente na amostra. A partir desta temperatura inicia-se o segundo estágio, que consiste na variação de massa, que é concluído na faixa de temperatura de 595,2 °C, quando a curva apresenta praticamente uma fase constante de não variação de massa. A temperatura da taxa máxima de decomposição térmica do amido é em torno de 354,0 °C.

Resultados semelhantes aos deste estudo foram encontrados por BENINI (2011) que avaliou e caracterizou termicamente alguns compósitos contendo fibras de coco verde e bagaço de cana-de-açúcar que encontrou apenas um pico de decomposição para os compósitos com baixo teor de fibra adicionado (9%). BONA (2007) avaliou blendas de polietileno de baixa densidade contendo amido de mandioca e observou que a adição do amido na matriz polimérica não provocou alterações significativas nas curvas de degradação térmica das blendas, indicando que os componentes da mistura não interferiram no mecanismo de degradação térmica dos componentes puros. SILVA et al.

(2011) avaliaram por TGA filmes de amido de mandioca contendo nanocelulose de eucalipto e relatam que a presença de elevadas concentrações desses nanocristais (3,0 a 5,0%) promove a ocorrência de mais um evento térmico, quando comparado aos filmes contendo menores percentuais dos nanocristais (0,1 a 2,0%) e ainda sugerem que a estabilidade térmica dos filmes diminuiu com o aumento da incorporação destas nanopartículas.



**Figura 19.** Curvas de DTG das 17 formulações de nanobiocompósitos.

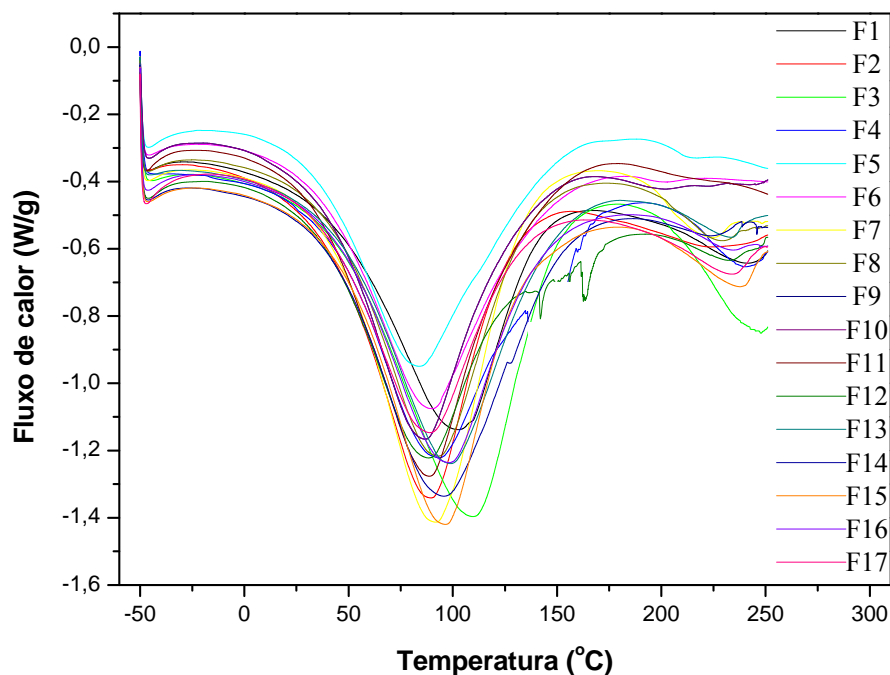
SHUJUN et al. (2005), encontraram três estágios de degradação térmica para blendas de polietileno e amido termoplástico. Eles relataram que a primeira mudança ocorre em 100 °C, com evaporação da água ou sublimação de anidrido maleico que não reagiu durante a reação de enxertagem, segunda a 180 °C com evaporação do glicerol e acima de 300 °C a degradação do amido e a terceira em 400 °C, com a decomposição térmica do polietileno. TOMASIK et al. (1986), analisando o comportamento térmico do amido, comentou que muitos produtos voláteis podem estar presentes em temperaturas acima de 250 °C, entre eles CO<sub>2</sub>, alguns aldeídos menores e cetonas, assim como os metilfuranos, os quais podem ser identificados e separados da água na análise de DSC.

Desta maneira, os valores da temperatura inicial de decomposição térmica são importantes à medida que eles indicam o limite máximo da temperatura de processo ou manufatura térmica dos materiais.

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio foram realizadas a fim de complementar o estudo por termogravimetria, fornecendo informações relativas às temperaturas de fusão e entalpias dos nanobiocompósitos. Na Figura 20 estão apresentados os termogramas obtidos por DSC para as 17 formulações estudadas, sendo que todos os nanobiocompósitos apresentaram perfis similares. Na Tabela 9 estão descritos os dados retirados da curva de DSC (*Tonset* – temperatura do primeiro evento térmico,  $T_m$  – temperatura de fusão ou *melting* e  $\Delta H$ - variação da entalpia) para as formulações estudadas. Destaca-se que não foi possível identificar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para os nanobiocompósitos na faixa de temperatura estudada (-50 a 250°C).

Em polímeros sintéticos, onde ocorre homogeneidade molecular, é fácil a visualização de eventos térmicos, tais como formação cristalina ( $T_c$ ),  $T_m$  das regiões cristalinas e  $T_g$ . Em misturas poliméricas (polímeros que exibem clara transição e biopolímeros como amido) é possível observar a influência de um ou outro desses parâmetros que definem o comportamento do polímero com o aquecimento controlado (MOTA, 2009).

Em materiais parcialmente cristalinos, o aquecimento acima da  $T_c$ , resulta no aparecimento de um pico endotérmico na curva de fluxo de calor, correspondendo a  $T_m$ , sendo esta é uma transição de primeira ordem, onde há desestruturação dos cristais pelo aumento da temperatura. A  $T_m$  é onde os cristais se desagregam e fundem, passando para o estado viscoso. Essa  $T_m$  é verificada pelos termogramas obtidos (Figura 20). Assim verifica-se que a  $T_m$  foi menor para os nanobiocompósitos que apresentaram menor concentração de glicerol, o que pode ser explicado pela sua maior cristalinidade quando comparado com os filmes que possuem mais glicerol. Resultados semelhantes de  $T_m$  por DSC foram encontrados por MOTA (2009) para filmes de amido plastificadas com glicerol, relatando que um menor valor de  $T_m$  foi encontrado para os filmes com menores conteúdos de glicerol.



**Figura 20.** Curvas de DSC das 17 formulações de nanobiocompósitos.

A *Tonset* variou de 31,81 a 44,18 °C, enquanto que a  $T_m$  teve uma variação de 83,71 a 142,78 a °C. A formulação F11 foi a que apresentou à menor *Tonset* (31,81 °C) (Tabela 9), podendo isso estar relacionado ao menor conteúdo de plastificante presente nessa formulação, quando comparada com as demais. OLIVEIRA (2007) encontrou valores de  $T_m$  de 214,56, 217,8 e 219,36°C, para filmes de polietileno puro e filmes contendo polietileno com 5 e 10% de amido, respectivamente.

**Tabela 9.** Dados das curvas DSC para as 17 formulações estudadas e para o controle. *Tonset* (temperatura de início da fusão); *Tm* (temperatura de fusão);  $\Delta H$  (Variação de Entalpia).

Amostras	Composição			Eventos em °C ( $\Delta H$ , J/g)		
	% Amido	% Glicerol	% Nanocelulose	<i>Tonset</i>	<i>Tm</i>	$\Delta H$
<b>F1</b>	3,60	0,90	0,18	37,44	91,80 <sup>a,b,c,e</sup>	275,2
<b>F2</b>	3,60	0,90	0,42	36,84	88,96 <sup>a,c,d,e</sup>	316,9
<b>F3</b>	3,60	2,10	0,18	40,11	109,41	390,7
<b>F4</b>	3,60	2,10	0,42	40,01	142,78	387,3
<b>F5</b>	5,40	0,90	0,18	31,89 <sup>a</sup>	83,71 <sup>d</sup>	284,2
<b>F6</b>	5,40	0,90	0,42	35,13	89,32 <sup>a,c,d,e</sup>	298,2 <sup>a</sup>
<b>F7</b>	5,40	2,10	0,18	39,02 <sup>b</sup>	91,88 <sup>b,c,g</sup>	383,1
<b>F8</b>	5,40	2,10	0,42	39,73	92,67 <sup>c,e,g</sup>	310,6
<b>F9</b>	3,00	1,50	0,30	41,17 <sup>c</sup>	102,30 <sup>f</sup>	406,0
<b>F10</b>	6,00	1,50	0,30	36,36	86,28 <sup>d,e</sup>	299,2 <sup>a</sup>
<b>F11</b>	4,50	0,50	0,30	31,81 <sup>a</sup>	88,68 <sup>e</sup>	371,7
<b>F12</b>	4,50	2,50	0,30	39,10 <sup>b</sup>	103,89 <sup>f</sup>	295,7
<b>F13</b>	4,50	1,50	0,10	41,52 <sup>c,d</sup>	98,70 <sup>g</sup>	329,3 <sup>b</sup>
<b>F14</b>	4,50	1,50	0,50	38,65	95,37 <sup>g</sup>	362,6
<b>F15*</b>	4,50	1,50	0,30	44,18	96,01 <sup>g</sup>	329,7 <sup>b</sup>
<b>F16*</b>	4,50	1,50	0,30	41,25 <sup>c</sup>	97,89 <sup>g</sup>	305,9 <sup>c</sup>
<b>F17*</b>	4,50	1,50	0,30	41,75 <sup>a</sup>	98,09 <sup>g</sup>	306,1 <sup>c</sup>

\*Pontos centrais

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.

A presença da nanocelulose pode influenciar os valores de Tg dos nanobiocompósitos de duas maneiras opostas. Em primeiro lugar, os nanocristais de celulose podem induzir a uma restrita mobilidade das cadeias poliméricas nas imediações da área interfacial (confinamento do polímero), resultando assim em uma mudança global da Tg para temperaturas mais elevadas. De maneira oposta, pode ocorrer uma diminuição da densidade de ligações cruzadas da matriz polimérica com a presença da nanocelulose. Este efeito pode resultar indiretamente em uma diminuição da Tg. Estes dois efeitos poderiam explicar a pequena variação dos valores de Tg de acordo com a concentração de nanocelulose em compósitos (SAMIR et al., 2004). MABROUK et al. (2010) avaliaram termicamente nanocompósitos contendo uma matriz de poliestireno e incorporados com nanocelulose de palmeira, e encontraram valores de Tg que variaram de 29 a 35°C, e obtiveram esses resultados por DSC realizado numa faixa de temperatura de -20 a 120°C. Apesar de neste estudo ter utilizado uma faixa mais ampla de temperatura, não foi possível identificar a Tg dos nanobiocompósitos estudados.

A energia necessária para a desorganização da ordem molecular difere de acordo com a formulação do filme, sendo maior na formulação F9 que apresenta o menor percentual de amido, e valores médios de plastificante e nanocelulose (3,00% de amido, 1,5% de glicerol e 0,3% de nanocelulose),  $\Delta H = 406,0 \text{ J/g}$ , e menor para formulação F1,  $\Delta H = 275,2 \text{ J/g}$  (3,60% de amido, 0,9% de glicerol e 0,18% de nanocelulose), que apresenta as menores concentrações de plastificante e de nanocelulose, como mostra a Tabela 9. SOUZA et al. (2011) caracterizaram por DSC filmes de amido contendo polpas de manga e acerola incorporados, e observaram que a maior variação de entalpia foi apresentada pela formulação com máxima quantidade de polpas de manga e acerola incorporadas ( $\Delta H = 174,96 \text{ J g}^{-1}$ ) e uma menor variação foi apresentada pela formulação que possuía os menores teores de polpas adicionadas ( $\Delta H = 1,72 \text{ J g}^{-1}$ ), sendo aproximadamente igual ao controle utilizado no estudo ( $\Delta H = 1,66 \text{ J g}^{-1}$ ).

BOBBIO & BOBBIO (1995), relatam que o intervalo de gelatinização do amido de mandioca é entre 58°C e 70°C. O fato de nenhuma formulação ter apresentado este evento mostra que todo o amido presente já se encontrava pré-gelatinizado devido ao processo *casting* empregado na elaboração dos nanobiocompósitos.

Portanto, a incorporação da nanocelulose em filmes de amido de mandioca, alterou as propriedades térmicas dos nanobiocompósitos. Dependendo do teor de incorporação destas nanopartículas, pode resultar em uma nova matriz devido a

interações da água com os nanocristais, contribuindo para uma reorganização molecular do material da nova matriz, resultando em uma diminuição da mobilidade da matriz e conseqüentemente uma mobilidade restrita da nova matriz, sendo isso também comprovado através das propriedades mecânicas dos nanobiocompósitos obtidos.

#### **4.5 Avaliação da biodegradabilidade dos nanocompósitos**

A biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química, causada pela ação de microrganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos e minerais adequados (AMASS et al., 1998). Segundo FLEMMING (2003), que não utiliza o termo biodegradação e sim, biodeterioração de materiais poliméricos, esta é causada por microrganismos que colonizam sua superfície, formando biofilmes, que consistem de microrganismos embebidos em uma matriz de biopolímeros e enzimas excretadas por eles que, em contato com os polímeros, causam mudanças estruturais e/ou morfológicas. Por depender de vários fatores, os testes de biodegradabilidade são de difícil padronização (PACI & LA MANTIA, 1999).

O processo de biodegradação neste estudo foi acompanhado por 17 semanas, em solo preparado a 30°C, conforme as normas da ASTM G 160-03. Foi monitorada a biodegradabilidade para as formulações F10 e F11, que apresentaram as melhores propriedades mecânicas e para a formulação F14, que contém o maior percentual de nanocelulose incorporada. Essa formulação foi avaliada com o intuito de analisar se uma maior concentração destes nanocristais interfere no processo de biodegradação. Foi utilizado um controle (sem nanocelulose) a fim de comparar os resultados.

A viabilidade do solo preparado foi testada conforme a Norma NBR 11912 (1991). O resultado do teste de viabilidade do solo preparado foi satisfatório, pois ocorreu a perda de 85% da resistência mecânica da lona de algodão crua, que foi enterrada no solo preparado.

A perda de massa percentual nas formulações F10, F11 e F14 e no controle foi analisada no período do teste de biodegradabilidade por 17 semanas em solo simulado e encontram-se descritos na Tabela 10. Na Figura 21 são apresentadas as fotografias obtidas das formulações F10, F11 e F14 após 2 semanas em solo preparado para a análise de biodegradabilidade.

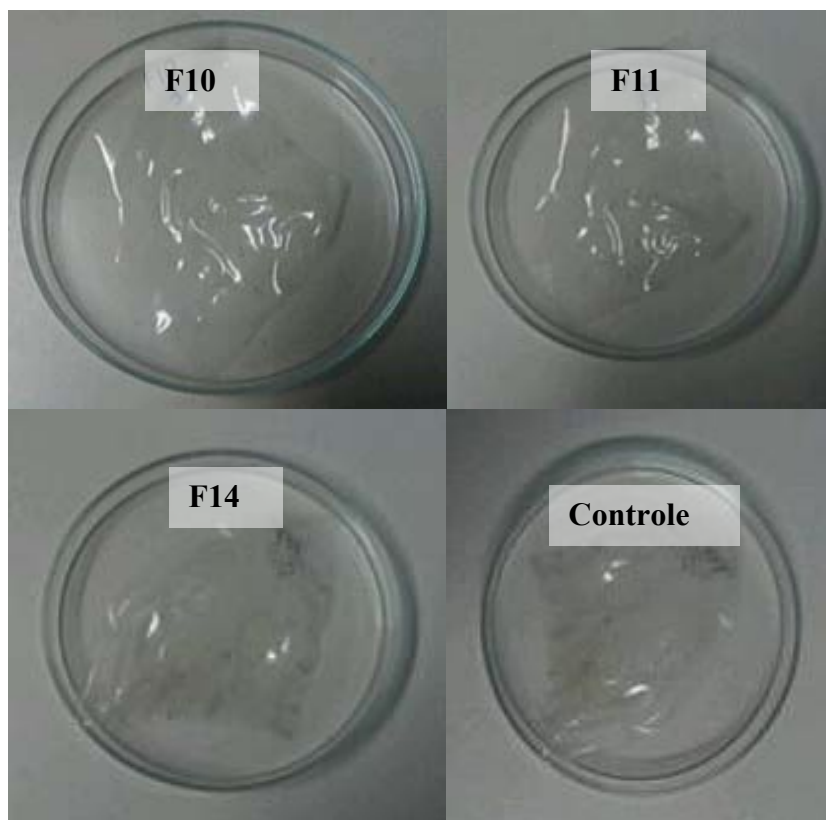
**Tabela 10.** Valores de perda de massa das formulações de nanobiocompósitos selecionados e do controle durante o teste de biodegradabilidade de 17 semanas.

Amostras	Tempo em semanas	% de perda de massa
<b>F10</b>	Zero	0
	2	11,71±0,23 <sup>a,h</sup>
	4	18,09±0,76 <sup>f</sup>
	12	37,98±0,87 <sup>b,e,g</sup>
	15	61,88±1,65 <sup>c</sup>
	17	79,76±1,23 <sup>d</sup>
<b>F11</b>	Zero	0
	2	11,20±0,28 <sup>a,h</sup>
	4	19,00±0,97
	12	37,80±0,75 <sup>b,g</sup>
	15	62,03±1,30 <sup>c</sup>
	17	80,01±1,12 <sup>d</sup>
<b>F14</b>	Zero	0
	2	11,98±0,76 <sup>a,h</sup>
	4	18,01±0,99 <sup>f</sup>
	12	38,09±1,03 <sup>g</sup>
	15	62,15±1,17 <sup>c</sup>
	17	79,91±1,12 <sup>d</sup>
<b>C</b>	Zero	0
	2	11,37±0,83 <sup>h</sup>
	4	17,91±0,86 <sup>f</sup>
	12	37,92±1,03 <sup>g</sup>
	15	62,87±1,65
	17	80,98±1,24

C: controle

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p>0,05$ ) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.





**Figura 21.** Formulações F10, F11, F14 e controle mantidas por 2 semanas em solo preparado.

Como esperado, foi observado que a perda de massa durante o ensaio de biodegradação aumentou com o passar do tempo. Verificou-se, que todas as formulações estudadas (F10, F11 e F14), sofreram degradações semelhantes ao longo das 17 semanas, independentemente do percentual de nanocelulose adicionada na matriz de amido plastificada com glicerol. A degradação do controle foi semelhante ao das amostras, indicando assim que a presença dos cristais de nanocelulose de coco não influencia no processo de biodegradabilidade dos nanocompósitos. Todas as formulações e o controle apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 80%, com massa residual de 20% após 119 dias. De acordo com JAYASEKARA et al. (2005), a principal mudança que um polímero degradável sofre é a diminuição no peso molecular a medida que produtos menores vão sendo formados.

O amido pode ser degradado por fungos e/ou bactérias por ação de enzimas, resultando na formação de  $\text{CO}_2$ , água e açúcares. No caso de blendas (amido/plásticos), o amido degrada mais rapidamente, favorecendo a degradação da matriz sintética por facilitar o acesso de microrganismos, ou aos outros componentes desta mistura, podendo ser totalmente ou parcialmente biodegradável (FRANCHETTI &

MARCONATO). Neste estudo todos os componentes adicionados na matriz polimérica de amido são biodegradáveis, isto é, o plastificante glicerol e as nanopartículas obtidas da celulose do coco.

SHUJUN et al. (2008) utilizaram uma mistura de polietileno de baixa densidade (PEBD) linear, amido de milho e glicerol, que foi processada em extrusora mono-rosca e avaliada quanto a sua degradabilidade. Os pesos dos filmes após degradação no ar, em termostato e no solo reduziu pelo menos 3% em 30 dias e 4% em 60 dias. As análises mostraram que o PEBD e o amido possuem taxas de degradação diferentes e que os grânulos de amido se desintegraram em pequenas partículas ou foram separados da superfície do filme. BELTRÃO et al. (2010), avaliaram filmes biodegradáveis de amido vazados com adição de argila nas concentrações 1, 3 e 5% em massa. Os filmes de amidos foram submetidos a estudo de biodegradação em solo enriquecido com humos. Os filmes apresentaram boa degradabilidade mesmo com a adição de argila (5%) tiveram massa residual de 29% após 30 dias.

## 5.0 Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que é possível obter nanocelulose a partir da fibra de coco verde através do processo de hidrólise ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  64%, 50°C, 10-15 minutos), com grau de cristalinidade de 69,1% e relação L/D de  $38,9 \pm 4,7$ . A incorporação destes nanocristais em filmes de amido de mandioca, plastificados com glicerol, contribui para melhorar significativamente as propriedades mecânicas, como módulo de *Young* e tensão máxima, e conseqüentemente diminuem o percentual de alongação dos nanobiocompósitos. Quando comparadas ao controle todas as formulações apresentaram aumento do módulo de *Young*, sendo que a formulação F11 (4,5% de amido, 0,5% de glicerol e 0,3% de nanocelulose) situou-se no limite superior com aproximadamente 47.000% de aumento e conseqüente diminuição do alongamento em 94% quando comparado com o controle. Além disso, a presença dos nanocristais na matriz polimérica de amido melhora as propriedades de barreira, como a permeabilidade ao vapor de água e atividade de água dos nanobiocompósitos. A utilização destes nanobiocompósitos ativada pela incorporação de compostos naturais com ação antioxidante ou não como embalagem de produtos com alto teor de lipídios deve ser avaliada. A formulação F14 (0,5% de nanocelulose) foi a que apresentou um menor valor de permeabilidade ao vapor de água ( $5,89 \times 10^{-8} \text{ H}_2\text{O} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$  com

redução de 39,2% neste parâmetro quando comparado com o controle. A formulação F11 foi a que apresentou uma menor atividade de água ( $0,638 \pm 0,07$ ) e um menor percentual de umidade ( $15,50 \pm 2,22$ ). As formulações F10, F11, F14 e controle com diferentes percentuais de nanocelulose incorporados apresentaram biodegradabilidades semelhantes. Portanto, filmes formulados a partir de amido de mandioca plastificados com glicerol podem ter suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira significativamente alteradas pela incorporação de nanocelulose de coco, entretanto, a presença dos nanocristais não alteram a biodegradabilidade do material estudado.

## Referências

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymeros*, v. 47, p. 89-144, 1998.

ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. *Macromolecules*, v. 34, p. 2921-2931, 2001.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 142, p. 75-82, 1998.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting ASTM D882-00, 1, 2001.

ASTM. American Society For Testing And Materials. Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solution ASTM E104-85, 6, 2001.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial v. 14, n. 4, 2004.

ATTARIAN, A. C.; VEIGA-SANTOS, P.; DITCHFIELD, C.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B.; TADINI, C. C. Investigation of natural additives as pH indicators for cassava starch biobased materials. **VI International symposium on future of food engineering**, Warsaw, Poland, 2006.

AVEROUS, L.; BOQUILONB, N.; Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004.

BATTISTA, O. A.; SMITH, P. A. *Industrial and Engineering Chemistry*. v. 54, p. 20–29, 1962.

BECK, C. S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 1048-1054, 2005.

BENINI, K. C. C. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011, 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual de Guaratinguetá, Guaratinguetá, SP.

BELTRÃO, I. B.; GONÇALVES, R. D.; NASSER, R. O.; LIMA, M. C. P. Estudo da biodegradação de filmes vazados de compósitos amido-argilas. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Campos do Jordão, 2010.

BOBBIO, F. O. & BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**. 2ª edição. Livraria Varela. São Paulo-SP, 1995. 231p.

BONA, J. C. Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno. 2007, 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, p. 171–180, 2006.

BONDESON, D.; OKSMAN, K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites. **Composite Interfaces**, v. 14, n. 7, p. 617-630, 2007.

BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; CHANDLER, J. P. Cellulosic nanowhiskers, theory and application of light scattering from polydisperse spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye regime. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 4, p. 1255-1263, 2008.

CAO, X.; DONG, H.; LI, C. M. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 899–904, 2007.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; STUMBORG, M.; HUNEAULT, M. A. Green Composites Reinforced with Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v.109, p. 3804-3810, 2008.

CARDOSO, A. A.; MACHADO, C. M. D.; PEREIRA, E. A. Biocombustível, o mito do combustível limpo. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 9-14, 2008.

CHAMBI-MAMANI, H. N. 2009, 355p. Produção e caracterização de filmes compostos de metilcelulose, glucomanana, pectina, gelatina e lipídios. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas – SP.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties on tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1-8, 2006.

CHO, S. Y.; RHEE, C. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. **Lebensmittel Wissenschaft und Technology**, v. 35, p. 151-157, 2002.

CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA, E. M.; MARCONCINI, J. M.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, H. C. Nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá. Anais no 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009.

DUFRESNE, A.; KELLERHALS, M. B.; WITHOLT, B. Transcrystallization in Mcl-PHAs/Cellulose Whiskers Composites. **Macromolecules**, v. 32, n. 22, p. 7396–7401, 1999.

EDGAR, C. D.; GRAY, D. G. Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions. *Cellulose*, v. 10, p. 299-306, 2003.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 57-65, 2008.

ESMERALDO, M. A. Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural. 2006, 119p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Faculdade de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE.

FLEMMING, H. C. Role and levels of real time monitoring for successful anti-fouling strategies. **Water Science Technology**, v. 47, n. 5, p. 1–8, 2003.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J. L. Colonna P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, v. 29, p. 273-284, 1999.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSELL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starchsorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, p. 33-37, 2000.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; HANNA, M. A.; FRONING, G.W.; Mechanical and barrier properties of eggs albumen films. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 3, p. 585-589, 1996.

GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.; SAUL, C. K.; RAMOS, L. P.; SATYANARAYANA, K.G. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 130–138, 2010.

GRISI, C. Utilização de derivados do dendê (*elais guineensis jaquim*) em embalagens ativas à base de fécula de mandioca com função antioxidante. 2008, 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 388-397, 2007.

HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1974-1980, 2008.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I. H.; BOWATER, I.; LONERGAN, G.; CHISTIE, G. Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation. **Journal Polymers Environment**, v. 13, n. 3, p. 231-251, 2005.

JEAN, B.; DUBREUIL, F.; HEUX, L.; COUSIN, F. Structural Details of Cellulose Nanocrystals/Polyelectrolytes Multilayers Probed by Neutron Reflectivity and AFM. **Langmuir**, v. 24, p. 3452-3458, 2008.

KERMIT, P. D. Improved fiber reinforced plastic composites and method and apparatus for making. **Patente protocolizada no Espacenet**, US 2010004632, 2010.

KUN, C. M. Extrusion machine for manufacturing Wood fiber plastic composites. **Patente protocolizada no Espacenet**, KR 20110059333, 2011.

LAI-KEE-HIM, H.; CHANZY, H.; MULDER, M.; PUTAUX, J. L.; IMAI, T.; BULONE, V. In vitro versus in vivo cellulose microfibrils from plant primary wall synthases: Structural differences. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 277, n. 40, p. 36931–36939, 2002.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, L. B. O.; CORREIA, T. R. C. Avaliação da biodegradação de compósitos de poli( $\epsilon$ -caprolactona)/fibra de coco verde. **Polímeros**, v. 2, p. 324-329, 2010.

LEITNER, J.; CARASCHI, J. C.; LEAO, A. L.; CHAMMA, P. V. C. Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites. **Cellulose**, v. 14, p. 419-425, 2007.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production, carbohydrate polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 94–99, 2009.

LJUNGBERG, N.; BONINI, C.; BORTOLUSSI, F.; BOISSON, C.; HEUX, L.; CAVAILLE, J. Y. New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2732-2739, 2005.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer : The Chemistry, Physics And Technology Of High Polymer**, v. 38, n. 21, p. 5401- 5406, 1997.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, p. 1101-1107, 2005.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J. E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**, v. 73, n, 4, p. 429-442, 2008.

MABROUK, A. B.; KADDAMI, H.; MAGNIN, A.; MOHAMED, N. B.; DUFRESNE, A.; BOUFI, S. Preparation of Nanocomposite Dispersions Based on Cellulose Whiskers and Acrylic Copolymer by Miniemulsion Polymerization: Effect of the Silane Content. **Polymer Engineering and Science**, v. 51, n. 1, 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p.1 29-135, 2004.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

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

MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, 2008.

MOTA, R. D. P. Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*) e de amido do fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hill). 2009, 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Escola de Farmácia, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis – GO.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, 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.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water barrier of starch-based films. **Food hydrocolloids**, v.23, n.9, p. 1328-1333, 2009.

MYLLYTIE, P.; SALMÉN, L.; HAIMI, E.; LAINE, J. Viscoelasticity and water plasticization of polymer-cellulose composite films and paper sheets. **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 375-385, 2010.

NOORANI, S.; SIMONSEN, J.; ATRE, S. Nano-enabled microtechnology: polysulfone nanocomposites incorporating cellulose nanocrystals. **Cellulose**, v. 14, n.6, p. 577-584, 2007.

NOSHIKI, Y.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M.; KUGA, S.; MAGOSHI, J. Mechanical properties of silk fibroinmicrocrystalline cellulose composite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 3425–3429, 2002.



OLIVATO, J. B.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito de embalagem biodegradável de amido no armazenamento de queijo processado. **Ciências Agrárias**, v. 27, n. 1, p. 81-88, 2006.

OLIVEIRA, T. M. Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de polietileno incorporado de amido de grão-de-bico (*Cicer arietinum L.*). 2007, 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

OKSMAN, K.; MATHEW, A. P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science Technology**, v. 66, n. 15, p. 2776–2784, 2006.

ORTEGA, A.; BAILLIE, D. Fiber-Reinforced Plastic Parts Made With Untreated Embossed Surfacing Veils With No Whitening Agents. **Patente protocolizada no Espacenet**, US 2011236638, 2011.

PACI, M.; LA MANTIA, F. P. Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 11-14, 1999.

PAIVA, L. B.; MENDES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.

PEREIRA, A. L. S. Extração de nanocelulose de fibras vegetais. 2010. 54p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

PODSIADLO, P.; CHOI, S. Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N. A. Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2914-2918, 2005.

REIS, L. C. B. Formulação e caracterização de filmes biodegradáveis de fécula de mandioca e incorporados com polpa de manga e extrato de erva mate, e seu efeito na preservação de alimentos. 2011. 151 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

RIGO, L. N. Desenvolvimento e Caracterização de filmes comestíveis. 2006. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Ciências Agrárias, URI Campus Erechim, Erechim, RS.

ROOHANI, M.; HABIBI, Y.; BELGACEM, N. M.; EBRAHIM, G.; KARIMI, A. N.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 2489–2498, 2008.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; IMAN, S. H.; NASCIMENTO, D. M.; MONTEIRO, A. K.; MALMONGE, J. A.; MATTOSO, L. H. C. Nanocelulose de fibras de coco

imaturu para aplicação em nanocompósitos. V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, São Carlos, 2009.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGED, J. A.; GREGORSKIB, 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. **Carbohydrate Polymers**, v. 1, p. 83-92, 2010.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J. Y.; KISSI, N. E.; DUFRESNE, A. Preparation of Cellulose Whiskers Reinforced Nanocomposites from an Organic Medium Suspension. **Macromolecules**, v. 37, p. 1386-1393, 2004.

SAMIR, M. A. S. A.; ALOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.

SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.

SENHORAS, E. M. Estratégias de uma Agenda para a Cadeia Agroindustrial do Coco: Transformando a Ameaça dos Resíduos em Oportunidades Eco-Eficientes. 145p. 2003. Monografia (Graduação em Engenharia Agrônoma) – Faculdade de Engenharia Agrônoma, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.

SEYDIBEYOGLU, M. O.; OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 908-914, 2008.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 395-401, 2005.

SHUJUN, W.; JINGLIN, Y.; JIUGAO, Y. Conformation and location of amorphous and semi-crystalline regions in C-type starch granules revealed by SEM, NMR and XRD. **Food Chemistry**, v. 110, n. 1, p. 39-46, 2008.

SILVA, L. T. Desenvolvimento e avaliação de embalagens biodegradáveis com ação antioxidante contendo café e cacau. 2009. 148p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimento) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

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

SILVA, J. B. A.; MIRANDA, C. S.; JOSÉ, N. M.; VARGAS, F. P.; DRUZIAN, J. I. Preparação de *nanowhiskers* de celulose a partir do resíduo da fibra de piaçava da palmeira *Attalea funifera martius*. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010.

SILVA, J. B. A.; SANTOS, A. V.; VARGAS, F. P.; DRUZIAN, J. I. Preparação e caracterização de filmes de fécula de mandioca e *nanowhiskers* de celulose. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2011.

SIQUEIRA, G.; ABDILLAHI, H.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens*, **Cellulose**, v. 17, p. 289-298, 2009.

SOBRAL, P. J. A. Phase diagram for freeze-dried persimmon. **Thermochimica Acta**, v. 376, p. 83-89, 2001.

SOHEI, S.; HAJIME, T.; MICHIHITO, M.; KAZUKI, K.; YUHEI, A.; TAKAHIRO, M.; ICHIYA, T. Fiber reinforced plastic molding, production method therefor, and elevator. **Patente protocolizada no Espacenet**, WO 2011122179, 2011.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of lactoblobulin films. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 149-155, 2001.

SOUZA, C. O. Preparação, caracterização e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e incorporados com polpa de manga e de acerola como aditivos antioxidantes. 2010, 159 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

SOUZA-LIMA, M. M.; WONG, J. T.; PAILLET, M.; BORSALI, R.; PECORA, R. Translational and rotational dynamics of rodlike cellulose whiskers. **Langmuir**, v. 19, p. 24–29, 2003.

SOUZA-LIMA, M. M.; BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromol. Rapid Commun**, v. 25, p. 771-787, 2004.

SOUZA, C. O.; SILVA, L. T.; SILVA, J. R.; LOPEZ, J. A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J. I. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-based Film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 1, 2011.

SOUZA, S. F. Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA. 2010, 80 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu – SP.

SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 47-53, 2009.

STRURCOVA, A.; STEPHEN, J.; EICHHORN, S. J.; JARVIS, M. C. Vibrational Spectroscopy of Biopolymers Under Mechanical Stress: Processing Cellulose Spectra

- Using Bandshift Difference Integrals. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 9, p. 2688–2691, 2006.
- TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; PALLADIN, P.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições ácidas. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009.
- TROEDEC, M. L.; SEDAN, D.; PEYRATOUT, C.; BONNET, J. P.; SIMITH, A.; GUINEBRETIRRE, R.; GLOAGUEN, V.; KRAUSZ, P. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. **Composites**, v. 39, p. 514-522, 2008.
- TOMASIK, P.; BACZKOWICZ, M.; WIEJAK, S. **Starch/Stärke**, v. 38, n. 12, p. 410-413, 1986.
- VAN SOEST, P. J. Symposium on factors influencing the voluntary intake in relation to chemical composition and digestibility. **Journal of Animal Science**, v. 24, p. 834, 1965.
- VAN-DEN-BERG, O.; CAPADONA, J. R.; WEDER, C. Preparation of Homogeneous Dispersions of Tunicate Cellulose Whiskers in Organic Solvents. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1353-1357, 2007.
- VEIGA-SANTOS, P. Elaboração, aditivação e caracterização de biofilmes à base de fécula de mandioca. 2004, 262p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- VEIGA-SANTOS, P.; SCAMPARINI, A. R. P. Indicador irreversível de temperatura utilizando carboidratos. **Patente protocolizada no INPI**, 2004.
- VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: Effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 341-349, 2005a.
- VEIGA-SANTOS, P.; SUZUKI, C. K.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Microstructure and color of starch-gum films: Effect of additives and deacetylated xanthan gum. Part 2. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 6, p. 1064-1073, 2005b.
- WALLENBERGER, F. T.; WESTON, N. Natural Fibers, Plastics and Composites. **Kluwer Academic Publishers**, v. 14, p. 249-274, 2004.
- WANG, Y.; CAO, X.; ZHANG, L. Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, p. 524-531, 2006.
- WANG, Y.; TIAN, H.; ZANG, L. Role of starch nanocrystals and cellulose whiskers in synergistic reinforcement of waterborne polyurethane. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 665–671, 2010.

WARNER, J. C.; CANNON, A. S.; DYE, K. M. Environmental Impact Assessment Review. **Science Direct**, v. 24, p. 775-779, 2004.

## **Capítulo III**

---

**Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose da fibra de coco como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante**

### CAPÍTULO III

#### **Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose da fibra de coco como reforço e com extrato de erva mate como aditivo antioxidante**

##### **Resumo**

A biodegradabilidade e o aumento da segurança alimentar são os principais benefícios das embalagens ativamente funcionais, chamadas de embalagens ativas, pois contribuem para uma maior preservação do alimento e do meio ambiente, já que visam substituir as embalagens sintéticas. A busca por antioxidantes naturais derivados de plantas como alternativa para os antioxidantes sintéticos tem se tornado um interessante campo de pesquisa. A incorporação de nanocelulose visa melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes a base de amido, tornando assim viável a sua comercialização como embalagem. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da adição de um aditivo antioxidante natural nas formulações de nanobiocompósitos selecionados do estudo anterior, assim como avaliar a eficácia na proteção antioxidante de um produto embalado. Os filmes F10 e F11 foram preparados por *casting* contendo 20% de extrato de erva-mate incorporado (F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub>). O armazenamento do azeite de dendê embalado com os filmes contendo o aditivo foi monitorado por 40 dias sob condições de oxidação acelerada (63%UR/30°C). Como controles foram utilizados o azeite de dendê embalado com filme de amido de mandioca sem os aditivos antioxidantes (F10 e F11), em polietileno de baixa densidade (C1) e sem embalagem (C2). Constatou-se que à medida que aumentam as perdas de Polifenóis Totais (PT) nas formulações dos filmes, ocorre uma redução nos aumentos do Índice de Peróxidos do produto embalado, demonstrando assim, que ao invés do produto, os compostos da embalagem é quem estão sofrendo oxidação. A incorporação de extrato de erva-mate não alterou as propriedades mecânicas e de barreira destes filmes e resultou numa redução de aproximadamente 40% na oxidação do produto embalado quando comparado com os filmes de amido sem a incorporação do aditivo (F10 e F11).

**Palavras – chaves:** Embalagem ativa antioxidante, filme biodegradável, erva-mate, nanocelulose.

## **Development and evaluation of the effectiveness of biodegradable films of cassava starch with nanocelulose of coconut fiber as reinforcement and yerba mate extract as an additive antioxidant**

### **Abstract**

The biodegradability and increased food security are the main benefits of an active functional packaging, called active packaging, they contribute to a greater preservation of food and the environment, since they replace synthetic packaging. The search for natural antioxidants derived from plants as an alternative to synthetic antioxidants has become an interesting field of research. The incorporation of nanocelulose aims to improve the mechanical and barrier properties of starch-based films, thus making it feasible to its marketing and packaging. The objective of this study was to evaluate the effect of adding a natural antioxidant additive in formulations nanobiocompósitos selected in the previous study and evaluate the effectiveness of antioxidant protection in a packaged product. The F10 and F11 films were prepared by casting containing 20% extract of yerba mate connector (F10<sub>E</sub> and F11<sub>E</sub>). Storage of palm oil packed with the films containing the additive was monitored for 40 days under accelerated oxidation (63% UR/30°C). As controls were used palm oil packed with cassava starch film without antioxidant additives (F10 and F11), low density polyethylene (C1) and unpackaged (C2). It was found that as we increase the losses total polyphenol (TP) in the formulations of the films, there is a reduction in the increase of the peroxide value of the packaged product, thus demonstrating that instead of the product, the packaging is composed of those who are undergoing oxidation. The incorporation of yerba mate extract did not alter the mechanical and barrier properties of these films and resulted in a reduction of approximately 40% oxidation of the packaged product when compared with the starch films without the incorporation of the additive (F10 and F11).

**Key – words:** Antioxidant active packaging, biodegradable film, yerba mate, nanocelulose.



## 1.0 Introdução

Ao longo do tempo, a indústria de alimentos tem sofrido constantes mudanças para se adaptar às crescentes exigências dos consumidores. A demanda por produtos minimamente processados, sensorialmente similares aos alimentos *in natura*, tem imposto novos requerimentos às embalagens, que devem assegurar uma vida-de-prateleira adequada aos produtos (AZEREDO et al., 2000).

Tradicionalmente, os materiais de embalagens têm sido selecionados no sentido de ter mínima interação com o alimento que acondicionam, constituindo assim barreiras inertes, que tem a função de proteger o produto embalado, e não de interagir com ele. Entretanto, nas últimas décadas, diversos estudos (VEIGA-SANTOS et al., 2005a; RIGO, 2006; GRISI, 2008; SILVA, 2009; SOUZA, 2010; SOUZA et al., 2011; REIS, 2011) têm desenvolvido sistemas de embalagens com o objetivo de interagir de forma desejável com o alimento, utilizando matrizes biodegradáveis, principalmente o amido, e aditivos naturais, geralmente planejadas para corrigir deficiências das embalagens passivas, e sendo portanto chamadas de embalagens biodegradáveis ativas.

A biodegradabilidade e o aumento da segurança alimentar são os principais benefícios das embalagens ativamente funcionais, pois contribuem para uma maior preservação do alimento e do meio ambiente, já que visam substituir as embalagens sintéticas. Entretanto, os filmes elaborados a partir do amido, apesar de possuir a vantagem de ter caráter biodegradável, mostram propriedades mecânicas inadequadas, além de uma alta permeabilidade ao vapor de água (VEIGA-SANTOS et al., 2005a; VEIGA-SANTOS et al., 2005b; MALI et al., 2010), sendo, portanto inadequados para a comercialização como embalagens. Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de barreiras do filmes à base de amido, e torná-los viável ou mais competitivos comercialmente com os sintéticos, diversos estudos (LU et al., 2005; CAO et al. 2008; WANG et al., 2010; MACHADO et al., 2011; SILVA et al., 2011) incorporaram nanopartículas de celulose de fibras naturais, chamadas de nanocelulose.

A nanocelulose é o domínio cristalino de fontes celulósicas, obtidos através do processo de hidrólise ácida, possuindo características de elevada rigidez, alta cristalinidade e tamanho nanométrico. Estas nanopartículas, quando isoladas em solução, têm sido incorporadas e avaliadas como material de reforço em matrizes poliméricas devido ao seu potencial para melhorar as propriedades mecânicas, de barreira, térmicas, ópticas e dielétricas, levando assim ao interesse na utilização destas

nanopartículas como materiais de reforço em matrizes poliméricas biodegradáveis, na produção nanobiocompósitos.

Dentre os diversos tipos de embalagens ativas, as que exercem efeito antioxidante são consideradas as mais importantes para a indústria, principalmente a alimentícia. A oxidação é uma das reações de degradação mais importantes que ocorrem nos alimentos, limitando a conservação dos mesmos (FUKUMOTO & MAZZA, 2000; LOULI et al., 2004; ALBU et al., 2004; NERÍN et al., 2008).

A oxidação pode ser evitada ou retardada através do uso de antioxidantes sintéticos ou naturais. Os antioxidantes são compostos capazes de diminuir, retardar ou prevenir a auto-oxidação. Eles podem reagir com radicais livres ou podem interromper a cadeia de propagação da oxidação (ALBU et al., 2004; LOULI et al., 2004; ATOUI et al., 2005). Atualmente o uso de antioxidantes sintéticos em alimentos está em discussão devido ao potencial toxicológico relacionado aos efeitos de seu uso prolongado (ZHENG & WANG, 2001; ALBU et al., 2004; LOULI et al., 2004; NERÍN et al., 2008). Este fato tem elevado o interesse na identificação, isolamento e utilização de antioxidantes naturais (FUKUMOTO & MAZZA, 2000; ZHENG & WANG, 2001; SOUZA et al., 2011).

Os polifenóis são um dos principais compostos com ação antioxidante presentes nas plantas (SOUZA et al., 2007). Dentre as diversas fontes naturais de polifenóis destaca-se a erva-mate (*Ilex paraguariensis Saint Hílare*), que apresenta em sua composição química compostos fenólicos como flavonóides, quercetina e rutina, ácido clorogênico e taninos, sais minerais, vitaminas, aminoácidos, saponinas triterpênicas, alcalóides (metilxantinas como cafeína, teobromina e teofilina (NEWALL et al., 1996; FILIP et al., 2000), sendo que sua propriedade antioxidante se deve, principalmente, aos compostos fenólicos. O Brasil é um dos principais produtores de erva-mate do mundo, com produção de 534.600 toneladas em 2010 (IBGE, 2011).

O objetivo do trabalho foi avaliar a eficácia da incorporação do extrato de erva-mate como aditivo antioxidante de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, reforçada com nanocelulose de coco e plastificada com glicerol. A eficácia da ação antioxidante destes nanobiocompósitos ativos foi avaliada através do monitoramento das alterações químicas da embalagem e do produto embalado durante o armazenamento. Destaca-se que nenhum outro estudo foi encontrado na literatura utilizando os nanocristais de celulose incorporados num filme com propriedades ativas (embalagem ativa).

## **2.0 Material e Métodos**

### **2.1 Material**

Foram utilizados como materiais para este estudo: Amido de mandioca (doada pela Cargill Agrícola SA), Glicerol (Synth®), Fibra de coco (composta por 38% de lignina e 32% de celulose) que foi fornecida pela Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, CE, Brasil), azeite de dendê (doado por ODELSA S/A), erva-mate adquirida em casas de produtos naturais (Salvador-Ba) e reagentes como hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio, ácido sulfúrico (98,08%) e ácido acético, adquiridos pela fornecedora Vetec® e Membrana de celulose para diálise D9777 - 100 FTO, adquirida pela Sigma-Aldrich.

### **2.2 Obtenção da solução de nanocelulose de coco**

A metodologia para extração da polpa de celulose foi adaptada da literatura, utilizando como referência os trabalhos realizados por ROSA et al. (2010) e SAMIR et al. (2005). As fibras de coco foram lavadas (30 gramas) com solução de NaOH 2% (1.200 ml), durante 4 horas sob agitação constante a uma temperatura de 80°C. A solução resultante foi filtrada e lavada com água para a obtenção da polpa. O processo de lavagem foi repetido por quatro vezes para a remoção completa dos agentes solúveis em água. Em seguida, a polpa, resultante do processo anterior, foi branqueada utilizando hipoclorito de sódio 1,7% (300 ml) e solução tampão (300 ml).

A polpa de celulose obtida foi submetida ao processo de hidrólise ácida utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64% para a obtenção da solução de nanocelulose. Um total de 12 ml/g de resíduo foi submetido à agitação constante durante um período de 10 a 15 minutos, numa temperatura de 50 °C. Após o tratamento de hidrólise ácida, as amostras foram filtradas, avolumadas e centrifugadas durante 10 minutos a 4400 rpm numa temperatura de 10°C, para separar os cristais da solução por centrifugação. Este procedimento foi repetido até não apresentar mais sobrenadante (uma média de 6 a 7 vezes). Em seguida as suspensões foram submetidas á diálise, até atingir o pH entre 5 – 7. Após atingir o pH desejado, as amostras foram colocadas em banho de ultra-som por 5 minutos.

### 2.3 Preparação dos nanobiocompósitos com propriedades antioxidantes

Foram incorporados 20% de extrato de erva-mate (REIS, 2011) aos nanobiocompósitos que apresentaram as melhores propriedades mecânicas e de barreira (Capítulo II). Portanto, as formulações F10 (4,5% de amido, 1,5% de glicerol e 0,3% de nanocelulose) e F11 (6,0% de amido, 0,5% de glicerol e 0,3% de nanocelulose) foram selecionadas, passando a ser chamadas de F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub> depois de incorporado o aditivo ativo (extrato de erva-mate).

Os nanobiocompósitos foram preparados segundo a técnica *casting*, que consistiu no preparo de uma solução filmogênica, onde inicialmente foi preparado um extrato aquoso de erva-mate, obtido através da percolação de 2 litros de água destilada a 70°C, para extração ótima e preservação de compostos antioxidantes (BRAVO et al., 2007; REIS, 2011), sobre o pó de erva-mate (20% de pó de erva-mate, g/100 g). Em seguida, dissolveu-se nessa solução o amido de mandioca (4,5 ou 6%, g/100g) e o glicerol (0,5 ou 1,5%, g/100g) e por fim, foi adicionada a solução de nanocelulose (0,3%, g/100g). Posteriormente a solução foi aquecida até a temperatura de geleificação do amido, 70°C, sob agitação constante. A solução filmogênica foi pesada em de Placas de Petri de poliestireno e desidratada em estufa com circulação de ar (35± 2°C) por 18 a 20 horas. Foram também preparadas as formulações F10 e F11, sem o extrato de erva-mate, para serem utilizadas como controles (Tabela 1). Os nanobiocompósitos obtidos foram acondicionados (60%UR, 23°C) em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio, por 10 dias, antes de serem caracterizados, conforme adaptação da metodologia proposta por VEIGA-SANTOS & SCAMPARINI (2004).

**Tabela 1.** Valores em percentual (%) dos constituintes das formulações.

Formulações	Amido	Glicerol	Nanocelulose	Extrato de erva-mate
F10 <sub>E</sub>	6,0	1,5	0,3	20
F11 <sub>E</sub>	4,5	0,5	0,3	20
F10	6,0	1,5	0,3	-
F11	4,5	0,5	0,3	-

## **2.4 Moldagem dos nanobiocompósitos**

As formulações F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub> contendo 20% de extrato de erva-mate incorporados foram usados para embalar azeite de dendê, na forma de sacos retangulares de dimensões 5 x 2 cm (10cm<sup>2</sup>), para investigar o comportamento do aditivo antioxidante contido na embalagem durante armazenamento (0, 7, 15, 30 e 40 dias), sob condições de oxidação acelerada (63%UR, 30°C) (Anexo III). A selagem do azeite de dendê nos nanobiocompósitos ativos foi feita com uma seladora de bancada Sulpack SM 300 Light de temperatura contínua. Os nanobiocompósitos ativos foram produzidos, estocados e analisados, sob o abrigo de luz, para que não houvesse interferência nos resultados. O azeite de dendê também foi acondicionado em controles, para a comparação dos resultados (F10 sem a incorporação do extrato de erva-mate, F11 sem a incorporação do extrato de erva-mate, C1: embalagem de polietileno de baixa densidade - PEBD; e C2: sem embalagem).

## **2.5 Monitoramento da estabilidade do produto embalado nos nanobiocompósitos e nos controles durante armazenamento – Índice de Peróxidos (IP)**

A estabilidade oxidativa do azeite de dendê em resposta a ação antioxidante dos nanobiocompósitos ativos foi monitorada por 40 dias, através do monitoramento do índice de peróxido. O IP do produto embalado foi determinado por titulometria de acordo com a metodologia da AOAC Cd 8b-90 (2000) nos dias 0, 10, 20, 30 e 40.

## **2.6 Monitoramento da estabilidade do aditivo incorporado nos nanobiocompósitos durante armazenamento do produto embalado – Polifenóis Totais (PT)**

A estabilidade dos antioxidantes nos nanobiocompósitos ativos foi monitorada por 40 dias, através do teor de Polifenóis Totais.

O teor de PT do aditivo e dos nanobiocompósitos formulados e armazenados por 0, 10, 20, 30 e 40 dias, foi determinado por espectrofotometria, utilizando reagente Folin-Ciocateu, conforme descrito por SWAIN & HILLIS (1959) e citado por ROESLER et al., (2007). Para tal, 100mg das amostras previamente desengorduradas com éter de petróleo, foram extraídos com 10mL de água destilada, através de agitação

por 5 minutos em vortex. As amostras foram então centrifugadas por 3 minutos em uma centrífuga Eppendorf, a 5 °C e 4400rpm. 0,5 mL do sobrenadante foi pipetado para um tubo de 10 mL. Em seguida foi adicionado 2,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu (10%). Após 3 minutos, foram adicionados 2 mL de solução 7,5% de carbonato de sódio. A mistura foi colocada em banho-maria a 50°C por 5 minutos, e então foi imediatamente resfriada em banho de gelo, a fim de interromper a reação. A absorbância foi medida a 760nm em espectrofotômetro UV/VIS, Perkin Elmer / U-2001 e a quantificação realizada através de uma curva de padrão externo, obtida de diluições sucessivas de uma solução padrão de ácido gálico.

## **2.7 Caracterização dos nanobiocompósitos ativos**

### **2.7.1 Espessura (E)**

A espessura dos nanobiocompósitos ativos pré-acondicionados (60% UR, 25°C) foi avaliada através da espessura média, de 6 medições em posições aleatórias, por meio de micrômetro digital Mitutoyo de ponta plana (com resolução de 1µm), em triplicata.

### **2.7.2 Atividade de água (aw)**

As medições de atividade de água (aw) dos nanobiocompósitos ativos foram realizadas com um decágono, AQUALAB LITE. Como padrões para a calibração do equipamento foram utilizados a água pura (aw 1,000% ± 0,001) e LiCl (aw 0,500% ± 0,015). As amostras pré-acondicionadas em 60% de Umidade Relativa a 25°C foram retiradas do centro dos filmes e avaliadas em triplicata (VEIGA-SANTOS et al., 2005a; OLIVATO et al., 2006).

### **2.7.3 Permeabilidade ao Vapor de água (TPVA)**

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água dos nanobiocompósitos (filmes) foi realizada através do método gravimétrico recomendado pela norma ASTM E104-85. Tal método consiste em pesagens sucessivas de uma cápsula hermeticamente fechada, contendo o filme na sua superfície e substância dessecante (sílica gel) no seu interior; colocadas em ambientes com umidade controlada (23°C e 75% UR, utilizando cloreto

de sódio). A permeabilidade ao vapor d'água foi calculada de acordo com a equação 1 (VEIGA-SANTOS, 2004).

(Equação 1)

$$\text{Permeabilidade ao vapor de água} = TVPA.e/ps(UR1 - UR2)$$

Onde:

e = espessura média do corpo de prova (mm)

ps = pressão de saturação do vapor à temperatura do ensaio (mmHg)

R = Constante de gases ( $82,1 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ atm/g mol K}$ )

UR1 = umidade relativa no interior da câmara (%)

UR2 = umidade relativa no interior da cápsula (%)

#### 2.7.4 Umidade (U)

A umidade dos nanobiocompósitos e de seus constituintes, foi obtida por secagem no infravermelho, em equipamento Unidade de secagem Mettler LTJ ajustando-se a intensidade da radiação emitida de modo que a amostra atingisse 110°C.

#### 2.7.5 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração dos nanobiocompósitos (filmes) pré-acondicionados (60% UR, 25°C) foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL2000/700, com carga máxima de 20KN, seguindo a norma ASTM D-882, com velocidade de 12,5 mm min<sup>-1</sup> e temperatura de 25°C. Foram realizados ensaios de tração em 6 corpos de prova para cada amostra. Os corpos de provas possuíam dimensões de 50 mm de comprimento e 25 mm de largura.

#### 2.8 Análise estatística

Os resultados encontrados foram tratados pelo Teste de Tuckey para identificar se as alterações nos parâmetros avaliados foram significativas ao nível de 95% de significância

#### 3.0 Resultados e Discussão

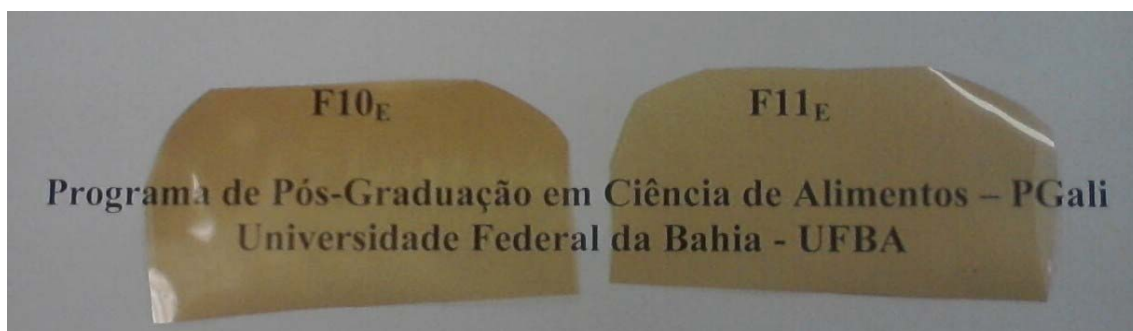
O aditivo, extrato de erva-mate, incorporados aos filmes de amido de mandioca como fonte de composto ativo, contém concentrações substanciais de Polifenóis Totais (PT), com teores dentro dos limites reportados na literatura para esta planta (Tabela 2).

**Tabela 2.** Média  $\pm$  desvio padrão da concentração de Polifenóis Totais (mg/g) no Extrato aquoso de Erva-Mate.

Parâmetro	Valores obtidos	Valores referenciais	Fontes
	Extrato de Erva-Mate		
Polifenóis Totais	139,9 $\pm$ 1,12	79,00 a 185,1	REIS, (2011); KUSKOSKI et. al., (2006); CAMPOS (1996).

### 3.1 Transparência dos Nanobiocompósitos

Os nanobiocompósitos ativos apresentaram transparência mesmo após a incorporação do extrato de erva-mate (20%) como está ilustrado na Figura 1, onde a cor apresentou tendência para o amarelo.



**Figura 1.** Ilustração dos nanobiocompósitos F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub> para indicar a transparência dos filmes.

### 3.2 Monitoramento da estabilidade do aditivo incorporado nos nanobiocompósitos durante o armazenamento do produto embalado

O efeito da incorporação de 20% do extrato de erva-mate (m/m) nas formulações F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub> durante o armazenamento dos filmes por um período de 40 dias estão apresentados na Tabela 3 e Figura 2. Os teores de PT variaram de 60,72 a 102,70 mg/g para a formulação F10<sub>E</sub> e 61,00 a 101,90 mg/g para a formulação F11<sub>E</sub>.



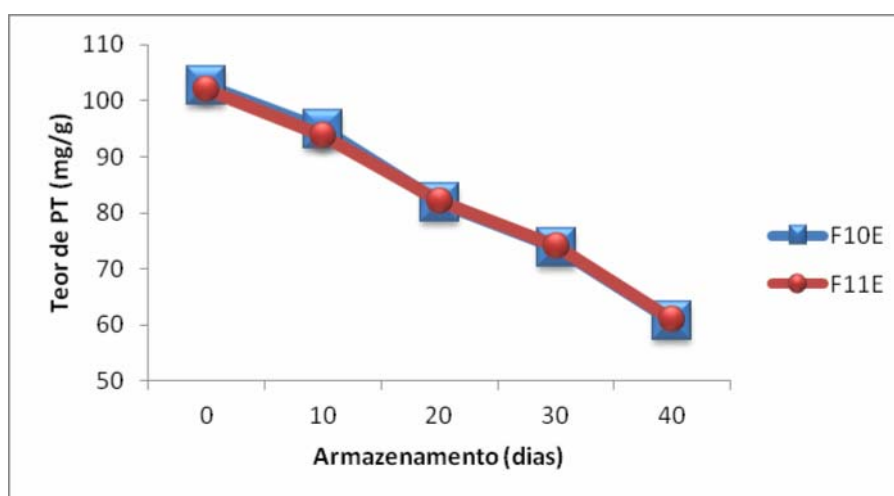
Os resultados no dia 0 de armazenamento mostram que as formulações F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub> possuem elevadas concentrações de PT, não apresentando diferenças significativas ( $p>0,05$ ) entre as duas amostras, apesar de conterem percentuais diferentes de amido e glicerol.

**Tabela 3.** Teores de polifenóis totais (mg/g) apresentados pelos filmes após 40 dias e percentual de perda durante armazenamento.

Formulações	Armazenamento (dias)				
	0	10	20	30	40
F10 <sub>E</sub>	102,70±1,23 <sup>a</sup>	94,80±1,54 <sup>a</sup>	81,90±1,17 <sup>a</sup>	73,70±1,14 <sup>a</sup>	60,72±1,88 <sup>a</sup>
F11 <sub>E</sub>	101,90±1,19 <sup>a</sup>	93,70±1,37 <sup>a</sup>	82,10±1,65 <sup>a</sup>	74,10±1,22 <sup>a</sup>	61,00±1,13 <sup>a</sup>

Média ± desvio padrão de análises em triplicata.

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p>0,05$ ) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.



**Figura 2.** Comportamento da diminuição do teor de polifenóis totais dos filmes (F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub>) contendo o extrato de erva-mate, após 40 dias de armazenamento sob condições de oxidação acelerada (63% UR, 30°C).

Resultado semelhante ao deste estudo em relação a perda de PT durante o armazenamento foi encontrado por REIS (2011) que incorporou extrato de erva-mate e polpa de manga em filmes biodegradáveis de amido de mandioca, e armazenou por 45 dias e encontrou valores de PT que variaram de 39,22 a 178,53 mg/g para as 11

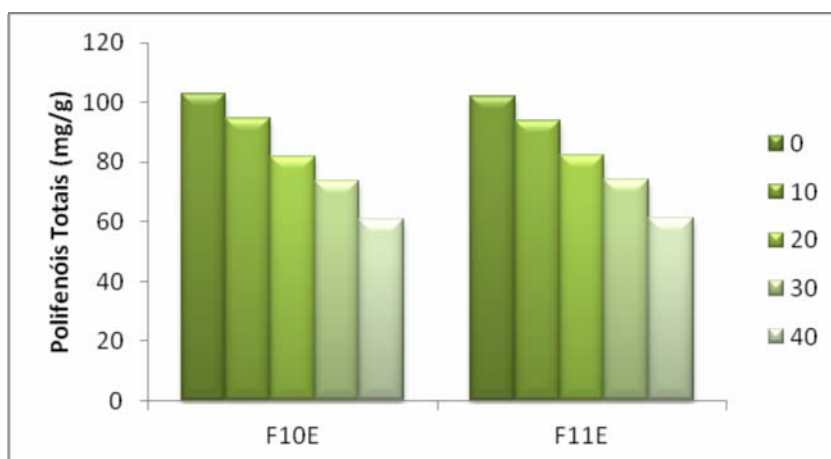
formulações estudadas. Na amostra que continha apenas extrato de erva-mate incorporada (sem a polpa de manga), ou seja, 15% deste aditivo na formulação, foi encontrado um teor de 87,76 mg/g de PT no dia 0 de armazenamento, sendo este resultado inferior ao encontrado neste estudo, que utilizou 20% de extrato do aditivo.

As duas formulações (F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub>) de filmes de amido de mandioca, contendo nanocelulose de coco e incorporados com 20% de extrato de erva-mate foram usadas para armazenar azeite de dendê, sendo monitoradas por 40 dias, sob armazenamento a 30°C e 63%UR (Tabela 4). Após 40 dias de armazenamento, as amostras das formulações dos nanobiocompósitos apresentaram perdas significativas nos PT (Tabela 4, Figura 3), demonstrando que mesmo após esse período, os compostos ativos do aditivo permanecem viáveis nos filmes.

**Tabela 4.** Redução nos dos teores de Polifenóis Totais (PT) em mg/g e em (percentual), das duas formulações de nanobiocompósitos durante o armazenamento do produto embalado por 40 dias.

Formulações	Armazenamento (dias)			
	0-10	0-20	0-30	0-40
F10 <sub>E</sub>	7,90 <sup>a</sup> (7,69)	20,80 <sup>a</sup> (20,25)	29,00 <sup>a</sup> (28,23)	41,98 <sup>a</sup> (40,87)
F11 <sub>E</sub>	8,20 <sup>a</sup> (8,04)	19,80 <sup>a</sup> (19,43)	27,80 <sup>a</sup> (27,28)	40,90 <sup>a</sup> (40,13)

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey.



**Figura 3.** Teor de polifenóis totais dos filmes (F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub>) contendo o extrato de erva-mate, após 40 dias de armazenamento.

As formulações F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub> após 40 dias de armazenamento do produto embalado apresentaram reduções semelhantes no conteúdo de PT (Figura 3, Tabela 4). Os teores de PT dos nanobiocompósitos ativos sofreram uma diminuição gradual ao longo do armazenamento do produto embalado por 40 dias, e os decréscimos para as duas formulações foram semelhantes nos intervalos de dias analisados (Figura 3).

REIS (2011) avaliou a ação antioxidante de filmes de amido contendo polpa de manga e extrato de erva-mate como aditivos naturais, ao embalar azeite de dendê por 45 dias. Foi relatado neste estudo que houve uma diminuição no valor de PT dos filmes de 27,71% para o filme que continha apenas extrato de erva-mate incorporado (15%), após o armazenamento. SOUZA et al. (2011) embalsamaram azeite de dendê em filmes de amido de mandioca incorporados com aditivos naturais antioxidantes, polpa de manga e acerola, e avaliaram o comportamento do produto embalado por 45 dias. Foi verificado que após 45 dias de armazenamento, as formulações de filmes apresentaram perdas nos PT variando de 17,80 a 36,12%. Resultados semelhantes foram encontrados por SILVA (2009) que também avaliou o comportamento do óleo de dendê embalado com filmes a base de amido de mandioca e contendo pó de cacau e extrato de café como aditivos antioxidantes, e constatou que após 45 dias de armazenamento houve uma perda no teor de PT dos filmes variando de 15,70 a 34,98%.

### **3.3 Monitoramento da estabilidade do produto embalado nos nanobiocompósitos e nos controles durante armazenamento**

O Índice de peróxidos (IP) do azeite de dendê embalado com as formulações contendo 20% de extrato de erva-mate, e em formulações sem a incorporação deste aditivo, foi monitorado aos 10, 20, 30 e 40 dias, de forma a permitir uma avaliação das etapas de oxidação: iniciação, propagação e terminação. Como esperado, após os 40 dias de armazenamento o azeite de dendê embalado nas duas formulações (F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub>) e nos controles (F10, F11, C1 e C2) apresentou um aumento no teor inicial de IP (Tabela 5, Figura 4).

Podem ser observados na Figura 4 que a oxidação do azeite de dendê, com conseqüente formação de peróxidos, nas formulações F10<sub>E</sub>, F11<sub>E</sub>, F10 e F11

encontram-se no primeiro estágio oxidativo, ou seja, na iniciação, enquanto que, nos controles C1 e C2, atinge o estágio de propagação. Ao longo de 40 dias não foi possível observar a presença do último estágio da oxidação, ou seja, o término da reação, onde começa a formação de produtos estáveis devido à reação entre dois radicais peróxidos, com conseqüente diminuição do índice de peróxidos.

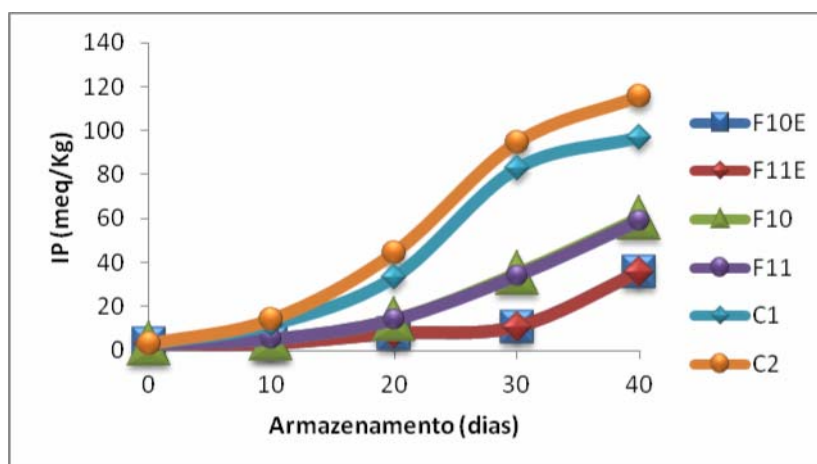
**Tabela 5.** Teores de índice de peróxidos (meq/Kg) apresentados pelo azeite de dendê nos dias 0, 10, 20, 30 e 40 e percentual de aumento durante armazenamento nos nanobiocompósitos e nos controles.

Formulações	Armazenamento (dias)					Aumento (%) 0-40
	0	10	20	30	40	
<b>F10<sub>E</sub></b>	2,898±0,09 <sup>a</sup>	3,142±0,02 <sup>a</sup>	7,722±0,11 <sup>a</sup>	10,781±0,66 <sup>a</sup>	35,412±0,93 <sup>a</sup>	1121,94 <sup>a</sup>
<b>F11<sub>E</sub></b>	2,897±0,03 <sup>a</sup>	3,159±0,08 <sup>a</sup>	7,828±0,13 <sup>a</sup>	10,800±0,61 <sup>a</sup>	35,575±0,87 <sup>a</sup>	1227,99 <sup>a</sup>
<b>F10</b>	2,895±0,04 <sup>a</sup>	5,087±0,11 <sup>b</sup>	14,006±0,35 <sup>b</sup>	34,901±0,80 <sup>b</sup>	60,094±0,78 <sup>b</sup>	2075,78 <sup>b</sup>
<b>F11</b>	2,896±0,08 <sup>a</sup>	5,032±0,03 <sup>b</sup>	13,976±0,33 <sup>b</sup>	33,955±0,73 <sup>b</sup>	59,023±0,83 <sup>b</sup>	2038,08 <sup>b</sup>
<b>C1</b>	2,898±0,04 <sup>a</sup>	11,793±0,27	33,348±0,47	82,791±0,97	97,001±0,98	3347,17
<b>C2</b>	2,894±0,02 <sup>a</sup>	14,058±0,33	44,439±0,23	94,489±0,89	115,556±0,93	3993,08

Média ± desvio padrão de análises em triplicata.

C1: embalagem de polietileno de baixa densidade - PEBD; C2: sem embalagem.

Valores que apresentam a mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.



**Figura 4.** Comportamento do aumento do Índice de Peróxidos (meq/kg) do azeite de dendê embalados nos filmes (F10<sub>E</sub>, F11<sub>E</sub>, F10 e F11) e nos controles C1 (PEBD) e C2 (produto sem embalagem), após 40 dias de armazenamento.

O azeite de dendê embalado nos filmes com o aditivo (F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub>) apresentou um mesmo comportamento ao longo de 40 dias de armazenamento, com um menor aumento no IP ( $p < 0,05$ ) quando comparados aos apresentados pelo produto embalado

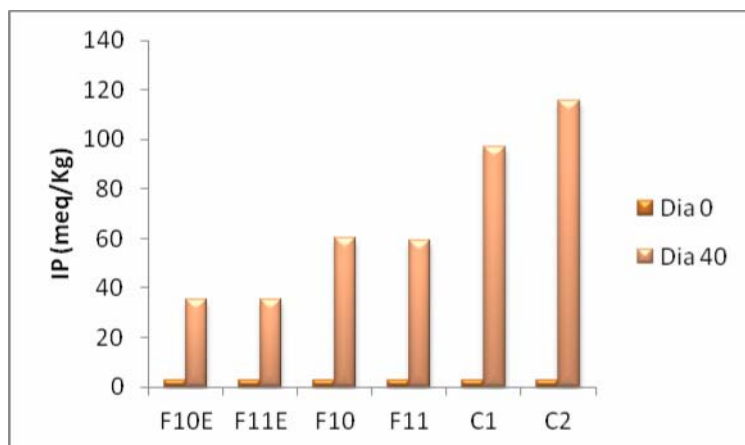
com os quatro controles, indicando a eficácia do extrato de erva-mate como aditivo com ação antioxidante (Tabela 6, Figura 5). O azeite de dendê embalado nos controles F10 e F11 sem aditivo apresentou comportamento semelhante no aumento do IP, indicando assim que o percentual de amido e glicerol não influenciou neste parâmetro. Os resultados também indicam que mesmo sem os aditivos antioxidantes, os filmes de amido de mandioca têm um efeito protetor maior da oxidação do azeite ( $p < 0,05$ ) quando comparado aos filmes de PEBD (C1). Estes resultados mostram que os filmes de amido de mandioca podem representar uma barreira mais eficaz ao oxigênio do que os filmes de PEBD. Dentre os controles avaliados, o azeite exposto (C2) apresentou o maior aumento do IP.

**Tabela 6.** Aumentos nos teores de Índice de Peróxido (IP) em meq/kg (em percentual), durante armazenamento do azeite de dendê nos nanobiocompósitos e nos controles

Amostras	Armazenamento (dias)			
	0-10	0-20	0-30	0-40
<b>F10<sub>E</sub></b>	0,24 <sup>a</sup> (8,41)	4,82 <sup>a</sup> (166,45)	7,88 <sup>a</sup> (272,01)	32,51 <sup>a</sup> (1121,94)
<b>F11<sub>E</sub></b>	0,26 <sup>a</sup> (9,04)	4,93 <sup>a</sup> (170,21)	7,90 <sup>a</sup> (272,79)	32,67 <sup>a</sup> (1227,99)
<b>F10</b>	2,19 <sup>b</sup> (75,71)	11,11 <sup>b</sup> (383,79)	32,00 <sup>b</sup> (1105,56)	57,19 <sup>b</sup> (2075,78)
<b>F11</b>	2,13 <sup>b</sup> (73,75)	11,08 <sup>b</sup> (382,59)	31,05 <sup>b</sup> (1072,47)	56,12 <sup>b</sup> (2038,08)
<b>C1</b>	8,89 (304,76)	30,45 (1050,72)	79,89 (2756,83)	94,10 (3347,17)
<b>C2</b>	11,16 (385,76)	41,54 (1435,55)	91,59 (3265,30)	112,66 (3993,08)

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.

C1: embalagem de polietileno de baixa densidade - PEBD; C2: sem embalagem.



**Figura 5.** Teores do Índice de Peróxidos (meq/kg) do azeite de dendê embalado nas formulações de filmes e nos controles, após 40 dias de armazenamento.

Comparando as formulações F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub> com as formulações F10 e F11 (sem a incorporação do extrato de erva-mate), é possível observar que ocorreu uma redução de aproximadamente 40% na oxidação do produto embalado, indicando assim o efeito antioxidante do extrato de erva-mate presente nos nanobiocompósitos ativos.

A ação antioxidante do extrato de erva-mate quando incorporada em filmes contendo uma matriz polimérica de amido, sem reforço de nanocelulose, já é relatado na literatura. REIS (2011) avaliou a atividade antioxidante dos aditivos naturais, polpa de manga e erva-mate quando incorporados em filmes de amido, e constatou que a adição destes aditivos resulta em um menor aumento do IP do azeite de dendê, quando comparado com o controle (sem adição dos aditivos naturais). O azeite de dendê embalado no filme com 10% de polpa de manga e 30% de extrato de erva-mate apresentou o menor valor para o IP (86,72 meq/kg), enquanto que o produto embalado no controle apresentou um valor de 170,0 meq/kg, após 45 dias de armazenamento. Resultados semelhantes são relatados por GRISI (2008), em que os filmes contendo azeite de dendê (0,85%) e fruto do dendê (0,85%) como agentes antioxidantes, resultaram em menores aumentos do IP do óleo de soja embalado, indicando que as amostras embaladas nesses filmes sofreram menos degradação oxidativa (4,01 meq/kg) do que as amostras embaladas em embalagens convencionais (14,08 me/kg), que foi utilizada como controle.

SILVA (2009) verificou que após 45 dias de armazenamento do azeite de dendê embalado com filmes contendo cacau e café como compostos antioxidantes, observou que todas as amostras que continham os aditivos, apresentaram os menores índices de oxidação do produto embalado (14,24 a 18,81 meq/kg), quando comparado com o

controle sintético (85,10 meq/kg). SOUZA et al. (2011) verificaram que à medida que aumenta a concentração de aditivos antioxidantes (polpa de manga 17,1% e de acerola 17,1%) nos filmes de amido, diminui-se o aumento do IP do azeite de dendê embalado nestes filmes após 45 dias (7,01 meq/kg), contribuindo assim para manter a estabilidade oxidativa do produto embalado.

### 3.4 Caracterização dos nanobiocompósitos incorporados com extrato de erva-mate como ativo com propriedade antioxidante

Com o objetivo de avaliar se a incorporação do extrato de erva-mate exerce alguma influência nas características mecânicas e de barreira dos nanobiocompósitos formulados a partir de uma matriz polimérica de amido, plastificada com glicerol, e incorporadas com nanocelulose de coco, foram realizados os ensaios de tração e as determinações de espessura, de umidade, sólidos totais, atividade de água e permeabilidade ao vapor de água. Foram utilizados dois controles (F10 e F11 sem a incorporação do extrato de erva-mate), para comparar os resultados obtidos.

Na Tabela 7 são apresentadas as médias encontradas para as análises de espessura (E), atividade de água (aw), sólidos totais (ST), umidade (U) e permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dos nanobiocompósitos ativos (F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub>) e dos controles (F10 e F11 sem a incorporação do extrato de erva-mate). Na Tabela 8 são apresentadas as propriedades mecânicas.

**Tabela 7.** Médias ( $\pm$  desvio padrão) das análises de caracterização das formulações F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub> contendo o extrato de erva-mate incorporado e dos controles (C1 e C2). E (espessura - mm); aw (atividade de água); ST (sólidos totais - %); Umidade (%) e TPVA, (permeabilidade ao vapor de água - gH<sub>2</sub>O.μm/m<sup>2</sup>.h.mmHg).

F	E $\pm$ dp	aw $\pm$ dp	ST $\pm$ dp	U $\pm$ dp	TPVA $\pm$ dp
<b>F10<sub>E</sub></b>	0,145 $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	0,687 $\pm$ 0,06 <sup>a</sup>	82,01 $\pm$ 2,01 <sup>a</sup>	17,99 $\pm$ 1,18 <sup>a</sup>	5,95x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,76 <sup>a</sup>
<b>F10</b>	0,146 $\pm$ 0,03 <sup>a</sup>	0,685 $\pm$ 0,10 <sup>a</sup>	81,22 $\pm$ 1,85 <sup>a</sup>	18,78 $\pm$ 1,49 <sup>a</sup>	5,97x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,86 <sup>a</sup>
<b>F11<sub>E</sub></b>	0,098 $\pm$ 0,03 <sup>b</sup>	0,635 $\pm$ 0,08 <sup>b</sup>	83,70 $\pm$ 1,85 <sup>b</sup>	16,30 $\pm$ 1,10 <sup>b</sup>	5,93x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,81 <sup>b</sup>
<b>F11</b>	0,097 $\pm$ 0,02 <sup>b</sup>	0,638 $\pm$ 0,07 <sup>b</sup>	84,50 $\pm$ 1,75 <sup>b</sup>	15,50 $\pm$ 1,22 <sup>b</sup>	5,94x10 <sup>-8</sup> $\pm$ 0,93 <sup>b</sup>

Formulações (F); F10 sem a incorporação de erva-mate; F11 sem a incorporação de erva-mate .

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas (p>0,05) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.

**Tabela 8.** Médias ( $\pm$  desvio padrão) das análises de propriedades mecânicas das formulações F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub> contendo o extrato de erva-mate incorporado e controles. E (módulo de *Young* - MPa);  $\sigma$  (Tensão máxima- MPa);  $\epsilon$  (Deformação - %).

F	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
F10 <sub>E</sub>	33,99 $\pm$ 1,06 <sup>a</sup>	3,21 $\pm$ 0,15 <sup>a</sup>	57,09 $\pm$ 0,91 <sup>a</sup>
F10	34,19 $\pm$ 1,13 <sup>a</sup>	3,22 $\pm$ 0,41 <sup>a</sup>	56,18 $\pm$ 1,20 <sup>a</sup>
F11 <sub>E</sub>	471,1 $\pm$ 4,65 <sup>b</sup>	13,96 $\pm$ 0,98 <sup>b</sup>	5,98 $\pm$ 0,13 <sup>b</sup>
F11	470,9 $\pm$ 9,07 <sup>b</sup>	14,09 $\pm$ 1,22 <sup>b</sup>	6,01 $\pm$ 0,43 <sup>b</sup>

Formulações (F); F10 sem a incorporação de erva-mate; F11 sem a incorporação de erva-mate.

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey a 95% de confiança.

Como esperado e observado na Tabela 7, a incorporação do extrato de erva-mate na matriz polimérica de amido, plastificada com glicerol e reforçadas pela incorporação de nanocelulose de coco, não alterou significativamente ( $p > 0,05$ ) os parâmetros de espessura, atividade de água, sólidos totais, umidade e permeabilidade ao vapor de água. O mesmo comportamento foi observado para as propriedades mecânicas, ou seja, não houve alteração no módulo, tração e deformação dos nanobiocompósitos (Tabela 8). Portanto, os nanobiocompósitos passaram a ter uma vantagem adicional de fornecer a ação antioxidante, sem alterações nas propriedades físico-químicas e mecânicas.

#### 4.0 Conclusões

Os resultados apresentados neste estudo evidenciam que o desenvolvimento de filmes antioxidantes utilizando extrato de erva-mate como fonte de compostos ativos incorporados a matriz de amido de mandioca, plastificada com glicerol e reforçada com nanocelulose de coco, é viável e pode ser aplicada como embalagem e reduzir a oxidação de alimentos lipídicos. Além disso, a incorporação deste aditivo natural em 20% (m/m) não altera significativamente ( $p > 0,05$ ) as propriedades mecânicas e físico-químicas dos nanobiocompósitos, permitindo assim a sua utilização como embalagem ativa antioxidante e simultaneamente com propriedades mecânicas melhoradas. A utilização de produtos de origem natural para o desenvolvimento de uma embalagem biodegradável com ação antioxidante, reforçada com nanocelulose é de grande interesse para a indústria de alimentos e para a sociedade, visto que se trata de uma embalagem



que traz benefícios para o alimento e para o meio-ambiente. Entretanto, novos trabalhos também poderão ser desenvolvidos com a incorporação de nanocelulose e compostos ativos a outros polímeros biodegradáveis, assim como, a polímeros sintéticos.

## Referências

ALBU, S. JOYCE, E.; PANIWNIAK, L.; LORIMER, J. P.; MASON, T. J. Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, p. 261–265, 2004.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis Cd 8b-90**. 2000.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting** ASTM D882-00, 1, 2001.

ATOUI, A. K.; MANSOURI, A.; BOSKOU, G.; KEFALAS, P. Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. **Food Chemistry**, v. 89, p. 27–36, 2005.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; AZEREDO, A. M. C. Embalagens ativas para alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 3, p. 337-341, 2000.

BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, *St. Hil.*) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. **Food Review International**, n. 40, p. 393-405, 2007.

CAMPOS A. M. Desenvolvimento de extratos secos nebulizados de *Ilex paraguariensis* *St.Hill. Aquifoliaceae* (erva-mate). 1996. 149 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

CAO, X.; CHEN, Y.; CHANG, P. R.; STUMBORG, M.; HUNEALD, M. A. Green Composites Reinforced with Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v.109, p. 3804-3810, 2008.

FILIP, R.; LOLITO, S. B.; FERRARO, G.; FRAGA, C. G. Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition Research**, v. 20, n. 10, p. 1437-1446, 2000

FUKUMOTO, L. R.; MAZZA, G. Assessing Antioxidant and Prooxidant Activities of Phenolic Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 3597-3604, 2000.

GRISI, C. Utilização de derivados do dendê (*elais guineensis jaquim*) em embalagens ativas à base de fécula de mandioca com função antioxidante. 2008. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

IBGE, 2010. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.com.br>>. Acessado em: 20/08/2011.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; MORALES, M. T.; FETT R. Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Ciência Rural**, v. 36, n. 4, p. 1283-1287, 2006.

LOULI, V.; RAGOSSIS, N.; MAGOULAS, K. Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 201–208, 2004.

LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, p. 1101-1107, 2005.

MACHADO, B. A. S.; CRUZ, L. S.; TAVARES, A. C.; SILVA, T. N.; SILVA, J. B.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca e reforçados pela incorporação de *nanowhiskers* de celulose de coco. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2011.

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

NERÍN, C.; TOVAR, L.; SALAFRANCA J. Behaviour of a new antioxidant active film versus oxidizable model compounds. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 313–320, 2008.

NEWALL, C. A.; ANDERSON, L. A.; PHILLIPSON, J. D. Herbal medicines. London: The Pharmaceutical Press, 1996. 296 p.

OLIVATO, J. B.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito de embalagem biodegradável de amido no armazenamento de queijo processado. **Ciências Agrárias**, v. 27, n. 1, p. 81-88, 2006.

REIS, L. C. B. Formulação e caracterização de filmes biodegradáveis de fécula de mandioca e incorporados com polpa de manga e extrato de erva mate, e seu efeito na

preservação de alimentos. 2011. 151 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

RIGO, L. N. Desenvolvimento e Caracterização de filmes comestíveis. 2006. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Ciências Agrárias, URI Campus Erechim, Erechim, RS.

ROESLER, R.; MALTA, L. G.; CARRASCO, L. C.; HOLANDA, R. B.; SOUSA, C. A. S.; PASTORE, G. M. Atividade antioxidante de frutas do cerrado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 53-60, 2007

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGED, J. A.; GREGORSKIB, 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. **Carbohydrate Polymers**, v. 1, p. 83-92, 2010.

SAMIR, M. A. S. A.; ALOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.

SILVA, L. T. Desenvolvimento e avaliação de embalagens biodegradáveis com ação antioxidante contendo café e cacau. 2009. 148p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimento) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

SILVA, J. B. A.; SANTOS, A. V.; VARGAS, F. P.; DRUZIAN, J. I. Preparação e caracterização de filmes de fécula de mandioca e *nanowhiskers* de celulose. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2011.

SOUZA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAUJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis Totais e Atividade Antioxidante de Cinco Plantas Medicinais. **Química Nova**, v. 30, p. 351-355, 2007.

SOUZA, C. O. Preparação, caracterização e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e incorporados com polpa de manga e de acerola como aditivos antioxidantes. 2010, 159 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

SOUZA, C. O.; SILVA, L. T.; SILVA, J. R.; LOPEZ, J. A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J. I. Mango and Acerola Pulps as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-based Film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 1, 2011.

SWAIN, T.; HILLIS, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*: The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 10, p. 63-68, 1959.

VEIGA-SANTOS, P. Elaboração, aditivação e caracterização de biofilmes à base de fécula de mandioca. 2004, 262p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

VEIGA-SANTOS, P.; SCAMPARINI, A. R. P. Indicador irreversível de temperatura utilizando carboidratos. **Patente protocolizada no INPI**, 2004.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: Effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 341-349, 2005a.

VEIGA-SANTOS, P.; SUZUKI, C. K.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Microstructure and color of starch-gum films: Effect of additives and deacetylated xanthan gum. Part 2. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 6, p. 1064-1073, 2005b.

WANG, Y.; TIAN, H.; ZANG, L. Role of starch nanocrystals and cellulose whiskers in synergistic reinforcement of waterborne polyurethane. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 665–671, 2010.

ZHENG, W.; WANG, S. Y. Antioxidant Activity and Phenolic Compounds in Selected Herbs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5165-5170, 2001.

## Considerações Finais

A nanocelulose da fibra do coco, o amido de mandioca e o glicerol se apresentam como materiais promissores para o desenvolvimento de nanobiocompósitos ativos ou não, moldados na forma de filmes flexíveis, que podem ser utilizados para embalar produtos lipídicos. A obtenção da nanocelulose da fibra do coco por hidrólise ácida é vantajosa, pois deste processo resulta nanocristais com relação largura (L)/diâmetro de  $38,9 \pm 4,7$  que apresentam grande potencial para serem utilizados como reforço de matrizes poliméricas biodegradáveis. Além disso, sua aplicação em filmes de amido de mandioca, plastificada com glicerol, aditivado ou não, resultou em um material homogêneo com características mecânicas e de barreira apropriadas e com o diferencial de serem biodegradáveis.

Em relação às características dos filmes, a espessura foi variada, decorrente do processo de elaboração, *casting*, e da concentração do amido. Verificou-se que a concentração de nanocelulose e do glicerol (plastificante) foram os responsáveis por alterar as propriedades de atividade de água e permeabilidade ao vapor de água. As formulações que apresentaram a menor permeabilidade a água foram as que continham os maiores percentuais de nanocelulose, evidenciando assim que esses nanocristais são reponsáveis por alterar as propriedades de barreira nos filmes. Além disso, a interação destes dois constituintes contribuiu para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, aumentando o módulo de *Young* e a tração máxima. A presença da nanocelulose

diminiu o percentual de deformação dos filmes devido a sua elevada rigidez. Foi verificada também que a biodegradação dos nanocompósitos em solo preparado foi alta, e que a presença dos nanocristais de celulose de coco não interferem na decomposição.

Os testes complementares mostraram que a aplicação dos filmes selecionados como embalagens para alimentos lipídicos, após o processo de incorporação de antioxidantes naturais (extrato de erva-mate) resulta na proteção do produto embalado através da efetiva ação antioxidante da embalagem, se comportando, portanto como uma embalagem biodegradável ativa, sem alteração significativa das propriedades físico-químicas e mecânicas dos filmes quando comparados aos que não continham o aditivo ativo.

De maneira geral, a pesquisa permitiu a elaboração, avaliação e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, glicerol e incorporados com nanocelulose de coco. A incorporação desses nanocristais nos filmes permitiu o desenvolvimento de nanobiocompósitos com propriedades mecânicas e de barreira melhoradas e também a sua utilização como embalagens para alimentos lipídicos após a incorporação de extrato de erva-mate como aditivo natural antioxidante.

A continuação deste trabalho deverá envolver testes práticos com a produção de filmes para o acondicionamento de outros tipos de alimentos, e também de fármacos, avaliando a conservação do produto, alterações sensoriais, condições de transporte e armazenamento e migração de plastificantes. Além disso, seria interessante testar a sua produção com o uso de extrusora de dupla-rosca e outros plastificantes.

## ANEXO I

Análises estatísticas dos resultados obtidos para as 17 formulações de nanobiocompósitos avaliados. Para validar a equação do modelo, foi analisada a ANOVA presente na Tabela 1. O  $F_{calc}$  mostra um ajuste do modelo desde que  $F_{calc} > F_{tab}$  indicando que o modelo é válido. O gráfico de Pareto e o erro puro também foram utilizados para validar o modelo ( $p < 0.05$ ).

**Tabela 1.** ANOVA para o modelo quadrático das análises de espessura (E), sólidos totais (ST), umidade (U), atividade de água ( $a_w$ ) e permeabilidade ao vapor de água (TPVA).

	<b>Coefficientes de Variação</b>	<b>Soma Quadrática (SS)</b>	<b>Grau de Liberdade (DF)</b>	<b>Média Quadrática (MS)</b>	<b><math>F_{calc}</math></b>
<b>Espessura</b>	<b>Regressão</b>	0,005018	9	0,00055	22,94
	<b>Resíduo</b>	0,000170	7	0,00002	
	<b>Total (SS)</b>	0,005188	16		
<b>Sólidos Totais</b>	<b>Regressão</b>	315,3600	9	35,0400	22,11
	<b>Resíduo</b>	11,0888	7	1,58412	
	<b>Total (SS)</b>	326,4489	16		

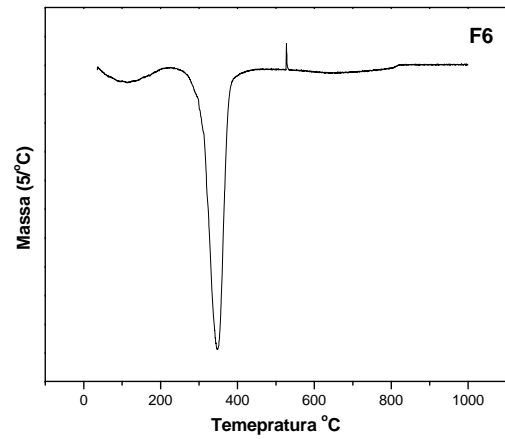
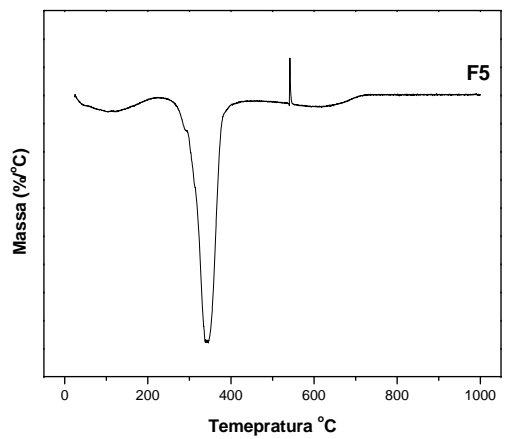
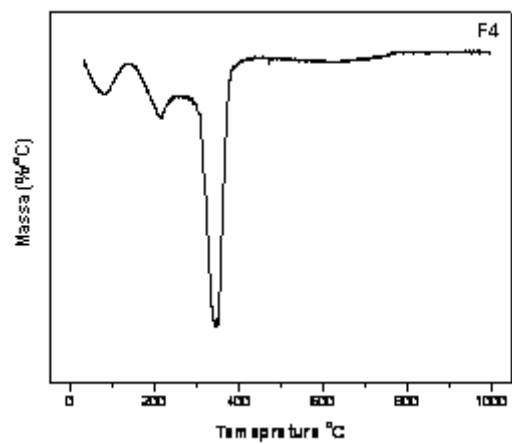
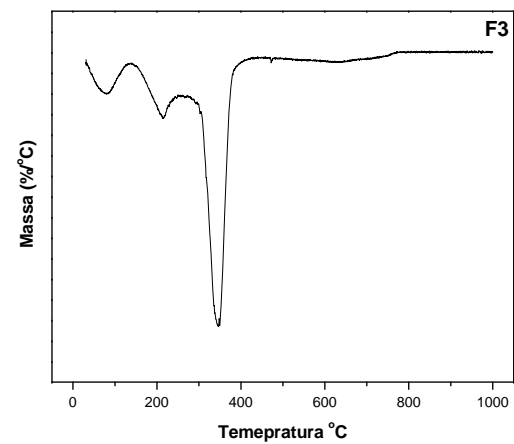
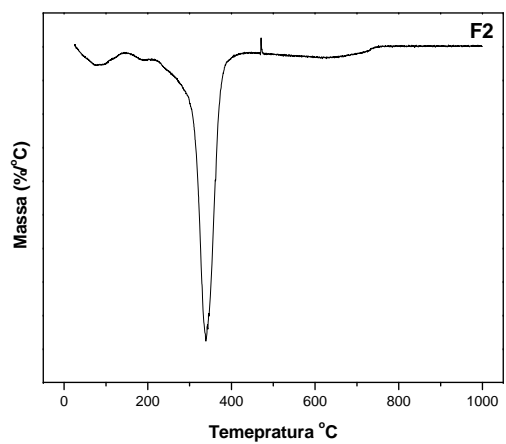
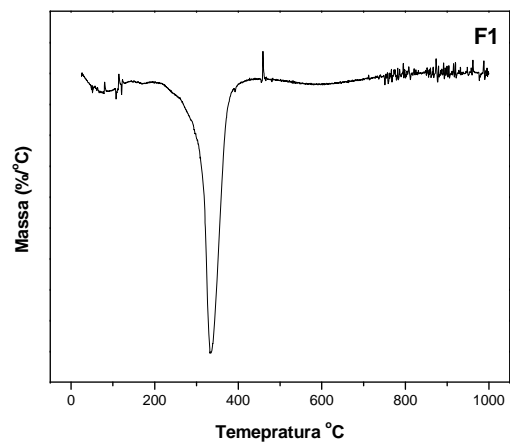
<b>Umidade</b>	<b>Regressão</b>	315,3600	9	35,0400	22,11
	<b>Resíduo</b>	11,0888	7	1,58412	
	<b>Total (SS)</b>	326,4489	16		
<b>Atividade de àgua</b>	<b>Regressão</b>	0,006115	9	0,000679	23,20
	<b>Resíduo</b>	0,000205	7	0,000029	
	<b>Total (SS)</b>	0,006320	16		
<b>Permeabilidade ao vapor de água</b>	<b>Regressão</b>	0,371359	9	0,04126	22,04
	<b>Resíduo</b>	0,040252	7	0,05750	
	<b>Total (SS)</b>	0,411612	16		

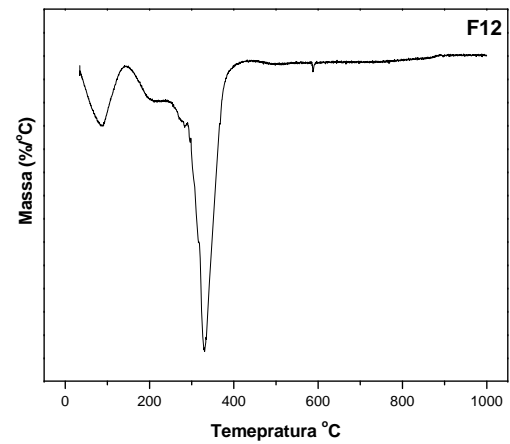
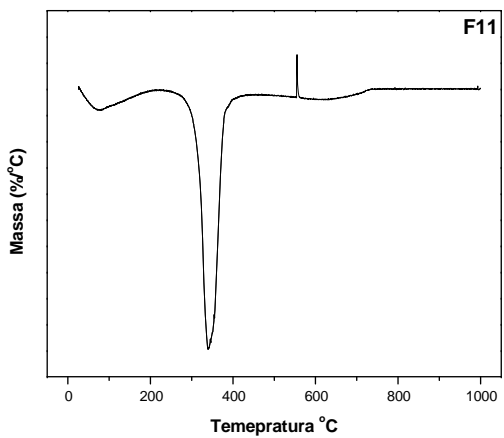
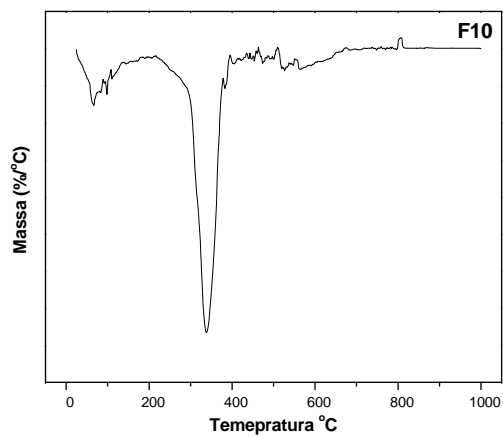
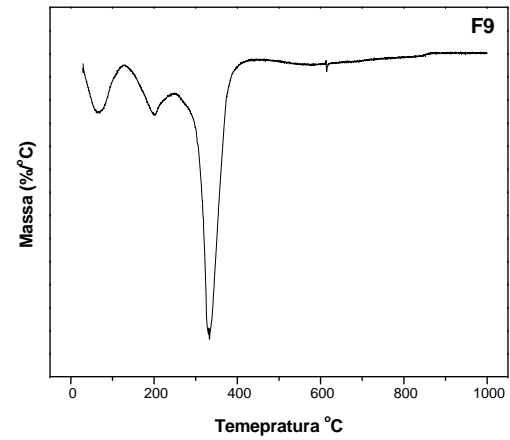
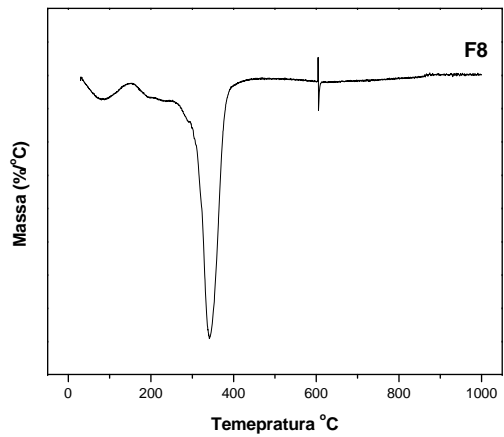
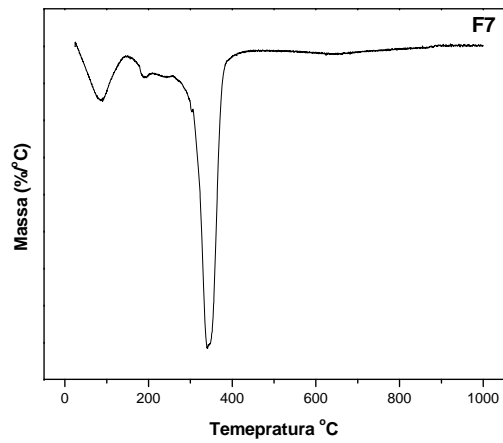
$F_{\text{tab}}(7;9; 0,95) = 3,68$   
*F<sub>calc</sub> > F<sub>tab</sub>, teve efeito significativo*

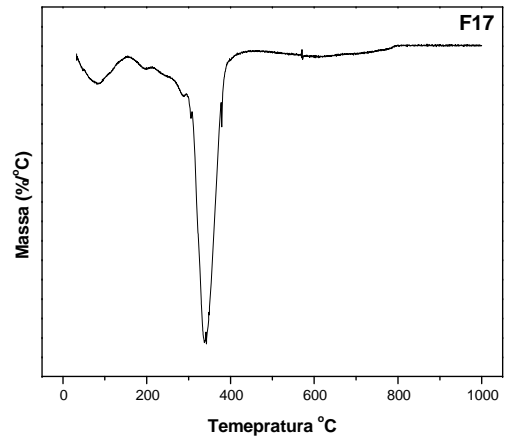
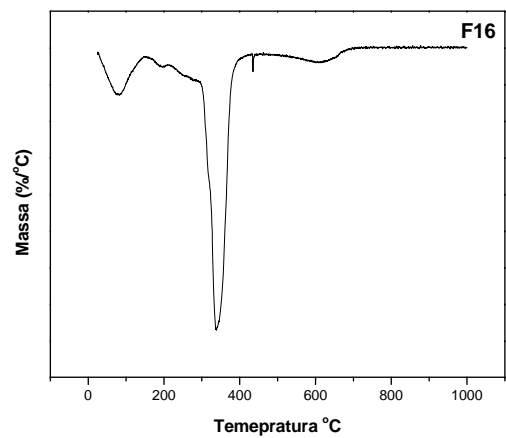
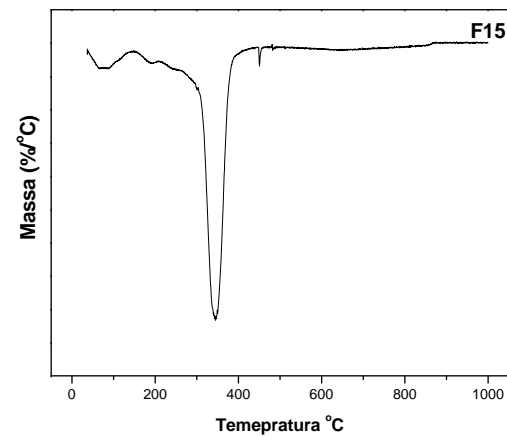
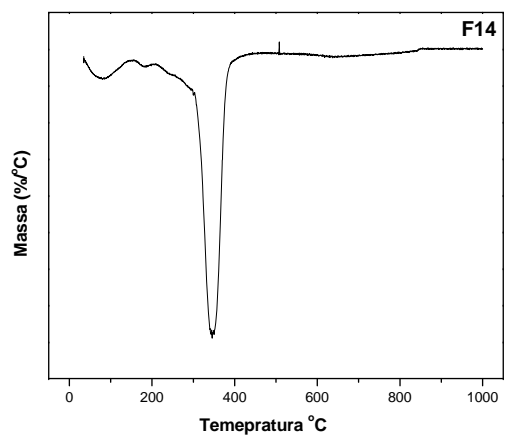
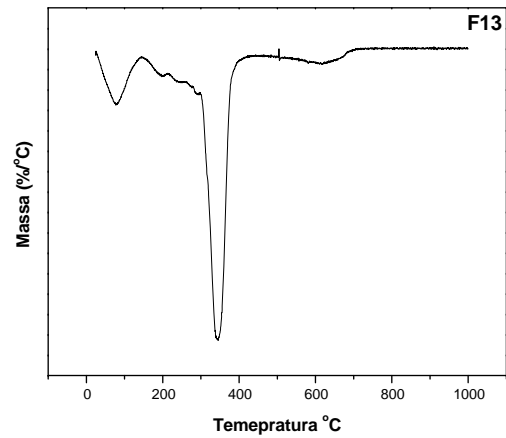


## ANEXO II

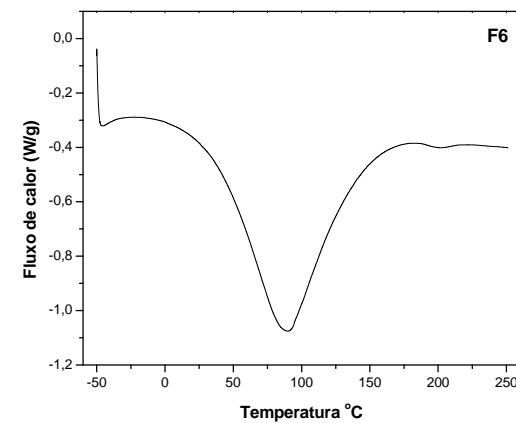
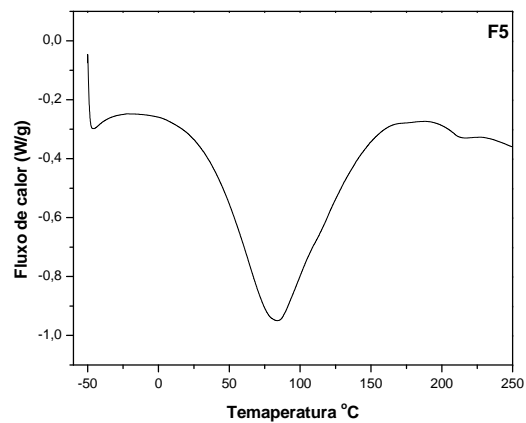
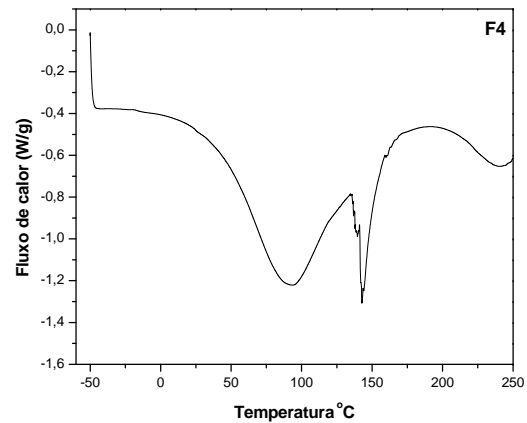
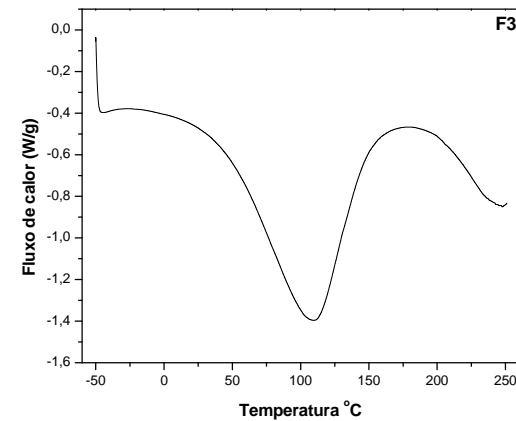
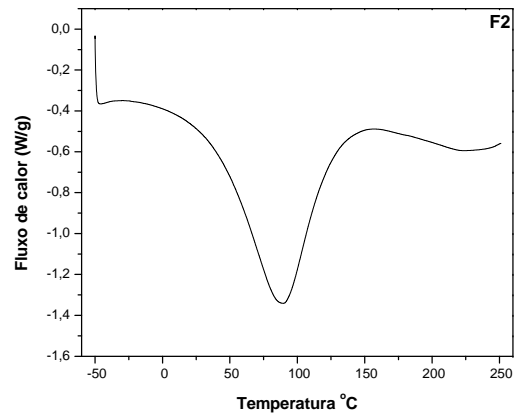
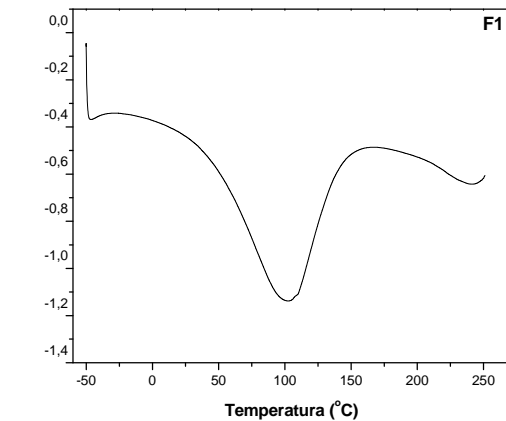
Curvas de DTG das 17 Formulações de nanobiocompósitos

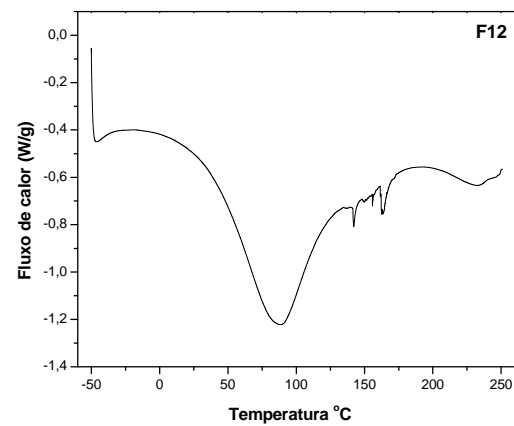
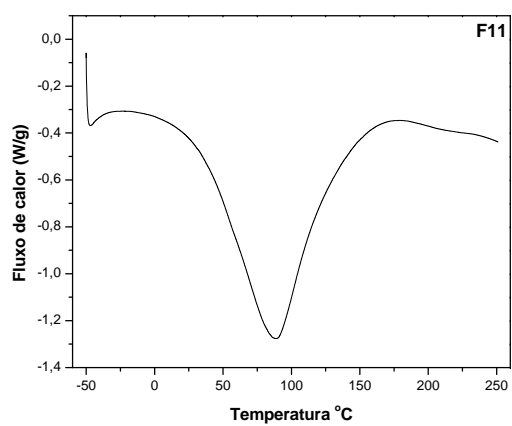
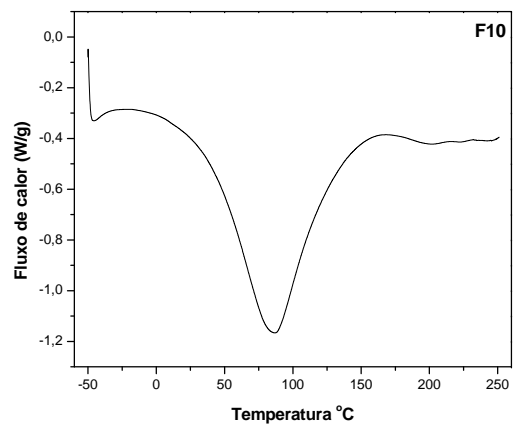
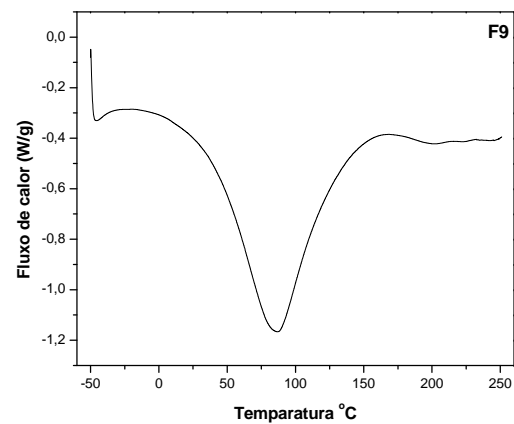
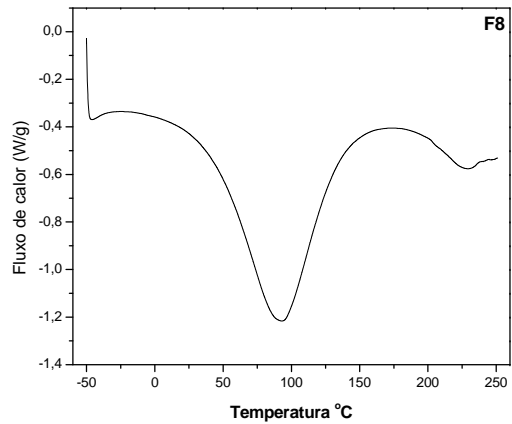
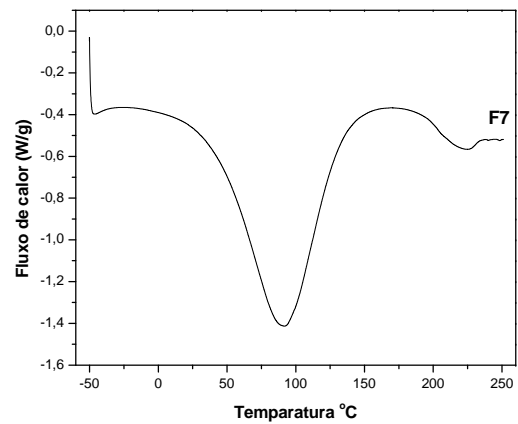


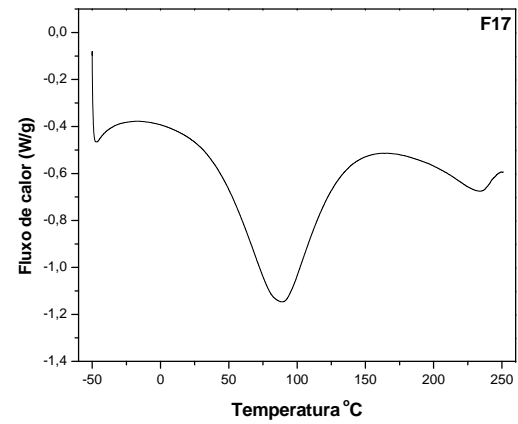
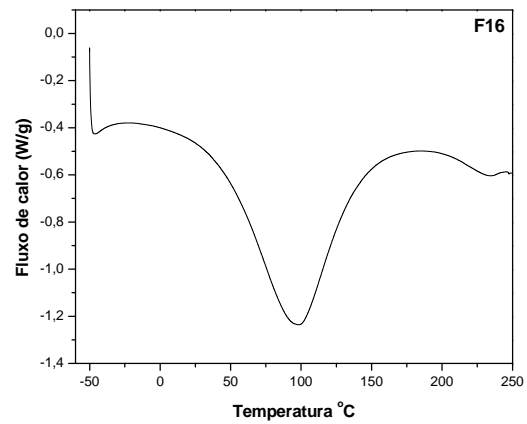
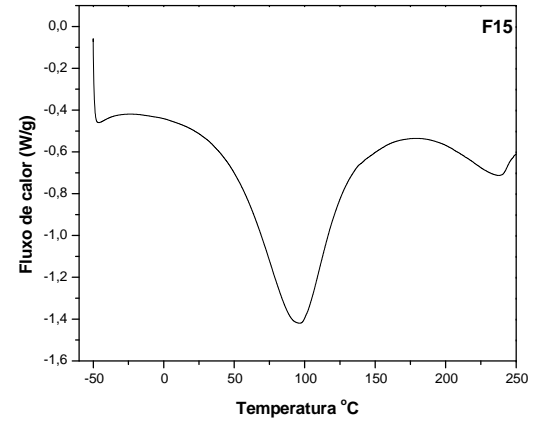
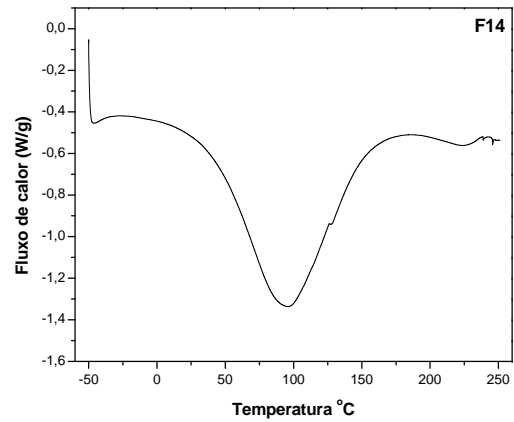
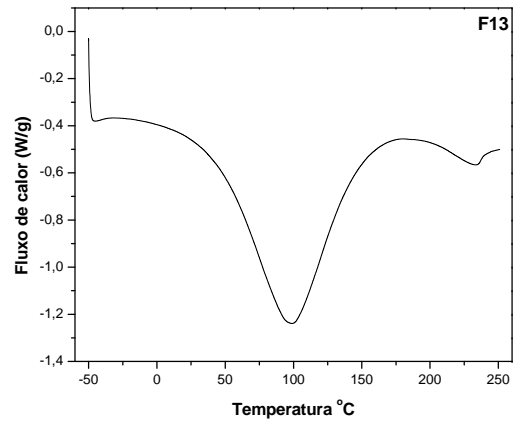




Curvas de DSC das 17 formulações de nanobiocompósitos.

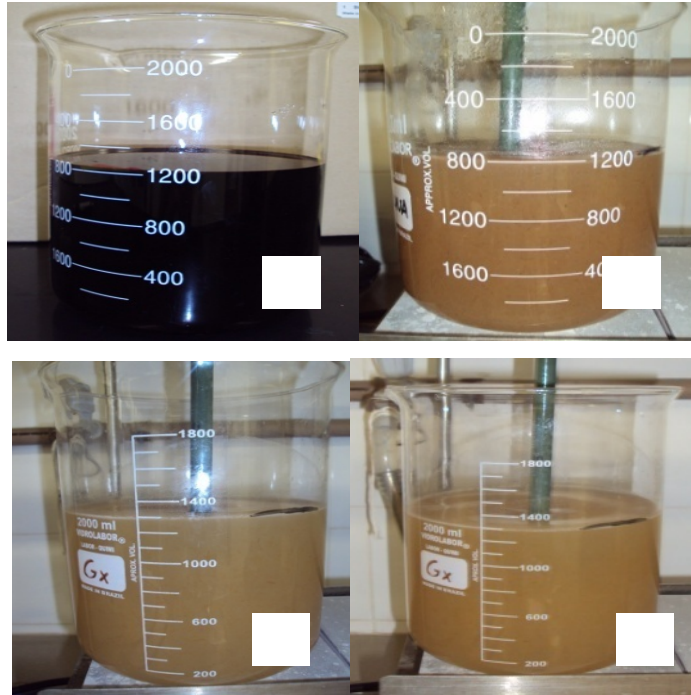




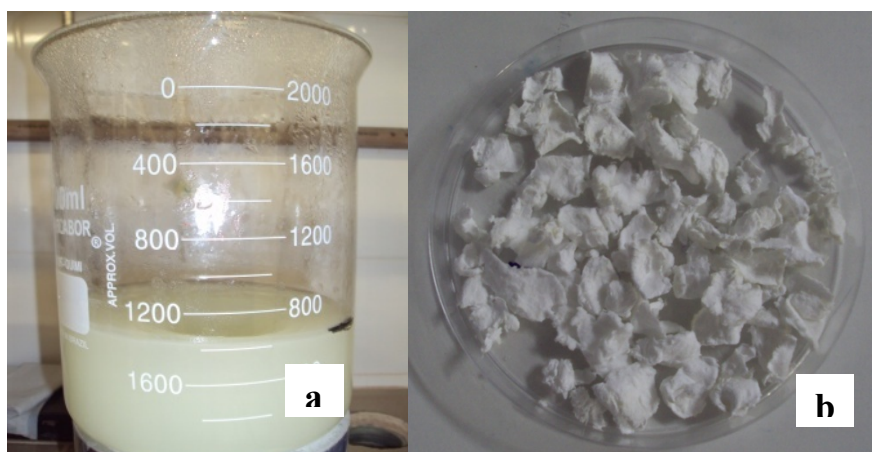


### ANEXO III

#### FIGURAS



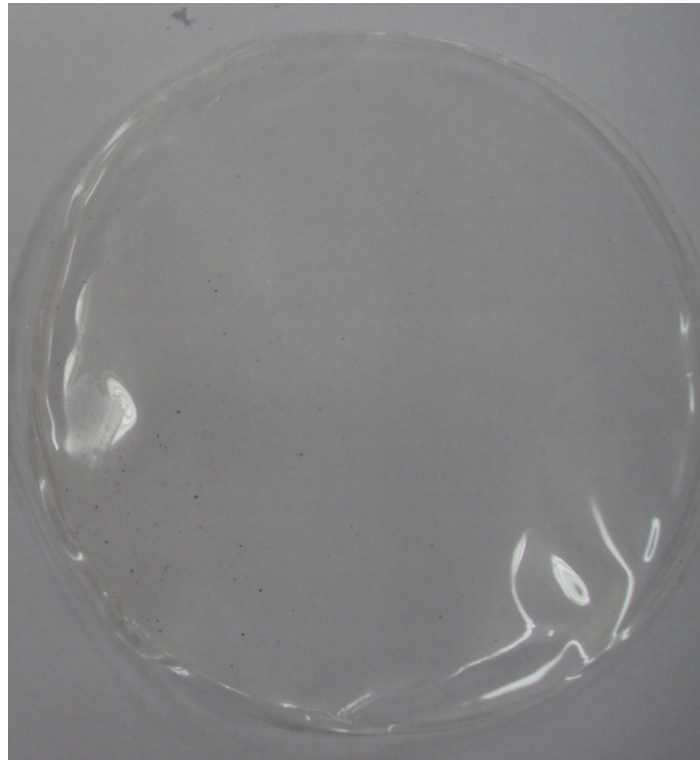
**Figura 1.** Etapas de quatro lavagens sucessivas com solução de NaOH a 2% da fibra de coco (a) primeira lavagem; (b) segunda lavagem; (c) terceira lavagem; (d) quarta lavagem para a obtenção da celulose.



**Figura 2.** (a) Branqueamento da polpa lavada com álcalis e (b) polpa de celulose obtida após filtração á vácuo.

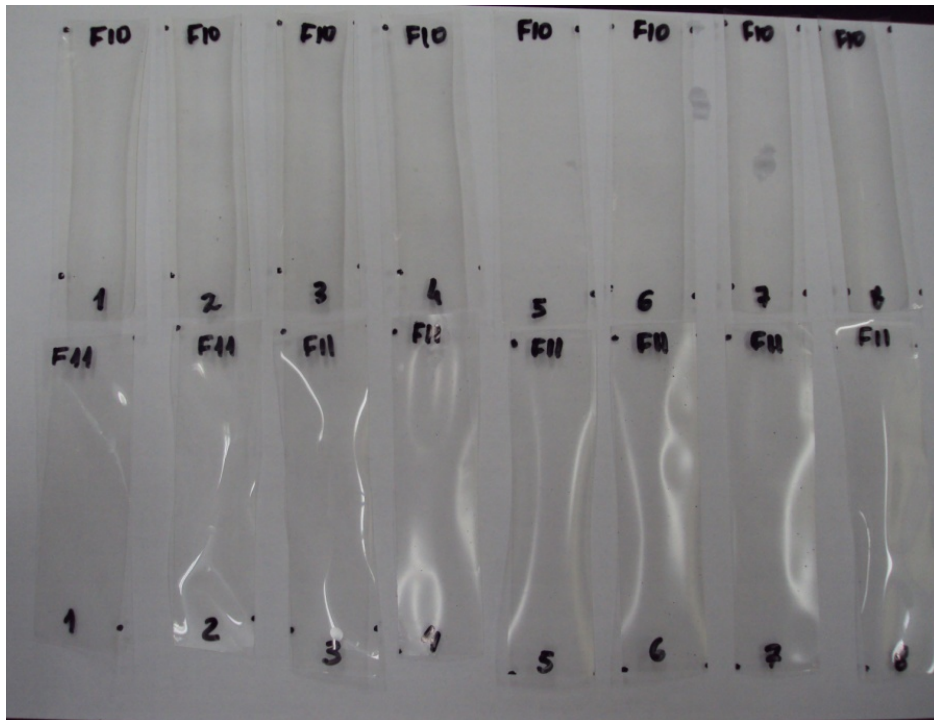


**Figura 3.** Etapas de (a) hidrólise ácida da celulose de coco para a obtenção da nanocelulose e (b) diálise da solução obtida após hidrólise, filtração e centrifugação, colocadas em membranas de celulose para obter a neutralidade da solução (pH 6-7).



**Figura 4.** Nanobiocompósito obtido após o processo de *casting* (formulação F11)





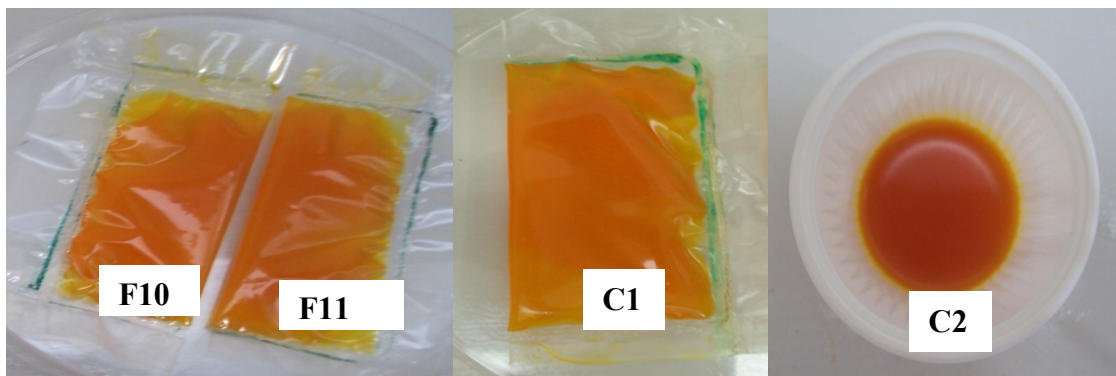
**Figura 5.** Corpos de prova das Formulações F10 e F11 para a análise das propriedades mecânicas.



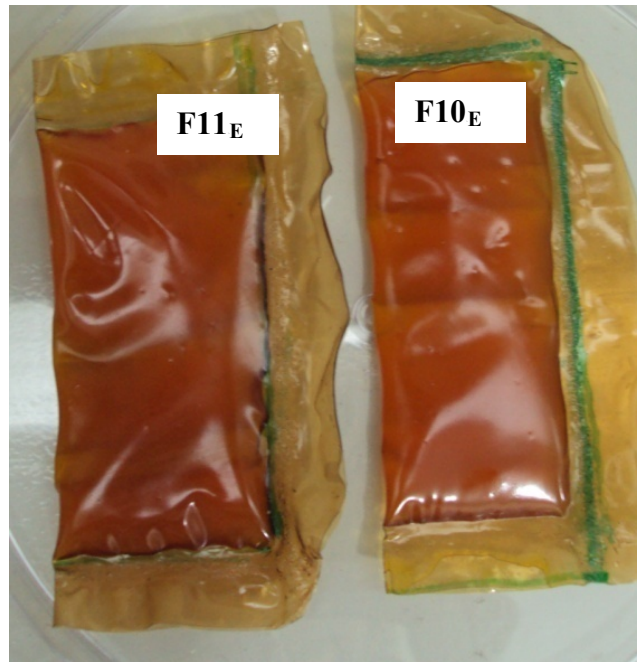
**Figura 6.** Avaliação da biodegradabilidade dos nanobiocompósitos (solo preparado e amostras enterradas).



**Figura 7.** Nanobiocompósito ativo incorporado com extrato de erva-mate.



**Figura 8.** Produto embalado (azeite de dendê) nos controles utilizados. F10 e F11 sem adição de aditivos, C1 (PEBD) e C3 (sem embalagem).



**Figura 9.** Azeite de dendê embalado nas formulações F10<sub>E</sub> e F11<sub>E</sub> .