

OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DA FIBRA DE COCO VERDE E INCORPORAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO PLASTIFICADOS COM GLICEROL**Bruna A. S. Machado^{a,b,*}, João H. O. Reis^b, Jania B. da Silva^c, Lindaiá S. Cruz^a, Itaciara L. Nunes^d, Fabiano V. Pereira^e e Janice I. Druzian^b**^aÁrea Tecnológica de Alimentos e Bebidas, Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Av. Orlando Gomes, 1845, 41650-010 Salvador – BA, Brasil^bDepartamento de Análises Bromatológicas, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Geremoabo, s/n, 40171-970 Salvador – BA, Brasil^cCentro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Rua Rui Barbosa, 710, 44380-000 Cruz das Almas – BA, Brasil^dDepartamento de Ciência de Alimentos, Escola de Nutrição, Universidade Federal da Bahia, Av. Araújo Pinho, 32, 40110-150 Salvador – BA, Brasil^eDepartamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 26/11/2013; aceito em 01/07/2014; publicado na web em 01/08/2014

OBTAINING NANOCELLULOSE FROM GREEN COCONUT FIBERS AND INCORPORATION IN BIODEGRADABLE FILMS OF STARCH PLASTICIZED WITH GLYCEROL. Composites strengthened with nanocellulose have been developed with the aim of improving mechanical, barrier, and thermal properties of materials. This improvement is primarily due to the nanometric size and the high crystallinity of the incorporated cellulose. Cassava starch films plasticized with glycerol and incorporated with nanocellulose from coconut fibers were developed in this study. The effect of this incorporation was studied with respect to the water activity, solubility, mechanical properties, thermal analysis, and biodegradability. The study demonstrated that the film properties can be significantly altered through the incorporation of small concentrations of nanocellulose.

Keywords: nanocellulose; coconut fiber; composites.

INTRODUÇÃO

Atualmente, na busca pela sustentabilidade, várias pesquisas e trabalhos na área de materiais poliméricos e compósitos foram, e estão sendo, realizados para garantir a preservação ambiental e proporcionar uma melhor qualidade dos materiais desenvolvidos, bem como melhor padrão de vida a sociedade.¹⁻⁴ Dentre as pesquisas nesta área, as que buscam a aplicação de recursos naturais na preparação dos materiais vêm crescendo, podendo-se destacar o uso de matrizes poliméricas renováveis e de fibras naturais e seus derivados.^{4,5}

A incorporação de uma pequena quantidade de aditivo em escala nanométrica pode produzir compósitos com propriedades melhoradas e que podem ter diferentes aplicações industriais e tecnológicas.^{6,7} Já está bem descrito na literatura que o termo nanocompósito descreve uma classe de materiais de duas fases, em que uma das fases tem pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm.⁸ Alguns trabalhos evidenciam que o interesse comercial na obtenção de nanopartículas para serem utilizadas como aditivos e incorporadas em compósitos tem se concentrado principalmente em fontes como argila, sílica⁹ e outros materiais inorgânicos, como os nanotubos de carbono.¹⁰ Entretanto, nas últimas décadas, os polímeros reforçados com nanofibras de celulose ou seus derivados têm atraído a atenção de muitos pesquisadores devido às questões ambientais,⁸ e ainda devido a melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradabilidade, em virtude principalmente do tamanho nanométrico e da alta cristalinidade da celulose incorporada. Os nanocompósitos com nanocelulose incorporada podem ter suas propriedades mecânicas e de barreira melhoradas quando comparados a polímeros sem a presença do aditivo.¹¹⁻¹⁵

A fibra de coco é um material lignocelulósico, caracterizado por elevada resistência e durabilidade, devido principalmente ao seu alto teor de lignina quando comparado com outras fibras naturais.^{16,17} 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.

A produção de filmes a partir de amido de mandioca tem sido estudada pelo fato desse material ser facilmente encontrado, possuir baixo custo e também devido as suas propriedades filmógenas.^{18,19} Filmes flexíveis obtidos a partir de amido de mandioca foram desenvolvidos com sucesso em diversos estudos.^{12,13,20-23} O uso do plastificante, como por exemplo, o glicerol, possibilita uma maior porcentagem de alongamento aos filmes,^{13,21} melhorando a viabilidade do material, além de representar um grande impacto científico devido a capacidade atual de produção global de glicerina vegetal e, por isso foi utilizado para o desenvolvimento dos nanobiocompósitos neste estudo. A dispersão e incorporação dos nanocristais de celulose de diferentes fontes em filmes de amido têm sido relatadas,^{12,13,24-26} obtendo-se, assim, nanobiocompósitos com propriedades melhoradas.

Neste trabalho, nanobiocompósitos obtidos a partir de fontes renováveis foram preparados em concentrações apropriadas e previamente estabelecidas a partir de testes preliminares²⁷ utilizando uma matriz polimérica de amido de mandioca, plastificada com glicerol e com baixos teores de nanocelulose obtida a partir da fibra de coco verde. Tendo em vista que a incorporação de nanopartículas de celulose pode

*e-mail: brunamachado17@hotmail.com

melhorar as propriedades de filmes a base de matrizes biodegradáveis, o objetivo deste trabalho foi obter por hidrólise ácida a nanocelulose da fibra de coco verde e investigar a influência da incorporação destas nanopartículas nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e na biodegradabilidade dos nanobiocompósitos obtidos.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Como materiais foram utilizados o amido de mandioca (Cargill Agrícola SA), Glicerol (Synth®), fibra de coco verde obtida em feiras livres (Salvador – Bahia - 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 (*cut-off* 12.000 Da), da Sigma-Aldrich.

Extração da celulose da fibra de coco verde

As fibras de coco verde foram secas em estufa (100 °C) e posteriormente trituradas em liquidificador para obtenção de um fino particulado e peneirado em peneira de malha 40. Em seguida 30 g da amostra foram lavados com 1200 mL de solução de NaOH a 2%, durante 4 horas sob agitação constante (80 °C). A solução resultante foi filtrada a vácuo utilizando funil de Büchner e Kitassato e lavada com água destilada para a obtenção da polpa. O processo de lavagem e filtração 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 branqueamento utilizando uma mistura de 300 mL de hipoclorito de sódio 1,7% e 300 mL de solução tampão. A solução resultante foi colocada sob agitação (80 °C) por 6 horas, filtrada e seca em estufa (40 °C), obtendo-se assim o resíduo ou polpa de celulose, que posteriormente foi pulverizado em moinho. A metodologia utilizada foi adaptada de Rosa et al.¹⁷ e Samir et al.²⁸

Obtenção na nanocelulose da fibra de coco verde

Os nanocristais de celulose foram preparados por hidrólise ácida utilizando H₂SO₄ 64%, conforme metodologia adaptada de Rosa et al.¹⁷ Um total de 12 mL g⁻¹ de celulose foi submetido à agitação constante durante 10 a 15 minutos, a 50 °C. Após o tratamento de hidrólise ácida, as amostras foram filtradas, avolumadas com água destilada em tubos Falcon de 40 mL e centrifugadas durante 10 min a 4400 rpm a 10 °C com o objetivo de separar os cristais da suspensão. Este procedimento foi repetido até não apresentar mais sobrenadante (média de 6 a 7 vezes). Em seguida, as suspensões foram submetidas à diálise utilizando membranas de celulose, e após atingir o pH entre 6 a 7 as amostras foram colocadas em banho de ultrassom por 5 minutos para a dispersão dos nanocristais.

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A suspensão de nanocelulose de fibra de coco foi analisada por TEM a fim de determinar o comprimento das fibras (L), diâmetro (D) e para indicar o estado de agregação dos cristais. A suspensão de nanocelulose foi misturada em volumes iguais com acetato de uranila aquosa a 2% (UA) e 10 mL da mistura UA-nanocelulose foram dispensados em uma grade de cobre (400 mesh) e deixada em repouso durante 30-60 segundos. A grade foi seca e visualizada em microscópio eletrônico de transmissão FEI Tecnai G2-Spirit com 120 kV de voltagem de aceleração. Os comprimentos e diâmetros dos cristais foram medidos diretamente das micrografias eletrônicas de transmissão usando *Image Tool* 6.3 (Media Cybernetics, Inc., Bethesda, MD) realizando-se 30 medições para determinar os valores médios e desvios padrão.

Desenvolvimento dos nanobiocompósitos por casting

Os nanobiocompósitos foram processados segundo a técnica de *casting*, que consistiu na preparação de uma solução filmogênica, dissolvendo-se amido de mandioca em água destilada (3,6; 4,5; e 6,0%, g/100 g), utilizado glicerol como agente plastificante (0,5; 0,9; 1,5%, g/100 g) e suspensão de nanocelulose (0,18 e 0,30%, g/100 g), que posteriormente foi aquecida até a temperatura de gelatinização do amido (70 °C), sob constante agitação manual. A solução filmogênica (40 g) 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.²⁹ As 3 formulações preparadas (F1, F2 e F3) foram obtidas a partir de um estudo preliminar²⁷ realizado a partir de um planejamento composto central rotacional (DCCR 2³) (Tabela 1), que culminou com a obtenção de 17 formulações. As 3 formulações estudadas foram selecionadas tendo em vista as ótimas propriedades mecânicas apresentadas. Para cada formulação estudada, os resultados identificados foram comparados com um filme controle (C1 - 4,5% de amido e 0,9% de glicerol, g/100 g) sem a adição de nanocelulose para análise comparativa das propriedades de barreira e mecânicas. O controle foi elaborado com base nos valores intermediários de amido (X₁) e glicerol (X₂) obtido no delineamento.

Determinação da espessura e propriedades mecânicas

A espessura dos nanobiocompósitos e controle pré-acondicionados (60% UR, 25 °C) foi avaliada por meio da espessura média, de 6 medições em posições aleatórias, por meio de micrômetro digital Mitutoyo de ponta plana (com resolução de 1 µm), em triplicata. Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL2000/700, com carga máxima de 20 KN,

Tabela 1. Valores codificados e reais das formulações F1, F2 e F3 obtidas a partir de um delineamento estatístico das variáveis independentes: amido de mandioca (% m/m; X₁), glicerol (% m/m; X₂) e nanocelulose de coco (% m/m; X₃) e controle (C)

Formulações	Valores codificados			Valores reais (% m/m)		
	Amido (X ₁)	Glicerol (X ₂)	Nanocelulose (X ₃)	Amido	Glicerol	Nanocelulose
F1	-1,00	-1,00	-1,00	3,60	0,90	0,18
F2	1,68	0,00	0,00	6,00	1,50	0,30
F3	0,00	-1,68	0,00	4,50	0,50	0,30
C1*	-	-	-	4,50	0,90	-

*Filme controle elaborado tendo como base os valores intermediários de X₁ (amido - 4,5%) e X₂ (plastificante - 0,9%) oriundo de um planejamento experimental preliminar (DCCR 2³) e sem a presença de nanocelulose.

seguinte a norma ASTM D-882,³⁰ com velocidade de 12,5 mm min⁻¹ e temperatura de 25 °C, nos quais foram determinados a tensão máxima, módulo de *Young* (elasticidade) e percentual de deformação. Foram realizados ensaios de tração em 8 corpos de prova para cada amostra, com dimensões de 50 mm de comprimento e 25 mm de largura. As propriedades mecânicas dos nanobiocompósitos foram monitoradas ao logo de 90 dias para avaliar a estabilidade dos nanocristais como aditivo de reforço. As formulações ficaram acondicionadas em desidratadores contendo solução saturada de cloreto de sódio (60% UR, 23 °C) e avaliadas nos dias 0, 30, 60 e 90.

Determinação da atividade de água (aw), solubilidade, umidade e sólidos totais

As medições de aw dos nanobiocompósitos e controle foram realizadas com um decágono, LabMaster (Novasina), com controle de temperatura (25 °C) utilizando o *Software* Novalog MC. A umidade e sólidos totais dos filmes foram obtidos por secagem no infravermelho, em equipamento Balança Infravermelho Shimadzu, com intensidade da radiação emitida de modo que a amostra atingisse 110 °C. A solubilidade em água das formulações e controle foi determinada de acordo com Gontard *et al.*³¹ Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

Análise termogravimétrica (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises termogravimétricas dos nanobiocompósitos foram realizadas em um analisador térmico DTG-60 Shimadzu. Nos ensaios foram usadas massas de aproximadamente 8 mg, cadinho de platina, atmosfera inerte de nitrogênio de 30 mL min⁻¹, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C. Os resultados foram expressos por meio das curvas de TGA e pela sobreposição da curva de DTG (*Derivative Thermogravimetry*), derivada da primeira curva. 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 a 250 °C, com uma taxa de 10 °C min⁻¹ e 10 mm de N₂ min⁻¹. As amostras foram avaliadas conforme metodologia proposta por Sobral.³² Foram calculadas a *Tonset* (menor temperatura do evento de gelatinização), *Tp* (Temperatura de pico da gelatinização) e a ΔH (variação de entalpia no evento de gelatinização) a partir do termograma gerado na varredura.

Avaliação da biodegradabilidade

A avaliação da biodegradabilidade dos nanobiocompósitos e de uma amostra sem a presença de nanocelulose (C2 - 4,5% de amido e 1,5% de glicerol) foi realizada de acordo com Leite *et al.*³³ O solo simulado utilizado foi preparado misturando-se partes iguais de solo fértil com baixo teor de argila e areia de praia seca e peneirada (40 mesh), e esterco de cavalo seco ao sol por dois dias, seguindo a norma ASTM G-160-03.³⁴ Os filmes 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 (F1, F2, F3) e do controle C2. O sistema foi formado por Placas de Petri, nas quais foram adicionados o solo preparado e as amostras. As placas contendo os filmes foram colocadas em estufa (cultura bacteriológica com circulação de ar) e mantida a 30 °C (± 2 °C), e os sistemas foram retirados após o período estipulado, quando foram limpos e pesados.

Análise estatística

Os resultados determinados no trabalho foram tratados pelo Teste de Tukey para identificar a existência de diferenças significativas entre as formulações, e formulações e controle, com nível de significância de 95%, para cada parâmetro avaliado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada 10 g de fibra submetidos ao processo de lavagem e branqueamento, foram obtidos aproximadamente 1,25 g de polpa de celulose, sendo o rendimento da extração de 12,5% (Figura 1S). Os difratogramas da fibra de coco verde *in natura*, da polpa de celulose obtida após o processo de branqueamento e dos nanocristais de celulose liofilizados estão representados na Figura 2S. A suspensão, 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 3S). Na Figura 1 são apresentadas as micrografias obtidas por TEM dos nanocristais de celulose da fibra de coco verde em suspensão aquosa (0,66 g/10 mL). Estas imagens evidenciam a eficiência do tratamento de hidrólise ácida para a obtenção da nanocelulose da fibra do coco verde, confirmando a presença dos nanocristais nas suspensões, que consistem principalmente de fibrilas individuais e alguns agregados. Isto é consistente com o modelo estrutural proposto por Battista & Smith³⁵ e com os resultados obtidos por Samir *et al.*,²⁸ Rosa *et al.*,¹⁷ e Mesquita *et al.*^{36,37} Os comprimentos (L) mínimos e máximos identificados foram de 98 nm e 430 nm, respectivamente, apresentado uma média de 201 \pm 57 nm. Os nanocristais apresentaram largura (D) de 5,6 \pm 0,98 nm. A média da relação (L/D) determinada foi de 38,9 \pm 4,7 a partir de um intervalo de 18,2 a 75,4, que está na faixa da nanocelulose que têm grande potencial para ser usada como reforço em nanocompósitos ou nanobiocompósitos.^{17,37}

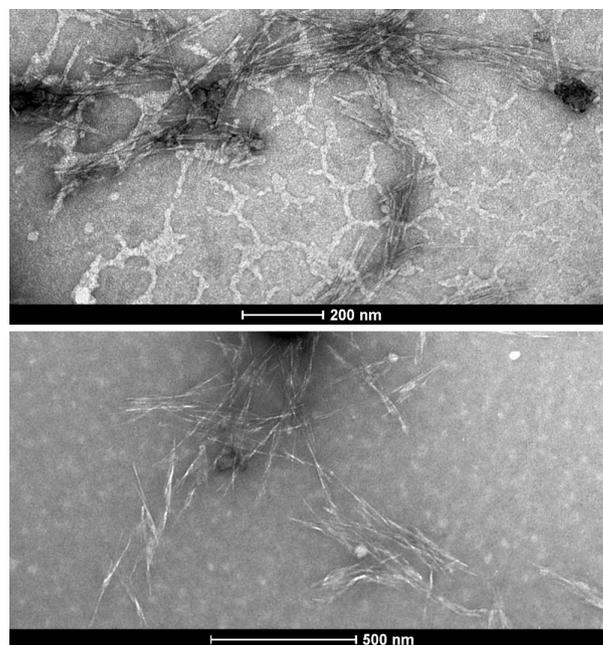


Figura 1. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da solução de nanocelulose da fibra de coco verde (Escala 200 e 500 nm)

Destaca-se que as condições de hidrólise utilizadas para a preparação dos nanocristais são responsáveis pelas propriedades dimensionais dessas partículas,^{36,38} 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. Mesquita *et al.*,³⁶ por meio das imagens de TEM, obtiveram valores médios de comprimento (L) e largura (D) da nanocelulose de eucalipto de 145 ± 25 nm e $6,0 \pm 1,5$ nm, respectivamente, dando uma proporção de aspecto (L/D) de cerca de 24. Os resultados encontrados neste estudo também são consistentes com os encontrados por outros autores que caracterizam as dimensões da nanocelulose obtidos de diferentes fontes.^{11,38-40}

As três formulações de nanobiocompósitos obtidas a partir de um planejamento composto central rotacional (DCCR 2³) preliminar²⁷ e filme controle (C1) foram investigadas quanto às propriedades de barreira (espessura, aw, solubilidade em água e umidade), propriedades mecânicas (tensão máxima, módulo de Young e percentual de deformação) e a biodegradabilidade em solo preparado (formulações e controle C2). Buscou-se avaliar a influência da adição da solução de nanocelulose da fibra de coco sobre estes parâmetros. Foram também avaliadas as propriedades térmicas dos nanobiocompósitos preparados através das análises de TGA e DSC.

As variações nos teores de sólidos totais foram significativas entre as diferentes formulações dos nanobiocompósitos, e entre as formulações e o controle (C1) ($p < 0,05$), com limites de 80,61% (C1) e 84,39% (F3), conforme demonstrado na Tabela 2. Os valores de espessura dos filmes variaram de 0,096 mm para a formulação F1 (3,6% de amido) a 0,147 mm para a formulação F2 (6,0% de amido). Apesar dos nanobiocompósitos terem sido elaborados a partir de valores pré-estabelecidos (40 g de massa de solução filomgênica), foram constatadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as formulações de nanobiocompósitos (Tabela 2). Observa-se que as formulações com os maiores percentuais de amido apresentam os maiores valores de espessura. Para filmes formulados com a mesma matriz e adição de diferentes concentrações de polpa de manga e acerola,²³ cacau e extrato de café,⁴¹ e com nanocelulose de coco com extrato de erva-mate,¹³ as espessuras variaram de 0,123 a 0,141 mm, de 0,113 a 0,143 mm e de 0,100 a 0,150 mm, respectivamente, com diferenças significativas entre as formulações ($p > 0,05$).

Um dos parâmetros mais importantes utilizados para a conservação de alimentos é o controle da atividade de água (aw). A aw é considerada como um parâmetro inteiramente ligado à umidade do alimento, o que permite determinar sua capacidade de conservação, de propagação microbiana e de acontecimento de reações químicas.⁴² A redução da quantidade de água livre em embalagens para produtos alimentícios tem como consequência a minimização da disponibilidade de água para o crescimento de microorganismos, evitando assim alterações químicas indesejáveis para o armazenamento dos produtos.⁴³ Destaca-se, ainda, que produtos que possuem valores de aw inferiores a 0,600 são relativamente protegidos contra a contaminação microbiana, enquanto que a proliferação de microorganismos específicos pode ocorrer com valores de aw superiores a 0,600.⁴³ Considerando-se que a água migra de áreas com altos valores de aw para áreas de baixos valores de aw, é importante ter valores baixos para este parâmetro quando se usa embalagens para produtos alimentares, tais como películas de base biológica.^{11,13,22,44} Comparando

os nanocompósitos desenvolvidos com o filme controle, pode-se observar que a adição dos nanocristais de celulose da fibra de coco diminui os valores de aw ($p < 0,05$) (Tabela 2). Os valores de aw variaram de 0,638 a 0,686 e os de umidade de 81,13 a 84,39% entre as formulações, sendo assim considerados como produtos de umidade intermediária. Silva *et al.*¹² formularam e caracterizaram filmes de amido contendo nanocelulose de eucalipto e encontraram valores de aw que variaram de 0,461 a 0,630, e constataram que as formulações contendo maiores percentuais de nanocelulose possuíam menores aw.

A solubilidade dos filmes em água é uma importante propriedade, podendo atuar como proteção para alimentos em que a aw é alta, quando o alimento tem contato com a água durante a cocção³¹ ou mesmo quando os filmes são ingeridos (comestíveis).⁴⁵ Todos os nanobiocompósitos estudados depois de ficarem imersos em água por 24 horas sob constante agitação, apresentaram-se inteiros e aparentemente íntegros quanto à forma, e ainda permaneceram com boa flexibilidade e dobráveis durante ao manuseio. No aspecto visual, os filmes perderam a transparência e apresentaram-se opacos. Resultados semelhantes ao deste estudo foram encontrados por Matta *et al.*⁴⁵ As maiores solubilidades foram encontradas para a amostra controle, seguida da formulação F1, 42,55 e 23,11%, respectivamente. Os nanobiocompósitos F2 e F3, com as mesmas concentrações de nanocelulose incorporada (0,30%), apresentaram solubilidade em água de 12,05 e 12,76%, respectivamente, sem diferenças significativas entre as amostras ($p > 0,05$), indicando assim que a presença dos nanocristais em maior concentração diminui a solubilidade dos biopolímeros em água.¹¹

Os nanocristais de celulose podem proporcionar uma barreira física por meio da interação com a matriz polimérica de amido e com o plastificante, dificultando, portanto, a permeação de água, observando-se como consequência a redução de sua absorção. Como a interação da matriz de amido com moléculas de água são dificultadas, observa-se, portanto, uma diminuição da solubilidade em água dos nanobiocompósitos quando comparada com o controle. O comportamento dos nanocristais de celulose como uma barreira física à penetração de água pode ser explicado pelo elevado grau de cristalinidade dessas nanopartículas (índice de cristalinidade de 69,1%). Resultados semelhantes ao deste estudo foram encontrados por Rodriguez *et al.*,⁴⁶ Paralikara *et al.*⁴⁷ e Saxena e Ragauskas.⁴⁸ Destaca-se ainda que a adição de plastificante, em particular o glicerol, tem grande influência sobre a solubilidade de filmes de amido, devido ao seu caráter hidrofílico. O glicerol interage com a matriz do filme aumentando o espaço livre entre as cadeias, facilitando a entrada da água e, consequentemente, aumentando a solubilidade.⁴⁹⁻⁵¹

A incorporação da solução de nanocelulose de coco aos filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol, em diferentes concentrações, resultou em alteração das propriedades mecânicas das formulações estudadas (Tabela 3). Os nanocristais de celulose foram eficazes para aumentar a tensão máxima em até 1.109% (F3) quando se compara com o controle (filme de amido sem nanocelulose – C1). Destaca-se que esta propriedade foi significativamente alterada ($p < 0,05$) com a incorporação de nanocelulose em todas as concentrações

Tabela 2. Valores médios (\pm desvio padrão) das análises de caracterização dos nanobiocompósitos e controle (Espessura - mm; Sólidos totais -%; Umidade -%; Solubilidade -%)

Formulações	Espessura \pm dp	aw \pm dp	Solubilidade \pm dp	Umidade \pm dp	Sólidos Totais \pm dp
F1	0,096 \pm 0,02 ^a	0,654 \pm 0,15 ^a	23,11 \pm 1,02 ^a	16,12 \pm 1,22 ^a	83,88 \pm 1,22 ^a
F2	0,147 \pm 0,02 ^b	0,686 \pm 0,11 ^b	12,05 \pm 0,98 ^b	18,87 \pm 1,23 ^b	81,13 \pm 1,23 ^b
F3	0,098 \pm 0,03 ^c	0,639 \pm 0,05 ^c	12,76 \pm 0,77 ^b	15,61 \pm 1,31 ^c	84,39 \pm 1,31 ^c
C1	0,085 \pm 0,05 ^d	0,727 \pm 0,17 ^d	42,55 \pm 2,23 ^d	19,39 \pm 0,45 ^d	80,61 \pm 0,45 ^d

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

Tabela 3. Valores médios (\pm desvio padrão) das análises de propriedades mecânicas das diferentes formulações de nanobiocompósitos e controle (Módulo de *Young* – MPa; Tensão máxima – MPa; Deformação -%)

	Módulo (MPa)	↑ Módulo	Tensão (MPa)	↑ Tensão	Deformação (%)	↓ Deformação
F1	26,71 \pm 1,41 ^a	830	2,81 \pm 0,11 ^a	221	71,72 \pm 1,01 ^a	19,9
F2	34,19 \pm 1,13 ^b	1.062	3,22 \pm 0,41 ^b	253	56,18 \pm 1,20 ^b	37,3
F3	470,9 \pm 9,07 ^c	14.624	14,09 \pm 1,22 ^c	1.109	6,01 \pm 0,43 ^c	93,3
C1	3,22 \pm 1,01 ^d	-	1,27 \pm 0,64 ^d	-	89,54 \pm 7,31 ^d	-

↑ ou ↓: aumento ou diminuição em relação ao controle (F1 com C1; F2 com C1; e F3 com C1). Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ($p > 0,05$) pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

estudadas. Na Tabela 3 são apresentados os resultados para a determinação das propriedades mecânicas dos nanobiocompósitos em comparação com o controle estudado, evidenciando o aumento do módulo e tensão máxima e, conseqüentemente, a diminuição do percentual de deformação.

Foram monitoradas as formulações F2 e F3, 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 (Tabela 3). Foi constatado que as propriedades mecânicas destas formulações não foram significativamente alteradas ($p > 0,05$) durante 90 dias de armazenamento (60% UR, a 23 °C), e, portanto, os nanobiocompósitos apresentam uma grande estabilidade com relação às propriedades mecânicas (Tabela 1S), podendo, por exemplo, ser utilizados como embalagens para diversos tipos de produtos que necessitam de um armazenamento prolongado, como produtos com alto teor de gordura.¹³

Cao *et al.*¹⁵ 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. Benini⁵² incorporou 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 e F2, e bastante inferiores para a formulação F3. 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 matriz utilizada neste estudo.

Paiva *et al.*,⁵³ 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 F3, 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 3).

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

e a estabilidade térmica dos nanobiocompósitos. As curvas de TGA e DTG (derivada) das diferentes formulações estão apresentadas na Figura 2, e revelam a perda de massa do material quando aquecido.

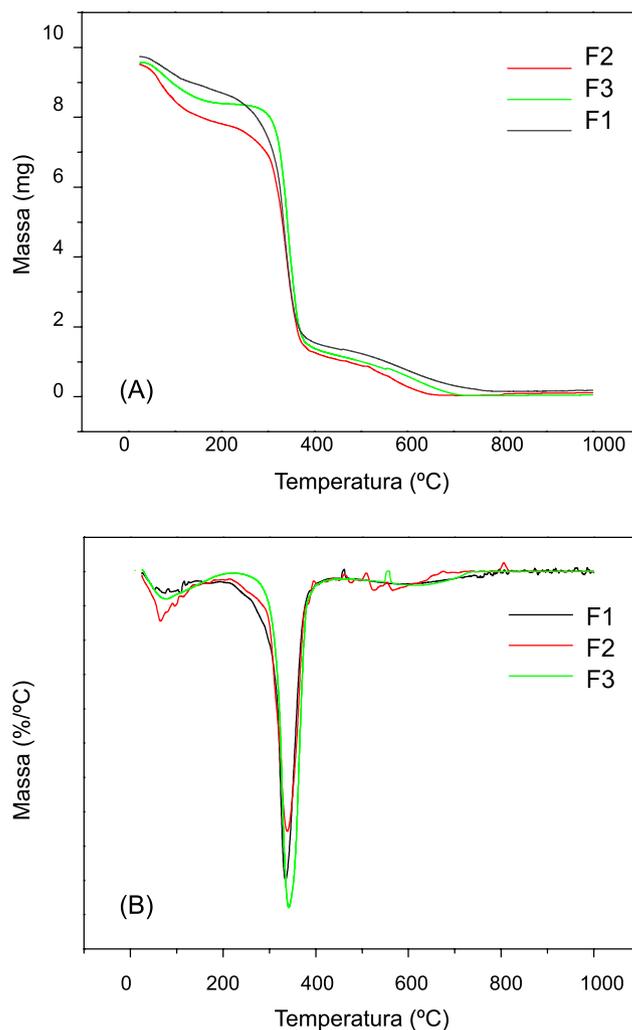


Figura 2. Curvas de TGA (A) e sua derivada DTG (B) das formulações F1, F2 e F3

Identificou-se que as formulações estudadas 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, entre 330 °C a 380 °C, e está associado à decomposição da matriz, que neste caso se apresenta bastante uniforme (ótima interação entre a matriz, plastificante e nanocelulose). 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. Rosa *et al.*¹⁷ relatam que o evento térmico de perda de massa por TGA para a nanocelulose de coco feita isoladamente ocorre no intervalo de 120 a 200 °C. De acordo com Bona,⁵⁴ na curva de TGA característica do amido de mandioca ocorre a presença de dois estágios de decomposição, sendo o primeiro 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. Silva *et al.*¹² 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. Tomasik *et al.*,⁵⁵ analisando o comportamento térmico do amido, comentou que muitos produtos voláteis podem estar presentes em temperaturas acima de 250 °C, entre eles CO₂, 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.

A estrutura cristalina do amido é perdida quando este é aquecido a temperaturas entre 70-90 °C na presença de plastificantes como água ou glicerol.⁵⁶ Esse processo é chamado de gelatinização e está associado com a quebra de ligações intermoleculares, diminuindo o tamanho e número das regiões cristalinas no material, permitindo a formação de novas ligações de hidrogênio, absorvendo mais água e dissolvendo os grânulos de amido.⁵⁷

A temperatura de gelatinização depende, entre outros fatores, da fonte de amido, do pH do meio, do conteúdo de umidade e da quantidade e tipo de plastificantes usados, como o glicerol.⁵⁶ A técnica de DSC permite, quando aplicada ao amido, medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização, o qual produz um sinal endotérmico no termograma de DSC.⁵⁸ Na Tabela 4 estão descritos os dados extraídos das curvas de DSC (Figura 4S): a temperatura inicial da gelatinização (Tonset), a temperatura de pico para esse evento térmico (Tp) e a variação de entalpia (ΔH) associada ao mesmo evento.

Os valores de Tp para a gelatinização, sem a presença de glicerol para diferentes tipos de amido, tipicamente situam-se entre 65-75 °C. No entanto, esses valores aumentam significativamente quando da adição de um plastificante com maior massa molar, comparado com a água, como é o caso do glicerol.⁵⁹ Foi proposto que esse efeito (de aumento da temperatura de gelatinização com a quantidade de glicerol) ocorre pois a natureza hidrofílica do glicerol interfere na absorção de umidade do amido e, conseqüentemente, diminui a umidade efetiva do amido, disponível para ajudar na gelatinização.^{56,59}

Tabela 4. Dados das curvas de DSC para as três formulações estudadas (Tonset - temperatura de início da gelatinização; Tp - temperatura de pico; ΔH - Variação de Entalpia no evento térmico)

	Eventos em °C (ΔH , J/g)		
	Tonset	Tp	ΔH
F1	37,44 ^a	91,80 ^a	275,2 ^a
F2	36,36 ^b	86,28 ^b	299,2 ^b
F3	31,81 ^c	88,68 ^b	371,7 ^c

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

Observa-se, de fato, que a Tp foi menor para os nanobiocompósitos que apresentaram menor concentração de glicerol.

A Tonset variou de 31,81 a 37,44 °C, enquanto que a Tp teve uma variação de 86,28 a 91,80 °C. A formulação F3 foi a que apresentou a menor Tonset (31,81 °C) (Tabela 4), podendo isso estar relacionado ao menor conteúdo de glicerol presente nessa formulação, quando comparada com as demais. A energia necessária para a desorganização da ordem molecular difere de acordo com a formulação do filme, sendo maior na formulação F3, $\Delta H = 371,7 \text{ J g}^{-1}$, que apresenta valores intermediários de amido, menor percentual de plastificante e maior valor de nanocelulose incorporados, e menor para formulação F1, $\Delta H = 275,2 \text{ J g}^{-1}$, que apresenta as menores concentrações de plastificante e de nanocelulose.

O processo de biodegradação neste estudo foi acompanhado por 17 semanas, em solo preparado a 30 °C, conforme as normas da ASTM G 160-03³⁴ (Tabela 5). A viabilidade do solo preparado foi testada conforme a Norma NBR 11912.⁶⁰ 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.

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 sofreram degradações semelhantes ao longo das 17 semanas, independentemente do percentual de nanocelulose adicionada na matriz de amido plastificada com glicerol (Figura 5S). A degradação do controle (C2) foi semelhante ao das amostras, indicando assim que a presença dos cristais de nanocelulose de coco não influencia no processo de biodegradabilidade dos nanobiocompósitos. Todas as formulações e o controle (C2) apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 80%, com massa residual de 20% após 119 dias. De acordo com Jayasekara *et al.*,⁶¹ 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 CO₂, 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.⁶² Neste estudo todos os componentes adicionados na matriz polimérica de amido

Tabela 5. Valores de perda de massa das formulações de nanobiocompósitos e do controle durante o teste de biodegradabilidade por 17 semanas

Amostras	Perda de massa (%) no período analisado (tempo em semanas)				
	2	4	12	15	17
F1	11,98 ± 0,76 ^a	18,01 ± 0,99 ^b	38,09 ± 1,03 ^d	62,15 ± 1,17 ^g	79,91 ± 1,12 ^h
F2	11,71 ± 0,23 ^a	18,09 ± 0,76 ^b	37,98 ± 0,87 ^{d,e}	61,88 ± 1,65 ^f	79,76 ± 1,23 ^h
F3	11,20 ± 0,28 ^a	19,00 ± 0,97 ^c	37,80 ± 0,75 ^e	62,03 ± 1,30 ^f	80,01 ± 1,12 ^h
C2	11,37 ± 0,83 ^a	17,91 ± 0,86 ^b	37,92 ± 1,03 ^{d,e}	62,87 ± 1,65 ^s	80,98 ± 1,24 ^h

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

são biodegradáveis, isto é, o plastificante glicerol e as nanopartículas obtidas da celulose do coco.

Beltrão *et al.*⁶³ avaliaram filmes biodegradáveis de amido vazados com adição de argila nas concentrações 1, 3 e 5%, submetidos a estudo de biodegradação em solo enriquecido com humos. Os filmes apresentaram boa degradabilidade mesmo com a adição de argila (5%) e tiveram massa residual de 29% após 30 dias. Paula *et al.*⁶⁴ avaliaram a influência de nanocristais de eucalipto sobre a degradação hidrolítica do polilactídeo utilizando um meio de tampão e observaram que a presença das nanopartículas induziu um forte atraso na degradação hidrolítica do polímero. Este efeito foi relacionado com a barreira física criada pelas nanopartículas de eucalipto altamente cristalinas que inibiram a absorção de água, retardando a degradação hidrolítica.

CONCLUSÃO

Os resultados encontrados no estudo confirmam que a nanocelulose da fibra do coco, o amido de mandioca e o glicerol se apresentam como materiais promissores para o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis. A obtenção da nanocelulose da fibra do coco por hidrólise ácida é vantajosa, pois deste processo resulta nanocristais que apresentam grande potencial para serem utilizados como reforço de matrizes poliméricas biodegradáveis, devido ao seu tamanho nanométrico e alto grau de cristalinidade. A aplicação dessas nanocargas em filmes de amido plastificados com glicerol resultou na obtenção de um material homogêneo com características mecânicas, de barreira e térmicas apropriadas e com o diferencial de serem biodegradáveis. Verificou-se que a concentração de nanocelulose foi a responsável por alterar significativamente as propriedades mecânicas, de atividade de água e solubilidade. As nanocargas foram responsáveis por aumentar o módulo de *Young* e a tração máxima, e diminuir a solubilidade e atividade de água, sendo estes resultados consistentes com a literatura. Foi verificado também que a biodegradação dos nanobiocompósitos foi elevada em solo preparado, e que a presença dos nanocristais de celulose de coco não interfere na decomposição do biomaterial elaborado.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Algumas imagens dos sistemas utilizados neste trabalho estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB pelo financiamento da Bolsa de Pesquisa e a Rede NANOBIOTEC BRASIL que este trabalho está inserido (CAPES 04/CII-2008).

REFERÊNCIAS

- Packham, D. E.; *Int. J. Adhes. Adhes.* **2009**, *29*, 248.
- Siddique, R.; Khatib, J.; Kaur, I.; *Waste Manage.* **2008**, *28*, 1835.
- Mariam, I.; Cho, K. Y.; Rizvi, S. S. H.; *Int. J. Food Prop.* **2008**, *11*, 415.
- Silva, R.; Haraguchi, S. K.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 661.
- Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 125.
- Whitesides, G. M.; *Small* **2005**, *1*, 172.
- Mandal, A.; Chakrabarty, D. *J. Ind. Eng. Chem.*, no prelo.
- Abraham, E.; Thomas, M. S.; John, C.; Pothan, L. A.; Shoseyov, O.; Thomas, S.; *Ind. Crop. Prod.* **2013**, *51*, 415.
- Pavlidou, S.; Papispyrides, C. D.; *Progr. Polym. Sci.* **2012**, *33*, 1119.
- Lau, K. T.; Gu, C.; Hui, D.; *Composites, Part B* **2006**, *37*, 425.
- Lu, Z.; Zheng, F. H.; Lu, Q.; Liao, Y.; Huang, B.; *Bioresour. Technol.* **2013**, *146*, 82.
- Silva, J. B. A.; Pereira, F. V.; Druzian, J. I.; *J. Food Sci.* **2012**, *77*, 14.
- Machado, B. A. S.; Nunes, I. L.; Pereira, F. V.; Druzian, J. I.; *Cienc. Rural* **2012**, *42*, 2085.
- Machado, B. A. S.; Silva, J. B.; Druzian, J. I.; *Br PI 0.111.000.011-22*, **2010**.
- Cao, X.; Chen, Y.; Chang, P.; Stumborg, M.; Huneault, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *1*, 3804.
- Rosa, M. F.; Chiou, B.; Medeiros, E. S.; Wood, D. F.; Williams, T. G.; Mattoso, L.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 5196.
- 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.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 83.
- Vicentino, S. L.; Floriano, P. A.; Dragunski, D. C.; Caetano, J.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1309.
- Parra, D. F.; Tadini, C. C.; Ponce P.; Lugão A. B.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, *58*, 475.
- Veiga-Santos, P.; Oliveira, L.; Cereda, M.; Scamparini, A. R. P.; *Food Chem.* **2007**, *103*, 255.
- Veiga-Santos, P.; Oliveira, L. M.; Cereda, M. P.; Alves, A. J.; Scamparini, A. R. P.; *Food Hydrocolloids* **2005**, *19*, 341.
- Souza, C. O.; Silva, L. T.; Silva, J. R.; Lopez, J. A.; Veiga-Santos, P.; Druzian, J. I.; *J. Agr. Food Chem.* **2011**, *59*, 2248.
- Souza, C. O.; Silva, L. T.; Druzian, J. I.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 262.
- Lu, Y.; Weng, L.; Cao, X.; *Carbohydr. Polym.* **2006**, *63*, 198.
- Mathew, A. P.; Thielemans, W.; Dufresne, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 4065.
- García, N. L.; Ribba, L.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Goyanes, S.; *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 203.
- Machado, B. A. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2011.
- Samir, M. A. S. A.; Aloin, F.; Dufresne, A.; *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 612.
- Veiga-Santos, P.; Scamparini, A. R. P.; *Br PI 0.403.610-7*, **2004**.
- ASTM – American Society for Testing and Materials – D-882-02; *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM: Philadelphia, 2002.
- Gontard, N.; Duchez, C.; Cuq, J. L.; Guilbert, S.; *Int. J. Food Sci. Technol.* **1994**, *29*, 39.
- Sobral, P. J. A.; *Thermochim. Acta* **2001**, *376*, 83.
- Leite, M. C. A. M.; Furtado, C.; Couto, L.; Oliveira, L.; Correia, T.; *Polímeros* **2010**, *2*, 324.
- ASTM – American Society for Testing and Materials – G-160-03; *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM: Philadelphia, 2003.
- Battista, O. A.; Smith, P. A.; *Ind. Eng. Chem.* **1962**, *54*, 20.
- Mesquita, J.; Donnici, C.; Pereira, F.; *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 473.
- Mesquita, J.; Patricio, P.; Donnici, C.; Petri, D.; Oliveira, L.; Pereira, F.; *Soft Matter* **2011**, *7*, 4405.
- Bondeson, D.; Mathew, A.; Oksman, K.; *Cellulose* **2006**, *13*, 171.
- Souza-Lima, M. M.; Wong, J. T.; Paillet, M.; Borsali, R.; Pecora, R.; *Langmuir* **2003**, *19*, 24.
- Oksman, K.; Mathew, A. P.; Bondeson, D.; Kvien, I.; *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 2776.
- Silva, L. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2009.
- Lewicki, P. P.; *J. Food Eng.* **2004**, *61*, 483.
- Mathlouthi, M.; *Food Control* **2001**, *12*, 409.
- Santana, M. C. B.; Machado, B. A. S.; Silva, T. N.; Nunes, I. L.; Druzian, J. I.; *Cienc. Rural* **2013**, *43*, 544.
- Matta Jr., M. D.; Sarmiento, S. B. S.; Sarantopoulos, L.; Zocchi, S. S.; *Polímeros* **2011**, *21*, 67.
- Rodríguez, N. L. G.; Thielemans, W.; Dufresne, A. *Cellulose* **2006**, *13*, 261.

47. Paralikara, S. A.; Simonsen, J.; Lombardi, J.; *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 248.
48. Saxena, A.; Ragauskas, A. J.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78*, 357.
49. Mehvar, G. F.; Han, J. H.; *J. Food Sci.* **2004**, *69*, 449.
50. Garcia, M. A.; Pinotti, A.; Zaritzky, N. E.; *Starch/Stärke* **2006**, *58*, 453.
51. Zhang, Y.; Han, J. H.; *J. Food Sci.* **2006**, *71*, 253.
52. Benini, K.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Guaratinguetá, Brasil, 2011.
53. Paiva, L. B.; Mendes, A. R.; Guimarães, T. R.; *Polímeros* **2006**, *16*, 136.
54. Bona, J. C.; *Dissertação de Mestrado*, Florianópolis, Brasil, 2007.
55. Tomasik, P.; Baczkowicz, M.; Wiejak, S.; *Starch/Stärke* **1986**, *38*, 410.
56. Ata, T.; Basil, D. F.; *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 1799.
57. Otey, F. H.; Westhoff, R. P.; Doane, W. M.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Rd.* **1980**, *19*, 4.
58. Zanoni, B.; Schiraldi, A.; Simonetta, R.; *J. Food Eng.* **1995**, *24*, 25.
59. Rulande, P. G.; Rutgers, G. N.; Peter, A. S.; *Resumos do 3rd International Symposium on Food Rheology and Structure*, Zurique, Suíça, 2003.
60. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 11912; *Materiais têxteis*, ABNT: Brasil, 2001.
61. Jayasekara, R.; Harding, H.; Bowater, I.; Lonergan, G.; Chistie, G.; *J. Polym. Environ.* **2005**, *13*, 231.
62. Franchetti, S. M. M.; Marconato, J. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 811.
63. Beltrão, I. B.; Gonçalves, R. D.; Nasser, R. O.; Lima, M. C. P.; *Resumos do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, Campos do Jordão, 2010.
64. Paula, E. L.; Mano, V.; Pereira, F. V.; *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 1631.

OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DA FIBRA DE COCO VERDE E INCORPORAÇÃO EM FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO PLASTIFICADOS COM GLICEROL

Bruna A. S. Machado^{a,b,*}, João H. O. Reis^b, Jania B. da Silva^c, Lindaiá S. Cruz^a, Itaciara L. Nunes^d, Fabiano V. Pereira^e e Janice I. Druzian^b

^aÁrea Tecnológica de Alimentos e Bebidas, Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Av. Orlando Gomes, 1845, 41650-010 Salvador – BA, Brasil

^bDepartamento de Análises Bromatológicas, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Geremoabo, s/n, 40171-970 Salvador – BA, Brasil

^cCentro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Rua Rui Barbosa, 710, 44380-000 Cruz das Almas – BA, Brasil

^dDepartamento de Ciência de Alimentos, Escola de Nutrição, Universidade Federal da Bahia, Av. Araújo Pinho, 32, 40110-150 Salvador – BA, Brasil

^eDepartamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil

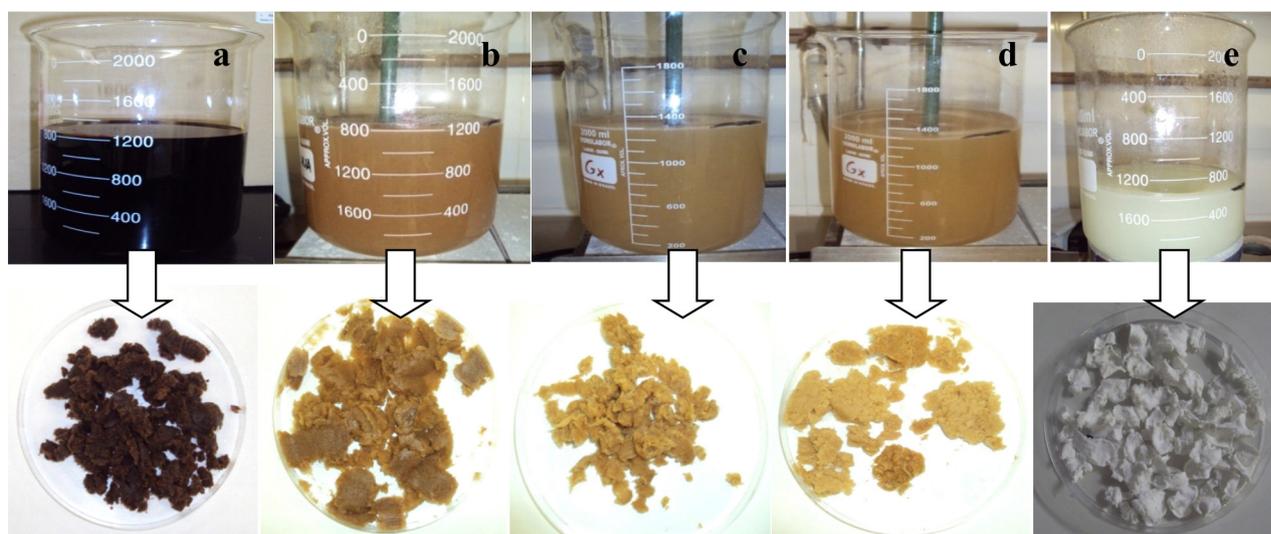


Figura 1S. Etapas de quatro lavagens sucessivas com solução de NaOH a 2% da fibra de coco verde e branqueamento para obtenção da celulose (a) polpa da primeira lavagem; (b) polpa da segunda lavagem; (c) polpa da terceira lavagem; (d) polpa da quarta lavagem; (e) branqueamento e obtenção da celulose

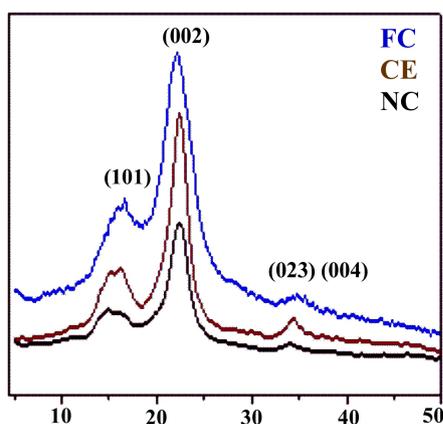


Figura 2S. Difractogramas da (FC) fibra de coco in natura, (CE) celulose obtida após o processo de branqueamento e (NC) nanocelulose liofilizada

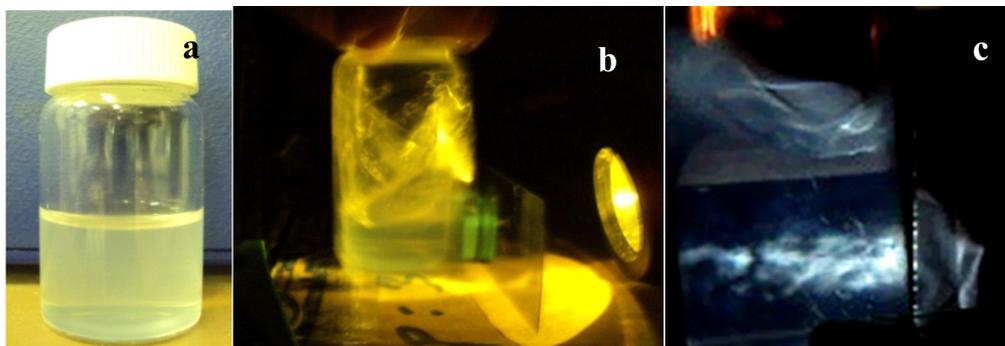


Figura 3S. Ilustração da (a) solução de nanocelulose da fibra de coco verde com concentração de 0,033 g/10 mL; (b) teste de birrefringência utilizando polaroides com agitação da solução; (c) fotografia da birrefringência da solução evidenciando a presença dos nanocristais

Tabela 1S. Valores médios (\pm desvio padrão) das análises de propriedades mecânicas durante 90 dias de armazenamento (Módulo de Young - MPa); Tensão máxima - MPa; Deformação - %) para as formulações estudadas

	Dias	Módulo (MPa)	Tensão (MPa)	Deformação (%)
F1	0	26,71 \pm 1,41 ^a	2,81 \pm 0,11 ^a	71,72 \pm 1,01 ^a
	30	26,79 \pm 1,24 ^a	2,79 \pm 0,09 ^a	71,71 \pm 1,21 ^a
	60	26,76 \pm 1,14 ^a	2,89 \pm 0,14 ^a	71,73 \pm 1,12 ^a
	90	26,69 \pm 1,09 ^a	2,92 \pm 0,23 ^a	71,79 \pm 1,09 ^a
F2	0	34,19 \pm 1,13 ^b	3,22 \pm 0,41 ^b	56,18 \pm 1,20 ^b
	30	34,21 \pm 1,21 ^b	3,28 \pm 0,37 ^b	56,27 \pm 1,17 ^b
	60	34,23 \pm 1,17 ^b	3,32 \pm 0,21 ^b	56,29 \pm 1,19 ^b
	90	34,15 \pm 1,32 ^b	3,29 \pm 0,17 ^b	56,25 \pm 1,10 ^b
F3	0	470,9 \pm 9,07 ^c	14,09 \pm 1,22 ^c	6,01 \pm 0,43 ^c
	30	471,7 \pm 9,23 ^c	14,15 \pm 1,15 ^c	6,12 \pm 0,19 ^c
	60	471,2 \pm 8,18 ^c	14,11 \pm 1,34 ^c	6,09 \pm 0,33 ^c
	90	469,8 \pm 10,01 ^c	14,12 \pm 1,09 ^c	6,02 \pm 0,41 ^c

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

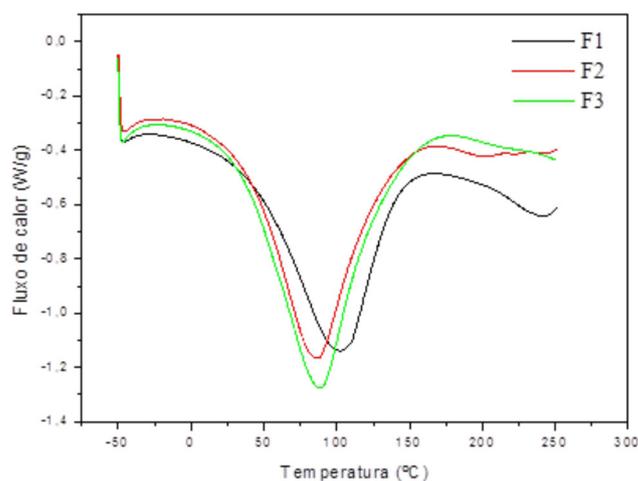


Figura 4S. Curvas de DSC das formulações F1, F2 e F3



Figura 5S. Imagens das formulações de nanobiocompósitos e controle (C2) mantidas por 2 semanas em solo preparado