

Confecção e caracterização de filmes bioplásticos de pectina com adição de fibras do mesocarpo de Coco-da-baía (Cocos nucifera) seco**Development And Characterization Of Bioplastic Pectin Films With The Addition Of Dry Coco-Da-Baia Mesocarp Fibers (Cocos Nucifera)**

DOI:10.34117/bjdv5n10-166

Recebimento dos originais: 20/09/2019

Aceitação para publicação: 14/10/2019

Louryval Coelho Paixão

Doutorando em Biotecnologia pela Universidade Federal do Maranhão

Instituição: Universidade Federal do Maranhão

Endereço: Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, Coordenação do Curso de Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia

E-mail: louryvalp@gmail.com

Ana Karoliny da Silva Raposo

Graduanda de Engenharia Civil pela Universidade Federal do Maranhão

Instituição: Universidade Federal do Maranhão

Endereço: Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, Coordenação de Engenharia Civil

E-mail: anakarolinyraposo@hotmail.com

Adones Almeida Rocha

Graduando de Engenharia Química pela Universidade Federal do Maranhão

Instituição: Universidade Federal do Maranhão

Endereço: Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

E-mail: adonesalmeida02@gmail.com

Halina Loos Brito

Graduanda de Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal do Maranhão

Endereço: Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, Coordenação de Engenharia Civil

E-mail: halina_loos@hotmail.com

Ilmar Alves Lopes

Doutorando em Biotecnologia pela Universidade Federal do Maranhão

Instituição: Universidade Federal do Maranhão

Endereço: Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

E-mail: lopessustentavel@gmail.com

Denilson Moreira Santos

Doutor em Química do Estado Sólido pela Universidade Estadual Paulista

Instituição: Universidade Federal do Maranhão

Endereço: Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Desenho e Tecnologia

E-mail: denilson.santos@ufma.br

Allan Kardec Duailibe Barros Filho

Doutor em Engenharia da Informação pela Universidade de Nagoya

Instituição: Universidade Federal do Maranhão

Endereço: Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Engenharia Elétrica

E-mail: akduailibe@gmail.com

Audirene Amorim Santana

Doutora em Engenharia Agrícola/Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas

Instituição: Universidade Federal do Maranhão

Endereço: Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís – MA, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

E-mail: audirene.amorim@gmail.com

RESUMO

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

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

ABSTRACT

The objective of this work was to develop and characterize pectin composite films with fiber addition of dried bay coconut mesocarp. Two central rotational composite designs were used to evaluate the effect of independent variables: pectin concentration and fiber concentration (fresh and chemically treated with 5% -m / m NaOH) on moisture (ω), thickness (δ) characteristics, water solubility (S) and water vapor permeability (PVA). The selection of the best process conditions was based on obtaining a product with lower ω , δ , S and PVA. Glycerol was used as plasticizer and calcium chloride as crosslinker. For planning using in natura fibers, the results were moderate moisture (10.93-32.11%) and PVA (7.75-56.21 g.mm/m².dia.kPa) films given the characteristics pectin films, obtaining irregular thicknesses (0.22-0.52 mm) due to the size of the fibers used and low solubility at synergistic concentrations of fibers and matrix (85.04-9.06%), given the effect of the fibers create a structural

arrangement that makes the matrix more waterproof. The chemical treatment was efficient to partially remove hemicellulose and lignin from the fibers, with peaks reduction of $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ related to these substances. Formulations with 9 g pectin / 2 g fiber and 5 g pectin / 0.5 g fiber was recommended as the selected conditions. The effect of fiber treatment was not evident on the physicochemical properties, but caused better adhesion to the matrix fiber as shown by the mechanical results. Formulation films A (9 g pectin / 2 g fiber) achieved the best results in tensile strength and elongation at break (2.35 MPa and 7.31%, respectively) for the treated fibers.

Keywords: biocomposite, pectin, coconut fiber, casting method.

1. INTRODUÇÃO

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

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

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

de frutos produzidos. Satyanarayana e colaboradores (2007) relatam o uso industrial das fibras de coco-da-baía para fins da indústria automotiva e de produtos domésticos.

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

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

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

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

2.2 TRATAMENTO DAS FIBRAS DE COCO-DA-BAÍA SECO

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

cortadas com comprimento de 3 cm em média e secas a 60°C em estufa (Nova Técnica, model 400-1ND, Brasil) por 24hs. Para o tratamento, adaptou-se a metodologia da literatura (Machado et al., 2014; Kalia et al., 2009; Huang, 2009; Prasad et al., 1983), onde as fibras foram submersas em solução de NaOH 5% por 24 hs, em seguida lavadas por filtração com água em abundância a fim de se retirar os resíduos de NaOH, tomando o pH 7 para denotar a ausência da alcalinidade. Após o procedimento, as fibras foram secas novamente, a 60°C em estufa por 24hs. Em seguida, foram submetidas a moagem em moinhos de martelos (Model 460*600, Yongsheng, China) e peneiradas em peneira vibratória a 120 Mesh (Tyler, EUA).

2.3 PREPARAÇÃO DOS BIOPLÁSTICOS

Foram preparados de acordo com a metodologia usada por Santana e Kieckbusch (2013) com adaptações. Usando-se agitador mecânico tipo “Turrax” (Quimis, Modelo Q250-2, São Paulo, Brasil) foram feitos a dissolução por 30 minutos das concentrações de pectina e fibras (seguindo os DCCRs) e glicerol (3 mL) em 400 mL de água. Em seguida aqueceu-se a solução até 50°C e adicionou-se 30 mL de solução 1% de CaCl₂.2H₂O lentamente (utilizando uma bomba peristáltica). Os filmes foram obtidos através da metodologia de casting, controlando-se a massa de 100g em placas de vidro (área: 172,03 cm²). Em seguida, foram secos em estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil) por 24hs, e armazenados em dessecadores com UR≅50% para posteriores caracterizações.

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

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

Os dados experimentais foram ajustados a uma equação polinomial de segunda ordem. Análise de variância (ANOVA), teste de falta de ajuste (teste F), determinação de coeficientes de regressão (R²) e geração de superfícies de resposta foram realizadas com o software Statistica 9.0 (Statsoft, Tulsa, EUA). Apenas variáveis com nível de confiança acima de 95% (p≤0,05) foram consideradas significativas.

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

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

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

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

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

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

2.5 CARACTERIZAÇÕES DOS BIOPLÁSTICOS

Espessura (δ)

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

Umidade (ω)

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

Solubilidade em água (S)

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

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

Permeabilidade a vapor de água (PVA)

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

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

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

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

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

Propriedades mecânicas

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**3.1 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA**

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

A Tabela 3 mostra os coeficientes de regressão codificados da Equação 1, os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} e os coeficientes de determinação (R^2). Após a eliminação dos fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de significância de 5%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F para cada planejamento experimental estudado.

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

não ocasionou uma boa dispersão, principalmente quando se aumentava a quantidade de fibras; não foram criados caminhos tortuosos que impedissem a passagem de água através do filme.

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

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

Tabela2. Respostas dos planejamentos para os bioplásticos de pectina e fibras de coco-da-baía seco.

Ensaios	δ_1 (mm)	ω_1 (%)	S_1 (%)	PVA_1	δ_2 (mm)	ω_2 (%)	S_2 (%)	PVA_2
1	0,23±0,07 ^{abA}	32,11±0,03 ^{aB}	24,17±2,40 ^{abA}	8,05±3,66 ^{aA}	0,25±0,06 ^{abA}	28,54±0,03 ^{aA}	35,16±1,72 ^{abcdB}	11,05±0,86 ^{abA}
2	0,28±0,04 ^{abA}	21,41±0,02 ^{aB}	29,87±3,02 ^{abcA}	8,87±2,16 ^{aA}	0,22±0,04 ^{abA}	18,66±0,05 ^{aA}	51,76±3,19 ^{cdB}	7,75±0,88 ^{aA}
3	0,45±0,08 ^{ba}	20,66±0,03 ^{aB}	28,42±1,66 ^{abcA}	21,52±8,76 ^{bcA}	0,48±0,09 ^{ba}	25,31±0,05 ^{aA}	46,60±0,98 ^{bcdB}	22,41±7,61 ^{bcA}
4	0,37±0,05 ^{ba}	19,61±0,08 ^{aA}	39,17±17,22 ^{bcA}	24,01±0,67 ^{bcA}	0,41±0,04 ^{ba}	19,94±0,01 ^{aA}	31,87±5,49 ^{abcdB}	24,10±3,58 ^{bcA}
5	0,32±0,12 ^{abA}	27,42±0,04 ^{aA}	23,94±1,32 ^{abcA}	18,62±3,20 ^{abcA}	0,35±0,01 ^{abA}	35,75±0,11 ^{aB}	85,04±4,70 ^{eB}	20,08±1,84 ^{bcA}
6	0,37±0,03 ^{ba}	12,13±0,02 ^{aB}	9,06±3,31 ^{aA}	18,02±2,02 ^{abcA}	0,43±0,07 ^{ba}	10,93±0,05 ^{aA}	17,02±2,10 ^{aB}	16,91±0,86 ^{ba}
7	0,14±0,02 ^{aA}	36,11±0,19 ^{aA}	71,18±24,96 ^{cA}	8,11±1,44 ^{aA}	0,14±0,02 ^{aA}	36,11±0,19 ^{aA}	56,98±26,11 ^{dA}	8,11±1,44 ^{aA}
8	0,52±0,15 ^{cA}	28,10±0,04 ^{aB}	28,32±7,49 ^{abcA}	26,50±10,30 ^{cA}	0,69±0,07 ^{cB}	22,30±0,03 ^{aA}	31,09±5,49 ^{abcA}	56,21±3,25 ^{cB}
9	0,32±0,06 ^{abA}	20,77±0,02 ^{aA}	13,32±0,88 ^{abA}	13,90±4,52 ^{abA}	0,30±0,20 ^{abA}	29,11±0,04 ^{aB}	21,16±2,45 ^{abB}	22,98±4,90 ^{bcA}
10	0,32±0,06 ^{abA}	22,12±0,06 ^{aA}	18,97±0,85 ^{abA}	20,45±4,94 ^{bcA}	0,35±0,07 ^{abA}	29,35±0,03 ^B	26,52±1,13 ^{abB}	22,98±3,51 ^{bcA}
11	0,30±0,03 ^{abA}	28,19±0,05 ^{aB}	14,01±1,34 ^{abA}	21,24±5,84 ^{bcA}	0,41±0,07 ^{abB}	23,24±0,05 ^{aA}	25,09±4,04 ^{abB}	26,17±0,56 ^{bcA}

PVA_1 e PVA_2 em g.mm/m². dia.kPa; Índices 1 e 2 nas respostas correspondem as fibras de mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente, respectivamente.

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

Coeficiente de Regressão	δ_1 (mm)	ω_1 (%)	S_1 (%)	PVA ₁	δ_2 (mm)	ω_2 (%)	S_2 (%)	PVA ₂
Constante								
β_0	0,33	21,2	15,30	17,21	0,37	25,39	23,92	25,74
Linear								
β_1	ns	-4,17	ns	ns	ns	-6,30	-11,79	ns
β_2	0,11	-3,07	-5,88	6,83	0,14	ns	-5,63	11,97
Quadrática								
β_1^2	ns	ns	ns	ns	ns	ns	12,01	-5,55
β_2^2	ns	4,34	-16,52	ns	ns	ns	8,51	ns
Interações								
β_{12}	-0,03	ns	ns	ns	ns	ns	-7,83	ns
Fcalculado	39,83	6,59	8,67	61,20	31,89	11,74	1,84	13,29
Ftabelado	4,46	4,35	4,46	5,12	5,12	5,12	5,05	4,46
R²	0,91	0,74	0,68	0,87	0,79	0,57	0,65	0,78

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

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

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

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

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

Índices 1 e 2 nas respostas correspondem as fibras de mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente, respectivamente; ns = efeitos não significante a um $p > 0,05$; R²: coeficiente de determinação do modelo (indica a porcentagem de variabilidade ocorrida em cada modelo); β_i : coeficiente de regressão estimado para os efeitos lineares; β_i^2 : coeficiente de regressão estimado para os efeitos quadráticos; β_{ij} : coeficiente de regressão estimado para os efeitos de interações; i = 1: concentração de pectina; i = 2: concentração de fibras; P e F representam as variáveis concentração de pectina e concentração de fibras, respectivamente; PVA₁ e PVA₂ em g.mm/m².dia.kPa.

Com relação ao conteúdo de umidade, somente os filmes com fibras *in natura* apresentou um R² superior a 70%, indicando que o modelo explicou 74% da variação dos dados observados. Por outro lado, para a determinação de solubilidade em água, os modelos propostos para a predição da solubilidade não apresentaram significância estatística, sendo os coeficientes de determinação igual a 0,68 e 0,65, para os bioplásticos com fibras *in natura* e tratadas, respectivamente.

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

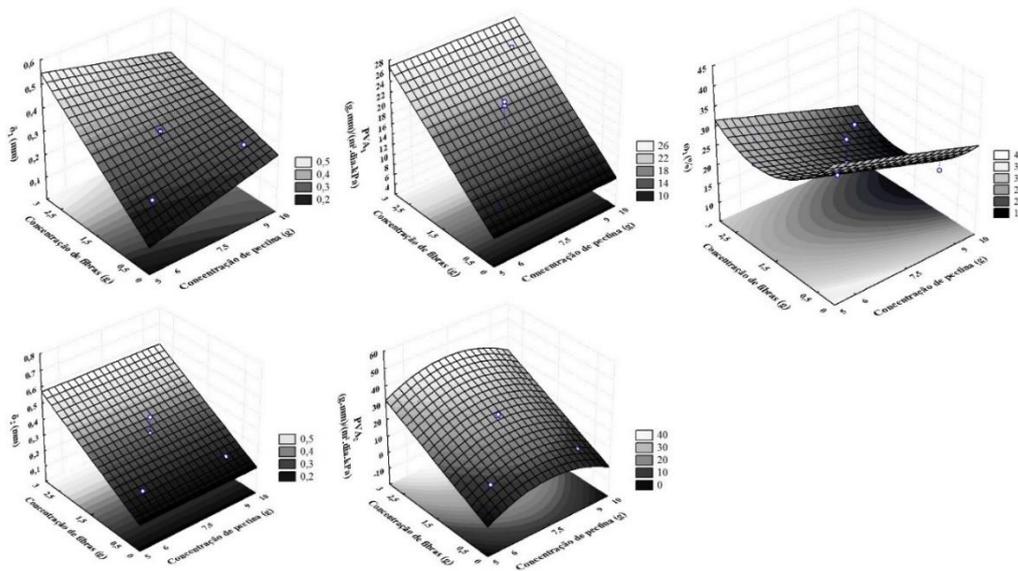


Figura 1. Superfícies de resposta para: espessura dos bioplásticos com fibras in natura (δ_1) e tratadas (δ_2), permeabilidade ao vapor de água com fibras in natura (PVA_1) e tratadas (PVA_2) e umidade com fibras in natura (ω_1).

3.2 SELEÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES

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

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

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

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

Índices 1 e 2 nas respostas correspondem as fibras de mesocarpo de coco-da-baía seco in natura e tratadas quimicamente, respectivamente; PVA em g.mm/m².dia.kPa.

Os resultados para o infravermelho para as fibras utilizadas estão expostos na Figura 2, abaixo. Observa-se que foram reveladas as vibrações axiais dos grupos de hidroxilas de celulose e hemicelulose; são evidentes os picos em $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ que sugerem o alongamento dos grupos de $-\text{OH}$ e em 2950 cm^{-1} relacionado ao $-\text{CH}_n$ axiais. Vibrações características de estruturas $\text{C}=\text{C}$ de anéis aromáticos e estruturas alifáticas estão presentes em 1600 cm^{-1} (Satyanarayana *et al.*, 2007). Nota-se também, no espectro de fibras tratadas o desaparecimento dos picos em $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, relacionadas as vibrações de alongamento dos grupos $\text{C}=\text{O}$ da hemicelulose das fibras, como observado no trabalho de Chen e colaboradores (2017) e de Mohan e Kanny (2012), para fibras de bambu e fibras de sisal, respectivamente. O tratamento, desta forma, conseguiu retirar parcialmente a lignina e hemicelulose, como era de objetivo.

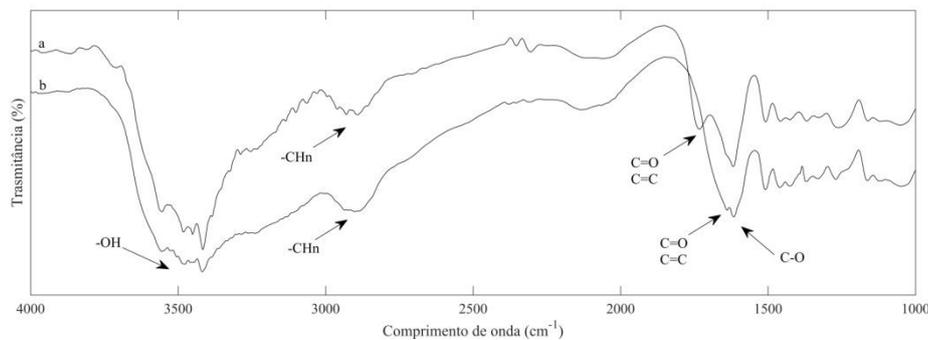


Figura 2. Espectro FTIR para: (a) fibras in natura e (b) fibras tratadas quimicamente com NaOH 5% (m/m).

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

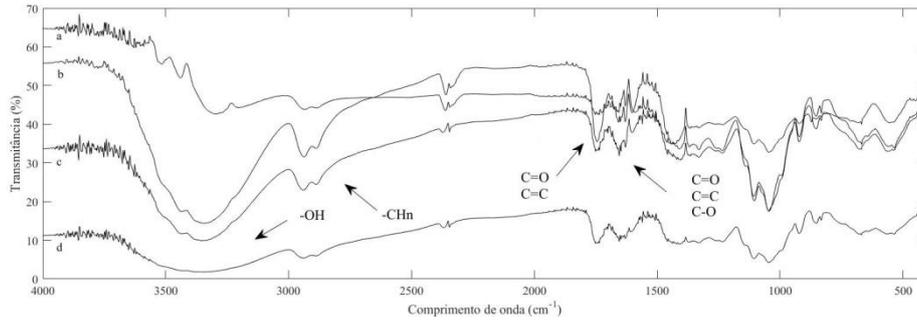


Figura 3. Espectro FTRI para os bioplásticos de pectina com fibras do mesocarpo de coco-da-baía seco in natura e tratadas quimicamente: (a) Formulação A₁ (fibras in natura), (b) Formulação A₂ (fibras tratadas), (c) Formulação B₁ (fibras in natura) e (d) Formulação B₂ (fibras tratadas).

A Tabela 6 apresenta os resultados mecânico de tensão na ruptura (RT, MPa), alongamento na ruptura (E, %) e o módulo de elasticidade (ME, MPa) para os filmes de pectina e fibras de coco-da-baía seco in natura e tratadas quimicamente. Percebeu-se que baixos valores de TR para todos os filmes (0,8146-2,3504 MPa), mostrando que as dimensões utilizadas de fibras fragilizaram a estrutura interna e microestrutura dos filmes. O filme da formulação A₂ (fibras tratadas na maior proporção), se mostrou com valores intermediários, próximos ao da literatura para filmes de pectina com adição de fibras da casca de resíduos industriais agrícolas (Bernhardt et al., 2017) para o máximo alongamento na ruptura. Entretanto, os filmes da formulação A com fibras *in natura* (A₁) apresentou maior valor no módulo de elasticidade.

Tabela 6. Tensão na ruptura (TR), alongamento na ruptura (E) e módulo de elasticidade (ME) para os filmes de pectina com fibras de coco-da-baía seco *in natura* e tratado quimicamente.

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

Índices 1 e 2 nas respostas correspondem as fibras de mesocarpo de coco-da-baía seco *in natura* e tratadas quimicamente, respectivamente.

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

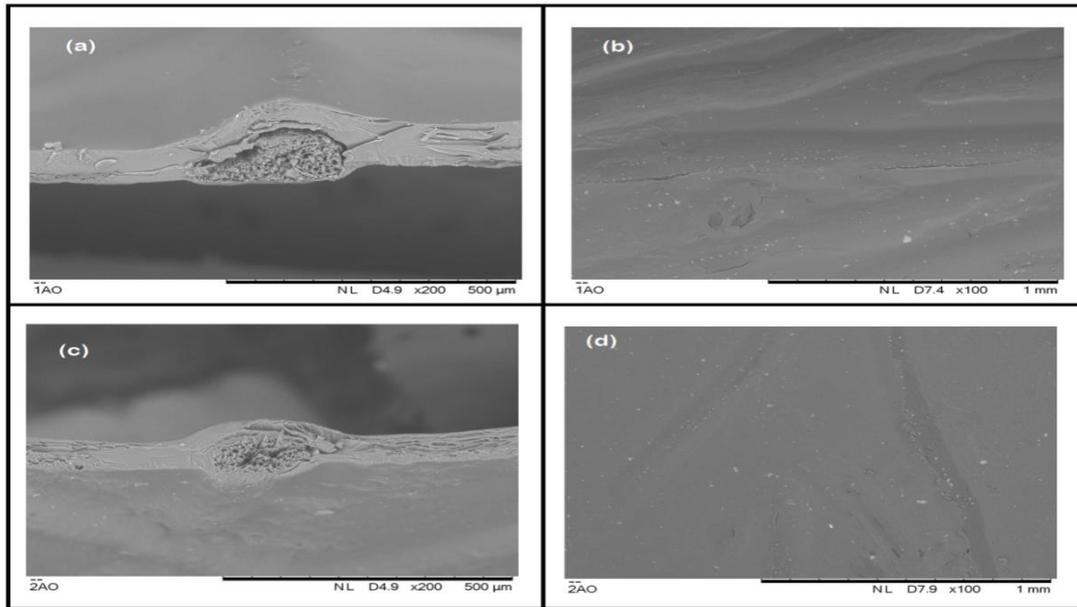


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura dos bioplásticos das formulações A₁ (fibras *in natura*) e A₂ (fibras tratadas), das seções transversais, (a) e (c), e da superfície, (b) e (d), respectivamente.

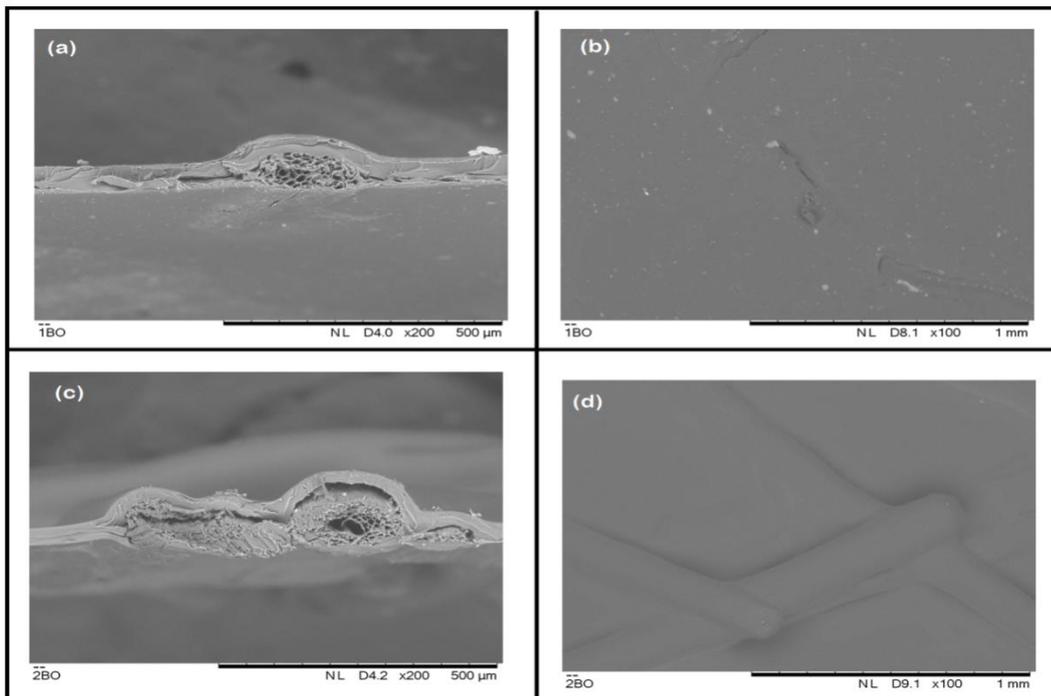


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura dos bioplásticos das formulações B₁ (fibras *in natura*) e B₂ (fibras tratadas), das seções transversais, (a) e (c), e da superfície, (b) e (d), respectivamente.

4. CONCLUSÕES

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

REFERÊNCIAS

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

ASTM E96/E96M-16, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2016.

ASTMD882-18, Standard test method for tensile properties if thin plastic sheeting, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

BERNHARDT, D. C.; PÉRES, C. D.; FISSORE, E. N.; DE'NOBILI, M. D.; ROJAS, A. M. Pectin-based composite film: Effect of corn husk fiber concentration on their properties. *Carb. Pol.*, v. 164, p.13-22, 2017.

CHANDRA, R., RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7), 1273-1335, 1998.

CHEN, H.; YU, Y.; ZHONG, T.; WU, Y.; LI, Y.; WU, Z.; FEI, B. Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of individual bamboo fibers. *Cellulose*, v. 24, p. 333-347, 2017.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Prog. Polym. Sci.*, v. 37, p. 1552-1596, 2012.

FISHMAN, M. L.; COFFIN, D. R.; ONWULATA, C. I.; KONSTANCE, R. P. Extrusion of pectin and glycerol with various combinations of orange albedo and starch. *Carb. Polym.*, v. 57(4), p. 401-413, 2004.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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