



GUSTAVO AUGUSTO SILVA SANTOS

**ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DE MICROFIBRAS DO
ENDOCARPO *Euterpe edulis Mart.* EM BIOPOLÍMEROS DE
ALGINATO DE SÓDIO E MESOCARPO DE *Attalea speciosa
Mart.*: UM ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS, MECÂNICAS E TERMODINÂMICAS**



GUSTAVO AUGUSTO SILVA SANTOS

**ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DE MICROFIBRAS DO
ENDOCARPO *Euterpe edulis Mart.* EM BIOPOLÍMEROS DE
ALGINATO DE SÓDIO E MESOCARPO DE *Attalea speciosa
Mart.*: UM ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS, MECÂNICAS E TERMODINÂMICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Colegiado de Curso da Engenharia Química do
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da
Universidade Federal do Maranhão, como parte
dos requisitos para obtenção do diploma de
Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Profa. Dra. Audirene Amorim Santana

São Luís
2022

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Gustavo Augusto Silva.

Análise da Incorporação de Microfibras do Endocarpo da *Euterpe edulis* Mart. em biopolímeros de Alginato de sódio e Mesocarpo da *Attalea speciosa* Mart.: Um Estudo das Propriedades Físico-Químicas, Mecânicas e Termodinâmicas / Gustavo Augusto Silva Santos. - 2022.

48 p.

Orientador(a): Audirene Amorim Santana.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2022.

1. Microfibras de juçara. 2. Polímeros naturais. 3. Reticulação. I. Santana, Audirene Amorim. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. AUDIRENE AMORIM SANTANA
Orientadora – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. Louryval Coelho Paixão
BICT/UFMA

Bsc. Adones Almeida da Rocha
COPPE/PEMM/UFRJ

29 de abril de 2022

SANTOS, G. A. S. **Análise da Incorporação de Microfibras do Endocarpo da *Euterpe edulis* Mart. em biopolímeros de Alginato de sódio e Mesocarpo da *Attalea speciosa* Mart.: Um Estudo das Propriedades Físico-Químicas, Mecânicas e Termodinâmicas.** 2022. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

RESUMO

Com o passar dos anos, o potencial de uso dos polímeros de origem natural, conhecidos também como biopolímeros, constitui-se numa alternativa ao uso de polímeros fabricados com derivados do petróleo. Com isso, tem crescido a elaboração de filmes poliméricos empregando polissacarídeos encontrados na natureza, como o alginato e o amido, já que estes são reportados na literatura como responsáveis por conferir propriedades desejadas na indústria, principalmente para o desenvolvimento de materiais plásticos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes biopoliméricos utilizando alginato, mesocarpo do coco babaçu (MCB) e microfibras do endocarpo de juçara (MMJ). As fibras passaram por um tratamento alcalino inicial para que fosse obtido as microfibras ricas em celulose, removendo-se grande parte da lignina e hemicelulose presente. Assim, através de um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional de 3 fatores foram obtidos 17 ensaios utilizando-se as concentrações de alginato, MCB e MMJ como variáveis independentes sob as respostas de propriedades físico-químicas, como solubilidade, umidade, permeabilidade a vapor de água e espessura a fim da seleção de 6 formulações ótimas para o estudo das propriedades mecânicas e termodinâmicas: cinética de secagem e isotermas de dessorção. As análises físico-químicas permitem inferir que a etapa de reticulação complementar resulta na formação de uma cadeia polimérica bem estruturada, tornando o polímero pouco higroscópico e com baixa solubilidade em água, além de uma espessura desejável para uso como embalagens plásticas. Nos ensaios mecânicos foi observado que os filmes após a reticulação se tornaram mais rígidos com valores de tensão de ruptura elevados, o que os tornam resistentes para abrasões rotineiras.

Palavras-chave: Polímeros naturais. Microfibras de juçara. Reticulação.

SANTOS, G. A. S. **Analysis of the incorporation of microfibers from the endocarp of *Euterpe edulis mart.* in biopolymeric films of sodium alginate and coconut mesocarp of *Attalea speciosa mart.*: a study of the physicochemical, mechanical and thermodynamic properties.** 2021. 48f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

ABSTRACT

Over the years, the potential for the use of polymers of natural origin, also known as biopolymers, has become an alternative to the use of polymers made from petroleum derivatives. As a result, the development of polymeric films using polysaccharides found in nature, such as alginate and starch, has grown, since these are reported in the literature as responsible for conferring desired properties in the industry, mainly for the development of plastic materials. Thus, the objective of this work was to develop biopolymer films using alginate, babassu coconut mesocarp (MCB) and jussara endocarp microfibers (MMJ). The fibers underwent an initial alkaline treatment to obtain cellulose-rich microfibers, removing a large part of the lignin and hemicellulose present. Thus, through an experimental design of the Central Composite Rotational Design type of 3 factors, 17 tests were obtained using the concentrations of alginate, MCB and MMJ as independent variables under the responses of physicochemical properties, such as solubility, moisture, permeability to water vapor and thickness in order to select 6 optimal formulations for the study of mechanical and thermodynamic properties: drying kinetics and sorption isotherms. The physical-chemical analyzes allow us to infer that the complementary crosslinking step results in the formation of a well-structured polymer chain, making the polymer not very hygroscopic and with low water solubility, in addition to a desirable thickness for use as plastic packaging. In mechanical tests, it was observed that the films after crosslinking became more rigid with high tensile strength values, which make them resistant to routine abrasions.

Keywords: Natural polymers. Jussara microfibers. Crosslinking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do ácido β -D-manurônicos (situado à esquerda) e do α -L-gulurônicos (situado à direita).....	14
Figura 2. Cadeia polimérica de alginato.....	15
Figura 3. Estrutura química do amido, circulado as ligações glicosídicas (1,4') e (1,6'), que diferenciam a amilose (a) e amilopectina (b), respectivamente.	16
Figura 4. Representação da camada de mesocarpo no coco babaçu.	17
Figura 5. Estrutura de uma fibra vegetal de eucalipto.....	20
Figura 6. Influência das variáveis independentes sobre a resposta espessura (mm).	34
Figura 7. Influência das variáveis independentes sobre a resposta PVA (g.mm/m ² .dia.kPa).	37
Figura 8. Valores experimentais obtidos durante a secagem dos filmes O4 e O6 de primeira e segunda reticulação.....	43
Figura 9. Valores experimentais obtidos durante a modelagem das isotermas dos filmes O4 e O6 de primeira e segunda reticulação.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento experimental para os filmes poliméricos variando os parâmetros de concentração de alginato de sódio (A), mesocarpo do coco babaçu (MCB) e microfibras do endocarpo de juçara (MMJ).....	23
Tabela 2. Valores das formulações a partir dos resultados obtidos estatisticamente.	24
Tabela 3. Conteúdo de umidade (ω), solubilidade em água (S), espessura (δ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os biopolímeros de alginato, MCB e MMJ.....	29
Tabela 4. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta umidade (%) dos biopolímeros obtidos.....	30
Tabela 5. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta solubilidade (%) dos biopolímeros obtidos.	31
Tabela 6. Análise de variância do modelo ajustado para a resposta solubilidade.	32
Tabela 7. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta espessura (mm) dos biopolímeros obtidos.	32
Tabela 8. Análise de variância do modelo ajustado para a resposta espessura.	33
Tabela 9. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta PVA (g.mm/m ² .dia.kPa) dos biopolímeros obtidos.....	35
Tabela 10. Análise de variância do modelo ajustado para a resposta PVA.....	36
Tabela 11. Resultados das caracterizações físico-químicas das formulações dos biopolímeros de alginato, MCB e MMJ.	38
Tabela 12. Tensão na ruptura (TS), alongação na ruptura (e) e módulo de Young para os biopolímeros do 1° e 2° estágio de reticulação.	40
Tabela 13. Parâmetros obtidos durante a modelagem da cinética de secagem dos filmes de formulação O4 de primeira e segunda reticulação.	41
Tabela 14. Parâmetros obtidos durante a modelagem da cinética de secagem dos filmes de formulação O6 de primeira e segunda reticulação.	42
Tabela 15. Parâmetros obtidos durante a modelagem das isotermas de dessorção para os filmes de formulação O4 e O6 com e sem reticulação complementar.	44

SUMÁRIO

FICHA CATALOGRÁFICA.....	III
RESUMO.....	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
SUMÁRIO	IX
1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo geral	12
2.1 Objetivos específicos.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Biopolímeros	13
3.2 Alginato	14
3.3 Amido	15
3.3.1 Mesocarpo do Coco Babaçu	16
3.4 Celulose	18
3.4.1 Fibras lignocelulósicas	19
3.4.2 Microfibras do Endocarpo da Juçara	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1 Material e Métodos.....	21
4.2 Tratamento das fibras	21
4.3 Preparação dos biopolímeros.....	22
4.4 Planejamento experimental.....	22
4.5 Análise dos filmes selecionados para 2º estágio.....	24
4.5.1 Conteúdo de Umidade	24
4.5.2 Solubilidade em Água	24
4.5.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	25
4.5.4 Espessura (δ).....	25
4.5.5 Propriedades Mecânicas	26
4.6 Análise complementar dos filmes biopoliméricos.....	26
4.6.1 Cinética de Secagem.....	26
4.6.2 Isotermas de dessorção	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1 Propriedades físico-químicas.....	29
5.2 Seleção das melhores condições de processo	37
5.3 Propriedades mecânicas.....	39
5.4 Cinética de Secagem.....	40
5.5 Isotermas de dessorção	43
6 CONCLUSÃO.....	46
REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

Com o decorrer dos anos, percebe-se um crescimento exponencial do volume de plásticos sintéticos descartados como lixo no meio ambiente. As inúmeras aplicações permitem que esses materiais sejam usados nos mais diferentes setores da indústria, como alimentício, químico e farmacêutico (RAMOS et al., 2016). Dessa forma, a necessidade de substituição dessa utilização demasiada de derivados não biodegradáveis do petróleo resulta no aumento pelo interesse em produtos sustentáveis, como sacolas de supermercado, embalagens de alimentos e curativos médicos à base de biocompósitos (ALVES LOPES et al., 2020).

Biofilmes a base de alginato puro possuem alta solubilidade em água, além de baixa resistência a tração mecânica. No entanto, o mesocarpo do coco babaçu e as microfibras do endocarpo de juçara apresentaram promissoras características que podem ser agregadas a esses biopolímeros (ALVES LOPES et al., 2020; BIERHALZ; DA SILVA; KIECKBUSCH, 2012).

O uso do *crosslinking* como uma ferramenta para melhoria das propriedades de filmes de alginato vem sendo amplamente estudado. Assim, fatores como redução da solubilidade em água, flexibilidade do material e melhorias nas propriedades mecânicas podem ser alcançados a partir da adição de cátions na estrutura polimérica, chamada de reticulação. Além disso, o emprego de determinados agentes plastificantes, como o glicerol, resíduo da indústria de biodiesel de baixo valor comercial, pode resultar em um aumento da eficiência desses biomateriais, dependendo de sua compatibilidade com a matriz polimérica (BIERHALZ; DA SILVA; KIECKBUSCH, 2012; SANTANA; KIECKBUSCH, 2013).

Além disso, estudos sobre os usos do mesocarpo do coco babaçu e microfibras do endocarpo da juçara na confecção de biopolímeros ainda não foram relatados na literatura. Por se tratarem de produtos de grande abundância no Estado do Maranhão, seu estudo torna-se socialmente importante. Também merece destaque a possibilidade de avaliar o desempenho do amido proveniente do mesocarpo do coco babaçu e a incorporação de fibras, com o objetivo de identificar polímeros de origem natural capazes de substituir ou minimizar o uso daqueles provenientes da indústria petroquímica.

Observa-se que, embora venha-se utilizando agentes reticulantes e plastificantes como ferramentas na melhoria de suas propriedades físico-químicas e termodinâmicas, a resistência mecânica dos filmes elaborados a partir de matrizes naturais tende a ser inferior àqueles de origem fóssil. Dessa forma, existe um interesse crescente na utilização de materiais lignocelulósicos (fibras de juçara, sisal, coco, banana e curauá, entre outros) como reforço em compósitos de matrizes poliméricas; alternativa para o aprimoramento das propriedades

mecânicas desses materiais (ORTIZ et al., 2018; PIRES et al., 2012; SILVA et al., 2009).

A melhoria das propriedades de biofilmes com adição de fibras depende do grau de incorporação das fibras, o qual é limitado em função das dificuldades de dispersão na matriz polimérica. Geralmente, a resistência mecânica e a rigidez das fibras aumentam com o conteúdo de celulose, sendo o ângulo de orientação das microfibrilas, o fator determinante para a dureza das fibras (MARGARITA; DELIA; FLORENCIA, 2011). No estudo da incorporação de fibras em filmes biodegradáveis, autores relatam que há uma grande diferença entre a interação proporcionada pelos diferentes tamanhos de partículas de fibras que são inseridas na matriz do compósito. Assim, diante da necessidade de melhorias nas propriedades mecânicas desses polímeros, reporta-se que a adição da celulose microcristalina é mais eficiente (DOGAN; MCHUGH, 2007; MARGARITA; DELIA; FLORENCIA, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho visa formular e selecionar filmes biopoliméricos de alginato de sódio, mesocarpo de coco babaçu (MCB) e microfibras do endocarpo de juçara (MMJ), visando a obtenção de melhores propriedades mecânicas, físico-químicas e termodinâmicas.

2.1 Objetivos específicos

- Obter e tratar quimicamente as microfibras a partir do endocarpo de juçara;
- Estudar os efeitos das concentrações de MMJ nas blendas de alginato e MCB na produção de biopolímeros, através de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) de 3 fatores;
- Verificar os filmes que apresentam melhor desempenho nas características físico-químicas para a primeira e segunda reticulação (1º e 2º estágio);
- Analisar os filmes biopoliméricos selecionados por meio das características de resistência mecânica, isotermas de dessecção e cinética de secagem.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biopolímeros

A crescente conscientização global perante a necessidade do uso de materiais biodegradáveis encontrou na versatilidade dos biopolímeros uma maneira de minimizar os fortes impactos ambientais causados, em sua maioria, pelo setor industrial. Os polímeros são macromoléculas que repetem unidades básicas em sua conformação, conhecidas como meros. O monômero é a molécula constituída por um único mero e o polímero é constituído por vários meros. No caso da maioria dos polímeros, essas moléculas se encontram na forma de cadeias longas e flexíveis, cujo esqueleto principal consiste em uma série de átomos de carbono (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

Atualmente, a quantidade de polímeros existentes é ampla. Para facilitar o estudo destes materiais, os polímeros foram classificados de acordo com sua estrutura química. Em relação à forma da cadeia polimérica, os polímeros podem ser classificados em lineares (quando a cadeia não possui ramificações), ramificados (quando a cadeia apresenta pequenas cadeias laterais) e reticuladas (quando as cadeias estão unidas por ligações químicas cruzadas). No caso da cadeia linear, as moléculas dos polímeros se encontram mais soltas quando comparadas às de cadeia ramificada e, mais ainda, quando comparadas as que apresentam ligações cruzadas. Com isso, propriedades como elasticidade estão diretamente associadas a condição dessas moléculas: quanto mais solta uma cadeia, menor é sua elasticidade e, quanto mais ramificada ou cruzada uma cadeia, maior será sua elasticidade (DEMARQUETE, 2010; CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

Os polímeros provenientes do petróleo (PE, PP, PET e OS) são os materiais mais utilizados atualmente para produção de componentes plásticos, mas, recentemente surgiu uma nova tecnologia que está substituindo os plásticos convencionais, denominada de biopolímeros. Os biopolímeros são largamente utilizados na produção de embalagens e produtos plásticos, e podem ser classificados em biopolímeros recicláveis e biodegradáveis. Dessa forma, a produção de resinas plásticas produzidas a partir de materiais biodegradáveis, como as proteínas, tem tido papel de destaque nas indústrias alimentícia e farmacêuticas (FONTOURA; CALIL, 2016; STEINHOFF et al., 2009).

Esses polímeros naturais são produzidos por diversos organismos vivos, e podem estar associados a diferentes funções que vão desde as estruturais até codificação genética. Entre os mais utilizados na engenharia tem-se: celulose, lignina, amido, quitina, pectina e alginato. Estes materiais podem ser classificados de acordo com a origem, onde percebe-se que o uso de

resíduos agrícolas tem revelado uma fonte importante destes. Rotas que utilizam micro-organismos para produção de biopolímeros de interesse industrial têm se mostrado promissoras, pelo conhecimento e controle da tecnologia estabelecida, mas ainda é necessário pesar custos e escalonamentos (ASHTER, 2016).

3.2 Alginato

O alginato foi caracterizado no final do século IX e atualmente é obtido de algas marrons coletadas em regiões costeiras no mar. O alginato pode constituir até 40% da massa seca destas algas. Devido a suas propriedades únicas, para gelificar e espessar soluções e atuar como suporte de imobilização, o material tornou-se um produto de importância comercial. O alginato é um copolímero linear constituído de ácidos α -L-gulurônicos e β -D-manurônicos com ligações 1-4, conforme apresentados na Figura 1. O material varia extensamente em termos de sua proporção entre os resíduos manurônicos (M) e gulurônicos (G), bem como em sua estrutura sequencial e grau de polimerização. Desta forma, pode apresentar sequências alternadas de resíduos MG e blocos constituídos de dois ou mais resíduos M ou G (MÜLLER; DOS SANTOS; BRIGIDO, 2011).

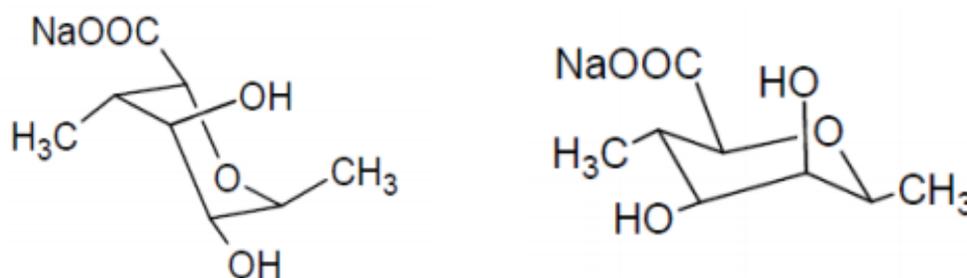


Figura 1. Estrutura do ácido β -D-manurônicos (situado à esquerda) e do α -L-gulurônicos (situado à direita) (Fonte: Autor, 2022).

O alginato pode ser utilizado em inúmeras aplicações nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, têxteis e papel, e em processos para tratamento de água pelo fato de apresentar características tais como; ação gelificante e espessante, biodegradabilidade, biocompatibilidade e ausência de toxicidade (SANTANA; KIECKBUSCH, 2013). Os filmes de alginato são estudados, visando sua utilização em embalagens, cobertura e proteção de alimentos, matriz ou cobertura reticulada para sistemas de liberação de fármacos e no encapsulamento de células vivas (LIMA et al., 2007; SANTANA; KIECKBUSCH, 2013).

O alginato de sódio, apresentado na Figura 2, é lentamente solúvel em água e geralmente insolúvel em solventes orgânicos, sendo capaz de absorver cerca de 200-300 vezes

sua massa em água. Por possuir muitos grupos aniônicos e catiônicos em sua estrutura, este polissacarídeo tem boas propriedades de interação eletrostática, formando gel em adição de íons divalentes e trivalentes, que é resultado da ligação intramolecular entre os grupos dos ácidos carboxílicos e os cátions (PARREIDT; MÜLLER; SCHMID, 2018).

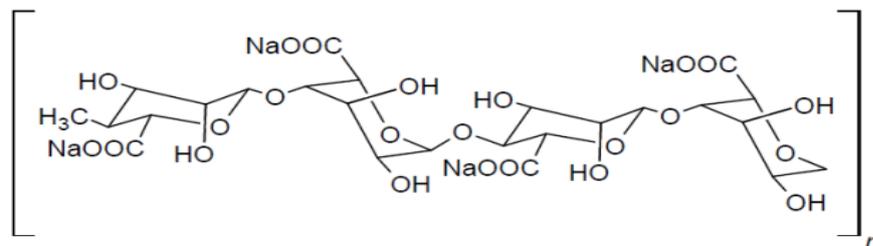


Figura 2. Cadeia polimérica de alginato (Fonte: Autor, 2022).

Para várias aplicações nas quais o material é utilizado é fundamental sua capacidade de formar géis, cujas características dependem da proporção M/G e do número de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Os géis são formados na presença de cátions divalentes como Ca^{++} ou Mg^{++} e a presença de sequências de resíduos gulurônicos é necessária para que apresentem esta capacidade. A interação entre os íons divalentes e os blocos gulurônicos forma a estrutura denominada “modelo caixa de ovos” (MÜLLER; DOS SANTOS; BRIGIDO, 2011).

3.3 Amido

A produção e industrialização do amido representam uma boa alternativa para os países em desenvolvimento. Assim, desenvolver novos produtos a partir desta matéria-prima pode agregar valor e ampliar seu uso industrial. A produção de filmes biodegradáveis e comestíveis de carboidratos e proteínas agrega valor a alimentos crus de baixo custo materiais e podem desempenhar um papel importante na preservação de alimentos. A preparação desses filmes envolve o uso de pelo menos um agente formador de filme (macromolécula), um solvente e um plastificante. As macromoléculas mais utilizadas são polissacarídeos e seus derivados, proteínas e lipídios. Vários estudos relataram o uso de amidos de diferentes fontes para preparar filmes e revestimentos com propriedades diferentes, e indicaram que esses carboidratos são materiais promissores. No entanto, os filmes de amido são quebradiços e difíceis de manusear (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009).

O amido, conforme estrutura apresentada na figura 3, é um polissacarídeo comumente presente nos vegetais, como reserva de energia natural, composto essencialmente de dois polissacarídeos base: a amilose e amilopectina, que se diferenciam em seu tipo de estrutura;

enquanto a primeira é linear, α -D (1,4') - glicose, a segunda é ramificada, α -D (1,6') - glicose (ASHTER, 2016). Apresenta-se como um pó branco, insolúvel em água fria e destituído de sabor. Ele é sintetizado no estágio final da fotossíntese, constituindo a principal fonte de reserva energética das plantas (SILVA et al., 2008). O amido pode ser extraído das células de frutos, sementes, raízes e tubérculos na forma de grânulos de 1 a 100 μ m de diâmetro. A forma, tamanho e estrutura desses grânulos dependem da origem botânica e do estágio de desenvolvimento da planta (SILVA et al., 2008; KHAN et al., 2016).

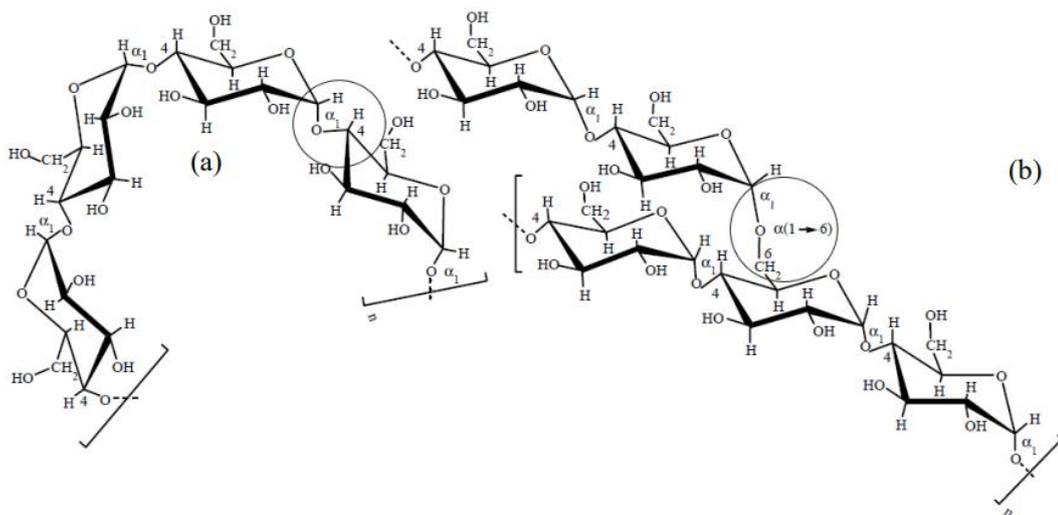


Figura 3. Estrutura química do amido, circulado as ligações glicosídicas (1,4') e (1,6'), que diferenciam a amilose (a) e amilopectina (b), respectivamente (Fonte: ROCHA, 2020).

Os polímeros plásticos à base de amido têm se mostrado atrativos por ser um material de menor custo quando comparado ao poliácido láctico (PLA), conseguindo produzir blendas com propriedades físicas superiores a outros bioplásticos. Nota-se que o amido tem sido bastante utilizado principalmente devido ao amido termoplástico (adicionado de plastificantes como água, glicerina e sorbitol, que aumentam a sua temperatura de transição vítrea) ser utilizado em processamentos de conformação iguais àsquelas dos plásticos sintéticos, que são os processos de injeção e extrusão (ASHTER, 2016; ROCHA, 2020).

3.3.1 Mesocarpo do Coco Babaçu

O babaçu é um tipo de palmeira da família botânica *Arecaceae*, presente em diversos países da América Latina. No Brasil, seu uso é bastante difundido na Amazônia, na Mata Atlântica, no Cerrado e na Caatinga, onde ocorre espontaneamente em vários estados. Existem

muitas espécies de babaçu, mas as mais conhecidas, e que têm o uso mais difundido, são *Attalea phalerata* e *Attalea speciosa* (CARRAZA et al., 2012).

O babaçu possui grande poder de invasão de áreas perturbadas, podendo medir entre 10-30 metros de altura e entre 20-50 cm de diâmetro (caule). Frutifica a partir do oitavo ano e alcança a produção plena após 15 anos. Seus frutos (cocos) são muito apreciados, tanto pelo homem como pela fauna silvestre. Cada safra pode ter entre 3 e 5 cachos, e cada cacho pode produzir de 300 a 500 cocos. A produção de cocos pode variar muito. O pico de florescimento acontece entre janeiro e abril e os frutos amadurecem entre agosto e dezembro. A “força” da safra se concentra do período seco ao início do período chuvoso, e pode variar conforme a região e as condições naturais (solo, umidade, competição, etc.). O fruto pesa entre 90g e 280g, sendo 20,4% de mesocarpo, conforme exibido na figura 4. O mesocarpo é considerado uma promissora matéria-prima para produção de filmes bioativos, sensores eletroquímicos e até mesmo etanol, evidenciando sua grande versatilidade (CARRAZZA et al., 2012; DA SILVA et al., 2019).



Figura 4. Representação da camada de mesocarpo no coco babaçu (Fonte: Adaptado de Carrazza et al., 2012).

Existe uma extensa pesquisa relacionada à atividade do mesocarpo de coco babaçu nas atividades fisiológicas de animais vivos, salientando-se deste modo, o potencial na cura de feridas e de sua atividade anti-trombótica, anti-inflamatória, anti-microbiana e anti-tumoral

(ROCHA et al., 2020). Diferentes extratos do mesocarpo de coco babaçu podem ser obtidos, como o extrato aquoso e o extrato alcoólico (BARROQUEIRO et al., 2016). O material também pode ser utilizado in natura para aplicação em bioprodutos com finalidade de bioatividade (ALVES LOPES et al., 2020; MANIGLIA et al., 2017).

3.4 Celulose

A celulose é o material orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas. A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (MARGARITA; DELIA; FLORENCIA, 2011; SILVA et al., 2009). O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40%.

A obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose. Isto é realizado por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose por técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação. Na polpação, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinações destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001).

O processo de produção de polpa celulósica mais difundido é o processo químico Kraft, que envolve o cozimento da matéria-prima com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, utilizando temperaturas em torno de 160°C. Este processo possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, principalmente por meio das reações de clivagens das ligações α -aril éter e β -aril éter feitas pelos ânions hidróxido e hidroxissulfeto que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino. Em geral, as polpas de celulose resultantes da polpação apresentam coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir

maiores níveis de alvura, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas da polpa de celulose (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001; SILVA et al., 2009).

3.4.1 Fibras lignocelulósicas

As reações de fotossíntese durante a produção de biomassa convergem para a formação de alguns componentes chaves, tais como a celulose e a hemicelulose, os quais consistem em vários carboidratos polimerizados. As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade. Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros. As plantas lenhosas típicas são constituídas de 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 20-28% de lignina, além de outras substâncias em menores teores (SILVA et al., 2009).

Como apresentado na figura 5, cada fibra lignocelulósica apresenta uma estrutura de camadas complexas; constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas (ORTIZ et al., 2018; PIRES et al., 2012).

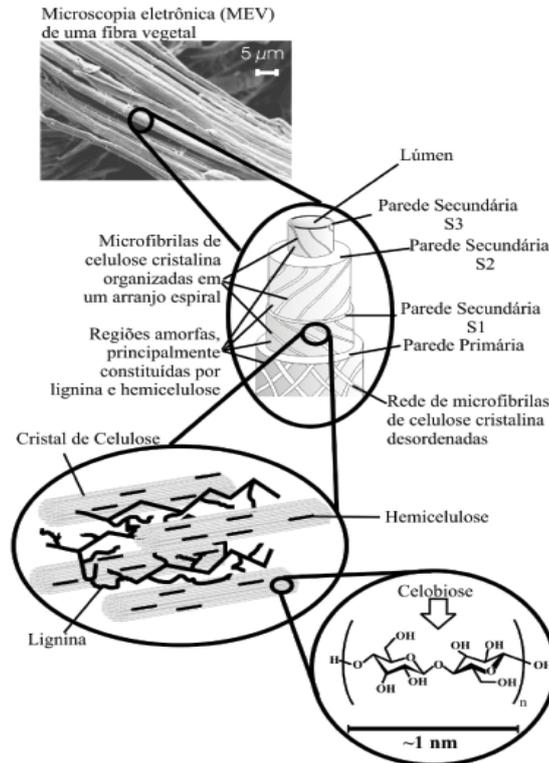


Figura 5. Estrutura de uma fibra vegetal de eucalipto (Fonte: SILVA et al., 2009).

3.4.2 Microfibrilas do Endocarpo da Juçara

Na imensa biodiversidade da Mata atlântica, A palmeira juçara (*Euterpe edulis* Mart.) é amplamente distribuídos por toda a Mata Atlântica brasileira e produz palmitos comestíveis e frutos esféricos conhecidos a juçara. Esses frutos contêm apenas uma semente marrom clara que é coberto por uma pele fina e seca que é brilhante e escura roxo e, devido ao seu alto teor de antocianinas, aparece quase preta quando madura (BORGES et al., 2011).

O conteúdo de proteínas e lipídios são superiores aos de outras bagas e semelhantes aos do açaí (*E. oleracea*). No entanto, o interesse por estas bagas surgiu particularmente devido à suas altas propriedades antioxidantes in vitro, atribuídas ao seu alto teor de compostos fenólicos, como ácidos fenólicos, antocianinas e outros flavonoides (SCHULZ et al., 2015).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material e Métodos

No presente trabalho, utilizou-se alginato de sódio - A (Sigma, Aldrich, EUA), cloreto de cálcio dihidratado (Merck, Darmstadt, Alemanha), glicerol - G (Synth, Diadema, Brasil) e pó de mesocarpo de coco babaçu - MCB (*Attalea Speciosa Mart.*) com um conteúdo de umidade de $1,9\% \pm 0,1$ (b.u), extraído manualmente do fruto, lavado com água destilada, seco a 70°C em estufa com recirculação de ar (Fanem, model 099 EV, Brasil) e peneirado em peneiras vibratórias utilizando padrão Tyler. Para o tratamento das fibras foi utilizado hidróxido de sódio (Isofar, Duque de Caxias, Brasil), ácido sulfúrico (Synth, Diadema, Brasil) e peróxido de hidrogênio (Isofar, Duque de Caxias, Brasil).

4.2 Tratamento das fibras

As fibras foram retiradas manualmente e lavadas em abundância com água destilada 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) do Laboratório de Ensino e Pesquisa de Engenharia Química da UFMA (LEPEQ-COEQ-UFMA). As fibras foram cortadas seguindo um padrão de comprimento de 1 cm em média e secas a 105°C em estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil) por 24h. Para o tratamento, adaptou-se a metodologia descrita por Machado *et al.* (2014) e Ortiz *et al.* (2018), que submerge as fibras em solução de NaOH 2% (m/v) a 80°C por 4h, seguindo uma proporção de 30g de fibras para 1200 mL de solução e, seguida de lavagem por filtração com água em abundância a fim de se retirar os resíduos de NaOH. Assim, através de um teste de alcalinidade, após serem colocados em suspensão por 12h, os ensaios com as amostras das fibras foram analisados para presença de NaOH residual. Este tratamento alcalino foi repetido e procedeu-se, novamente, com a secagem das fibras em estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil) a 105°C por 24h. Em seguida, foram submetidas a moagem em moinhos de martelos (Modelo 460*600, Yongsheng, China) e peneiradas em peneira vibratória a 120 mesh (Tyler, EUA). Posteriormente, as fibras foram colocadas sob agitação constante em uma solução de H_2O_2 10% (v/v) a 80°C , obedecendo uma proporção de 5g de fibras para 100 mL de solução, e filtradas com 600 mL de água destilada à temperatura de aproximadamente 10°C . Após, as fibras foram tratadas com uma solução ácida de H_2SO_4 (45%) durante 10 minutos a 50°C , em uma proporção de 12 mL de solução ácida por grama de fibra. Por fim, o resíduo escuro resultante foi lavado com água destilada e neutralizado com uma solução de NaOH 1M.

4.3 Preparação dos biopolímeros

Os biopolímeros foram preparados a partir de adaptações feitas na metodologia descrita por Santana e Kieckbusch (2013). Com o auxílio de um agitador mecânico tipo “Turax” (Quimis, Modelo Q250-2, São Paulo, Brasil), foram solubilizados o alginato, o MCB e o MMJ com 3 mL de glicerol e 400 mL de água por 30 minutos, seguindo as proporções do planejamento experimental apresentado na Tabela 1. Em seguida, aqueceu-se a solução até a temperatura de 70°C e adicionou-se 30 mL de solução 1% de CaCl₂.2H₂O lentamente (processo chamado de 1º estágio de reticulação – R1). Os filmes foram obtidos através do método de *casting* em placas de Petri de 15 cm de diâmetro. Por fim, estes foram secos em uma estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil) por 24h, e armazenados em dessecadores com umidade relativa \cong 50% para posteriores caracterizações.

A etapa de reticulação complementar chamada de 2º estágio (R2) consistiu na imersão do filme biopolimérico em 100 mL de uma solução 3% de CaCl₂.2H₂O por 5 minutos com a face do filme voltada para cima e 5 minutos voltada para baixo, totalizando 10 minutos de imersão.

4.4 Planejamento experimental

Foi utilizado um planejamento experimental para estudar os efeitos das variáveis concentração de alginato de sódio (C_A), concentração de mesocarpo de coco babaçu (C_{MCB}) e concentração de microfibras de endocarpo de juçara (C_{MMJ}). Os intervalos estudados de concentração de alginato de sódio, concentração de mesocarpo de coco babaçu e concentração de microfibras de endocarpo de juçara utilizados nos experimentos foram definidos através de testes preliminares. Foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) de 3 fatores (2³), com pontos centrais (nível 0) e pontos axiais (níveis $\pm\alpha$), totalizando 17 ensaios (Tabela 1).

Os dados experimentais foram ajustados a uma equação polinomial de segunda ordem (Equação 1). Análise de variância (ANOVA), teste de falta de ajuste (teste F), determinação de coeficientes de regressão (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 \leq 0,05) foram consideradas significativas.

$$Y = \pm\beta_0 \pm \beta_1 X_1 \pm \beta_2 X_2 \pm \beta_3 X_3 \pm \beta_{11} X_1^2 \pm \beta_{22} X_2^2 \pm \beta_{33} X_3^2 \pm \beta_{12} X_1 X_2 \pm \beta_{13} X_1 X_3 \pm \beta_{23} X_2 X_3 \quad (1)$$

Onde: Y é a resposta (variável dependente); β_0 é a constante de regressão; β_1 , β_2 e β_3 são os coeficientes de regressão para os termos lineares; β_{11} , β_{22} e β_{33} são os coeficientes de regressão quadráticos; β_{12} , β_{13} e β_{23} são os coeficientes dos termos de interações; X_1 , X_2 e X_3 representa os valores codificados das variáveis independentes (concentração de alginato, concentração de mesocarpo de coco babaçu e concentração de microfibras de endocarpo de juçara, respectivamente).

Foram fixadas quantidade de 3 mL de plastificante (glicerol) e 30 mL de uma concentração de 1% de agente reticulante ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Tabela 1. Planejamento experimental para os filmes poliméricos variando os parâmetros de concentração de alginato de sódio (A), mesocarpo do coco babaçu (MCB) e microfibras do endocarpo de juçara (MMJ).

Ensaio	Variáveis Independentes					
	Real			Codificado		
	A (g)	MCB (g)	MEA (g)	A (g)	MCB (g)	MEA (g)
1	6,6	0,2	0,1	-1	-1	-1
2	9,4	0,2	0,1	1	-1	-1
3	6,6	1,3	0,1	-1	1	-1
4	9,4	1,3	0,1	1	1	-1
5	6,6	0,2	0,7	-1	-1	1
6	9,4	0,2	0,7	1	-1	1
7	6,6	1,3	0,7	-1	1	1
8	9,4	1,3	0,7	1	1	1
9	6	0,75	0,38	-1,68	0	0
10	10	0,75	0,38	1,68	0	0
11	8	0	0,38	0	-1,68	0
12	8	1,5	0,38	0	1,68	0
13	8	0,75	0	0	0	-1,68
14	8	0,75	0,75	0	0	1,68
15	8	0,75	0,38	0	0	0
16	8	0,75	0,38	0	0	0
17	8	0,75	0,38	0	0	0

4.5 Análise dos filmes selecionados para 2º estágio

A partir dos resultados físico-químicos das 17 formulações estudadas no DCCR, foram selecionadas as melhores composições de alginato, MCB em pó e MEA, conforme exposto na Tabela 2.

Estes filmes, por sua vez, foram submetidos a duas etapas de reticulação, 1º e 2º estágio (R1 e R2), de forma a aprimorar suas propriedades físicas e químicas, conforme descrito na literatura (SANTANA; KIECKBUSCH, 2013; BIERHALZ et al., 2012; NGO et al., 2018).

Tabela 2. Valores das formulações a partir dos resultados obtidos estatisticamente.

Formulações	C _A (g)	C _{MCB} (g)	C _{MMJ} (g)
O1	10,0	0,0	0,0
O2	10,0	0,0	0,1
O3	10,0	0,1	0,0
O4	10,0	0,1	0,1
O5	10,0	2,0	0,0
O6	10,0	2,0	0,1

4.5.1 Conteúdo de Umidade

O conteúdo de umidade foi determinado pelo método gravimétrico, conforme a AOAC 926.12 (AOAC, 2007), utilizando uma estufa a 105°C durante 24h. A fração mássica e o conteúdo de umidade foram expressos de acordo com a Equação 2:

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

onde: ω é o conteúdo de mistura em equilíbrio (g/100 g, u.b.s), m_i é a massa inicial do material (g) e m_f é massa final do material (g).

4.5.2 Solubilidade em Água

A solubilidade em água foi determinada de acordo com a metodologia de Gontard et al. (1992), conforme a Equação 3:

$$S = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

A massa inicial (m_i , g) da amostra foi aferida e, logo após, foi imersa em 50 mL de água destilada com agitação (175 rpm) à temperatura de 25°C, durante 24h, utilizando uma mesa agitadora (modelo 3545-40-EA, Termo Fisher Sci Inc, EUA). Em seguida, o material foi levado à estufa para secagem ((Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil) a uma temperatura de 105°C durante 24h. Assim, pesou-se a amostra para determinar a massa final (m_f) do material.

4.5.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

Determinou-se a permeabilidade ao vapor de água (PVA) pelo método gravimétrico, de acordo com a metodologia E95-96 (ASTM, 2012), utilizando-se potes de acrílico completamente cheios com CaCl_2 anidro (Êxodo Científica, São Paulo, Brasil) a fim de se manter uma umidade aproximadamente igual a zero, dentro do pote. O material 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%, e assim, gerar uma diferença na pressão de vapor. A taxa de aumento na massa total do filme foi obtida através de medidas monitoradas durante 72h, encontrando-se a taxa de permeabilidade de água através do filme. Os valores de PVA foram obtidos através da Equação 4:

$$PVA = \frac{G\delta}{A_e \Delta P_a} \quad (4)$$

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) e G é a taxa de permeabilidade de água (g/dia), calculada através de regressão linear da relação de massa por tempo.

4.5.4 Espessura (δ)

Foram medidas com micrômetro digital com resolução 0,01 mm (Mítutoyo, modelo MDC-25S, Japão). A espessura final foi calculada pela média aritmética de dez medidas aleatórias.

4.5.5 Propriedades Mecânicas

Utilizando-se uma máquina de ensaios mecânicos universal (BIOPDI, Brasil) a uma velocidade de teste de tração em 1 cm/s, foram obtidos os dados de resistência a tração e máxima elongação de quebra.

4.6 Análise complementar dos filmes biopoliméricos

As formulações O4 e O6, por conterem em sua composição alginato, MCB e MEA, foram submetidas às seguintes análises complementares: cinética de secagem e isotermas de dessorção.

4.6.1 Cinética de Secagem

A cinética de secagem foi realizada nas temperaturas de 60, 70 e 80°C. Os biopolímeros foram recortados em pedaços com formato de paralelepípedo com dimensões 1cm de largura, 1cm de comprimento e 0,5cm de espessura. Segundo Da Silva et al. (2019), isso permite que seja analisada a secagem em pequenas amostras do material em um menor intervalo de tempo. Com isso, com as amostras contendo, aproximadamente 4g dos recortes dos filmes, realizou-se a secagem do material pelo método da estufa (controle gravimétrico) utilizando uma incubadora com recirculação de ar (Pardal, model PE14, Brazil), na qual as amostras foram pesadas até atingir peso constante. Adotou-se intervalos apropriados para a realização da pesagem das amostras, sendo executadas rapidamente para evitar variações bruscas de temperatura na estufa e ganho de umidade por parte do material durante o procedimento. O conteúdo final de umidade foi representado como uma função do conteúdo de umidade em base seca como pode ser observado na Equação 5.

Os modelos cinéticos de camada delgada foram utilizados com o objetivo de descrever o comportamento da secagem. Para a análise, utilizou-se cinco modelos semi-empíricos presentes na literatura para descrição do fenômeno de secagem: o modelo de Weibull (Equação 5), de Lewis (Equação 7), de Page (Equação 8), de Midilli (Equação 9) e de Henderson-Pabis/HP (Equação 10). Para verificar a qualidade dos resultados, avaliou-se o coeficiente de determinação R^2 e o valor do erro médio relativo (MRE) (Equação 11) (DA SILVA et al., 2019). A abordagem matemática foi realizada utilizando o *software* MATLAB® R2013a (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA). Os parâmetros de Lewis, Page, Henderson-Pabis, Weibull e Midilli foram encontrados através de uma regressão não-linear com as funções “nlinfit” e “nlparci”.

$$MR = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (5)$$

$$MR = \exp\left(-\frac{t}{k_1}\right) \quad (6)$$

$$MR = \exp(-k_1 t) \quad (7)$$

$$MR = \exp(-k_1 t^{k_2}) \quad (8)$$

$$MR = \exp(-k_1 t^{k_2}) + k_3 t \quad (9)$$

$$MR = k_2 \exp(-k_1 t) \quad (10)$$

$$MRE(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(M_i - M_c)|}{M_i} \quad (11)$$

Onde: t é o tempo de secagem (s). Os parâmetros de ajuste dos modelos matemáticos são k_1 , k_2 , k_3 . Assim, M_i e M_c correspondem, respectivamente, ao valor experimental e ao valor predito e n é a quantidade de dados experimentais. X_e e X_0 são, respectivamente, conteúdo de umidade em equilíbrio (kg/kg, u.b.s) e o conteúdo de umidade inicial (kg/kg, u.b.s).

4.6.2 Isotermas de dessorção

O estudo das isotermas de dessorção ocorreu através do método gravimétrico estático utilizando soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4). As amostras de aproximadamente 0,2 g foram colocadas em cadinhos de plástico que foram armazenados em recipientes hermeticamente selados contendo soluções diluídas de ácido para determinação do conteúdo de umidade em equilíbrio. Os recipientes foram colocados em uma incubadora do tipo B.O.D (modelo SP-500, SPLabor, Brasil) à temperatura de $25^\circ C$ e pesados em uma balança analítica em intervalos de 24h até alcançar o equilíbrio higroscópico. Para obtenção da umidade de base seca, as amostras foram colocadas em uma estufa a temperatura de $105^\circ C$ durante 24h. Para o ajuste dos dados experimentais, como forma de descrever o comportamento das isotermas de dessorção, foram utilizados os seguintes modelos teóricos: GAB (Equação 12) e BET (Equação 13), assim como os modelos empíricos: Oswin (Equação 14), Halsey (Equação 15), Henderson (Equação 16) e Chung-Pfost (Equação 17).

$$X_e = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w) [1 + (C - 1) + K a_w]} \quad (12)$$

$$X_e = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w) [1 + (C - 1) a_w]} \quad (13)$$

$$X_e = a \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right)^b \quad (14)$$

$$X_e = \left(\frac{-a}{\ln a_w} \right)^{\frac{1}{b}} \quad (15)$$

$$X_e = \left(\frac{-\ln(1-a_w)}{a} \right)^{\frac{1}{b}} \quad (16)$$

$$X_e = a + b(\ln a_w) \quad (17)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades físico-químicas

Os filmes compósitos apresentaram visualmente boa aparência, variando sua tonalidade de marrom claro à escuro dependendo da quantidade de MCB aplicada; além de serem homogêneos. Apresentaram também muita facilidade em deprender das placas, porém alguns eram muito quebradiços (ensaios 12,16 e 17).

Os resultados estão apresentados na Tabela 3. As respostas do planejamento experimental foram escolhidas por apresentar importância para processamento, armazenamento e embalagem dos biopolímeros.

Tabela 3. Conteúdo de umidade (ω), solubilidade em água (S), espessura (δ) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) para os biopolímeros de alginato, MCB e MMJ.

Ensaio	Variáveis dependentes			
	ω (%)	S (%)	δ (mm)	PVA*
1	33,923±1,236	37,112±2,737	0,129±0,041	5,995±0,585
2	31,021±1,619	34,104±4,785	0,120±0,006	3,755±0,235
3	30,594±0,633	37,366±0,223	0,124±0,006	6,570±0,360
4	30,991±2,015	39,415±3,884	0,187±0,014	6,080±0,950
5	40,085±2,686	26,789±2,345	0,158±0,006	7,855±0,845
6	29,679±1,686	31,831±1,382	0,165±0,006	5,640±0,110
7	33,327±1,122	26,311±4,259	0,184±0,012	6,795±0,165
8	29,515±4,939	14,926±1,396	0,217±0,025	9,890±0,440
9	30,815±1,259	30,808±1,396	0,149±0,017	4,890±0,310
10	29,777±4,567	22,756±1,543	0,197±0,014	6,195±0,105
11	28,780±2,039	21,288±1,292	0,161±0,016	5,477±0,662
12	22,112±2,408	21,297±0,672	0,163±0,002	6,765±0,205
13	28,777±2,774	26,594±2,753	0,167±0,004	5,430±0,070
14	26,780±1,156	5,825±1,608	0,194±0,012	8,560±1,420
15	23,610±1,805	23,430±2,485	0,157±0,006	7,395±0,335
16	20,783±0,910	24,359±3,881	0,179±0,009	7,295±0,245
17	21,620±2,098	27,317±3,866	0,145±0,004	6,585±0,585

*[g.mm/m².dia.kPa].

5.1.1 Conteúdo de umidade (ω)

Analisando a Tabela 3, percebeu-se que para a resposta umidade os valores variaram bastante, mostrando a influência dos componentes, entretanto não ultrapassou o valor de aproximadamente 40%, da formulação 5, que se trata apenas de filmes contendo em sua composição alginato (Tabela 1), que é altamente higroscópico.

Para a análise estatística, foram calculados a estimativa dos efeitos sobre as respostas estudadas, o erro padrão, o coeficiente t e a significância estatística (p -valor).

Na Tabela 4 são encontrados os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações, assim como o erro, o coeficiente t e a significância estatística. 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.

Tabela 4. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta umidade (%) dos biopolímeros obtidos.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	0,243	0,027	9,102	0,000*
C _A (L)	-0,027	0,025	-1,077	0,317
C _A (Q)	0,059	0,028	2,149	0,069
C _{MCB} (L)	-0,031	0,025	-1,253	0,250
C _{MCB} (Q)	0,025	0,028	0,909	0,394
C _{MMJ} (L)	0,004	0,025	0,159	0,879
C _{MMJ} (Q)	0,042	0,028	1,505	0,176
C _A x C _{MCB}	0,025	0,033	0,753	0,476
C _A x C _{MMJ}	-0,029	0,033	-0,892	0,402
C _{MCB} x C _{MMJ}	-0,009	0,033	-0,271	0,794

* Significativo a $p \leq 0,05$.

5.1.2 Solubilidade em água (S)

Pode-se observar a relação entre solubilidade e quantidade de microfibras, na qual o ensaio 14 (Tabela 3) apresentou o menor valor ($5,825 \pm 1,608$), devido à presença superior dessas microfibras neste biopolímero. Apesar de os filmes menos solúveis serem desejáveis para as aplicações requisitadas, estes filmes eram quebradiços e frágeis, com pouca, ou nenhuma,

elasticidade. Em comparação, o filme do ensaio 4, possui o maior valor ($39,415 \pm 3,884$) de solubilidade, por ser adicionado baixo valor de microfibras.

Esse resultado é positivo, mostrando que as fibras criaram um arranjo estrutural que tornava os filmes menos solúveis, como previsto nos resultados já observados dos filmes das análises preliminares.

Na Tabela 5 está apresentada as estimativas dos efeitos lineares, quadráticos e das interações, para a resposta solubilidade, obtido no planejamento experimental para os biopolímeros de alginato (C_A), mesocarpo de coco babaçu (C_{MCB}) e microfibras do endocarpo de juçara (C_{MMJ}). Para esta resposta, somente C_{MMJ} linear teve impacto significativo. Esta variável apresentou efeito negativo e linear indicando que com uma diminuição da C_{MMJ} há uma diminuição da solubilidade dos biopolímeros.

Tabela 5. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta solubilidade (%) dos biopolímeros obtidos.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	24,406	4,273	5,711	0,001*
C_A (L)	-3,052	4,013	-0,761	0,472
C_A (Q)	5,574	4,417	1,262	0,247
C_{MCB} (L)	-1,729	4,013	-0,431	0,680
C_{MCB} (Q)	1,693	4,417	0,383	0,713
C_{MMJ} (L)	-12,165	4,013	-3,031	0,019*
C_{MMJ} (Q)	-1,902	4,417	-0,430	0,680
C_A x C_{MCB}	-2,842	5,244	-0,542	0,605
C_A x C_{MMJ}	-1,346	5,244	-0,257	0,805
C_{MCB} x C_{MMJ}	-5,737	5,244	-1,094	0,310

* Significativo a $p \leq 0,05$.

A Tabela 6 apresenta a análise de variância ($p \leq 0,05$) para a solubilidade em água dos filmes poliméricos de alginato (C_A), mesocarpo de coco babaçu (C_{MCB}) e microfibras do endocarpo de juçara (C_{MMJ}), bem como o coeficiente de determinação (R^2). Como este apresentou valor de apenas 58,78%, não foi possível obter um modelo preditivo dos dados experimentais.

Tabela 6. Análise de variância do modelo ajustado para a resposta solubilidade.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	674,05	3	224,68	6,18	3,41
Resíduos:	472,65	13	36,36		
- Falta de ajuste	464,41	11	42,22	10,24	19,41
- Erro puro	8,24	2	4,12		
Total	1146,71	16	71,67	R ² = 58,78 %	
Modelo	Não há modelo				

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

5.1.3 Espessura (δ)

As espessuras em relação a dos filmes testes, mostraram certa regularidade quando relacionado a quantidade de microfibras e mesocarpo, filmes 2 e 8 (Tabela 3) possuem quantidade de alginato fixas variando apenas quantidade de microfibras e mesocarpo e foi observado que quando maior a quantidade de microfibras e mesocarpo maior a espessura.

Como mostrado na Tabela 7, a espessura dos biopolímeros foi influenciado significativamente ($p \leq 0,05$) por todas as variáveis independentes estudadas.

Tabela 7. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta espessura (mm) dos biopolímeros obtidos.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (7)	p - valor
Média	0,161	0,012	13,994	0,000*
C _A (L)	0,026	0,011	2,380	0,049*
C _A (Q)	0,004	0,012	0,306	0,768
C _{MCB} (L)	0,021	0,011	1,950	0,092
C _{MCB} (Q)	-0,005	0,012	-0,385	0,712
C _{MMJ} (L)	0,031	0,011	2,849	0,025*
C _{MMJ} (Q)	0,009	0,012	0,724	0,493
C _A x C _{MCB}	0,025	0,014	1,735	0,126
C _A x C _{MMJ}	-0,004	0,014	-0,257	0,804
C _{MCB} x C _{MMJ}	0,004	0,014	0,283	0,785

* Significativo a $p \leq 0,05$.

A Tabela 8 apresenta a análise de variância ($p \leq 0,05$) para a resposta espessura, onde o $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} . O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo proposto foi de 0,7171, indicando que o modelo explica 71,71 % dos dados experimentais.

Tabela 8. Análise de variância do modelo ajustado para a resposta espessura.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
Regressão	0,008	4	0,002		
Resíduos:	0,003	12	0,000	7,61	3,26
- Falta de ajuste	0,003	10	0,000		
- Erro puro	0,001	2	0,000	0,91	19,40
Total	0,012	16	0,001	$R^2 = 71,71 \%$	
Modelo	Espessura (mm) = 0,16+0,03C_A + 0,02C_{M_{CB}} +0,03C_{M_{MJ}} +0,02C_A x C_{M_{CB}}				

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

As superfícies de respostas e curvas de contorno geradas a partir do modelo proposto, apresentadas na Figura 6, mostram que as espessuras menores foram obtidas nas faixas maiores de C_A , nas faixas maiores e menores de $C_{M_{CB}}$ e menores de $C_{M_{MJ}}$, respectivamente.

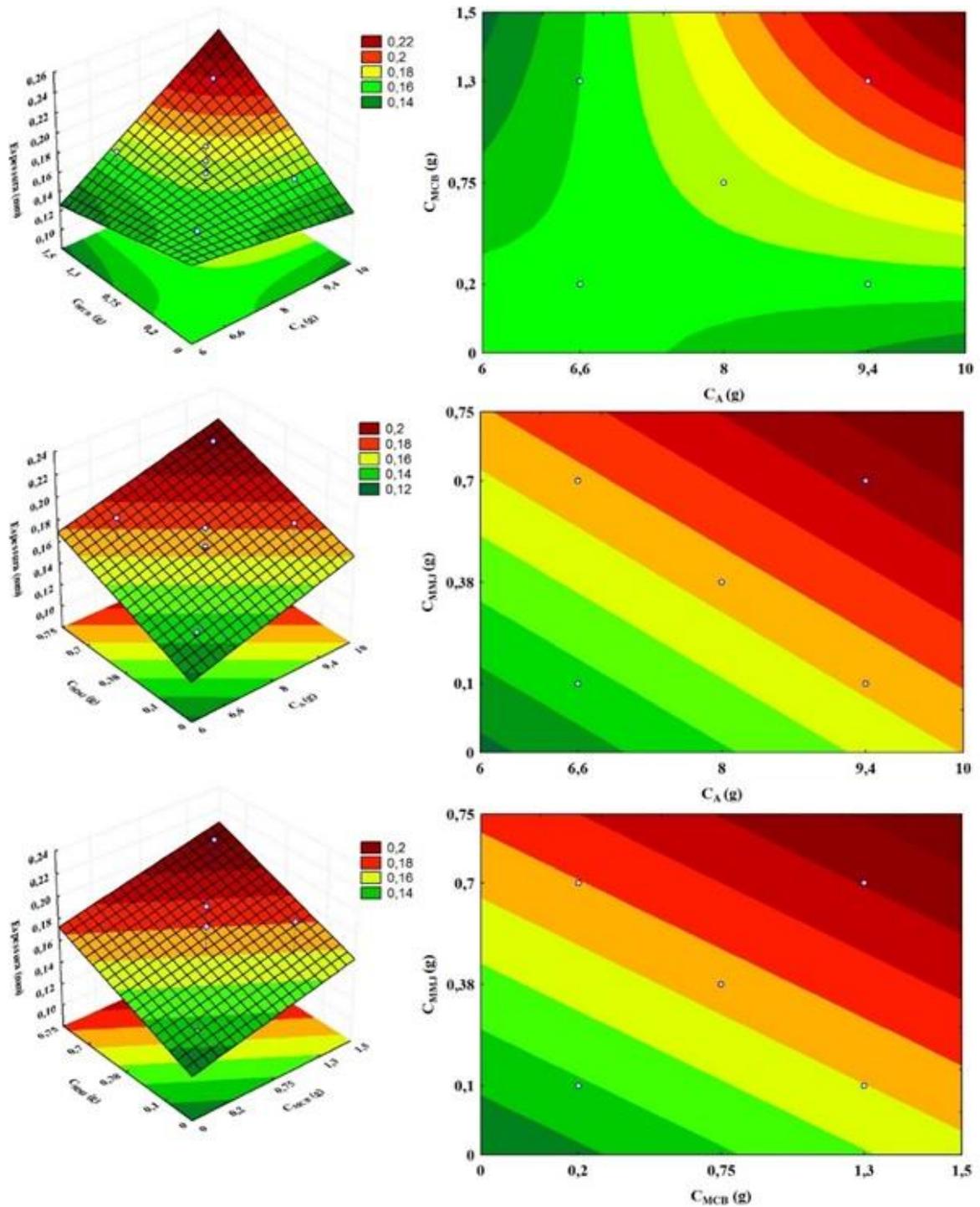


Figura 6. Influência das variáveis independentes sobre a resposta espessura (mm).

5.1.4 Permeabilidade a vapor de água (PVA)

As PVAs dos biopolímeros obtidas neste estudo variaram de 3,755 (ensaio 2) a 9,890 (ensaio 8) ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{kPa}$) (Tabela 3). Estes valores foram inferiores aos obtidos por Paixão et al. (2019) utilizando na produção do biopolímero pectina, mesocarpo de coco babaçu e fibras do epicarpo do coco-da-baía seco. Estes autores utilizaram a fibra bruta. Neste trabalho, as microfibras podem ter favorecido a obtenção de menores valores de PVAs. O que pode ter

ocorrido, com a presença das microfibras, a passagem de água provavelmente foi dificultada, devido aos caminhos tortuosos que foram criados pelo arranjo destas microfibras (ORTIZ et al., 2018). Ainda é possível observar valores razoáveis de desvios das PVAs na quantidade de mesocarpo; quanto menos mesocarpo menores os valores desta resposta.

Como apresentado na Tabela 9, a PVA dos biopolímeros foi influenciado significativamente ($p \leq 0,05$) por todas as variáveis independentes estudadas.

Tabela 9. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta PVA (g.mm/m².dia.kPa) dos biopolímeros obtidos.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t (7)	p-valor
Média	7,062	0,449	15,741	0,000*
C _A (L)	0,050	0,421	0,120	0,908
C _A (Q)	-0,913	0,464	-1,968	0,090
C _{MCB} (L)	1,209	0,421	2,870	0,024*
C _{MCB} (Q)	-0,504	0,464	-1,087	0,313
C _{MMJ} (L)	1,910	0,421	4,533	0,003*
C _{MMJ} (Q)	0,114	0,464	0,246	0,813
C _A x C _{MCB}	1,765	0,551	3,206	0,015*
C _A x C _{MMJ}	0,903	0,551	1,639	0,145
C _{MCB} x C _{MMJ}	0,073	0,551	0,132	0,899

* Significativo a $p \leq 0,05$.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,8403, indicando que o modelo explicou 84,13 % da variação dos dados observados. O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95 % de confiança ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) e falta de ajuste também significativa a este mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$). Isto pode ter ocorrido devido à uma razoável repetibilidade dos pontos centrais, ou seja, quando o erro puro é muito inferior à falta de ajuste (Tabela 9).

Tabela 10. Análise de variância do modelo ajustado para a resposta PVA.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	27,52	5	5,50		
Resíduos:	5,19	11	0,47	11,66	3,20
- Falta de ajuste	4,81	9	0,53		
- Erro puro	0,38	2	0,19	2,78	19,38
Total	32,71	16	2,04	R ² = 84,13 %	
Modelo	PVA [g.mm/m².dia.kPa] = 6,87-				
	0,82C_A²+1,21C_{MCB}+1,91C_{M MJ}+1,76 C_A x C_{MCB}+0,90C_A x C_{M MJ}				

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

As superfícies de respostas e curvas de contorno geradas a partir do modelo proposto, apresentadas na Figura 7, mostram que os PVAs menores foram obtidos nas faixas maiores valores de C_A, e nas faixas maiores e menores de C_{MCB} e nas menores de C_{M MJ}, respectivamente.

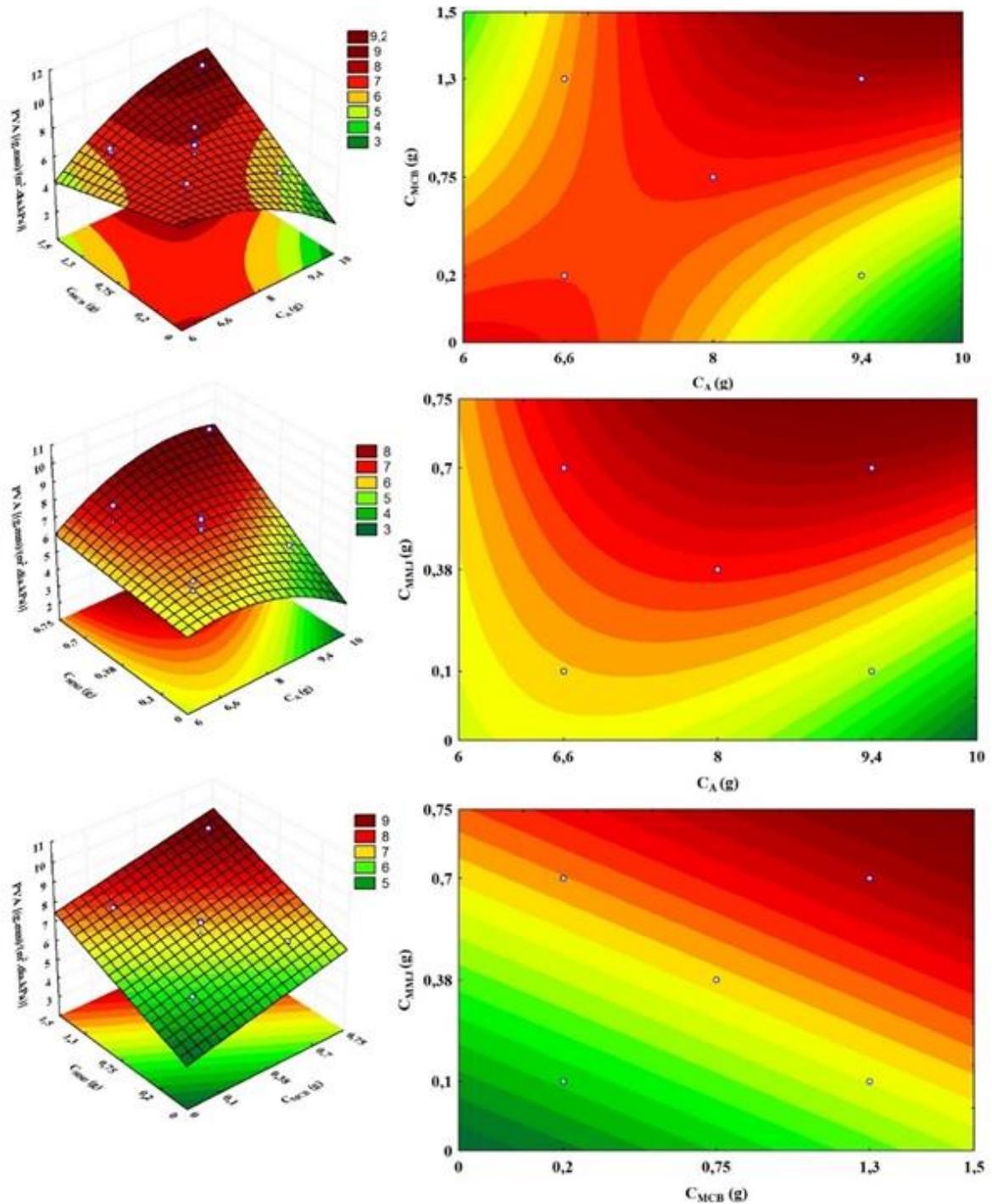


Figura 7. Influência das variáveis independentes sobre a resposta PVA (g.mm/m2.dia.kPa).

5.2 Seleção das melhores condições de processo

As melhores condições para a produção de biopolímeros elaborados a partir de alginato, mesocarpo de coco babaçu e microfibras de endocarpo de juçara foram determinadas a fim de se obter menores valores de conteúdo de umidade, solubilidade em água, espessura e permeabilidade ao vapor de água. Assim, foram selecionadas seis formulações (Formulação 1 – 10g de C_A + 0g de C_{MCB} + 0g de C_{MMI} ; Formulação 2 – 10g de C_A + 0g de C_{MCB} + 0,1g de C_{MMI} ; Formulação 3 – 10g de C_A + 0,1g de C_{MCB} + 0g de C_{MMI} ; Formulação 4 – 10g de C_A +

0,1g de C_{MCB} + 0,1g de C_{MMJ} ; Formulação 5 – 10g de C_A + 2g de C_{MCB} + 0g de C_{MMJ} e Formulação 6 – 10g de C_A + 2g de C_{MCB} + 0,1g de C_{MMJ}).

Durante as análises de espessura, solubilidade, conteúdo de umidade e permeabilidade ao vapor de água foram obtidos resultados para os filmes do 1º e do 2º estágio de reticulação, conforme exposto na Tabela 10.

Tabela 11. Resultados das caracterizações físico-químicas das formulações dos biopolímeros de alginato, MCB e MMJ.

Formulações	ω (%)	S (%)	δ (mm)	PVA
1º Estágio				
O1	28,046	44,567	0,134	5,140
O2	24,271	62,245	0,170	5,013
O3	27,245	37,097	0,154	4,497
O4	29,878	33,233	0,150	3,780
O5	28,999	30,017	0,179	5,577
O6	27,205	32,361	0,157	6,165
2º Estágio				
O1	21,991	37,363	0,096	3,085
O2	12,465	34,902	0,070	2,285
O3	18,004	26,349	0,104	2,760
O4	21,925	33,352	0,090	2,810
O5	14,757	33,448	0,182	5,790
O6	20,018	52,328	0,147	9,925

Conteúdo de umidade (ω), solubilidade em água (S), espessura (δ), permeabilidade ao vapor de água (PVA); PVA em [(g.mm)/(m².dia.kPa)].

No aspecto visual, os filmes que passaram por uma etapa complementar, segundo estágio, apresentaram uma superfície homogênea com boa incorporação das fibras, sem falhas em sua estrutura. Além disso, nota-se observando a tabela que os valores de umidade e solubilidade para os filmes do segundo estágio são menores quando comparados com os de primeiro estágio. Isso é resultado da formação de uma cadeia polimérica bem estruturada graças a adição do cloreto de cálcio na reticulação complementar, tornando o compósito menos

higroscópico. Da Silva et al. (2019) observaram comportamento semelhante para filmes contendo pectina e mesocarpo do coco babaçu.

Nessa perspectiva, percebeu-se que a 2ª reticulação fornece uma consolidação das propriedades químicas conforme visto em outros trabalhos (ALVES LOPES et al., 2020; SANTANA; KIECKBUSCH, 2013) favorecendo a utilização do material como embalagens plásticas, com uma baixa degradação na presença de água. De acordo com o que foi evidenciado por Jamróz et al. (2019), a presença de microfibras tende a diminuir o conteúdo de umidade dos filmes biopoliméricos, preenchendo os espaços vazios na rede estrutural do polímero que antes podiam ser ocupados por moléculas de água, como visto na tendência geral dos valores de umidade apresentados na tabela que são baixos quando comparados a outros trabalhos envolvendo mesocarpo do coco babaçu (LOPES et al., 2020; DA SILVA et al., 2019).

Os valores de PVA foram influenciados pela natureza química das moléculas presentes no material e pela adição de agentes plastificantes. Os filmes contendo microfibras obtiveram baixos valores de PVA no 1º estágio e valores ainda menores no 2º estágio. Isto indica que a presença de microfibras impermeáveis reduz a mobilidade da cadeia biopolimérica e, conseqüentemente, reduz a PVA no material. No entanto, os filmes da formulação O6 nos dois estágios apresentaram elevados valores de PVA devido a influência da espessura no valor dessa propriedade, em concordância ao que foi observado por Bierhalz et al. (2012) para filmes de alginato.

5.3 Propriedades mecânicas

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de testes mecânicos realizados nas diferentes formulações, na qual foram encontrados os valores de tensão na ruptura (TS), alongação na ruptura (ϵ) e módulo de Young (E) para ambos os estágios de reticulação.

Percebe-se que a etapa de reticulação complementar é responsável por uma elevação significativa em todos os valores da análise mecânica. Isso se deve ao fato do 2º estágio alterar significativamente o arranjo da cadeia polimérica dos filmes, criando uma rede entre as cadeias através de ligações intermoleculares e intramoleculares. Além disso, a presença de MMJ aumenta a concentração de celulose favorecendo a rigidez dessa cadeia, o que resultou em elevados valores de tensão de ruptura nos ensaios com os biopolímeros (GARAVAND et al., 2017; JAMROZ, 2019). De acordo com Callister e William (2012), a deformação encontrada nos polímeros está associada ao alongamento das moléculas da cadeia polimérica formada, seguido pelo estiramento das ligações covalentes presentes na cadeia. Mediante os altos valores

de tensão de ruptura encontrados, é possível que a formulação O1 tenha resultado em um arranjo polimérico mais bem ordenado, quando comparado as outras formulações, tendo essa tensão sido acompanhada de uma elongação superior às demais.

Já os diferentes valores de módulo de Young estão diretamente relacionados ao grau de cristalinidade das amostras, o qual está diretamente associado pela variação da quantidade de celulose na composição de cada filme. Dessa forma, os filmes O2, O4 e O6, que possuem MMJ em sua formulação e, conseqüentemente maior quantidade de celulose, obtiveram os maiores valores para o módulo de Young.

Tabela 12. Tensão na ruptura (TS), elongação na ruptura (e) e módulo de Young para os biopolímeros do 1° e 2° estágio de reticulação.

Formulação	TS (MPa)	e (%)	E (MPa)
1° Estágio			
O1	0,70	14,94	7,47
O2	0,53	1314,25	0,35
O3	0,28	1069,90	0,31
O4	1,05	30,91	3,63
O5	0,39	1664,59	0,22
O6	0,69	15,76	6,25
2° Estágio			
O1	9,23	287,60	3,52
O2	5,05	114,00	59,41
O3	5,78	217,47	22,13
O4	4,93	1,48	373,60
O5	3,37	154,02	30,47
O6	2,73	1,71	178,21

5.4 Cinética de Secagem

A Tabela 12 apresenta os parâmetros encontrados para cada modelo utilizado na modelagem dos filmes O4 de primeira e segunda reticulação.

Tabela 13. Parâmetros obtidos durante a modelagem da cinética de secagem dos filmes de formulação O4 de primeira e segunda reticulação.

Modelo	Parâmetro	O4 - R1			O4 -R2		
		60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
Page	k	0,014	0,005	0,002	0,041	0,035	0,005
	β1	0,942	1,118	1,392	0,628	0,790	1,200
	R²	0,993	0,981	0,978	0,984	0,984	0,966
	MRE (%)	37,023	27,265	95,432	12,926	23,746	34,728
Lewis	k	0,011	0,009	0,010	0,006	0,014	0,012
	R²	0,995	0,981	0,972	0,978	0,982	0,973
	MRE (%)	39,077	25,543	248,781	35,296	27,963	46,302
Henderson-Pabis	k	0,011	0,009	0,011	0,006	0,013	0,012
	β1	0,997	1,031	1,030	0,940	0,966	1,013
	R²	0,994	0,979	0,959	0,963	0,976	0,958
	MRE (%)	39,050	26,155	236,880	33,043	27,263	45,579
Weibull	k₁	94,394	113,642	97,891	154,445	73,498	81,502
	R²	0,995	0,981	0,972	0,978	0,982	0,973
	MRE (%)	39,077	25,543	248,785	35,296	27,963	46,302
Midilli	k₁	0,011	0,004	0,003	0,023	0,034	0,136
	k₂	0,989	1,196	1,203	0,761	0,795	0,000
	k₃	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,005
	R²	0,995	0,982	0,973	0,995	0,979	0,998
	MRE (%)	17,981	9,960	62,840	4,559	23,357	3,773

Observando-se a Tabela 13, percebe-se que para a temperatura de 60°C os modelos conseguiram fornecer um ótimo ajuste dos dados experimentais. Já o modelo de Midilli conseguiu apresentar coeficientes de determinação mais elevados dentre os modelos utilizados. Já na tabela 06, observa-se os parâmetros obtidos na modelagem dos filmes O6 de primeira e segunda reticulação.

Tabela 14. Parâmetros obtidos durante a modelagem da cinética de secagem dos filmes de formulação O6 de primeira e segunda reticulação.

Modelo	Parâmetro	O6-R1			O6-R2		
		60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
Page	k	0,002	0,055	0,027	0,062	0,147	0,217
	β1	1,390	0,757	0,911	0,661	0,598	0,545
	R²	0,984	0,984	0,994	0,997	0,997	0,999
	MRE (%)	57,634	80,422	25,548	27,427	15,371	0,000
Lewis	k	0,011	0,020	0,019	0,014	0,035	0,045
	R²	0,972	0,979	0,994	0,985	0,994	0,996
	MRE (%)	53,025	52,667	18,618	48,470	37,712	27,515
Henderson-Pabis	k	0,012	0,020	0,019	0,013	0,034	0,045
	β1	1,048	0,973	0,990	0,952	0,994	0,998
	R²	0,970	0,974	0,992	0,980	0,991	0,991
	MRE (%)	53,787	53,795	19,397	46,691	37,663	27,558
Weibull	k₁	91,207	48,887	53,419	72,233	28,973	22,394
	R²	0,972	0,979	0,994	0,985	0,994	0,996
	MRE (%)	53,025	52,667	18,618	48,470	0,994	27,515
Midilli	k₁	0,002	0,065	0,068	0,057	0,057	0,436
	k₂	1,452	0,710	0,614	0,682	0,884	0,318
	k₃	0,000	0,000	-0,001	0,000	0,000	-0,001
	R²	0,978	0,980	0,999	0,997	0,999	0,999
	MRE (%)	65,305	102,165	0,000	23,558	0,000	0,000

Na tabela acima, observa-se que nos filmes da formulação O6 os modelos utilizados apresentaram maiores valores de coeficiente de determinação para temperaturas mais altas, ocorrendo o oposto do que foi observado para os filmes da formulação O4. Na Figura 8 observa-se os dados experimentais obtidos durante a secagem dos filmes.

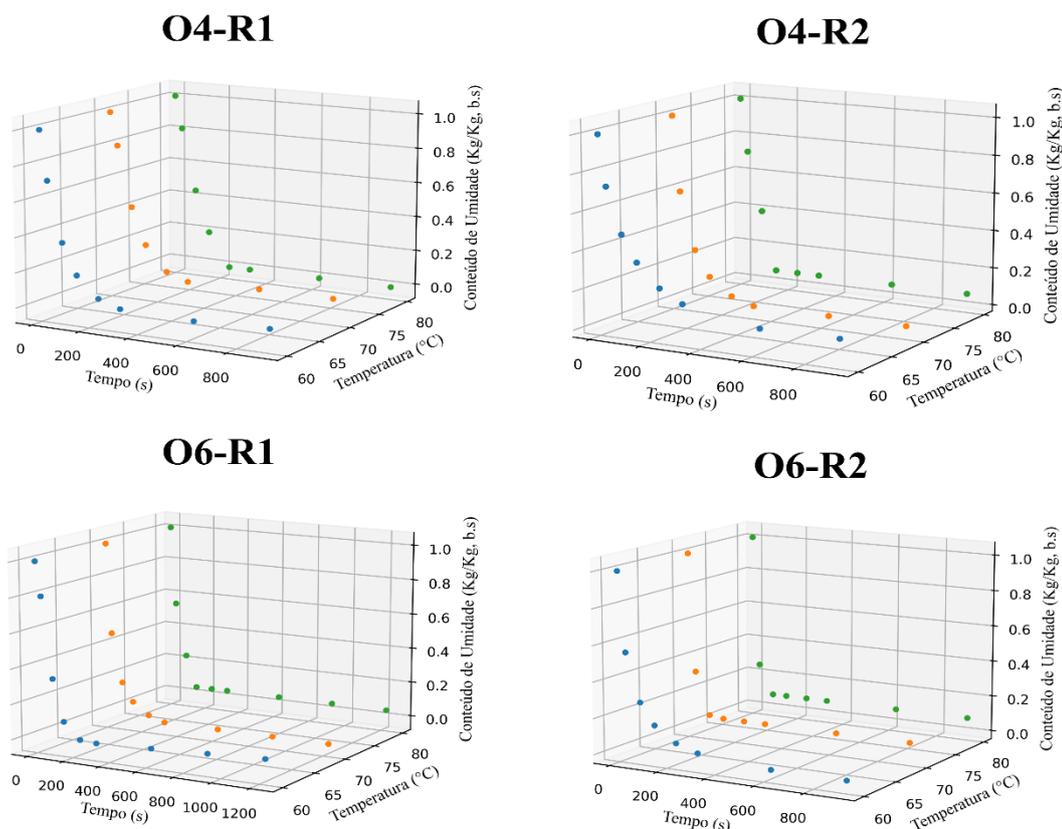


Figura 8. Valores experimentais obtidos durante a secagem dos filmes O4 e O6 de primeira e segunda reticulação.

Observando-se o gráfico acima, percebe-se que a secagem ocorreu de forma mais gradual nos filmes de formulação O4 mesmo quando comparados os filmes de primeira e segunda reticulação. Isso acontece devido a formação de uma microestrutura com canais que permitem a troca de água para o sistema dessecante, ou seja, quando comparados filmes com diferentes concentrações de mesocarpo de coco babaçu, os filmes com menores concentrações apresentam menores taxas de secagem. Tais aberturas são criadas através do agrupamento do mesocarpo com o agente plastificante formando uma superfície homogênea (ALVES LOPES et al., 2020; MAACHE-REZZOUG; REZZOUG; ALLAF, 2001).

5.5 Isotermas de dessorção

A tabela abaixo apresenta os dados da modelagem realizada para os filmes selecionados a temperatura ambiente (25°C) visando observar a influência e interação da reticulação complementar no comportamento dos biopolímeros.

Tabela 15. Parâmetros obtidos durante a modelagem das isotermas de dessorção para os filmes de formulação O4 e O6 com e sem reticulação complementar.

Modelos	Parâmetros	Formulação			
		O4-R1	O4-R2	O6-R1	O6-R2
Oswin	a	0,389	0,519	0,504	0,517
	b	0,173	0,069	0,181	0,074
	R²	0,99	0,999	0,989	0,995
	RMSE	0,049	0,006	0,093	0,039
Henderson	a	4,791	12,265	4,599	11,557
	b	58,232	2010,114	14,836	1333,331
	R²	0,987	0,998	0,982	0,992
	RMSE	0,064	0,012	0,15	0,055
BET	Xm	0,154	0,209	0,201	0,208
	C	1,05E+08	1,48E+07	1,05E+08	1,05E+08
	R²	0,898	0,753	0,927	0,775
	RMSE	0,927	3,743	1,236	3,455
GAB	Xm	0,019	3,2	0,006	0,149
	C	14,961	0,147	57,124	3,064
	K	0,55	0,346	0,616	0,373
	R²	0,991	0,96	0,993	0,957
	RMSE	0,212	0,212	0,212	0,212
Chung-Pfost	a	0,451	0,554	0,581	0,551
	b	0,073	0,044	0,093	0,045
	R²	0,973	0,997	0,959	0,988
	RMSE	0,129	0,025	0,326	0,083
Halsey	a	0,025	0,003	0,069	0,005
	b	3,401	8,15	3,192	7,39
	R²	0,99	0,999	0,996	0,997
	RMSE	0,047	0,004	0,035	0,018

Percebe-se analisando os coeficientes de determinação R^2 que os modelos forneceram um ótimo ajuste dos dados experimentais, tendo no modelo empírico de o melhor ajuste para os dados. Já no Figura 9, observa-se a proximidade dos dados obtidos pelo modelo durante a modelagem dos dados em relação aos dados experimentais.

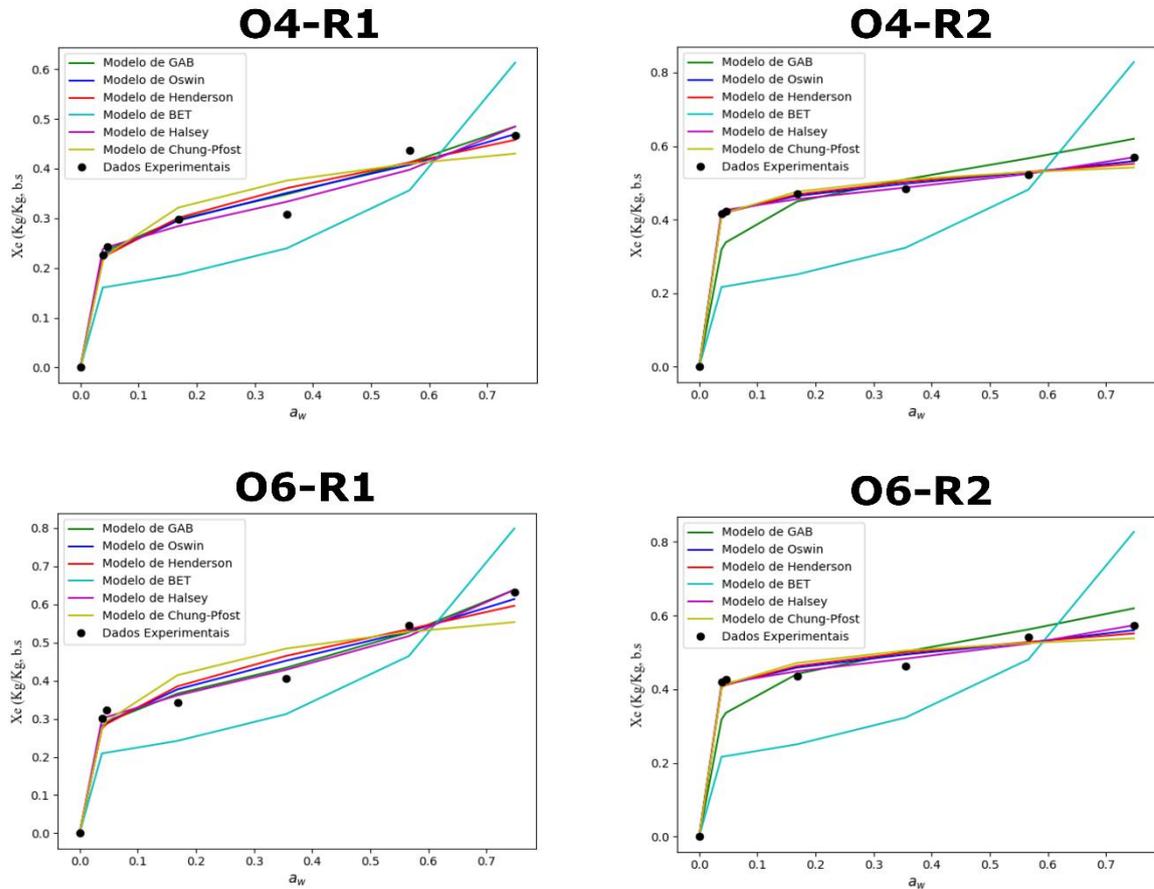


Figura 9. Valores experimentais obtidos durante a modelagem das isotermas dos filmes O4 e O6 de primeira e segunda reticulação.

Observando-se o comportamento das curvas obtidas, os dados de atividade de água em relação à massa em equilíbrio quando comparados a outros filmes de alginato e MCB (ALVES LOPES et al., 2020; SANTANA; KIECKBUSCH, 2013) apresentaram baixos valores de isotermas. O efeito da adição de microfibras de celulose na estrutura polimérica dos filmes está associado a essa redução na atividade de água. Este comportamento é relatado como uma interação entre as microfibras e os grupos funcionais da cadeia de polímeros, na qual reduz a disponibilidade de espaços vazios que antes eram ocupados pelas moléculas de água na matriz polimérica (JAMRÓZ; KULAWIK; KOPEL, 2019).

6 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que os filmes elaborados utilizando alginato, mesocarpo de coco babaçu e microfibras do endocarpo da juçara, a partir do planejamento experimental, tiveram propriedades diversas e moduladas pelas concentrações destes componentes para suas propriedades físicas. Isso ficou claro essencialmente nos modelos gerados para espessura e permeabilidade ao vapor de água.

Quanto maior a quantidade da solução de microfibras de juçara melhores foram os resultados quando submetidos às análises de PVA, espessura, umidade e solubilidade. Apesar das formulações apresentadas no planejamento experimental não concederem um biopolímero com as características estritamente desejadas, foram sugeridas formulações otimizadas com base nas respostas do planejamento experimental e nos modelos propostos obtidos nesse estudo.

Em geral, os biopolímeros otimizados apresentaram uma consistência visual adequada com uma boa dispersão das microfibras nos filmes que apresentaram a etapa reticulação complementar – 2º estágio. Com base nas análises realizadas percebeu-se que a etapa de reticulação complementar é responsável por uma melhoria significativa na propriedades físico-químicas dos filmes biodegradáveis, tornando-os mais higroscópicos.

A contribuição da incorporação das microfibras diminuiu a elasticidade dos filmes, porém aumentou seus valores de tensão de ruptura, resultando em polímeros mais rígidos e com um maior potencial para aplicações na indústria alimentícia. Com isso, percebeu-se que análises microscópicas na estrutura do material devem ser realizadas em trabalhos futuros visando observar a maneira com que a dispersão das microfibras em filmes com e sem reticulação complementar ocorre e como a matriz polimérica está distribuída.

REFERÊNCIAS

- ALVES LOPES, I. et al. Elaboration and characterization of biopolymer films with alginate and babassu coconut mesocarp. **Carbohydrate Polymers**, v. 234, n. November 2019, p. 115747, 2020.
- BARROQUEIRO, E. S. B. et al. Immunomodulatory and Antimicrobial Activity of Babassu Mesocarp Improves the Survival in Lethal Sepsis. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2016, n. August, 2016.
- BIERHALZ, A. C. K.; DA SILVA, M. A.; KIECKBUSCH, T. G. Natamycin release from alginate/pectin films for food packaging applications. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 1, p. 18–25, 2012.
- BIERHALZ, A. C., DA SILVA, M. A., BRAGA, M. E., SOUSA, H. J., KIECKBUSCH, T. G. Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. **LWT-Food Science and Technology**, v. 57, n. 2, p. 494-501, 2014.
- BORGES, G. S. C., VIEIRA, F. G. K., COPETTI, C., GONZAGA, L.V., FETT, R. Optimization of the extraction of flavanols and anthocyanins from the fruit pulp *Euterpe edulis* using the response surface methodology. **Food Research International**, v.44, p. 708-715, 2011.
- BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. The use of peracids in delignification and cellulose pulp bleaching. *Quimica Nova*, v. 24, n. 6, p. 819–829, 2001.
- BRITO, G. F., AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
- CARRAZZA, L. R., ÁVILA, J. C. C., SILVA, M. L. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu**. 1. ed. Brasília-DF: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012.
- COPETTI, C. L. K. **Efeito do consumo agudo do suco de juçara (*Euterpe edulis Martius*) sobre a atividade antioxidante e biomarcadores do estresse oxidativo antes e após uma sessão de exercício intervalado de alta intensidade: um ensaio clínico randomizado e cross-over**. Dissertação de mestrado, 2018.
- DA SILVA, D. C. et al. Physical properties of films based on pectin and babassu coconut mesocarp. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 419–428, 2019.
- DOGAN, N.; MCHUGH, T. Effects of microcrystalline cellulose on functional properties of hydroxy propyl methyl cellulose microcomposite films. **Journal of food science**, v. 72, n. 1, p. E016–E022, 2007.
- IRISSIN-MANGATA, J., BAUDUIN, G., BOUTEVIN, B., GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. **European polymer journal**, v. 37, n. 8, p. 1533-1541, 2001.
- JAMRÓZ, E.; KULAWIK, P.; KOPEL, P. The effect of nanofillers on the functional properties of biopolymer-based films: A review. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 1–43, 2019.
- LEAL, A.S. **Obtenção e caracterização de filmes a base de mesocarpo de babaçu e carboximetilcelulose para fins biotecnológicos**. Universidade Federal do Piauí. Tese de Doutorado. 2018.
- LOPES, I. A., PAIXAO, L. C., DA SILVA, L. J. S., ROCHA, A. A., BARROS FILHO, A. K. D., SANTANA, A. A. Elaboration and characterization of biopolymer films with alginate and babassu coconut mesocarp. **Carbohydrate Polymers**, v. 234, p. 115747, 2020.
- MAACHE-REZZOUG, Z.; REZZOUG, S. A.; ALLAF, K. Kinetics of drying and hydration of the scleroglucan polymer. A comparative study of two conventional drying methods with a new drying process: Dehydration by successive pressure drops. **Drying Technology**, v. 19, n. 8, p. 1961–1974, 2001.

- 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. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.
- MANIGLIA, B. C. et al. Bioactive films based on babassu mesocarp flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 383–391, 2017.
- MARGARITA, M. A. M.; DELIA, R. T. B.; FLORENCIA, C. M. Filmes biodegradáveis: incorporação de microfibras e nanofibras de celulose obtidas de fontes vegetais. **Revista Especializada en Ingeniería de Procesos en Alimentos y Biomateriales**, v. 5, p. 11–28, 2011.
- MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, 2009.
- MÜLLER, J. M.; DOS SANTOS, R. L.; BRIGIDO, R. V. Produção de alginato por microrganismos. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 305–310, 2011.
- ORTIZ, C. M., SALGADO, P. R., DUFRESNE, A., MAURI, A. N. Microfibrillated cellulose addition improved the physicochemical and bioactive properties of biodegradable films base on soy protein and clove essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 416-427, 2018.
- PAIXÃO, L. C., RAPOSO, A. K.S., ROCHA, A.A., BRITO, H.L., LOPES, I.A., SANTOS, D.M., SANTANA, A.A. Confecção e caracterização de filmes bioplásticos de pectina com adição de fibras do mesocarpo de Coco-da-baía (*Cocos nucifera*) seco. **Revista Brasileira de Desenvolvimento**, v. 5, n. 10, pág. 19395-19412, 2019.
- PIRES, E. N. et al. Efeito do Tratamento Alcalino de Fibras de Juta no Comportamento Mecânico de Compósitos de Matriz Epóxi. **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 339–344, 2012.
- RAMOS, M. et al. Gelatin-Based Films and Coatings for Food Packaging Applications. **Coatings**, v. 6, n. 4, p. 41, 28 set. 2016.
- REIS, L. C. B., BARCELLOS, A. D., MACHADO, B. A. S., DRUZIAN, J. I. Filme biodegradável incorporado com glicerol e aditivos naturais. **Cadernos de Prospecção**, v. 4, n. 4, p. 23, 2011.
- SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 4, p. 835–845, 2013.
- SANTANA, A.A., OLIVEIRA, R.A., TELIS, V.R.N. Physicochemical characterization of jussara pulp powder by spray-drying. **BCEPPA**, v. 34, n. 1, p. 123- 132, 2016.
- SCHULZ, M. et al. Chemical composition, bioactive compounds and antioxidant capacity of juçara fruit (*Euterpe edulis* Martius) during ripening. **Food Research International**, v. 77, p. 125–131, 2015.
- SILVA, R. et al. Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.