



OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO FÍSICA DE FILMES BIOPLÁSTICOS DE PECTINA COM ADIÇÃO DE FIBRAS DE MESOCARPO DO COCO-DA-BAÍÁ (*Cocos nucifera*) SECO

A. A. ROCHA¹, L. C. PAIXÃO², A. K. S. RAPOSO², H. L. BRITO², A. A. SANTANA¹

¹Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Engenharia Química

²Universidade Federal do Maranhão, Coordenação do Curso de Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia

E-mail para contato: adonesalmeida02@gmail.com

RESUMO – Objetivou-se neste estudo desenvolver filmes compósitos de pectina com adição de fibras do mesocarpo de coco-da-baía seco (*Cocos nucifera*) em escala laboratorial. Os filmes foram preparados pela metodologia de *casting* em diferentes formulações, aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional, utilizando glicerol como agente plastificante e cloreto de cálcio como agente reticulante. As fibras passaram por um pré-tratamento com NaOH 5% (m/m). O efeito do tratamento das fibras não ficou evidente sobre as propriedades físicas relacionadas a estas substâncias. O aumento da concentração de fibras tornou os compósitos menos permeáveis, porém quando as fibras não eram adicionadas, eles se tornavam muito higroscópicos, apresentando alta solubilidade. A partir das análises estatísticas determinaram-se as melhores formulações: 9 g de pectina/2 g de fibras e 5 gramas de pectina/0,5 gramas de fibras.

1. INTRODUÇÃO

Bioplásticos, biofilmes ou ainda filmes, são polímeros de origem natural, formados basicamente por materiais de origem vegetal ou animal. A pectina é um polissacarídeo muito usado na indústria alimentícia, obtida a partir da casca e bagaço de frutos cítricos (resíduos agrícolas) e possui boas propriedades para produção de bioplástico devido a sua alta solubilidade, propriedades de gelificação, alta biocompatibilidade e modificação química simples (Santana e Kieckbusch, 2013; Lopes *et al.*, 2017).

Bioplásticos produzidos com pectina 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). 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).

Desta forma, percebe-se que os compostos mostrados tem potencial para o compósito polimérico, dado que objetiva-se encontrar o aumento das propriedades mecânicas e de barreira do material. Assim, no presente trabalho, estudou-se a influência das diferentes concentrações de fibras e pectina, usando glicerol como agente plastificante e adicionando-se cloreto de cálcio como agente reticulante, 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 MÉTODO

2.1 Material e tratamento das fibras de coco-da-baía seco

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

As fibras foram retiradas manualmente do 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 (Modelo DPM-2, Nogueira, São Paulo, Brasil) do Laboratório de Ensino e Pesquisa de Engenharia Química da UFMA (LEPEQ-COEQ-UFMA). As fibras foram cortadas com comprimento de 3 cm em média e secas a 60°C em estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil) por 24h. Para o tratamento, adaptou-se a metodologia da literatura (Machado *et al.*, 2014; Kalia *et al.*, 2009; Huang, 2009), onde as fibras foram submersas em solução de NaOH 5% por 24 horas, em seguida lavadas por filtração com água em abundância a fim de retirar os resíduos de NaOH, mantendo o pH 7 para denotar a ausência da alcalinidade. Após o procedimento, as fibras foram secas novamente, a 60°C em estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil) por 24h. Em seguida, foram submetidas à moagem em moinhos de martelos (Modelo 460*600, Yongsheng, China) e peneiradas em peneira vibratória a 120 Mesh (Tyler, EUA).

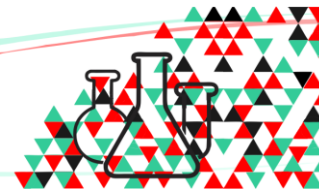
2.2 Preparação do bioplásticos

Foram preparados bioplásticos 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) para solubilização em água (400 mL), por 30 minutos, das concentrações de pectina e fibras e 3 mL de glicerol. Em seguida aqueceu-se a solução até 50°C e adicionou-se 30 mL de solução 1% de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lentamente. 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, estes foram secos em estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil) por 24h, e armazenados em dessecadores com UR \cong 50% para posteriores caracterizações.

2.3 Planejamento experimental e avaliação física

Os planejamentos experimentais foram utilizados para estudar os efeitos das variáveis de concentração de pectina e de fibras. Os intervalos estudados de concentrações foram definidos através dos ensaios preliminares. Foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR), com pontos centrais (nível 0) e pontos axiais (níveis $\pm \alpha$), totalizando 11 ensaios (Tabela 1).

Os bioplásticos foram caracterizados quanto à espessura (δ), usando-se um micrômetro digital (modelo MDC-25S, Mitutoyo, Japão) com resolução de 0,01 mm e tomando cinco medidas em diferentes pontos simétricos. O conteúdo de umidade (ω) foi feito por gravimetria com auxílio de uma estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND,



Brasil), a 105°C por 24h, de acordo com a metodologia apresentada por Rhim e colaboradores (2002). A umidade foi determinada em triplicata para cada formulação e expressa em fração mássica. A solubilidade em água (S) foi determinada em triplicata como proposto por Irissin-Mangata e colaboradores (2001). Massas determinadas de cada bioplásticos foram imersas em 50 mL de água destilada e colocada sob constante agitação em uma mesa de agitação (modelo 3545-40-EA, Termo Fisher SciInc, EUA) por 24h a temperatura ambiente. Em seguida, o material foi colocado para secagem em estufa (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil), durante 24h a 105°C. A Permeabilidade a vapor de água (PVA) foi realizada pelo método gravimétrico, de acordo com a metodologia E96-96 (ASTM, 2016) usando potes de acrílico com cloreto de cálcio anidro a fim de se manter a umidade dentro do pote de aproximadamente 0%. Os bioplásticos foram cuidadosamente colocados sob o pote, que, por sua vez, foi colocado em outro frasco, contendo uma solução de NaCl (Synth, São Paulo, Brasil) no fundo, para manter a umidade relativa de 75%, obtendo-se 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 usando a equação abaixo:

$$PVA = \left[\frac{G\delta}{A_e \Delta P_a} \right] \quad (1)$$

Onde, δ é a espessura do filme (mm), A_e é a área exposta do filme (m²), 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.

2.4 Análises Estatísticas

Os resultados das caracterizações físicas foram avaliados estatisticamente através da análise de Variância, aplicando o teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Os resultados do delineamento composto central rotacional foram avaliados com a finalidade de assegurar a validade dos coeficientes dos modelos obtidos dentro de um nível de confiança de 95%, através de análises estatísticas apropriadas. Após a análise estatística dos coeficientes, foi realizada uma análise de variância (ANOVA), que consiste na avaliação do coeficiente de determinação (R^2) e do teste F, verificando se o modelo apresenta um ajuste adequado aos dados experimentais. Para isso, foi utilizado o *software* Statistica 9.0 (Statsoft, Tulsa, EUA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados em relação à espessura, conteúdo de umidade, solubilidade em água e permeabilidade a vapor de água para o planejamento estudado.

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 2 são encontrados os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações das respostas analisadas, assim como o F calculado, o F tabelado e o coeficiente 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 o planejamento experimental estudado.

Tabela 1- Espessura (δ), conteúdo de umidade (ω), solubilidade em água (S) e permeabilidade a vapor de água (PVA) para os bioplásticos de pectina com fibras de coco-da-baía tratados quimicamente com NaOH 5% (m/m).

Ensaio	In natura ou tratadas		In natura			
	Pectina (g)	Fibras (g)	δ (mm)	ω (%)	S (%)	PVA*
1	6	0,5	0,25 \pm 0,06 ^{ab}	28,54 \pm 0,03 ^a	35,16 \pm 1,72 ^{abcd}	11,05 \pm 0,86 ^{ab}
2	9	0,5	0,22 \pm 0,04 ^{ab}	18,66 \pm 0,05 ^a	51,76 \pm 3,19 ^{cd}	7,75 \pm 0,88 ^a
3	6	2,5	0,48 \pm 0,09 ^b	25,31 \pm 0,05 ^a	46,60 \pm 0,98 ^{bcd}	22,41 \pm 7,61 ^{bc}
4	9	2,5	0,41 \pm 0,04 ^b	19,94 \pm 0,01 ^a	31,87 \pm 5,49 ^{abcd}	24,10 \pm 3,58 ^{bc}
5	5	1,5	0,35 \pm 0,01 ^{ab}	35,75 \pm 0,11 ^a	85,04 \pm 4,70 ^e	20,08 \pm 1,84 ^{bc}
6	10	1,5	0,43 \pm 0,07 ^b	10,93 \pm 0,05 ^a	17,02 \pm 2,10 ^a	16,91 \pm 0,86 ^b
7 [#]	7,5	0	0,14 \pm 0,02 ^a	36,11 \pm 0,19 ^a	56,98 \pm 26,11 ^d	8,11 \pm 1,44 ^a
8	7,5	3	0,69 \pm 0,07 ^c	22,30 \pm 0,03 ^a	31,09 \pm 5,49 ^{abc}	56,21 \pm 3,25 ^c
9	7,5	1,5	0,30 \pm 0,20 ^{ab}	29,11 \pm 0,04 ^a	21,16 \pm 2,45 ^{ab}	22,98 \pm 4,90 ^{bc}
10	7,5	1,5	0,35 \pm 0,07 ^{ab}	29,35 \pm 0,03 ^a	26,52 \pm 1,13 ^{ab}	22,98 \pm 3,51 ^{bc}
11	7,5	1,5	0,41 \pm 0,07 ^{ab}	23,24 \pm 0,05 ^a	25,09 \pm 4,04 ^{ab}	26,17 \pm 0,56 ^{bc}

* Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m².dia.kPa); [#]filme utilizado como padrão, ou branco, sem presença de fibras; Média \pm desvio padrão; Médias com a mesma letra em cada coluna indicam que não há diferença significativa (p<0,05) pelo teste de Tukey.

Tabela 2- Coeficiente de regressão e valores de R² para os modelos obtidos.

Coeficiente de Regressão	δ (mm)	ω (%)	S (%)	PVA*
Constante				
β_0	0,367	25,385	23,922	25,742
Linear				
β_1	-	-6,295	-11,790	-
β_2	0,144	-	-5,632	11,966
Quadrática				
β_1^2	-	-	12,005	-5,554
β_2^2	-	-	8,511	-
Interações				
β_{12}	-	-	-7,832	-
F _{calculado}	31,890	11,737	1,842	13,288
F _{tabulado}	5,120	5,120	5,050	4,460
R ²	0,788	0,566	0,648	0,777
δ_2 (mm) = 0,367 + 0,106F				
PVA ₂ (g.mm/m ² .dia.kPa) = 25,742 + 11,966F - 0,5554F ²				

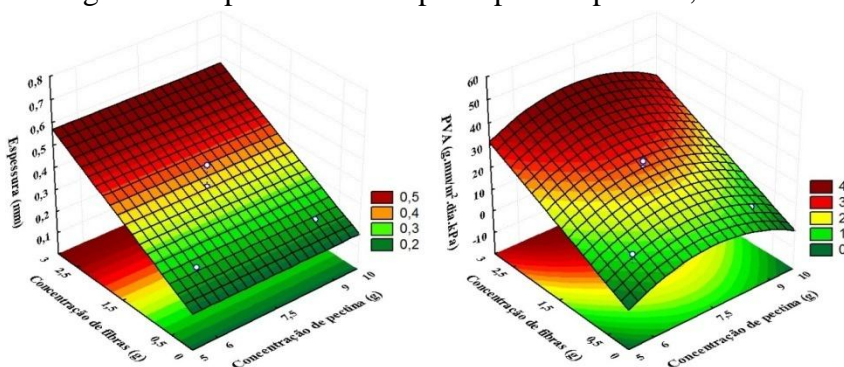
* Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m².dia.kPa); - Efeitos não significativo ao nível <5%; R²: coeficiente de determinação do modelo (indica a porcentagem de variabilidade ocorrida em cada modelo); β_i : coeficiente de regressão estimado para os efeitos lineares; β_i^2 : coeficiente de regressão 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.

Percebeu-se que, devido a certa irregularidade nos diâmetros das fibras usadas, formulações com maiores quantidades, tiveram maiores desvios para as caracterizações de espessura e PVA (por exemplo, ensaio 8). 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 e não foram criados caminhos tortuosos que impedissem a passagem de água através do filme. Quanto solubilidade em água, observou-se que a adição das fibras ocasionou uma leve diminuição da mesma, podendo ser explicado pelo fato das fibras criarem um arranjo estrutural que estabiliza o bioplástico, deixando menos suscetível a solubilização, como observado por Ortiz e colaboradores (2018) encontraram resultados semelhantes para filmes de proteína de soja incorporada a celulose microfibrilada.

Estatisticamente, a espessura e PVA linear foram influenciados pela concentração de fibras, apresentando efeitos positivos. Os modelos codificados propostos para representá-los são descritos pelas equações apresentadas na Tabela 2. Os modelos apresentaram regressão significativa ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) e falta de ajuste não-significativa a este mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$). Isto pode ter ocorrido devido a uma boa repetibilidade dos pontos centrais, ou seja, quando o erro puro é muito inferior à falta de ajuste.

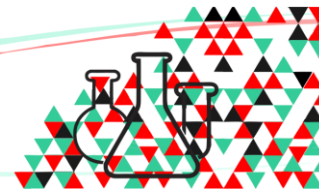
A Figura 1 mostra as superfícies de resposta geradas através dos modelos propostos, considerando-se os pontos médios de concentração de pectina e fibras. De acordo com as figuras, as espessuras e PVAs foram obtidas nas menores concentrações de fibras. Assim, a partir do estudo posposto neste artigo, foi possível selecionar concentrações otimizadas para serem utilizadas em estudos posteriores, que são: 9 g de pectina/2 g de fibras e 5 gramas de pectina/0,5 gramas de fibras.

Figura 1 – superfícies de resposta para: espessura, PVA.



4. CONCLUSÕES

Nota-se, a partir dos resultados obtidos, que a adição das fibras de coco-da-baía aos biofilmes propiciou diminuição da solubilidade e resultados moderados para permeabilidade a vapor de água. A partir da análise estatística foi possível determinar concentrações ótimas de 9 g de pectina/2 g de fibras e 5 gramas de pectina/0,5 g de fibras. Análises subsequentes podem ser feitas nestas concentrações para caracterizar o material mais detalhadamente, tendo em vista as suas mais diversas aplicações, como por exemplo, confecção de sacolas e embalagens alimentícias.



5. REFERÊNCIAS

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

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

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.

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.

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

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.

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

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

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.

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.