



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SARAH MARIA FROTA SILVA

FILMES COMPÓSITOS DE CELULOSE BACTERIANA E GOMA DE CAJUEIRO PARA
APLICAÇÃO EM ALIMENTOS

FORTALEZA
2019

SARAH MARIA FROTA SILVA

FILMES COMPÓSITOS DE CELULOSE BACTERIANA E GOMA DE CAJUEIRO PARA
APLICAÇÃO EM ALIMENTOS

Dissertação apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.

Coorientadora: Dra. Morsyleide de Freitas Rosa

FORTALEZA
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S583f Silva, Sarah Maria Frota.
Filmes compósitos de celulose bacteriana e goma de cajueiro para aplicação em alimentos / Sarah Maria Frota Silva. – 2018.
82 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo .

Coorientação: Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.

1. Celulose Bacteriana. 2. Goma de cajueiro. 3. Compósitos. 4. Polissacarídeos. I. Título.

CDD 660

SARAH MARIA FROTA SILVA

FILMES COMPÓSITOS DE CELULOSE BACTERIANA E GOMA DE CAJUEIRO PARA
APLICAÇÃO EM ALIMENTOS

Dissertação apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 30/08/2018

BANCA EXAMINADORA

Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo (Orientadora)
Pesquisadora da Empresa Brasileira de Agroindústria Tropical

Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos
Analista da Empresa Brasileira de Agroindústria Tropical

Dr. Edy Sousa de Brito
Pesquisador da Empresa Brasileira de Agroindústria Tropical

Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho
Pesquisador da Empresa Brasileira de Agroindústria Tropical

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre ter iluminado meus caminhos e por ter me dado saúde e força para superar todos os momentos difíceis durante minha trajetória.

A minha família linda e amada, pais (Lucí e Caetano), irmãos (Frota, Thaís, Laís e Neto) e ao meu noivo, Chagas, pelo grande amor, estímulo, incentivo e apoio incondicional.

A minha orientadora, Dra. Henriette Azeredo, pela paciência, disponibilidade e conhecimentos compartilhados, de fundamental importância para minha vida acadêmica.

A minha co-orientadora, Dra. Morsyleide Rosa, por todo o carinho e solicitude.

Ao professor e pesquisador Mén de Sá, pela paciência, ensinamentos e amizade.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e a todos os envolvidos, pela oportunidade de realização do mestrado.

À Embrapa Agroindústria Tropical por toda estrutura e equipamentos concedidos para a realização experimental do projeto.

Aos colegas do laboratório de Tecnologia da Biomassa em especial minhas amigas Nádia, Edna e Priscila por todo carinho, companheirismo e palavras de incentivos; ao estagiário Emanuel Jessé que foi de fundamental importância para o desenvolvimento experimental do projeto; e a equipe da CB, especialmente, Bruna, Elígenes e Matheus que, sempre, estiveram disponíveis quando precisei.

Aos técnicos, Adriano e Lilian, e ao amigo Hálisson Lucas por todo auxílio, esforço e dedicação em minhas análises.

A equipe do Laboratório de Microbiologia de Alimentos, em especial, Dra. Fátima Borges, Bruna, e Régia, por toda compreensão e dedicação.

As minhas amigas do laboratório de Produtos Naturais Camila, e Carol, por toda paciência, amor, apoio e incentivo; a minha amiga Bruna, do Laboratório de Microbiologia de Alimentos, que sempre me acompanhou e me ajudou em tudo.

Aos membros da banca de qualificação e da defesa (Doutores (a) Men de Sá, Edy Brito, Adriano Mattos, Morsyleide Rosa e Henriette Azeredo), por toda paciência e por terem aceitado, prontamente, participar da banca.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a finalização de mais esta etapa.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A persistência é o menor caminho para o êxito”

Charles Chaplin

RESUMO

A ampla utilização de produtos plásticos derivados de petróleo no mundo tem ocasionado um grande impacto ao meio ambiente, uma vez que esses materiais levam muito tempo para se decompor, assim uma alternativa para a substituição desses materiais é a utilização de polímeros biodegradáveis na elaboração das embalagens. A goma de cajueiro (GC) já foi sugerida como um material para elaboração de filmes, mas seu uso é limitado por sua baixíssima viscosidade e fracas propriedades mecânicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de celulose bacteriana nanofibrilada (CBNF) sobre filmes de goma de cajueiro. Foram formulados oito filmes com diferentes proporções de GC e CBNF, e em seguida, foram verificadas as suas características químicas, física e morfologicamente. Em todas as formulações foram realizadas as análises de permeabilidade ao vapor de água (PVA), testes mecânicos, solubilidade, opacidade, cor e umidade. A partir dos resultados obtidos, os tratamentos T1, T5 e T8 foram selecionados para serem submetidos às seguintes análises: Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Difração de raios X (XRD). Os filmes apresentaram-se homogêneos com cor tendendo para o amarelo (devido à presença de GC), e boa estabilidade térmica. O aumento das concentrações de CBNF proporcionou melhoras significativas nas propriedades de resistência à tração e no módulo de elasticidade. O mesmo comportamento foi observado para a resistência à umidade, já que o teor de matéria insolúvel aumentou de forma gradativa com maiores concentrações de CBNF. A permeabilidade ao vapor de água diminuiu, significativamente, com o aumento de 25% da concentração de CBNF. Nos difratogramas dos filmes, observou-se que a adição de CBNF foi determinante para o aumento da cristalinidade. Diante destes resultados pode-se concluir que o filme formulado com 25% de CBNF e 75% de GC apresentou características físicas promissoras apresentando potencial para a elaboração de embalagens alimentícias.

Palavras-chave: Celulose Bacteriana. Goma de cajueiro. Compósitos. Polissacarídeos.

ABSTRACT

The wide use of plastic products derived from petroleum in the world has had a great impact on the environment, since these materials take a lot of time to decompose, so an alternative for the substitution of these materials is the use of biodegradable polymers. Cashew gum (GC) has already been suggested as a filmmaking material, but its use is limited by its very low viscosity and poor mechanical properties. The objective of this work was to evaluate the effect of the addition of different concentrations of nanofibrillated bacterial cellulose (CBNF) and cashew gum on the properties of composite films. Eight films with different proportions of GC and CBNF were formulated, and then their chemical characteristics were verified, both physically and morphologically. In all formulations water vapor permeability (PVA), mechanical tests, solubility, opacity, color and humidity were performed. From the results obtained, the treatments T1, T5 and T8 were selected to be submitted to the following analyzes: Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Lightning Diffraction X (XRD). The films were homogeneous with color tending to yellow (due to the presence of GC), and good thermal stability. The increase in the concentrations of CBNF provided significant improvements in the properties of tensile strength and modulus of elasticity. The same behavior was observed for the resistance to moisture, since the content of insoluble matter increased gradually with higher concentrations of CBNF. The permeability to water vapor significantly decreased with the 25% increase in the concentration of CBNF. In the diffractograms of the films, it was observed that the addition of CBNF was determinant for the increase in crystallinity. Considering these results, it can be concluded that the film formulated with 25% CBNF and 75% GC presented promising physical characteristics presenting potential for the elaboration of alimentary packages, besides being attractive, economically, since greater amount GC in the formulation makes this kind of film more accessible.

Keywords: Bacterial Cellulose. Cashew tree gum. Composites. Polysaccharides.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1	Goma de cajueiro exsudada e fragmentada.....	21
Figura 2	Unidades monossacarídicas da composição da goma do cajueiro.....	22
Figura 3	Estrutura da celulose com suas ligações glicosídicas β -(1→4). Entre colchetes destaca-se a celobiose, unidade básica de repetição na cadeia.....	25
Figura 4	Esquema representativo da rede tridimensional secretada por bactérias <i>Acetobacter xylinum</i> . Em destaque, os grupos hidroxila da nanofibrila...	26
Figura 5	Mecanismo de oxidação das hidroxilas primárias do C6 da celulose em grupos carboxilatos por oxidação a TEMPO em pH 10.....	31
Figura 6	Esquema Geral das etapas do estudo.....	34
Figura 7	Goma de cajueiro purificada.....	35
Figura 8	CB após os 10 dias de fermentação (A); CB após o processo de purificação (B).....	37
Figura 9	Celulose bacteriana após o processo de oxidação.....	38
Figura 10	Celulose bacteriana oxidada e nanofibrilada (CBNF).....	38
Figura 11	Curvas termogravimétricas (A) e DTG (B) da goma de cajueiro purificada.....	45
Figura 12	Espectros de infravermelho da goma de cajueiro (GC).....	46
Figura 13	Difratograma de raios X da goma de cajueiro purificada.....	47
Figura 14	Curvas termogravimétricas TGA (A) e DTG (B) da CB.....	48
Figura 15	Espectros de FTIR para CB e CBNF.....	50
Figura 16	Difratogramas de raios X da CB e CBNF.....	50
Figura 17	Filmes produzidos com as diferentes concentrações de CBNF e GC.....	59
Figura 18	Curvas termogravimétricas TGA (A) e DTG (B) dos filmes T1, T4 e T8.....	60
Figura 19	Espectros de FTIR para os filmes T1 (100% GC), T4 (50%GC-50% CBNF) e T8 (100% CBNF).....	61
Figura 20	Difratogramas dos filmes de goma de cajueiro e CBNF.....	62
Figura 21	Micrografia dos filmes: T1 (100% GC) aumento de 1000x e 3000x (A e B), T4 (50%GC+50% CBNF) aumento 1000x 3000x (C e D) e T8 (100% CBNF) aumento 1000x e 3000x (E e F).....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Permeabilidade ao vapor de água ($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis e sintéticos (PEBD, PEAD, PVC, PP, CELOFANE).....	20
Tabela 2	Propriedades da celulose bacteriana (CB).....	28
Tabela 3	Concentrações de GC e CBNF (em base seca) utilizadas nos filmes..	40
Tabela 4	Atribuições das principais bandas de absorção do espectro na região.....	47
Tabela 5	Temperatura de degradação inicial (Tonset), Temperatura máxima de degradação (Tmáx), Percentuais de perda de massa da CB e CBNF.....	49
Tabela 6	Média e desvio padrão das propriedades mecânicas dos filmes de goma de cajueiro e celulose bacteriana nanofibrilada. σ (resistência à tração), ϵ (elongação a ruptura), Y (módulo de Young).....	52
Tabela 7	Permeabilidade ao vapor de água (PVA), Percentual de matéria insolúvel (MI) e Umidade.....	54
Tabela 8	Valores médios e desvio padrão da opacidade (OP) e dos parâmetros L, a^* e b^* para as formulações dos filmes elaborados.....	57
Tabela 9	Temperatura de degradação inicial (Tonset), Temperatura de degradação final (Tendset) Temperatura máxima de degradação (Tmáx) e Percentuais de perda de massa dos filmes T1, T4 e T8.....	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Polímeros, filmes biodegradáveis e/ou comestíveis	19
3.2	Goma de Cajueiro (GC)	21
3.3	Nanocompósitos	24
3.4	Celulose	25
3.5	Celulose bacteriana	25
3.5.1	<i>Produção de celulose bacteriana</i>	27
3.5.2	<i>Propriedades e Aplicações</i>	28
3.5.3	<i>Celulose nanofibrilada</i>	29
3.5.4	<i>Bionanocompósitos produzidos por nanofibrilas de celulose (CNF)</i>	31
4	MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1	Etapas do Estudo	32
4.2	Goma de cajueiro	35
4.3	Caracterização da goma de cajueiro	35
4.3.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	35
4.3.2	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	36
4.3.3	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	36
4.4	Produção da Celulose Bacteriana (CB)	36
4.4.1	<i>Oxidação mediada por TEMPO</i>	37
4.4.2	<i>Nanofibrilação da celulose bacteriana oxidada (CBNF)</i>	38
4.5	Caracterização da CB seca e CBNF	39
4.5.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	39

4.5.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	39
4.5.3	<i>Difração de Raios-X</i>	39
4.6	Produção e caracterização dos filmes de Goma de cajueiro (GC) + Celulose bacteriana oxidada e nanofibrilada (CBNF)	40
4.6.1	<i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i>	41
4.6.2	<i>Propriedades mecânicas</i>	41
4.6.3	<i>Solubilidade em água</i>	41
4.6.4	<i>Opacidade</i>	42
4.6.5	<i>Umidade dos Filmes</i>	42
4.6.6	<i>Cor</i>	42
4.6.7	<i>Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)</i>	43
4.6.8	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	43
4.6.9	<i>Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	43
4.6.10	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	43
5.	RESULTADOS	45
5.1	Caracterização da Goma de cajueiro purificada	45
5.1.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	46
5.1.2	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	47
5.1.3	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	48
5.2	Caracterização da CB seca e CBNF	49
5.2.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	49
5.2.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	50
5.2.3	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	51
5.3	Caracterização dos filmes de goma de cajueiro e CBNF	52
5.3.1	<i>Propriedades Mecânicas</i>	52
5.3.2	<i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i>	55
5.3.3	<i>Solubilidade e Umidade</i>	57
5.3.4	<i>Cor</i>	57

5.3.5	<i>Opacidade</i>	59
5.3.6	<i>Aspecto Visual</i>	60
5.3.7	<i>Análise Termogravimétrica – TGA</i>	61
5.3.8	<i>Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	62
5.3.9	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	63
5.3.10	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i>	64
6	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 1	79
	APÊNDICE B -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 2	79
	APÊNDICE C -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 3	80
	APÊNDICE D -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 4	80
	APÊNDICE E -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 5	81
	APÊNDICE F -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 6	81
	APÊNDICE G -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 7	82
	APÊNDICE H -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 8	82

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de plásticos foi estimada em 311 milhões de toneladas em 2014 (BROUWER *et al.*, 2018). Essa ampla utilização de produtos plásticos ocasiona um grande impacto ambiental, uma vez que esses materiais levam vários anos para se decompor. Dentre as alternativas, a produção e a utilização de polímeros biodegradáveis mostra-se vantajosa, pois o seu modo de obtenção é tecnicamente e economicamente viável e apresenta um grande potencial para ampliação de escala (BRITO *et al.*, 2011).

Os polímeros biodegradáveis que despertam interesse industrial devem apresentar características específicas como possuir viscosidade estável em meio variações de pH e temperatura, e boas propriedades físico-mecânicas. Dentre as matrizes estudadas para a fabricação de filmes comestíveis e materiais de embalagem estão os polissacarídeos (DELGADO *et al.*, 2016). Polissacarídeos, como as gomas, possuem elevado peso molecular, com propriedades coloidais, e funções espessantes, geleificantes, estabilizantes, aglutinantes e adesivas (PRAJAPATI *et al.*, 2013; FURTADO *et al.*, 2013). Nesse sentido, entre as aplicações da goma de cajueiro está a capacidade de formação de filmes (PAULA *et al.*, 2011).

Neste contexto, a utilização da goma de cajueiro, que é um polissacarídeo exsudado da *Anacardium occidentale L.* (cajueiro), mostra-se uma excelente alternativa, pois além de ser originada de uma fonte renovável, esta pode ser produzida por meio de processo de extração e purificação que exigem insumos e recursos de produção de baixo custo associado a operações unitárias simples e tradicionais com emprego de equipamentos que não exigem elevado capital de investimento, possibilitando inferir-se quanto a possibilidade de um baixo custo de extração e, posterior purificação, acrescido do fácil acesso a matéria prima devido à alta disponibilidade do cajueiro na região Nordeste Brasileiro. Para esta aplicação, a GC pode ser útil, pois é solúvel em água e pode ser moldada em um filme com a adição de um plastificante adequado tal como glicerol e sorbitol, onde o plastificante reduz interações entre moléculas de polímeros adjacentes e aumenta a flexibilidade do filme (Oliveira *et al.*, 2018). No entanto, filmes produzidos à base de polissacarídeos, como a goma de cajueiro, mesmo com o uso de glicerol em altas concentrações, são relativamente frágeis. Além disso, apresentam baixa barreira ao vapor de água, em razão da sua natureza hidrofílica, e propriedades físicas deficientes, limitando assim a sua utilização como material de acondicionamento para alimentos (PINTO *et al.*, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2014). No caso particular da GC, há um

limitante adicional: sua baixíssima viscosidade, que torna necessário o uso de dispersões muito concentradas para a formação de filmes (PINTO *et al.*, 2015).

Contudo, visando melhorar as propriedades físicas dos filmes, é necessária a combinação com outras matrizes (polissacarídeos, proteínas, lipídeos), para melhorar as propriedades finais da rede ou realizar a adição de nanomateriais, como nanopartículas de celulose, que proporcionem o aumento das propriedades de barreira, propriedades mecânicas e resistência ao calor, formando os filmes conhecidos como nanocompósitos (SORRENTINO *et al.*, 2007; ALEBOOYEH *et al.*, 2012; ARFAT *et al.*, 2015; ARFAT *et al.*, 2017).

Um polissacarídeo biodegradável, insolúvel em água, não tóxico e não alergênico bastante promissor é a celulose bacteriana (CB), cuja estrutura tridimensional com fibras de caráter nanométrico, inexistente na celulose vegetal, confere ótimas propriedades como maior porosidade e cristalinidade, elevada área superficial, alta capacidade de retenção de água, boa permeabilidade e excelentes propriedades mecânicas (ALMEIDA *et al.*, 2014; CZAJA *et al.*, 2006; HONG; QIU, 2008). Estas propriedades proporcionam a CB um potencial para aplicação em diversos campos, como por exemplo, no tratamento médico e farmacêutico com sistemas de liberação controlada de drogas (ALMEIDA *et al.*, 2014; JIPA *et al.*, 2012), na indústria de alimentos como estabilizante, agente espessante, e geleificante (GEORGE; SIDDARAMAIAH, 2012), e como matriz e/ou componente de reforço para material de embalagens para alimentos (SHI *et al.*, 2014; CACICEDO *et al.*, 2016; ARRIETA *et al.*, 2014). No entanto para aplicações em filmes torna-se necessário a desintegração física da CB para impedir a formação de agregados na matriz que poderão formar pontos de tensão, comprometendo as propriedades mecânicas do filme.

Uma nanoestrutura interessante a ser adicionada como matriz e/ou reforço obtida a partir da desintegração da celulose são as nanofibrilas (CNFs), pois possuem arranjo alternado entre domínios cristalinos e amorfos com propriedades físico-mecânicas únicas, tais como boas propriedades mecânicas, baixa densidade, propriedades de barreira ao oxigênio, transparência, capacidade de modificação química, biodegradabilidade e biocompatibilidade (HASSAN *et al.*, 2016; SABA *et al.*, 2017). É originada a partir da desintegração mecânica das fibras celulósicas, sendo necessário, em algumas situações, o emprego de pré-tratamentos, como a oxidação mediada pelo reagente 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxilo (TEMPO), que irá modificar a superfície das fibras possibilitando a diminuição da adesão entre as fibrilas de celulose através da prevenção de formação de pontes de hidrogênio interfibrilares fortes

(PUANGSIN *et al.*, 2013). A oxidação a TEMPO converte as hidroxilas do carbono C6 da celulose em carboxilato de sódio, através da introdução de grupos aldeídos e/ou carboxílicos com carga iônica, criando, entre as fibrilas, fortes repulsões eletrostáticas, separando-as. Estes processos possibilitam a formação de uma dispersão filmogênica mais estável e com melhor dispersibilidade no meio em que será aplicada.

Apesar das inúmeras propriedades vantajosas, as nanoestruturas de celulose bacteriana têm uma limitação relevante, que é o alto custo do processo de produção da CB, pelo menos até o momento atual. Contudo, se a CB for combinada a uma matriz principal de custo menor, essa limitação já se torna menos importante. É preciso avaliar, nesse caso, qual a melhor proporção entre GC e CB, de forma a alcançar uma formulação que resulte em um filme com propriedades físicas adequadas para embalagem e/ou revestimento de alimentos, a um custo intermediário.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho consiste na avaliação de diferentes proporções de goma de cajueiro e celulose bacteriana nanofibrilada no desenvolvimento de filmes compósitos e sua potencial aplicabilidade como embalagem para alimentos.

2.2 Objetivos específicos

- Elaborar filmes compósitos de goma de cajueiro e celulose bacteriana nanofibrilada e avaliar a influência da participação da goma de cajueiro sobre as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes compósitos;
- Caracterizar os filmes compósitos desenvolvidos, com relação à influência das formulações frente às suas propriedades termogravimétricas, ópticas e de solubilidade;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros, filmes biodegradáveis e/ou comestíveis

A indústria de polímeros possui como um dos maiores setores de mercado a embalagem. A maior parte dos materiais utilizados para produção de embalagens ainda é a partir de combustíveis fósseis que, além de serem praticamente não biodegradáveis, consomem recursos não renováveis, ocasionando problemas ambientais (AHMAD *et al.*, 2015; AZEREDO *et al.*, 2016; SORRENTINO *et al.*, 2007). Como resposta à crescente poluição do meio ambiente por estes materiais, os polímeros biodegradáveis têm sido o foco de atenção de pesquisadores nos últimos anos (FANG *et al.*, 2005).

Os polímeros biodegradáveis, cuja degradação resulta da ação de organismos vivos como bactérias, fungos e algas, podem ser divididos em quatro categorias dependendo da síntese e das fontes: I) Polímeros extraídos da biomassa de fonte agrícola (polissacarídeos, proteínas e lipídeos); II) Polímeros obtidos por produção microbiana (polihidroxialcanoatos e polihidroxibutiranato); III) Polímeros quimicamente sintetizados utilizando monômeros de origem agrícola (polilactatos e poli ácido lático e IV) Polímeros obtidos por síntese química a partir de monômeros sintetizados convencionalmente (VIEIRA *et al.*, 2011).

Dentre as utilizações dos polímeros biodegradáveis, a obtenção de revestimentos e filmes têm se destacado, sendo alvo em diversos estudos (ANDREUCETTI, 2010). Os revestimentos são depositados diretamente sobre o alimento formando camadas finas e contínuas; já os filmes são produzidos separadamente e posteriormente aplicados na forma desejada (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILLEY, 1998). Os filmes destacam-se pela sua função de proteção do produto, redução das interações entre produto e o ambiente, e o aumento da vida útil de prateleira dos produtos embalados (DELGADO *et al.*, 2016; SABERI *et al.*, 2016).

Dentre as macromoléculas utilizadas para produção de filmes, estão incluídas proteínas, polissacarídeos e lipídios ou combinação desses materiais (ARFAT *et al.*, 2014; ARFAT, 2017). As proteínas e os polissacarídeos são normalmente utilizados pela sua eficácia de estabelecer interações moleculares e criar uma rede contínua responsável pelas propriedades funcionais dos filmes biodegradáveis (DELGADO *et al.*, 2016; KUORWEL *et al.*, 2011). Entretanto, a maioria dos materiais biodegradáveis apresenta propriedades físicas inferiores às dos polímeros convencionais (tabela 1), que limitam o uso dos materiais para

embalagens de alimentos (SORRENTINO *et al.*, 2007; AZEREDO *et al.*, 2016). Desse modo, estruturas de reforço, como as nanoestruturas de celulose, podem ser utilizadas para melhorar essas propriedades, formando os filmes conhecidos como nanocompósitos (ALEBOOYEH *et al.*, 2012; ARFAT *et al.*, 2015; ARFAT *et al.*, 2017). Estas nanoestruturas, também, podem ser utilizadas como matrizes na produção de filmes biopoliméricos para embalagens de alimentos (AZEREDO *et al.*, 2016).

Tabela 1- Permeabilidade ao vapor de água ($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) e propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis e sintéticos (PEBD, PEAD, PVC, PP, CELOFANE).

Tipo de filme	PVA	Resistência a tração	Elongação na ruptura	Módulo de elasticidade	Referências
	($\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	σ (MPa)	$\epsilon\%$	E (MPa)	
PEBD (Polietileno de Baixa Densidade)	0,001*	24**	500***	102-240**	*ROBERTSON, 1993; **COUTINHO <i>et al.</i> , 2013; ***SALAME, 1986;
PEAD (Polietileno de alta Densidade)	0,005*	43**	300***	-	
PEAD (Polietileno de alta Densidade)	-	19,8	1218	777	BOLDT <i>et al.</i> , 2018
PVC (Policloreto de Vinila)	0,029*	35,2	2,7	1933,8	BANEGAS, 2011
Celofane	7,27	-	-	-	TAYLOR, 1986
PP(Polipropileno)		30-45		1000-1500	SOYKEABKAEW, 2012
5 Goma de cajueiro: 2,5gelatina (M/M)	1,82	82,56	114,9	-	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2018
CB/Pectina/glicerol	0,456	105,57	1,97	10100	VIANA <i>et al.</i> , 2018
Amido de Trigo: Gelatina	5,53	-	8,1	104,62	FAKHOURI <i>et al.</i> , 2007
Amido de Arroz: Gelatina	5,1	-	6,38	101,6	FAKHOURI <i>et al.</i> , 2007
Amido de Batata: Gelatina	4,22	-	2,86	56,24	FAKHOURI <i>et al.</i> , 2007
Proteínas miofibrilares de peixe: glicerol	4,1	-	102,6	5,76	PRENTICE-HERNÁNDEZ, 2012

Além da matriz, que é o agente formador do filme, outros componentes como plastificantes (glicerol e sorbitol), solventes (água e etanol), surfactantes e ajustadores de pH, são fundamentais para formação destes. Cada componente exerce uma função diferente, sendo alguns específicos para cada tipo de filme (SANTOS, 2012). Os filmes compostos com diferentes combinações de materiais e associadas com a vantagem de cada componente proporcionam a formação de filmes com propriedades funcionais desejáveis e adequadas ao meio em que será aplicada (ZHOU *et al.*, 2007; THAKUR, *et al.*, 2016). Filmes hidrofóbicos apresentam boa barreira ao vapor de água e filmes hidrofílicos apresentam boa barreira a gases, além de propiciarem boas propriedades mecânicas. A solubilidade em água de filmes polissacarídicos mostra-se vantajosa em casos onde o filme é consumido com o produto (FARIAS *et al.*, 2012).

Dentre as matrizes polissacarídicas bastante estudadas para a fabricação de filmes biodegradáveis e materiais de embalagem estão a goma de cajueiro e a celulose (OLIVEITA *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2018; CAZÓN *et al.*, 2017).

3.2 Goma de Cajueiro (GC)

A goma do cajueiro é um polissacarídeo exsudato da *Anacardium occidentale L.* (cajueiro), uma árvore originária da América Tropical encontrada em abundância no nordeste brasileiro, abrangendo os estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte. Embora não esteja entre os principais produtos (castanha e o pedúnculo) extraídos do cajueiro, estima-se que a produção anual da CG é cerca de 50.000 toneladas (RIBEIRO *et al.*, 2016). A goma exsudada apresenta um enorme potencial para aplicação industrial e vem sendo bastante estudada e explorada como um insumo na elaboração de filmes. Pesquisas sobre o uso do exsudato poderia agregar valor à indústria do caju e trazer impacto socioeconômico para os países produtores de caju.

A Figura 1 ilustra a goma exsudada que é produzida naturalmente pelas células epiteliais da casca em resposta a estímulos mecânicos ou ataques de patógenos, e a extração é realizada fazendo incisões na casca ou através da introdução de substâncias químicas (RIBEIRO *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2012).

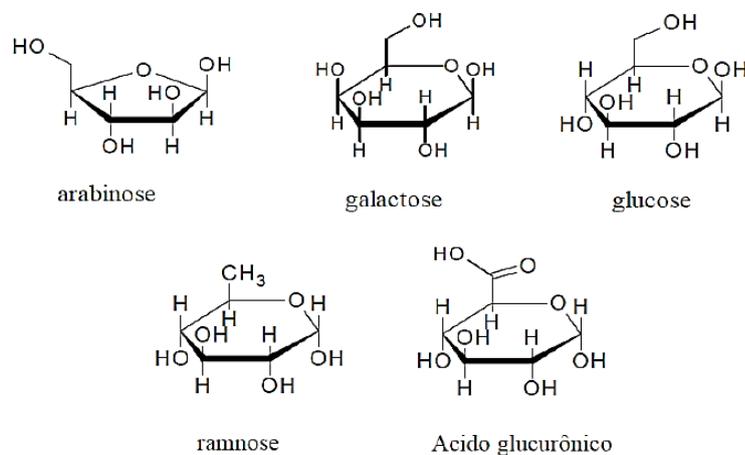
Figura 1 -Goma de cajueiro exsudada e fragmentada



Fonte: Autor, 2018.

Esta goma é um biopolímero hidrofílico, ramificado, cuja composição consiste em β -D-galactopiranosose (72%), α -D-glucopiranosose (14%), α -L-arabinofuranose (4,6%), α -L-ramnopiranosose (3,2%) e β -D-ácido glicurônico (4,5%) (DE PAULA *et al.*, 1998). Sua estrutura (*Figura 2*) é composta de cadeia principal de β -D galactose 1 \rightarrow 3 ligada a cadeias laterais de galactose e glicose. A arabinose, ramnose e ácido glicurônico estão presentes como unidades terminais (DEPAULA *et al.*, 1998; PITOMBEIRA *et al.*, 2015). De modo geral, as gomas possuem elevado peso molecular, com propriedades coloidais, e funções espessantes, geleificantes, emulsificantes, estabilizantes e aglutinantes (PRAJAPATI *et al.*, 2013; FURTADO *et al.*, 2013).

Figura 2. Unidades monossacarídicas da composição da goma do cajueiro



Fonte: Cunha *et al.*, 2016

Por possuir características estruturais e químicas semelhantes a goma arábica (RIBEIRO *et al.*, 2016; ANDRADE *et al.*, 2013), alguns estudos reportam a possibilidade de aplicação industrial da goma exsudada do cajueiro em substituição à goma arábica, uma vez que esta é um ingrediente caro e sua disponibilidade e custos estão sujeitos a oscilações (LEITE *et al.*, 2017; ANDRADE *et al.*, 2013). Na indústria de alimentos a goma de cajueiro apresenta potencial como agente espessante e emulsificante, na área farmacêutica como agente aglutinante em cápsulas e comprimidos, encapsulante, e adesivos contendo fármacos (MOTHÉ; FREITAS, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2014; LUO; WANG, 2014; GOWTHAMARAJAN *et al.*, 2012), além de atuarem em outras áreas como sensores eletroquímicos (ARAUJO *et al.*, 2012), imobilização de enzimas (SILVA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2012) e matriz para desenvolvimento de revestimentos (FORATO *et al.*, 2015) e filmes comestíveis (SILVA *et al.*, 2014; AZEREDO *et al.*, 2011), bioativos (SILVA *et al.*, 2016; MOREIRA *et al.*, 2015) e para embalagens (PINTO *et al.*, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2014).

Estudos constataram que filmes à base de polissacarídeos apresentam barreira ao vapor de água baixa em razão da sua natureza hidrofílica, e propriedades físicas deficientes, limitando assim a sua utilização como material de acondicionamento para alimentos. (PINTO *et al.*, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2014). Neste contexto, alguns métodos são utilizados com o objetivo de melhorar as propriedades físicas do filmes, como a mistura com um outro polímero para melhorar as propriedades finais da rede ou a adição de nanomateriais, como nanopartículas de celulose, que proporcionam o aumento das propriedades de barreira, propriedades mecânicas e resistência ao calor, se comparados aos polímeros naturais, formando os filmes conhecidos como nanocompósitos (SORRENTINO *et al.*, 2007; ALEBOOYEH *et al.*, 2012; ARFAT *et al.*, 2015; ARFAT *et al.*, 2017).

Em estudo com a caracterização de filmes a base de goma de cajueiro e gelatina Oliveira *et al.* (2018) revela que a combinação destes polímeros permitiu a formação de um filme biodegradável com propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água melhoradas. Os resultados mostraram que em torno de 1: 1 na relação CG / G a solubilidade diminuiu, atingindo o valor mínimo na composição de CG de 45%. A mistura de 50/50 CG: G apresentou o melhor WVP ($1,16 \text{ gmmkPa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Para alongamento na ruptura, a combinação de 5g CG e 2,5gG proporcionou os melhores resultados com mais de 100% de alongamento.

Filmes elaborados com goma de cajueiro, amido e montmorilonita mostraram-se com boas propriedades de barreira ao vapor d'água com o incremento de montmorilonita

(PINTO *et al.*, 2015), onde as concentrações de MMT de 5-10 g / 100 g aumentaram a força de tração e o módulo de elasticidade, enquanto concentrações mais elevadas de MMT prejudicaram essas propriedades. A barreira da umidade foi favorecida pelo MMT, enquanto a transparência e o alongamento foram prejudicados.

Ao elaborar filmes comestíveis de goma de cajueiro e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) Silva *et al.* (2014) observaram melhoras na fragilidade do filme quando comparados aos filmes de goma de cajueiro puro. Filmes a base de goma de cajueiro, amido e cera de carnaúba elaborados e caracterizados por Rodrigues *et al.*, (2014) mostraram-se com aspectos visuais homogêneos e boas propriedades de barreira ao vapor d'água.

3.3 Nanocompósitos

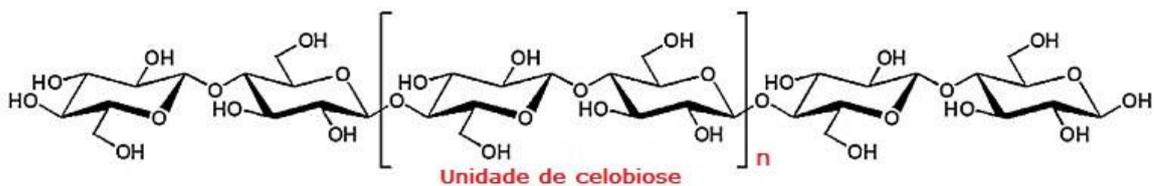
Os compósitos consistem em materiais que possuem pelo menos duas fases, sendo geralmente uma fase contínua (ou matriz) e uma fase descontínua (ou de enchimento). A combinação das propriedades de cada fase permite a formação de um material com propriedades aprimoradas (MANTIA; MORREALE, 2011). Nanocompósitos são definidos como compósitos em que pelo menos uma das fases tem, no mínimo, uma dimensão em escala nanométrica (1 a 100 nm) (KOCH, 2007; DUNCAN, 2011). Segundo Jiménez *et al.* (2016), nanocompósitos são formados por matrizes poliméricas em que nanopartículas podem ser incorporadas para proporcionar um novo material com propriedades específicas e/ou melhoradas. Quando comparados com polímeros puros ou compósitos convencionais, os nanocompósitos apresentam acentuadas melhoras nas propriedades de barreira, mecânicas e térmicas (SORRENTINO *et al.*, 2007; ARORA; PADUA, 2010). Assim, o avanço da nanotecnologia em materiais compósitos representa uma nova alternativa às tecnologias convencionais para melhorar as propriedades dos polímeros (ARORA; PADUA, 2010).

Diversos tipos de nanopartículas podem ser utilizadas em nanocompósitos. As nanoestruturas de celulose têm sido amplamente estudadas como componentes de reforço de materiais para uma variedade de aplicações, incluindo embalagens de alimentos (MARTINS *et al.*, 2009; AZEREDO *et al.*, 2016; FERRER *et al.*, 2017). Além de estruturas de reforço, as nanoestruturas de celulose também podem ser utilizadas como matriz na elaboração de filmes bionanocompósitos, na qual se destaca a celulose bacteriana (AZEREDO *et al.*, 2016).

3.4 Celulose

A celulose é um biopolímero encontrado em abundância na natureza, com uma produção mundial estimada em 10^{12} toneladas por ano (LAVOINE *et al.*, 2012). De grande importância tecnológica, a extração da celulose vegetal tem como principal finalidade o setor industrial. Por apresentar elevada rigidez, morfologia fibrosa e baixo custo, têm sido convencionalmente utilizada em várias áreas tais como a fabricação de papel, indústria têxtil, agente de reforço, entre outros (HUANG *et al.*, 2014). Sua estrutura apresenta cadeias lineares formada por unidades de β -D-glicopiranoses unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4), que interagem entre si através de ligações de hidrogênio para formar microfibrilas cristalinas na qual a unidade de repetição da celulose é denominada celobiose (KEEGSTRA, 2010). A Figura 3 apresenta um esquema representativo da estrutura química da celulose. As ligações de hidrogênio formadas a partir dos grupos hidroxila conferem à celulose suas propriedades mais importantes, como sua estrutura microfibrilada em escala múltipla, organização das regiões cristalinas e regiões amorfas e natureza altamente coesiva (LAVOINE *et al.*, 2012). Este biopolímero pode ser derivado de uma variedade de fontes, tais como madeira, fibras de sementes, gramíneas, animais marinhos (tunicado), invertebrados, algas, fungos e bactérias. Quando produzida, unicamente por bactéria a celulose é denominada celulose bacteriana (NECHYPORCHUK *et al.*, 2016).

Figura 3- Estrutura da celulose com suas ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4). Entre colchetes destaca-se a celobiose, unidade básica de repetição na cadeia.



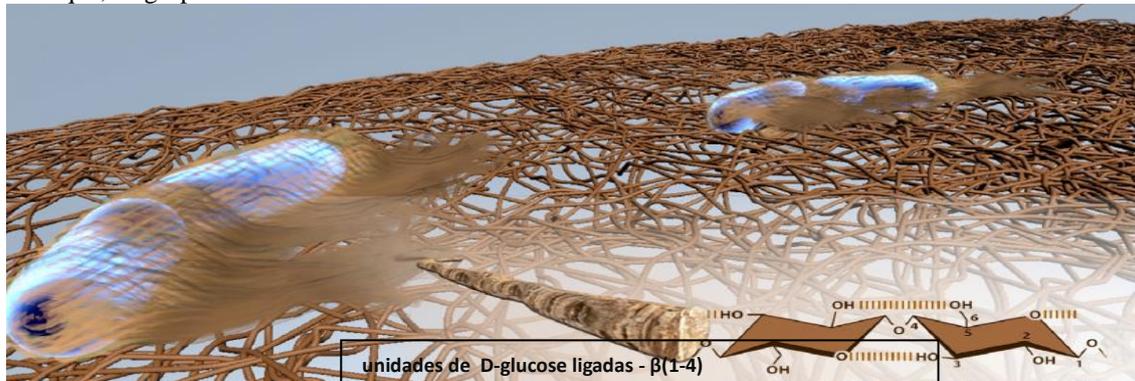
Fonte: FERRER *et al.*, 2017.

3.5 Celulose bacteriana

O primeiro relato sobre a formação de celulose por bactérias ocorreu em 1886 por Adrian Brown que indentificou a formação de um material gelatinoso, na forma de uma membrana úmida, na superfície de uma fermentação acética. A CB pode ser sintetizada por microrganismos pertencentes aos gêneros *Komagataeibacter* (anteriormente *Gluconacetobacter*), *Aerobacter*, *Agrobacterium*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Rizobium*, *Sarcina* e *Salmonella*, (SHODA; SUGANO, 2005; HUANG *et al.*, 2014; ALMEIDA *et al.*, 2014). No entanto, o gênero *Komagataeibacter* tem sido o mais estudado, dada sua capacidade de produzir níveis relativamente altos do biopolímero a partir de uma ampla variedade de substratos.. *Komagataeibacter xylinus* é uma bactéria aeróbia estrita, não patogênica e Gram-negativa, considerada a cepa produtora de celulose mais eficiente e estudada nas últimas décadas (PECORARO *et al.*, 2008; BARUD *et al.*, 2016; GULLO *et al.*, 2017).

A CB possui estrutura semelhante à celulose vegetal, porém apresenta a vantagem de ser quimicamente pura, livre de lignina, hemicelulose e de outros compostos associados às plantas, além de apresentar maior cristalinidade (PECORARO, 2008). Sua estrutura fibrosa é formada por uma rede tridimensional (**Figura 4**), através de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (BARUD *et al.*, 2016; LI; LIN; DAVENPORT, 2011), que permitem a formação de um filme/membrana com elevada área superficial e alta porosidade (TABUCHI *et al.*, 2007; FU *et al.*, 2013; SHI *et al.*, 2014; BARUD *et al.*, 2016). Esta estrutura formada após a síntese da CB é composta por fibras que podem atingir um diâmetro de até 70 nm (PECORARO *et al.*, 2008).

Figura 4- Esquema representativo da rede tridimensional secretada por bactérias *Acetobacter xylinum*. Em destaque, os grupos hidroxila da nanofibrila



Fonte: BARUD, 2016

A síntese da CB ocorre por meio de complexos processos enzimáticos que sintetizam cadeias de celulose que são excretadas no meio de cultura como finas fibrilas

(largura aproximada de 1,5 nm), através de pequenos poros na membrana externa. Estas fibrilas agregam-se para formar microfibrilas de 3-6 nm de largura, e as microfibrilas unem-se através de ligações de hidrogênio para formar uma microfita, cuja largura lateral varia de 40-60 nm. As microfitas se entrelaçam gerando as fibras formando uma membrana celulósica ou película, altamente hidrofílica, que se estabelece na superfície do meio de cultivo (PECORARO *et al.*, 2008; KESHK, 2014).

A CB é purificada de forma mais simples do que os processos empregados para purificação da celulose vegetal, pois estes envolvem procedimentos complexos com tratamentos mecânicos e utilização de produtos químicos potencialmente tóxicos (SHI *et al.*, 2014; CACICEDO *et al.*, 2016). Outro fator que a torna de grande interesse é a utilização de resíduos agroindustriais como o meio de cultivo (ALMEIDA *et al.*, 2008; CASTRO *et al.*, 2011).

3.5.1 Produção de celulose bacteriana

Para produção da CB o meio de cultivo mais utilizado é o descrito por Hestrin e Schramm (1954). O HS é um meio sintético que utiliza como fonte de carbono glicose, e como fonte de nitrogênio peptona e extrato de levedura. Porém, visando à diminuição dos custos de produção e aumento do rendimento da CB outras fontes alternativas têm sido estudadas e avaliadas como suco de caju (VIANA *et al.*, 2018), melão de cana (COSTA *et al.*, 2017), resíduos do cajueiro (PACHECO *et al.*, 2017) entre outros (JUNG, JEONG, *et al.*, 2010; HUNGUND *et al.*, 2013). A síntese deste biopolímero pode ser realizada sob condições em meio agitado, com biorreatores ou frascos em agitação, é utilizada, principalmente, para o aumento da produção de celulose em massa, e em meio estático cujo processo é mais simples, aplicado, principalmente, em escala laboratorial no qual é obtida uma membrana na superfície de meio de fermentação que apresenta melhores propriedades mecânicas quando comparada com a CB (*pellets*) obtida em cultivo agitado (DONINI *et al.*, 2010; HUNGUND; GUPTA, 2010; BRANDES *et al.*, 2017). Os parâmetros operacionais como a linhagem utilizada (LEE *et al.*, 2014), a temperatura (CHAWLA *et al.*, 2009), pH (KONGRUANG, 2008), composição do meio (HUANG *et al.*, 2015; KESHK; SAMESHIMA, 2006) e o tempo de incubação (PANESAR *et al.*, 2012), são determinantes na produção do biopolímero bacteriano, pois os microrganismos tendem a responder com rapidez a esses parâmetros.

3.5.2 Propriedades e Aplicações

Desde sua descoberta, a CB atraiu a atenção tanto da área científica como industrial. Sua estrutura tridimensional com fibras de caráter nanométrico, inexistente na celulose vegetal, confere ótimas propriedades como maior porosidade e cristalinidade, elevada área superficial, alta capacidade de retenção de água, boa permeabilidade e excelentes propriedades mecânicas (ALMEIDA *et al.*, 2014; CZAJA *et al.*, 2006; HONG; QIU, 2008).

A elevada área superficial associada com a natureza hidrofílica resulta em uma maior capacidade de absorção de água (FU *et al.*, 2013). A alta porosidade é em decorrência das fibras nanométricas, que podem ser 100 vezes mais finas que as fibras provenientes de celuloses vegetais (CHAWLA *et al.*, 2009). As propriedades mecânicas são consequência da elevada cristalinidade das estruturas da CB (CACICEDO *et al.*, 2016). A estabilidade das propriedades térmicas pode estar relacionada com a combinação da alta cristalinidade com o alto teor de água (QIU E NETRAVALI, 2014). Esta característica é fundamental, pois torna possível a resistência da CB a alguns processos térmicos (CACICEDO *et al.*, 2016) com temperaturas superiores a 300°C (CHAWLA *et al.*, 2009; GEA *et al.*, 2011). Algumas propriedades da celulose bacteriana estão na 2.

Tabela 2-Propriedades da celulose bacteriana (CB).

Propriedades	CB
Largura da fibra (mm)	70 - 80
Cristalinidade (%)	65 - 79
Grau de polimerização	2000 - 3000
Módulo de Young (GPa)	15 - 30
Capacidade de retenção de água (%)*	98,50%

Fonte: PECORARO, 2008; Adaptado.

* relacionada à absorção em estado úmido

O comportamento mecânico da CB pode ser comparado com outros polímeros ou fibras sintéticas. O polipropileno (PP), por exemplo, possui resistência à tração de 30-45 MPa e módulo de Young de 1,0-1,5 GPa, enquanto que a CB apresenta uma maior resistência à tração (200-300 MPa) e módulo de Young (15-35 GPa) (RUKA *et al.*, 2014; CACICEDO *et al.*, 2016).

Por ser um material biodegradável, biocompatível, não tóxico e não alergênico a CB apresenta potencial para aplicações em diversos campos. Para tratamento médico e farmacêutico, a estrutura nanofibrilar com alta porosidade apresenta suporte macromolecular para inclusão de fármacos e desenvolvimento de sistemas de liberação controlada (ALMEIDA *et al.*, 2014; JIPA *et al.*, 2012). A estrutura do biopolímero permite a transferência de medicamentos até o ferimento e pode funcionar como barreira física, protegendo a lesão (BOLDRIN, 2015). A CB também pode ser aplicada como pele artificial, enxertos vasculares, cartilagem e tratamentos de queimadura, feridas, úlceras (PECORARO *et al.*, 2008, ANDRADE *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2014; LOPES *et al.*, 2011) e implantes dentários (YOSHINO *et al.*, 20013; DONINI *et al.*, 2010). Outras aplicações da CB são encontradas nas áreas de eletrônica, comunicação, energia e industrial (têxtil, papel, cosméticos) (DONINI, *et al.*, 2010).

Na indústria de alimentos a CB é utilizada como estabilizante, agente espessante, e geleificante adequado em vários alimentos processados (GEORGE; SIDDARAMAIAH, 2012). Devido à sua alta capacidade de retenção de água, a celulose bacteriana é utilizada para elaboração de uma sobremesa em gel conhecida como nata (PHISALAPHONG; CHIAOPRAKOBKIJ, 2012). A “nata-de-coco” é uma sobremesa nativa das Filipinas, e já era consumida em épocas mais antigas. As propriedades do gel da CB combinadas com sua indigestibilidade a torna uma fibra dietética (GEORGE; SIDDARAMAIAH, 2012) reconhecida como segura pela Food and Drug Administration dos EUA (SHI *et al.*, 2014).

Por ser biodegradável, comestível e resistente a água, a CB vem sendo bastante estudada como matriz e/ou componente de reforço para material de embalagens para alimentos (SHI *et al.*, 2014; CACICEDO *et al.*, 2016; ARRIETA *et al.*, 2014). No entanto algumas aplicações exigem a desintegração física e/ou química do biopolímero para impedir a formação de agregados na matriz que poderão formar pontos de tensão, comprometendo as propriedades físicas do filme.

3.5.3 Celulose nanofibrilada

As fibras de CB são formadas por duas regiões, uma em que as cadeias de celulose estão dispostas em uma estrutura altamente ordenada (cristalina) e outra em que as estruturas se encontram desordenadas (amorfa).

Dois tipos principais de nanoestruturas de celulose podem ser obtidos - nanocristais de celulose (CNCs) e nanofibrilas (CNFs). Os CNCs são nanopartículas de celulose cristalinas semelhantes a agulhas, tipicamente derivadas da hidrólise ácida dos materiais de celulose, e as CNFs consiste em um conjunto de cadeias de moléculas de celulosas alongadas e flexíveis que possuem arranjo alternado entre domínios cristalinos e amorfos e uma estrutura de rede (SABA *et al.*, (2017). Além disso, a CNF possui razão de aspecto (L/d) muito alta, que lhe confere um limiar muito baixo de percolação, ou seja, uma ótima habilidade para formar uma rede rígida (LAVOINE *et al.*, 2012).

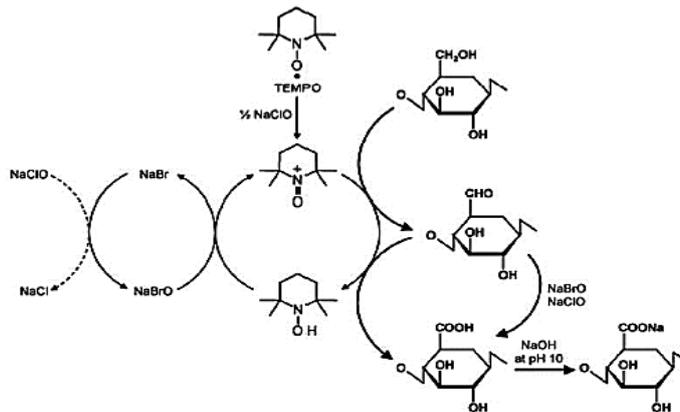
A celulose nanofibrilada ou nanofibrilas de celulose (CNF) é um interessante nanomaterial com propriedades físico-mecânicas, tais como boas propriedades mecânicas, baixa densidade, propriedades de barreira ao oxigênio, transparência, capacidade de modificação química, biodegradabilidade e biocompatibilidade (HASSAN *et al.*, 2016). Estas características fazem da CNF um possível material para aplicação como embalagens para alimentos.

Esse biopolímero é originado a partir de diferentes tratamentos de desintegração mecânica, como homogeneização de alta pressão, ultrassom, cryocrushing e misturadores de alta velocidade, que estão associados a altos consumos de energia para o desagregamento das fibrilas de celulose. Contudo torna-se necessário a combinação com pré-tratamentos que irão modificar a superfície das fibras possibilitando a diminuição da adesão entre as fibrilas de celulose através da prevenção de formação de pontes de hidrogênio interfibrilares fortes (PUANGSIN *et al.*, 2013).

Dentre os métodos mais eficientes e utilizados para o pré-tratamento de celulose encontra-se a oxidação mediada pelo 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxilo (TEMPO), cujo princípio básico consiste na oxidação das fibras de celulose através da adição de NaClO a suspensões aquosas de celulose na presença de quantidades catalíticas de 2,2,6,6 tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) e NaBr a pH 10-11 à temperatura ambiente (LAVOIANE *et al.*, 2012). Durante a reação os grupos hidroxilas do carbono C6 da celulose são convertidos em grupos carboxilatos provocando a repulsão das fibras e facilitando a desintegração (ISOGAI *et al.*, 2011, LAVOIANE *et al.*, 2012). O método é catalítico na molécula de TEMPO e seletivo para álcoois primários (grupos -CH₂OH em C6), com álcoois secundários inalterados. As partes internas do CNF não são oxidadas, mantendo assim sua estrutura cristalina e linear

única. Entre as superfícies de CNF, as forças repulsivas resultantes de grupos carboxilato aniônicos tendem a compensar as ligações de hidrogênio intermoleculares C3-C6. Portanto, após a oxidação, o CNF pode ser completamente separado pelas forças de cisalhamento do tratamento mecânico suave (WU *et al.*, 2017). Na figura 5 está a representação esquemática do mecanismo da oxidação mediada por TEMPO.

Figura 5- Mecanismo de oxidação das hidroxilas primárias do C6 da celulose em grupos carboxilatos por oxidação a TEMPO em pH 10.



Fonte: ISOGAI *et al.*, 2011.

A fragilidade do material causada pela depolimerização durante a oxidação mediada por TEMPO foi explorada por Saito, que utilizou o método para obtenção de microestruturas e nanoestruturas de celulose (SAITO *et al.*, 2006, 2007). A oxidação TEMPO, também, foi utilizada por Wu *et al.* (2017) e Puangsin *et al.* (2013) para obtenção de filmes de nanofibras de celulose bacteriana e celulose vegetal, respectivamente.

Segundo Pierre *et al.* (2017) quando comparada com a oxidação enzimática ou a catalisada por metal a oxidação TEMPO apresenta vantagens como alta seletividade, alta taxa de reação, alta relação de conversão, diminuição parcial do peso molecular dos polissacarídeos e baixo custo.

Dentre as aplicações das CNFs estão à produção de papéis resistentes, aerogéis, filmes com boas propriedades (ópticas, permeabilidade e mecânicas) e reforço em compósitos de matriz polimérica, a fim melhorar a estrutura e o desempenho mecânico dos materiais (WU *et al.*, 2017; PUANGSIN *et al.*, 2013; KLEMM *et al.*, 2011; LAVOINE *et al.*, 2012).

3.5.4 Bionanocompósitos produzidos por nanofibrilas de celulose (CNF)

Modificações estruturais podem ser obtidas através da desintegração da CB, originando materiais nanoestruturados que possuem potencial para o mercado de embalagens (FERRER *et al.*, 2017). Muitos estudos têm sido focados na utilização de nanofibrilas de celulose como reforço e/ou matriz na produção de filmes biopoliméricos aplicados em alimentos (GEORGE; SIDDARAMAIAH, 2012; AZEREDO *et al.*, 2016).

Estudos realizados, pelo grupo de pesquisa, com filmes a base de nanoestruturas de celulose (celulose nanofibrilada) oxidada a TEMPO e adição de nanocristais (resultados ainda não publicados) mostraram que a obtenção de nanofibras e nanocristais de CB permitiu a confecção de filmes *all cellulose* com alta cristalinidade (84%), boa estabilidade térmica, resistentes, rígidos, com percentual insolúvel em torno de 90% (DO NASCIMENTO, 2017).

Em estudo com filmes a partir de celulose bacteriana (CB) e pectina com purê de frutas (manga e goiaba) Viana e colaboradores (2018) observaram que a adição de polpas aumentou a permeabilidade ao vapor de água e reduziu a resistência a tração devido ao efeito plastificante dos açúcares de frutas e diluição da matriz pelos purês. Observou-se, também que a substituição parcial ou total de pectina com BCNF (celulose bacteriana nanofibrilada) resultou em propriedades físicas melhoradas, tornando os filmes mais fortes, mais rígidos, mais resistentes à água e barreira reforçada ao vapor de água (VIANA *et al.*, 2018).

Ferrer *et al.*, (2017) relataram em sua revisão que os filmes feitos de CNF apresentaram propriedades boas de barreira ao ar e ao oxigênio. Quando compararam as taxas de transmissão de oxigênio dos filmes CNF ($17 \pm 1 \text{ ml m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) com os valores mostrados por polímeros sintéticos tais como os filmes de poliéster revestidos com cloreto de polivinilideno ($9\text{-}15 \text{ ml.m}^{-2}\text{.dia}^{-1}$), concluíram que os valores apresentados pela NFC são muito competitivos.

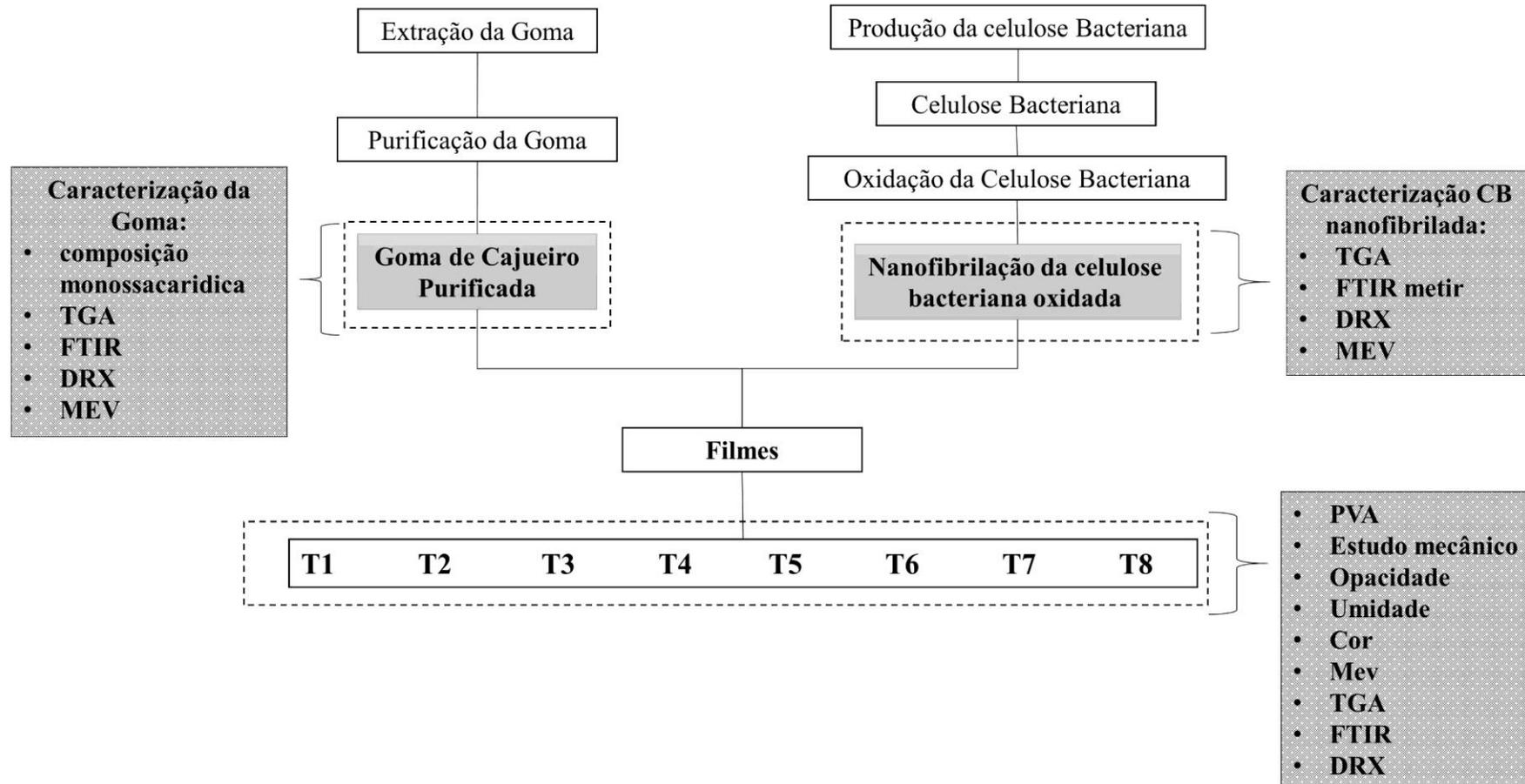
Soykeabkaew *et al.*, (2012) descreveram efeitos notáveis de nanofibrilas de celulose bacteriana (NFCB) sobre as propriedades mecânica dos filmes de amido. O módulo de Young e a resistência à tração do compósito reforçado com 50% em peso da celulose bacteriana (em relação ao peso do amido) demonstraram um aumento de 106 vezes e 20 vezes mais que os filmes de amido puro (Soykeabkaew *et al.*, 2012). Os filmes com CBNF apresentaram também uma melhora na resistência térmica, e um aumento de 35 °C na temperatura de transição vítrea. Os efeitos da CB como reforço em matriz de amido também foram reportados por Martins *et al.* (2009), que constataram melhores propriedades mecânicas quando comparadas com compósitos de celulose vegetal.

4 MATERIAL E METÓDOS

4.1 Etapas do Estudo

A Figura 6 representa um resumo geral de todas as etapas realizadas do presente estudo, juntamente com as determinações analíticas realizadas em cada etapa, na qual inicialmente foi produzida a goma de cajueiro purificada e a celulose bacteriana nanofibrilada separadamente, assim cada matriz foi devidamente caracterizada antes da elaboração dos filmes. Posteriormente, foram produzidos 8 formulações de filmes, variando-se as proporções de GC e CBNF. Essas formulações passaram por testes de permeabilidade ao vapor de água (PVA), testes mecânicos, solubilidade, opacidade, cor e umidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) e difração de raios X (XRD) com o objetivo verificar quais formulações eram as mais promissoras.

Figura 6-Esquema Geral das etapas do estudo.



4.2 Goma de cajueiro

A goma de cajueiro *in natura* exsudada foi obtida por meio de incisões no tronco dos cajueiros (*Anacardium occidentale* L.) do campo experimental da Embrapa Agroindústria Tropical em Pacajus (CE). O método utilizado para purificação foi o proposto por Torquato et al. (2004), com adaptações. Consiste basicamente nas seguintes etapas: fragmentação manual da goma bruta, secagem por 24h em estufa com circulação de ar a 60 °C, repouso em água destilada (1:3 m/v) durante 24h, filtração em peneira doméstica, seguida de outra filtração em malha de aço inox (Mesh 325) com auxílio de bomba a vácuo, precipitação do polissacarídeo em etanol comercial (96 °GL) (1:3 v/v) por 24h, secagem do precipitado em estufa de circulação de ar a 60 °C por 48h, trituração em moinho analítico (A11 Basic Mill Ika) e por fim a goma foi tamisada em peneira de 180 µm. A *Figura 7* ilustra a goma de cajueiro obtida após a sua purificação.

Figura 7- Goma de cajueiro purificada.



Fonte: Autor, 2018.

4.3 Caracterização da goma de cajueiro

4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Para as análises termogravimétricas (TGA) utilizou-se analisador térmico Shimadzu TGA-50. Uma amostra de 13 mg foi ajustada em panela de alumínio e analisada, com taxas de aquecimento de 10 °C. min⁻¹ e fluxo de 50 mL. min⁻¹ de nitrogênio (N₂). As

amostras foram aquecidas de 20 °C até 800 °C. As derivadas da TGA (DTGA) também foram obtidas.

4.3.2 *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A análise de FTIR foi realizada no Laboratório de Tecnologia Química, do Departamento de Química e Meio Ambiente, do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará. Os espectros de absorção de infravermelhos foram obtidos no espectrômetro Shimadzu IR Prestige-Z1 em pastilhas de KBr sob as seguintes condições: faixa de números de onda de 400-4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.3 *Difração de Raios X (DRX)*

As medidas de difração de raios X foram feitas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física, da Universidade Federal do Ceará em um instrumento PANalytical X'PertPro MPD, onde as formas de pó das amostras foram expostas à radiação de Co em 40 kV e 40 mA, com incrementos de 1°min^{-1} e digitalizadas na escala 2θ na faixa de 5° a $99,98^\circ$. O índice de cristalinidade foi calculado baseado nas áreas dos picos cristalinos e amorfo por deconvolução das curvas obtidas pelo software Origin 8.0, com a equação 1, onde A_C é a área da região cristalina e A_{AM} é área da região amorfa.

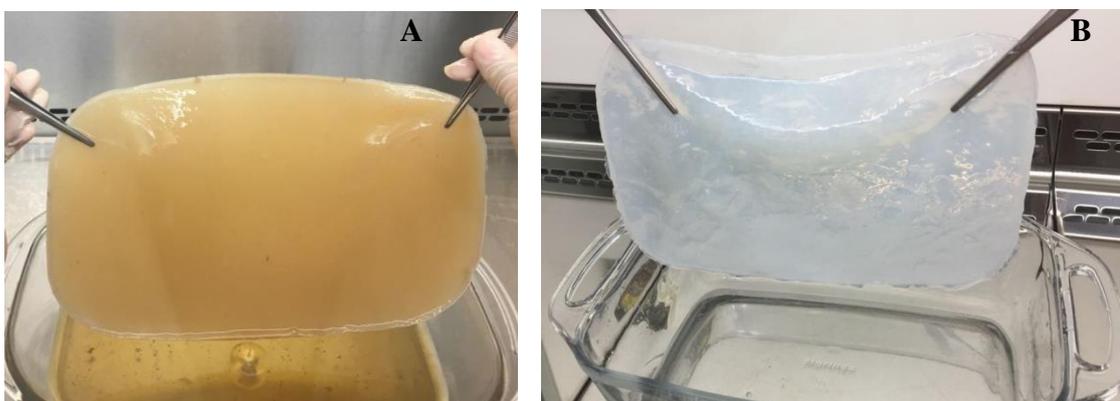
$$I_C = 100 \times (A_C / (A_C + A_{AM})) \quad (\text{eq.1})$$

4.4 Produção da Celulose Bacteriana (CB)

As membranas foram produzidas pela bactéria *Komagataeibacter xylinus* (código identificador: ATCC 53582), em condições estáticas com meio sintético HS (SCHRAMM; HESTRIN, 1954). O meio foi esterilizado a 121 °C por 15 minutos e o inóculo (3% v / v) foi adicionado em bandeja de vidro (25x27x2cm), contendo 500 mL de meio de cultura. Em seguida, o meio foi incubado em estufa com demanda biológica de oxigênio (B.O.D) por 10 dias a 30 °C.

Posteriormente ao processo fermentativo, as membranas foram lavadas em água corrente, e em seguida, purificadas por fervura com água a 100°C por 1 hora. Após a fervura foram realizadas duas lavagens sucessivas (1 h cada lavagem) com solução alcalina de NaOH 2% (m.v⁻¹), a 80°C para completa remoção de resto de células da fermentação e do excesso do meio de cultura. Depois de purificadas, as membranas foram lavadas com água destilada até atingir pH 7, secas em estufa de circulação de ar a 50°C por 48 horas, e moídas em homogeneizador de alta rotação (Vitamix, modelo Vita-Prep 3) por 5 minutos a 13000 rpm até obtenção do pó (CB seca). A **Figura 8** ilustra a CB obtida após a fermentação (A) e a CB após o processo de purificação (B).

Figura 8- CB após os 10 dias de fermentação (A); CB após o processo de purificação (B).



Fonte: Autor, 2018.

4.4.1 Oxidação mediada por TEMPO

10 g de CB seca e moída foi suspensa em uma solução aquosa contendo 1L de água destilada, TEMPO (0,016g) e NaBr (1g). Sob agitação magnética (750 rpm) e temperatura de 25 °C a oxidação é iniciada com a adição do hipoclorito de sódio 11% (30,8 mL) à solução. Este é adicionado aos poucos de forma que seja atingido o pH 10. Finalizada a solução de NaClO o pH da reação foi mantido a 10 através da adição de NaOH 0,5 M por 2 horas, seguindo a metodologia proposta por SAITO *et al.*, (2007), com modificações. Em seguida, a CB oxidada (CBOx) foi filtrada e lavada até atingir pH 7. A **Figura 9** ilustra a celulose bacteriana após o processo de oxidação.

Figura 9-Celulose bacteriana após o processo de oxidação.



Fonte: Autor, 2018.

4.4.2 Nanofibrilação da celulose bacteriana oxidada (CBNF)

A CBOx 1% (m/v) foi nanofibrilada a 24 000 rpm em um processador de alta rotação (Vita-Prep 3, Vitamix Corp., Cleveland, OH, EUA). A CBOx foi processada por 30 min, dividido em ciclos de 15, 10 e 5 minutos com intervalos de tempo de 10 minutos entre cada ciclo. Em seguida, a CBNF foi acondicionada em câmara de resfriamento a 4 °C.

Figura 10-Celulose bacteriana oxidada e nanofibrilada (CBNF).



Fonte: Autor, 2018.

4.5 Caracterização da CB seca e CBNF

Para realização das análises de caracterização, a CBNF foi seca em um liofilizador LP 510 (Liotop / Liobras, São Carlos, Brasil) e moída em moinho analítico de impacto (IKA-A11). Para caracterização da CB seca, utilizou-se a amostra obtida do processo citado no item 4.4.

4.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando equipamento Shimadzu modelo TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 40 mL/min, a uma razão de aquecimento de 10 °C/ min no intervalo de temperatura de 25°C a 600°C. As massas das amostras variaram de 4,5 a 6,6 mg.

4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Química, do Departamento de Química e Meio Ambiente, do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará. Os espectros de absorção de infravermelhos foram obtidos no espectrômetro Varian/620-IR em pastilhas de KBr. Faixa de número de ondas 400 - 4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.5.3 Difração de Raios-X

As análises das amostras de CB e CBNF foram realizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física, da Universidade Federal do Ceará. Os gráficos de difração de Raios-x foram obtidos em difratômetro modelo XPert Pro MPD – Panalytical com tubo de Cu em 40 kV e 40 mA na escala 2 θ a uma faixa de 3° a 50°, com uma velocidade de varredura de 0,5 °C / min. O índice de cristalinidade (IC) foi estimado pelo método descrito por Segal *et al.* (1957) utilizando a equação 1:

$$IC(\%) = \left[\frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \right] * 100 \quad (\text{eq.2})$$

Onde:

I_{002} - é a intensidade máxima de difração da região cristalina ($2\theta \sim 22,6^\circ$)

I_{am} - é a intensidade de difração da região amorfa ($2\theta \sim 18^\circ$).

4.6 Produção e caracterização dos filmes de Goma de cajueiro (GC) + Celulose bacteriana oxidada e nanofibrilada (CBNF)

Os filmes foram produzidos pela técnica *casting* e para cada filme utilizou-se 10,5 g de matriz em diferentes proporções de CBNF (em base seca, considerando que o teor de sólidos da suspensão era de 1%) e goma de cajueiro. Para cada proporção o filme recebeu um código como ilustra a Tabela 2. Além das duas matrizes também se adicionou 30% de glicerol (como plastificante), essa proporção foi baseada na massa seca total das matrizes. Foi adicionada também água destilada para ajustar o teor de sólidos a 1,0 g /100 mL. A suspensão formadora do filme foi homogeneizada em ultra-turrax (IKA T25 digital) a 13000 rpm durante 15 min. As bolhas de ar foram removidas sob vácuo, e as películas foram secas em bandeja de aço inoxidável (27x34 cm), a 50 °C durante 48 h.

Tabela 3-Concentrações de GC e CBNF (em base seca) utilizadas nos filmes.

Formulação	% Goma de cajueiro	%CBNF
T1	100	0
T2	75	25
T3	62,5	37,5
T4	50	50
T5	37,5	62,5
T6	25	75
T7	12,5	87,5
T8	0	100

4.6.1 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Para determinação da taxa de permeabilidade ao vapor de água utilizou-se o método E96-00 (ASTM, 2000). Os filmes foram cortados em forma de discos e sua espessura foi medida. Foram utilizadas células de permeação de acrílico com 2,4 cm de diâmetro e 10 mm de altura, contendo 1,5 ml de água destilada em seu interior. Posteriormente, os filmes foram montados e selados nas células de permeação e colocados em dessecador vertical ARSEC DCV-040, mantidas a 25°C por 24 horas. Durante este tempo foram feitas 8 pesagens, com intervalo de no mínimo 1 hora entre elas. Para cada formulação foram feitas 8 repetições.

4.6.2 Propriedades mecânicas

Inicialmente os corpos de provas foram obtidos em prensa estampadora Ceast nas dimensões 125 mm x 12,5 mm, acondicionados por 48 h em ambiente com temperatura e umidade relativa controladas ($23 \pm 1^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$), baseado no método D882-01 (ASTM, 2001). Em seguida, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de tração usando um Emic DL-3000 Universal Testing Machine, com célula de carga de 100 N, separação inicial entre as garras de 100 mm e velocidade de deformação de 12.5 mm/min. Foram feitas, no mínimo, dez replicatas para cada formulação.

4.6.3 Solubilidade em água

A solubilidade em água dos filmes foi definida de acordo com Soni et.al. (2016), com modificações. Os filmes foram cortados em discos de 2 cm de diâmetro, com quatro replicatas de cada formulação. Posteriormente, foram secos em estufa a 105°C por 24 h, pesados (peso inicial, π_i) e imersos em 50 mL de água destilada a $26 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h, sob agitação em shaker orbital (MA-410, Marconi, Brazil), a 76 rpm. Após a imersão, os discos foram retirados e secos, novamente, em estufa de 105°C por 24 h. Passado o tempo de secagem, os filmes foram acondicionados por 1h em dessecador e iniciou-se as pesagens de forma a determinar o peso da matéria seca que não foi solubilizado em água. A solubilidade em água foi calculada de acordo com a Equação 3.

$$\text{Solubilidade em água} = \frac{p_i - p_f}{p_i} \times 100 \quad (\text{eq.3})$$

Onde:

p_i - é o peso inicial

p_f - é o peso final

4.6.4 Opacidade

Os filmes foram cortados em retângulos de 1x5 cm e colocados cuidadosamente no espectrofotômetro (Varian Cary 50 UV-vis), em módulo para amostras sólidas. Foram realizadas varreduras de 400 a 800 nm para cada formulação, o experimento foi realizado em triplicata. A opacidade foi definida como a área sob a curva (determinada por integração), pelo método trapezoidal e expressa como unidade de absorbância x nanômetros (A.nm) por unidade de espessura (mm). A calibração do espectro foi realizada com pastilha de cloreto de bário como 100% de transmitância.

4.6.5 Umidade dos Filmes

O teor de umidade dos filmes foi calculado através da equação 4, onde foi utilizada uma balança de infravermelho Marte modelo ID50 a 105°C, a massa inicial de 1g e sua massa final foram registradas para obter o percentual de umidade presente.

$$U(\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) * 100 \quad (\text{eq.4})$$

Onde:

m_i é a massa inicial obtida por pesagem em balança analítica de precisão;

m_f é a massa final seca do filme obtida em balança de infravermelho (105 °C).

4.6.6 Cor

A cor foi determinada pela média de leituras efetuadas em uma placa com fundo branco, em quantidade da amostra suficiente para cobrir a base da placa, através de colorímetro Minolta (Cr 400; Minolta Japão). Os resultados foram expressos de acordo com as coordenadas que inclui as variáveis L^* , a^* , b^* (Sistema CIELab), Chroma (c^*), Ângulo

Hue (h^*). Onde L^* é uma medida da luminosidade de um objeto e varia do 0 (para o preto) até o 100 (para o branco), a^* é uma medida do vermelho ($a^* +$) ou do verde ($a^* -$); b^* é uma medida do amarelo (b^* positivo) ou do azul (b^* negativo). Juntos estes três parâmetros definem a intensidade da cor conforme a CIE (que são recomendados pela Comissão Internacional de Iluminação).

4.6.7 *Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)*

As amostras de filmes de GC e CBNF foram montadas em “stubs” e metalizadas com uma fina camada (20 nm) de ouro no metalizador Quorum QT150ES, em seguida, foram examinados em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG-FEI, com uma tensão de aceleração de 20 kV.

4.6.8 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

Os filmes foram analisados em equipamento Shimadzu modelo TGA-50 sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min a uma razão de aquecimento de 10 °C/ min no intervalo de temperatura de 25°C a 800°C. A massa utilizada para cada filme variou de 12 a 13 mg.

4.6.9 *Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

As análises de FTIR dos filmes foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Química de Produtos Naturais na Embrapa Agroindústria Tropical. Para obtenção dos espectros utilizou-se um espectrofotômetro Varian/620-IR usando o modo de reflexão total atenuada (ATR) com faixa de comprimento de onda: 4000 - 400 cm^{-1} a uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.6.10 *Difração de raios X (DRX)*

As medidas de difração de raios X foram feitas com o equipamento PANalytical X'PertPro MPD, onde as formas de pó das amostras foram expostas à radiação de Co em 40 kV e 40 mA, com incrementos de 1° min^{-1} e digitalizadas na escala 2θ na faixa de 5° a 99,98°. As curvas de difração foram obtidas utilizando o software Origin 8.0 e os índices de

crystalinidade foram calculados por deconvolução com base nos picos (cristalinos e amorfos) das curvas de difração de raios X com citado no item 4.5.3.

4.6.11 Análise estatística

Os dados obtidos foram analisados e interpretados por método estatístico, utilizando o software Statistics® versão 10. As Diferenças significativas entre as amostras foram determinadas pelo teste de Tukey ao nível de confiança de 95%.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização da Goma de cajueiro purificada

ANDRADE, S. CARLOS KELITA. Goma De Cajueiro Processada Por Extrusão. 2012.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BROUWER, M. T. et al. Predictive model for the Dutch post-consumer plastic packaging recycling system and implications for the circular economy. **Waste Management**, v. 71, p. 62–85, 2018.

LEITE, Á. J. et al. The potential of cashew gum functionalization as building blocks for layer-by-layer films. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 849–857, 2017.

SHIMIZU, M.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 1–7, 2016.

ANDRADE, S. CARLOS KELITA. Goma De Cajueiro Processada Por Extrusão. 2012.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BROUWER, M. T. et al. Predictive model for the Dutch post-consumer plastic packaging recycling system and implications for the circular economy. **Waste Management**, v. 71, p. 62–85, 2018.

LEITE, Á. J. et al. The potential of cashew gum functionalization as building blocks for layer-by-layer films. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 849–857, 2017.

SHIMIZU, M.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 1–7, 2016.

ANDRADE, S. CARLOS KELITA. Goma De Cajueiro Processada Por Extrusão. 2012.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BROUWER, M. T. et al. Predictive model for the Dutch post-consumer plastic packaging recycling system and implications for the circular economy. **Waste Management**, v. 71, p. 62–85, 2018.

LEITE, Á. J. et al. The potential of cashew gum functionalization as building blocks for layer-by-layer films. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 849–857, 2017.

SHIMIZU, M.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 1–7, 2016.

ANDRADE, S. CARLOS KELITA. Goma De Cajueiro Processada Por Extrusão. 2012.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BROUWER, M. T. et al. Predictive model for the Dutch post-consumer plastic packaging recycling system and implications for the circular economy. **Waste Management**, v. 71, p. 62–85, 2018.

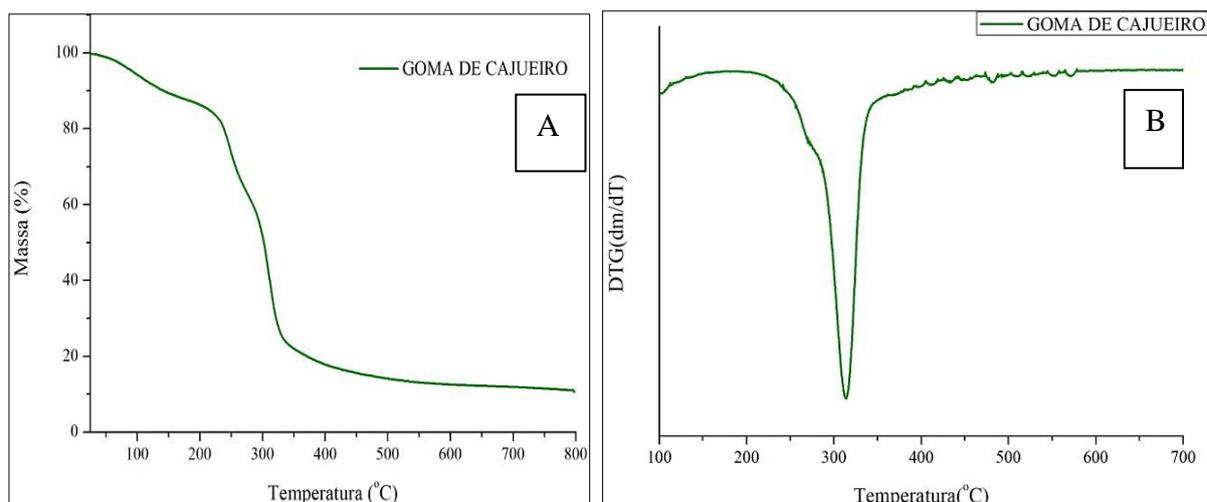
LEITE, Á. J. et al. The potential of cashew gum functionalization as building blocks for layer-by-layer films. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 849–857, 2017.

SHIMIZU, M.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 1–7, 2016.

5.1.1 análise Termogravimétrica (TGA)

A curva termogravimétrica da goma de cajueiro e sua respectiva derivada são apresentadas na Figura 11, no qual demonstra o seu comportamento da decomposição térmica. Observa-se um primeiro evento de perda de massa, entre 70 e 80 °C, devido à perda da água de adsorção, por meio da quebra das pontes de hidrogênio existentes, ou a volatilização de solventes, o que corrobora com os dados obtidos por Oliveira *et al.*, (2018) e também com estudos utilizando outros polissacarídeos (CARBINATTO *et al.*, 2012; SHI; GUNASEKARAN, 2008).

Figura 11-Curvas termogravimétricas (A) e DTG (B) da goma de cajueiro purificada.



Fonte: Autor, 2018.

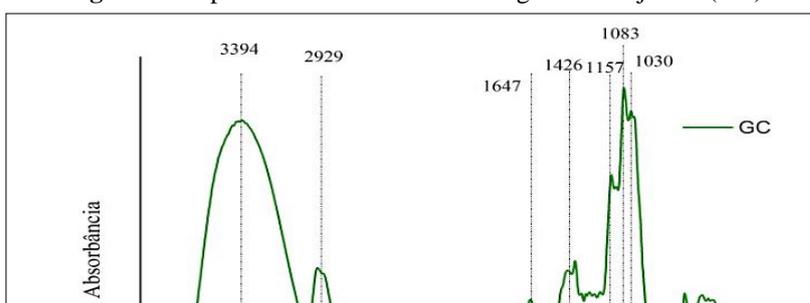
O segundo evento mostra o início da degradação da goma de cajueiro que ocorreu em 226 °C, onde a perda de massa foi associada à degradação de componentes polissacarídicos. A degradação térmica em polissacarídeos ocorre através da cisão aleatória das ligações glicosídicas, seguidas pela decomposição do material (GLIKO-KABIR *et al.*, 1999). Em geral, a principal decomposição dos polissacarídeos começa acima de 200°C, como é relatado em estudos anteriores (MOTHÉ; RAO, 2000; BÁNEGAS *et al.*, 2013; FARIA *et al.*, 2011).

A temperatura de degradação final, terceiro evento, ocorreu em 343°C, e a temperatura máxima de decomposição foi em 315°C. No intervalo de temperatura de 226 °C e 343°C a goma de cajueiro apresentou perda de massa de 62%, valor próximo ao relatado em outras pesquisas (FREITAS *et al.*, 2010; MOTHÉ; DE FREITAS, 2014).

5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Através da Figura 12 é possível observar as principais bandas dos espectros de FTIR da goma de cajueiro. Bandas largas de absorção entre 3200 – 3600 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento O-H em grupamentos hidroxila, e as bandas em torno de 2929 estão relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico de C-H (PAULA *et al.*, 2012). Outras bandas de absorção podem ser observadas em torno de 1647 cm^{-1} correspondente à flexão do grupo O–H a partir de moléculas de água ligada (ABREU *et al.*, 2012). Estiramentos intensos em 1157 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} são referentes a vibrações de estiramento do grupo C–O–C, a partir de ligações glicosídicas e flexões do grupo OH a partir de álcoois (HASNAIN *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Figura 12-Espectros de infravermelho da goma de cajueiro (GC).



Fonte: Autor, 2018.

A Tabela 4 ilustra as atribuições das frequências de absorção obtidas da goma de cajueiro, cujas frequências mostraram-se na mesma ordem de grandeza quando comparadas com dados da literatura De Souza, (2014) e Cunha *et.al.*, (2007).

Tabela 4-Atribuições das principais bandas de absorção do espectro na região.

FREQUÊNCIAS (cm ⁻¹)			ATRIBUIÇÕES
Experimental	Literatura*	Literatura**	
3394	3415	3700 a 3000	$\nu(\text{OH})$ de álcool
2929	2934	2924 e 2893	$\nu(\text{CH})$
1647	1647	1650	$\delta(\text{OH})$ de H ₂ O adsorvida
1426	1375	1415	$\delta(\text{CH}_2)$ e $d(\text{C-OH})$
1157	1159		$\nu(\text{O - C-O})$

*De Souza, (2014).

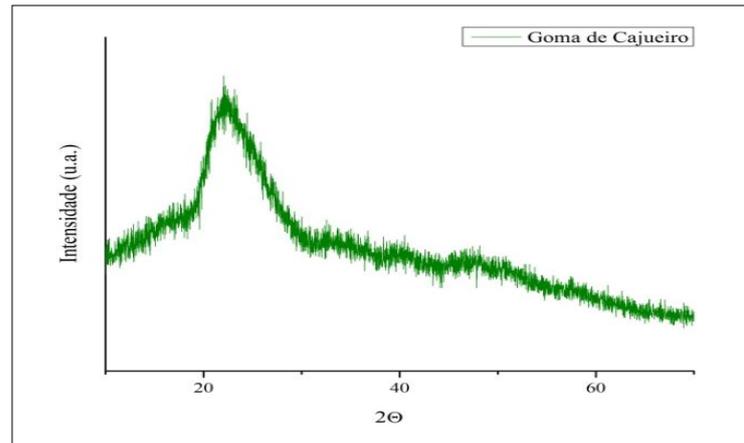
** Cunha *et.al.*, (2007).

Fonte: Autor, 2018.

5.1.3 Difração de raios X (DRX)

A Figura 13 mostra o difratograma de raios X da goma de cajueiro, no qual apresentou padrões típicos de goma de cajueiro com um amplo pico de difração 2θ em 23° devido sua conformação amorfa (OLIVEIRA *et al.*, 2014; OKOYE *et al.*, 2012). O índice de cristalinidade (IC) estimado com base no software deconvolution foi de 45%, valor superior ao encontrado por Andrade (2012). Variações do percentual amorfo e cristalino da goma de cajueiro podem ser atribuídas a alterações na conformação molecular após o processamento do polímero (ANDRADE *et al.*, 2013).

Figura 13-Difratograma de raios X da goma de cajueiro purificada.



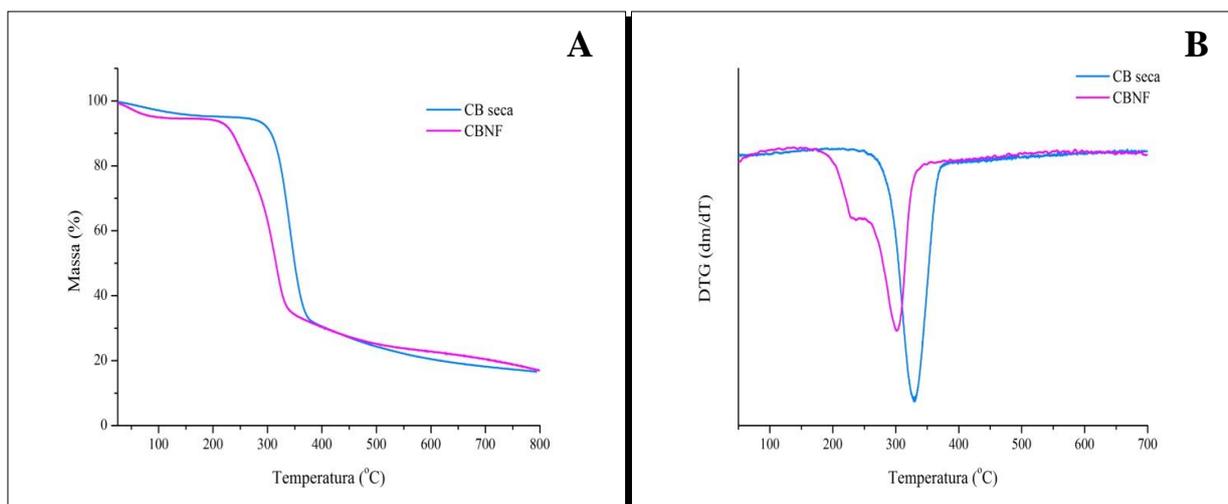
Fonte: Autor, 2018.

5.2 Caracterização da CB seca e CBNF

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas (TGA e DTG) da CB seca e CBNF encontram-se na **Figura 14**. As duas amostras apresentaram curvas semelhantes de degradação e estabilidade em temperaturas elevadas. Observa-se, inicialmente, uma pequena perda de massa (4-6%) em torno de 100 °C devido à perda de água, como também foi observado por Mohammadkazemi et.al. (2015). O segundo evento de perda de massa foi em torno de 310 °C para CB seca e 247 °C para CBNF (**Figura 14 A e Tabela 5**) foi atribuído ao início do processo de decomposição (Tonset) das amostras devido a degradação das cadeias glicosídicas que compõem a celulose (VAZQUEZ *et al.* 2013).

Figura 14-Curvas termogravimétricas TGA (A) e DTG (B) da CB.



Fonte: Autor, 2018.

A Tabela 5 apresenta as temperaturas iniciais e máximas de degradação, e o percentual de perda de massa para as duas amostras analisadas. Observa-se que os picos iniciais de decomposição e de temperatura máxima de degradação (Tmax) da CBNF são, visivelmente, inferiores aos picos encontrados para CB seca, demonstrando menor estabilidade térmica. Este fato pode ser associado ao aumento da superfície de contato das fibras após o processo de oxidação a TEMPO (presença dos grupos carboxilatos de sódio) e a nanofibrilação, ou seja, uma maior exposição das fibras faz com estas se degradem em temperaturas mais baixas (FUKUZUMI *et al.*, 2010). A resistência térmica da celulose, também, pode ser afetada pela cristalinidade e regiões intermoleculares de ligação de hidrogênio. Portanto, a reduzida região de cristalinidade pode contribuir para a degradação das fibras a uma temperatura mais baixa, o que foi confirmado pela análise de DRX (KAWEE *et al.*, 2018). A degradação térmica da celulose nanofibrilada ocorrida em temperatura próximas a 301°C também foi relatada em pesquisas anteriores (TUZZIN *et al.*, 2016; DAMASIO., 2015).

Tabela 5- Temperatura de degradação inicial (Tonset), Temperatura máxima de degradação (Tmáx), Percentuais de perda de massa da CB e CBNF.

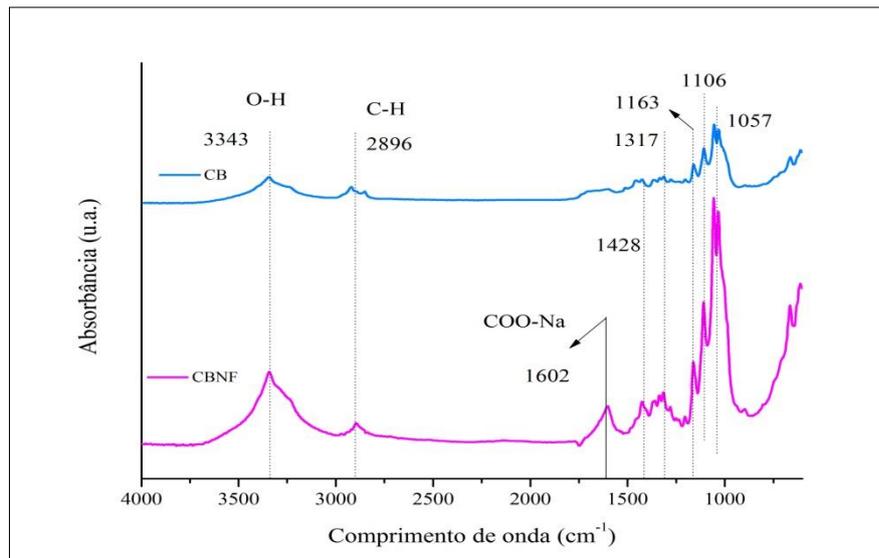
Amostra	T _{onset} (°C)	T max (°C)	Perda de massa (%)
CB	310	329	74%
CBNF	247	301	62%

5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 15 encontram-se os espectros de FTIR da CB seca e da CBNF e confirmam a presença de bandas características de celulose bacteriana. Além das bandas típicas de celulose, observou-se nos espectros da CBNF a banda 1602 cm⁻¹ correspondente a C = O, confirmando a formação de grupos carboxilatos devido à oxidação da celulose (ZHANG *et al.*, 2016). A região em torno de 3343 cm⁻¹ corresponde vibrações de alongamento de OH de grupos hidroxilas e bandas próximas a 2896 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento C-H e estiramento assimétrico de CH₂ (TAVARES *et al.*, 2012). Devido à natureza

hidrofílica das fibras, os espectros mostram bandas na faixa de 1603-1640 cm^{-1} , que representa a vibração de flexão OH da água absorvida (C.S CHANDRA *et al.*, 2016). Bandas referentes às ligações H-C-H e O-C-H podem ser encontrados em 1425 – 1435 cm^{-1} , e bandas em torno de 1160 cm^{-1} e 1057 cm^{-1} são atribuídas às ligações C-O-C e C-O-H respectivamente (GEA *et al.*, 2011).

Figura 15- Espectros de FTIR para CB e CBNF.

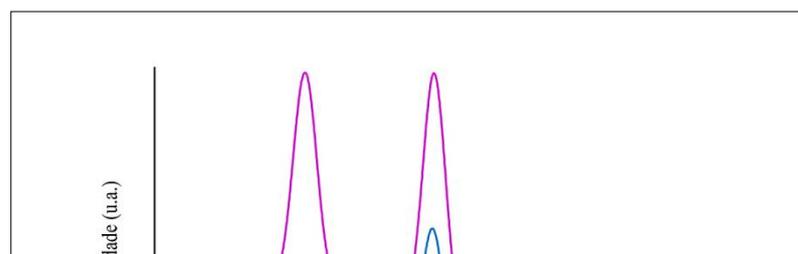


Fonte: Autor, 2018.

5.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X da CB e da CBNF (Figura 16) apresentaram padrões típicos de celulose do tipo I e II, com ombros e picos nos ângulos de difração 2θ em 11,8°, 14,4°, 16,9°, 22,8° e 34,4° para CB e 14,6°, 22,9° e 34,5° para CBNF. Os picos de cristalinidade próximos de 14°, 16° e 22° indicam a presença de celulose tipo I, predominantes em celulose secretada por bactérias, e correspondem aos planos cristalográficos (101), (10 $\bar{1}$) e (002) (CASTRO *et al.*, 2011; TSOUKO *et al.*, 2015).

Figura 16- Difratogramas de raios X da CB e CBNF.



Fonte: Autor, 2018.

A CBNF apresentou uma pequena diferença no percentual de cristalinidade (81%) que a CB purificada e seca (83%), possivelmente, devido à danificação das nanofibras, após o pré-tratamento químico e o processo mecânico, como a nanofibrilação, causando a quebra de regiões amorfas e cristalinas (KAWEE *et al.*, 2018; LAVOIANE *et al.*, 2012; IWAMOTO *et al.*, 2007; LAVORATTI, 2015). Embora tenha ocorrido essa pequena diminuição no percentual de cristalinidade das amostras analisadas, os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura, que apresentam percentuais de cristalinidade entre 60-90% (WU *et al.*, 2017; FANG, CATCHMARK, 2015; PECORARO *et al.*, 2008; TSOUKO *et al.*, 2015). O grau de cristalinidade da celulose bacteriana é uma de suas características mais importantes, pois proporcionam ao material maior resistência à tração e maior rigidez (GHAREHKHANI *et al.*, 2015), além de contribuir para a estabilidade térmica (KAWEE *et al.*, 2018).

5.3 Caracterização dos filmes de goma de cajueiro e CBNF

5.3.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes são obtidas por ensaios de tração que expressam a resistência do material ao alongamento e ao rompimento, quando submetido à tração. É uma propriedade bastante relatada na literatura, uma vez que está associada com o desempenho mecânico desses materiais durante o processamento, manuseio e estocagem (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002; DEBIAGI *et al.*, 2010).

Na **Tabela 6** são apresentados os resultados do ensaio de tração utilizado para caracterizar as propriedades mecânicas dos filmes produzidos com goma de cajueiro (GC) e celulose bacteriana nanofibrilada (CBNF). Foram determinados os módulos de resistência a tração (σ), alongação na ruptura (ϵ) e módulo de elasticidade (**E**) ou de Young (**Y**).

Tabela 6- Média e desvio padrão das propriedades mecânicas dos filmes de goma de cajueiro e celulose bacteriana nanofibrilada. σ (resistência à tração), ϵ (alongação a ruptura), Y (módulo de Young).

Formulação	% GC	%CBNF	σ (MPa)	ϵ (%)	Y (GPa)
T1	100	0	0,57 \pm 0,11 ^f	20,01 \pm 3,08 ^a	0,02 \pm 0,003 ^g
T2	75	25	35,59 \pm 5,24 ^e	6,56 \pm 0,83 ^b	1,09 \pm 0,102 ^f
T3	62,5	37,5	45,40 \pm 7,13 ^e	5,90 \pm 0,61 ^b	1,93 \pm 0,223 ^e
T4	50	50	66,00 \pm 10,46 ^d	5,20 \pm 0,71 ^b	3,22 \pm 0,288 ^d
T5	37,5	62,5	79,25 \pm 8,16 ^c	6,00 \pm 0,59 ^b	3,22 \pm 0,285 ^d
T6	25	75	93,58 \pm 6,21 ^b	6,01 \pm 0,40 ^b	3,87 \pm 0,292 ^c
T7	12,5	87,5	101,50 \pm 9,38 ^b	6,14 \pm 0,73 ^b	4,32 \pm 0,327 ^b
T8	0	100	119,33 \pm 5,37 ^a	5,80 \pm 1,18 ^b	6,69 \pm 0,564 ^a

*Médias com a mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente em relação as formulações utilizadas pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Os filmes T1 (100% GC) e T8 (100% CBNF) apresentaram uma grande diferença nas propriedades mecânicas analisadas. Como esperado, o filme T8 obteve propriedades mecânicas marcadamente superiores em relação ao filme de goma de cajueiro (T1). Este fato pode ser atribuído a rede tridimensional formada por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares e a elevada cristalinidade da estrutura da celulose bacteriana (CACICEDO *et al.*, 2016), além do fato de que a goma de cajueiro possui, em sua maioria, regiões amorfas. Comparando todos os filmes, houve um aumento significativo da resistência a tração de 0,56 MPa (T1) para 101,50 MPa (T7) com a adição de CBNF, conferindo aos filmes com goma de cajueiro uma maior resistência. Observou-se que a resistência a tração dos filmes T2 (35 MPa) e T3 (45 MPa) não mostraram diferença significativa entre si, e que a adição da concentração mínima de CBNF (25%) aumentou a resistência e o módulo de Young em, aproximadamente, 62 e 54 vezes, respectivamente, apresentando um comportamento semelhante ao de polímeros sintéticos como o polipropileno (PP) que possui resistência à tração de 30-45 MPa e módulo de elasticidade (Young) de 1,0-1,5 Gpa e ao policloreto de vinila (PVC) (35,2 \pm 2,7 MPa)

(RUKA *et al.*, 2014; CACICEDO *et al.*, 2016; BANEGAS, 2011). Portanto, observa-se que para estes resultados os filmes apresentaram propriedades apropriadas para aplicação em alimentos.

Os valores obtidos para resistência a tração e módulo de Young para os filmes adicionados com 50% em peso de CBNF foram superiores ao relatado por Soykeabkaew *et al.* (2012), que após adição de nanofibrilas de celulose bacteriana (na mesma proporção do presente estudo), em filmes de amido puro, obtiveram resistência de 58 MPa e módulo de 2,6 Gpa. Melhores propriedades mecânicas também foram relatadas por Viana *et al.* (2018) em filmes de CBNF e pectina (105,57 MPa; 1,97%; 10,1 GPa).

Os resultados apresentados para o módulo de elasticidade (módulo de Young) tiveram comportamento semelhante aos resultados de resistência a tração, onde os filmes aumentaram significativamente de 0,02 GPa para 4,32 GPa, com a adição gradativa de CBNF atribuindo aos filmes maior rigidez. O valor do módulo encontrado para o filme T3 (37,5% de CBNF) foi semelhante ao encontrado por Banegas (2011) para filmes de PVC formados pelo processo de *casting* e extrusão ($1,93 \pm 0,287$ GPA). Nos filmes T4 e T5, não houve diferença significativa no módulo de elasticidade.

A elongação na ruptura apresentou resultados com diferença significativa, apenas, para o filme T1 (ϵ 20,01%), em todas as outras formulações a adição de CBNF provocou uma diminuição na capacidade de alongamento dos filmes equivalente a 70%, ou seja, a concentração de 25% de CBNF foi o suficiente para diminuir a elongação sem que houvesse diferença significativa com os tratamentos com maiores concentrações de CB fazendo com que os filmes mantivessem o mesmo comportamento de elongação (ver apêndices). Isto pode ser explicado pelo fato de que a matriz do filme se torna mais coesa e firme na presença de concentrações de CBNF e devido à maior quantidade de ligações intermoleculares, que reduzem a elongação. Em estudos com filmes de celulose bacteriana oxidada e nanofibrilada Wu & Cheng (2017) encontraram valores de elongação (2,8%) inferiores ao encontrado no presente estudo (média de 6,0% com/sem a presença de goma de cajueiro), o que pode ser atribuído ao processo de nanofibrilação utilizado, ao teor de carboxilatos provenientes da oxidação a TEMPO, além das diferentes concentrações de CB utilizada (WU *et al.*, 2017). Viana *et al.* (2018), que estudou filmes de CBNF e/ou pectina, encontraram elongação de 1,97 % para filmes com 100% de CBNF sem pectina, resultado inferior ao filme T8 (5,80%), o que se explica pelo fato de os autores daquele trabalho terem usado outro plastificante (sorbitol), em concentração menor (20%).

5.3.2 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água, basicamente, refere-se ao transporte de moléculas de água através do filme (AZEREDO *et al.*, 2017). É uma propriedade bastante relevante, uma vez que está relacionada com a função das embalagens de prevenir ou reduzir a transferência de umidade do ambiente para o alimento. Valores mínimos de PVA indicam que a transferência de umidade foi baixa (MUKURUBIRA *et al.*, 2017).

Na **Tabela 7** encontram-se os resultados para permeabilidade ao vapor de água. O filme com 100% de goma de cajueiro (T1) foi o que apresentou maior permeabilidade ($4,55 \text{ g.mm.kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$). Este fato pode ser atribuído a interação da água com a goma de cajueiro. Em polímeros hidrofílicos, tais como a goma, as moléculas de água dissolvem parcialmente as moléculas de GC formando um gel e a estrutura mais compacta é perdida, aumentando a mobilidade das cadeias e do coeficiente de difusão de água, o que provoca a diminuição nas propriedades de barreira (PEREDA *et al.*, 2012). Estudos relatam que a transmissão de vapor de água através de um material pode ser influenciada por diversos fatores como o balanço da natureza hidrofílica / hidrofóbica dos componentes do filme, a cristalinidade, a tortuosidade da via de difusão de água e a presença de defeitos superficiais ou estruturais (OLIVEIRA *et al.*, 2018; LUDUEÑA *et al.*, 2012; PIÑEROS-HERNANDEZ *et al.*, 2017, VERSINO & GARCIA, 2014).

Tabela 7-Permeabilidade ao vapor de água (PVA), Percentual de matéria insolúvel (MI) e Umidade.

Formulação	% GC	%CBNF	P _{Va} (g.mm.kPa ⁻¹ .h ⁻¹ .m ⁻²)	MI (% , m/m)	Umidade %
T1	100	0	4,55 ± 0,43 ^{a*}	4,69 ± 1,99 ^f	10,71 ± 0,85 ^a
T2	75	25	2,93 ± 0,36 ^b	12,25 ± 3,10 ^f	7,89 ± 1,34 ^b
T3	62,5	37,5	2,54 ± 0,42 ^{bc}	23,52 ± 1,89 ^e	8,41 ± 0,17 ^b
T4	50	50	2,60 ± 0,18 ^{bc}	37,86 ± 2,08 ^d	8,42 ± 0,25 ^b
T5	37,5	62,5	2,56 ± 0,18 ^{bc}	48,45 ± 4,75 ^c	8,80 ± 0,80 ^b
T6	25	75	2,58 ± 0,22 ^{bc}	56,91 ± 3,06 ^{cb}	7,73 ± 0,69 ^b
T7	12,5	87,5	2,51 ± 0,21 ^{bc}	63,31 ± 2,04 ^b	8,91 ± 1,10 ^b
T8	0	100	2,10 ± 0,22 ^c	82,53 ± 9,10 ^a	9,23 ± 0,18 ^b

*Médias com a mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente em relação as formulações utilizadas pelo teste de Tukey (p>0,05).

Na literatura, em matrizes conhecidas por sua alta PVA, como a goma de cajueiro, as nanoceluloses melhoram as propriedades à medida que são adicionados, entretanto, nos filmes T3, T4, T5, T6 e T7, isso não aconteceu. O uso de 25% de CBNF no filme T2 foi suficiente para diminuir, significativamente, a permeabilidade para $2,93 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, entretanto os demais filmes não diferiram entre si, com exceção do T8 (100% CBNF), que apresentou a menor PVA ($2,10 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), devido à ausência de GC em sua composição. A presença de moléculas ou partículas de GC entre as fibras de celulose aumenta o espaçamento entre as fibrilas e, portanto, pode promover maior difusividade do vapor de água através do filme (HASSAN *et.al.*, 2016). Contudo, observou-se que a incorporação, mesmo em concentrações elevadas (75%), de goma de cajueiro não comprometeu a propriedade de permeabilidade quando comparado aos tratamentos T3, T4, T5, T6, T7 .

Rodrigues *et.al.* (2014) analisaram a influência do amido de mandioca e da cera de carnaúba nas propriedades físicas de filmes elaborados à base de goma de cajueiro e encontraram valores entre $3,36 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e $5,99 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Esses valores foram maiores do que os encontrados neste estudo, isso pode estar relacionado com as diferentes concentrações dos componentes utilizados na formulação dos filmes e com a estrutura das matrizes, visto que no presente estudo utilizou-se goma de cajueiro e celulose bacteriana. Os filmes compostos de goma de cajueiro e CBNF apresentaram excelente propriedade de permeabilidade ao vapor de água quando comparados aos filmes biodegradáveis da tabela 1, e ao celofane cuja PVA é em torno de $7,27 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Soni *et al.* (2016) estudaram filmes bionanocompósitos à base de quitosana e nanofibras de celulose oxidadas com TEMPO e verificaram que o aumento da concentração de nanofibras de celulose causou uma diminuição gradual na permeabilidade dos filmes. Este comportamento corrobora os dados encontrados neste trabalho e os dados relatados por VIANA *et al.* (2018), que observaram em filmes de CBNF, pectina e purê de frutas a redução da PVA com o aumento da concentração da CBNF.

Em estudos realizados pelo grupo de pesquisa com filmes (*all cellulose composite*) a base de celulose nanofibrilada (oxidada a TEMPO) e nanocristais de celulose observou-se comportamento semelhante ao do presente trabalho com PVA variando entre 2,2 - 3,5 $\text{g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (resultados ainda não publicados) (DO NASCIMENTO, 2017). Observa-se, também, que a PVA do filme T2, mesmo, contendo 75% de goma de cajueiro e, apenas, 25% de CBNF apresentaram propriedades de barreira comparáveis aos filmes *all cellulose composite* contendo concentrações de 0, 2,5, 5 e 7% de nanocristais de celulose .

5.3.3 Solubilidade e Umidade

A solubilidade é uma importante propriedade, pois refere-se à desintegração do filme quando exposto à água, além de direcionar a aplicação do filme como embalagens de produtos alimentícios. A integridade do filme quando expostos a sistemas aquosos é determinante quando o objetivo é a preservação de alimentos com elevada atividade de água (FAKHOURI *et al.*, 2007; OZDEMIR; FLOROS, 2008). Porém a total solubilização em água mostra-se vantajosa para filmes comestíveis, onde o este é consumido juntamente com o produto.

A Tabela 7 mostra a quantidade de matéria insolúvel (% MI) presente nos filmes produzidos, no qual o filme T1 apresentou o menor percentual de matéria insolúvel (MI = 4,69%), como era esperado devido à hidrofiliabilidade da goma de cajueiro. Observou-se também que com o aumento das concentrações de CBNF e a diminuição nas concentrações de goma, a quantidade de material insolúvel nos filmes aumentou gradativamente de 4,69% (T1 – 100% GC) para 82,53% (T8 – 100% CBNF). Viana *et al.*, (2018) constataram (para filmes de pectina e/ou CBNF contendo purê de frutas) que quanto maior o conteúdo de CBNF, maior era a resistência à água. Este comportamento é atribuído a celulose que, de acordo com Lindman, Karlström e Stigsson (2010), é uma molécula anfifílica com fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares e interações hidrofóbicas que impedem a solubilização em água. Martins *et al.* (2009) e Almeida *et al.* (2013) relatam que a adição de celulose bacteriana a matrizes de amido de milho e amido de batata proporcionaram menor solubilidade aos filmes formados.

Com relação ao teor de umidade, os valores variaram entre 9,23 a 10,71%, na qual verificou-se que a única formulação que diferiu significativamente dentre as demais foi o filme contendo 100% GC (T1), apresentando o maior teor de umidade (*Tabela 7*). Este resultado pode ser explicado devido à composição da goma, que dá um caráter hidrofílico aos filmes, ou seja, facilita a absorção de água, ocasionando o entumescimento dos filmes, assim prejudicando a sua aplicabilidade em condições úmidas (SHIMIZU; SAITO; ISOGAI, 2016).

5.3.4 Cor

A análise colorimétrica foi realizada com a finalidade de avaliar a mudança de coloração entre as formulações dos filmes elaborados, assim foram analisadas as coordenadas L, a* e b*. Para a coordenada L*, que caracteriza a luminosidade do filme, os resultados variaram entre 81 a 90, na qual observou-se que houve diferenças significativas ($P < 0,05$) dentre as formulações (Tabela 8).

Tabela 8- Valores médios e desvio padrão da opacidade (OP) e dos parâmetros L, a* e b* para as formulações dos filmes elaborados.

Formulação	% Goma de cajueiro	%CBNF	L	a*	b*	OP (A.nm.mm ⁻¹)
T1	100	0	81,49 ± 0,02 ^{h*}	1,45 ± 0,02 ^a	13,90 ± 0,01 ^a	472,75 ± 61,92 ^a
T2	75	25	84,38 ± 0,20 ^e	0,80 ± 0,07 ^b	12,06 ± 0,42 ^c	755,58 ± 87,46 ^b
T3	62,5	37,5	83,75 ± 0,39 ^f	0,79 ± 0,11 ^b	14,14 ± 0,02 ^a	759,59 ± 133,30 ^b
T4	50	50	83,03 ± 0,02 ^g	0,82 ± 0,03 ^b	13,37 ± 0,03 ^b	841,34 ± 99,14 ^b
T5	37,5	62,5	86,45 ± 0,02 ^c	0,22 ± 0,02 ^d	11,37 ± 0,03 ^d	810,53 ± 125,66 ^b
T6	25	75	85,41 ± 0,08 ^d	0,41 ± 0,02 ^c	13,26 ± 0,13 ^b	839,55 ± 81,08 ^b
T7	12,5	87,5	88,90 ± 0,09 ^b	-0,09 ± 0,01 ^e	8,56 ± 0,11 ^e	652,71 ± 37,77 ^{ab}
T8	0	100	90,18 ± 0,03 ^a	-0,42 ± 0,09 ^f	7,25 ± 0,10 ^f	684,92 ± 51,85 ^{ab}

*Médias com a mesma letra não diferem significativamente em relação as formulações utilizadas pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Para a coordenada a*, houve uma tendência ao vermelho nos filmes T1, T2, T3, T4, T5 e T6 (valores positivos) (Tabela 8), sendo mais significativo na formulação com 100% de goma de cajueiro (T1). As formulações com teores medianos de CBNF e GC não diferiram entre si (T2, T3 e T4), apresentando-se vermelhos. Observou-se também que os filmes com as maiores porcentagens de CBNF (T7 e T8), apresentaram-se com tonalidade tendendo ao verde (valores negativos).

Para o parâmetro b*, houve uma tendência ao amarelo (valores positivos) para todas as formulações, sendo o mais significativo na formulação T1. Observou-se que as formulações T7 e T8 contendo as maiores porcentagens de CBNF apresentaram os menores valores da coordenada b*, indicando uma tendência ao azul (Tabela 8).

Correlacionando os dados obtidos nas coordenadas L e a*, nota-se que as formulações com as maiores porcentagens de goma de cajueiro mostraram-se menos brancas e mais vermelhas, este fato pode ser justificado pela presença de açúcar na goma de cajueiro,

como por exemplo a galactose, assim com o processo de elaboração e secagem dos filmes ocorre a caramelização desses açúcares (reação de Maillard), o que torna os filmes menos brancos e com coloração avermelhada (ANDRADE, 2012; LEITE *et al.*, 2017). Andrade (2012), analisando a cor da goma de cajueiro, verificou que para a coordenada L apresentou um valor de 78,48, para a coordenada a* apresentou um valor de 2,01 e para a coordenada b* apresentou um valor de 11,67, estes valores apresentaram-se na mesma ordem de grandeza dos encontrados na formulação T1 com 100% de goma de cajueiro.

5.3.5 Opacidade

A opacidade é um parâmetro importante a ser considerado, uma vez que indica a quantidade de luz que atravessa o filme (SAURABH *et al.*, 2013). Valores elevado de opacidade indicam que houve menor quantidade de luz transpassada pelo filme, portanto menor transparência (PINHEIRO *et al.*, 2010). Na literatura é reportado que o grau de transparência do filme dependerá da estrutura do polímero utilizado, se mais amorfo será mais transparente e, se mais cristalino será mais opaco (CRIPPA, 2006). A opacidade é vantajosa para embalagens cujo produto pode sofrer alterações com a incidência de luz, como em casos de alimentos com alto teor lipídico que sofrem com o processo de foto-oxidação (PINHEIRO, *et al* 2010), porém para embalagens de alimentos que exigem transparência a opacidade, em filmes e embalagens, se torna indesejável.

Observou-se na *Tabela 8* que o filme T1 (100% GC) apresentou a menor opacidade (472,75 A.nm.mm⁻¹), portanto a maior transparência. Este comportamento é atribuído à estrutura predominantemente amorfa da goma de cajueiro, que permite que a luz atravesse o filme com mais facilidade.

Almeida *et al.* (2013) estudaram filmes utilizando celulose bacteriana e fécula de batata e verificaram que os filmes formados com maiores concentrações de CB apresentaram opacidade elevada. Esta característica foi atribuída ao comportamento da morfologia e da estrutura cristalina da CB que provoca o desvio do feixe de luz incidente proporcionando maior opacidade, o que corrobora com os dados obtidos neste trabalho, no qual o filme T2 (com a adição de 25% de CBNF) proporcionou um aumento significativo de 59% na opacidade quando comparado ao filme T1, aumento este que, segundo Almeida *et al.* (2013),

pode estar relacionado com a estrutura cristalina da CBNF.

Entretanto, observando as formulações T7 e T8, nota-se que não ocorreu uma linearidade no aumento da opacidade com o aumento da concentração de CBNF, o que pode ser explicado pelas menores concentrações (12,5 e 0%) de GC nos respectivos filmes. Observou-se também que o aumento de CBNF não foi suficiente para que houvesse uma diferença significativa entre alguns filmes (T2, T3, T4, T5 e T6), acredita-se que este comportamento pode estar relacionado com a relação das proporções entre a GC e CBNF na formulação dos filmes.

5.3.6 Aspecto Visual

A Figura 17 ilustra os filmes produzidos com as diferentes concentrações de CBNF e CB. Os filmes apresentaram-se homogêneos, flexíveis e fácil manuseio (com exceção do T8). O filme T8 apresentou instabilidade, devido à alta absorção de umidade da goma de cajueiro, o que provocou em alguns testes a perda estrutural do filme.

Figura 17 Figura 17 ilustra os filmes produzidos com as diferentes concentrações de CBNF e CB. Os filmes apresentaram-se homogêneos, flexíveis e fácil manuseio (com exceção do T8). O filme T8 apresentou instabilidade, devido à alta absorção de umidade da goma de cajueiro, o que provocou em alguns testes a perda estrutural do filme.

Figura 17- Filmes produzidos com as diferentes concentrações de CBNF e GC.

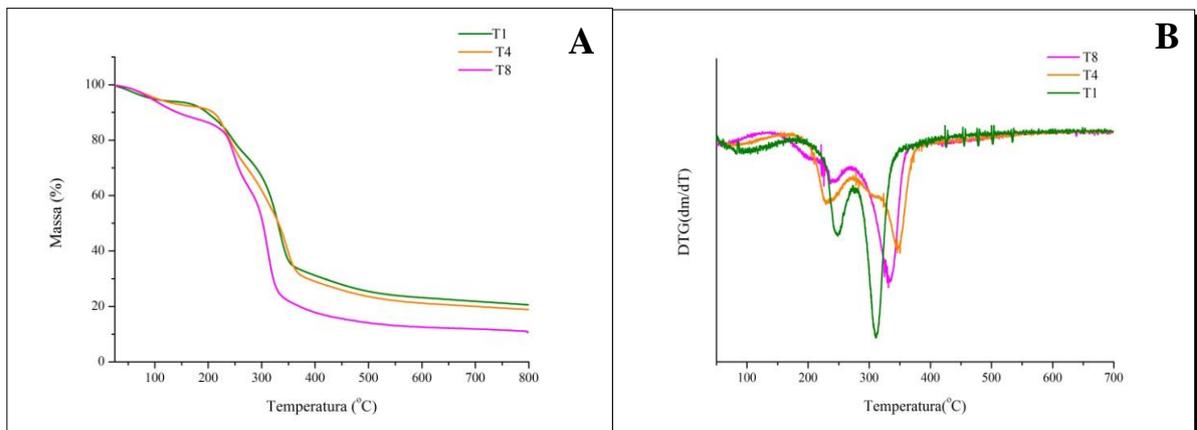


Fonte: Autor, 2018.

5.3.7 Análise Termogravimétrica – TGA

As curvas termogravimétricas dos filmes e suas derivadas (DTG) são apresentadas na Figura 18, no qual demonstra que os filmes T1(100% GC) e T8 (100% CBNF) apresentaram perfis semelhantes aos termogramas de suas respectivas matrizes.

Figura 18-Curvas termogravimétricas TGA (A) e DTG (B) dos filmes T1, T4 e T8.



Fonte: Autor, 2018.

Na Tabela 9 encontram-se as temperaturas de degradação dos filmes. O primeiro evento observado nos filmes T1, T4 e T8 (95, 81 e 200°) está atrelado à evaporação de água adsorvida (OLIVEIRA *et al.*, 2018; MOHAMMADKAZEMI *et al.*, 2015). A segunda região de transição foi observada nas temperatura de 246°C (T1) , 232 °C (T4) e 242°C (T8), no qual foi atribuída ao início da decomposição térmica (Tonset) devido a degradação de componentes polissacarídicos e das cadeias glicosídicas que compõem a celulose, além da evaporação do glicerol. A temperatura de degradação final, terceiro evento, ocorreu em torno

de 350-370°C, e a temperatura máxima de decomposição ocorreu em temperaturas superiores a 310°C.

O aumento na temperatura máxima de decomposição indica uma maior estabilidade térmica aos filmes. O filme T4 obteve o maior valor de Tmax indicando que a combinação de goma de cajueiro e CBNF contribuiu para o aumento da estabilidade térmica do filme, o que poderia ser explicado pelas interação das ligações de hidrogênio presente nas fibras de celulose (WANG *et al.*, 2018). A melhora nas propriedades térmicas de filmes a base de ágar e de proteína com a adição de nanofibras de celulose bacteriana também foi reportada por Wang *et al.*(2018) e Shabanpour *et al.* (2018), respectivamente.

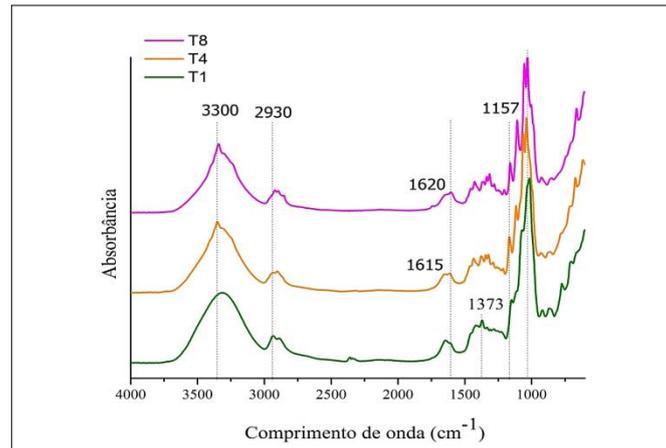
Tabela 9- Temperatura de degradação inicial (Tonset), Temperatura de degradação final (Tendset) Temperatura máxima de degradação (Tmáx) e Percentuais de perda de massa dos filmes T1, T4 e T8.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T max (°C)
T1	246	349	310
T4	232	373	347
T8	242	356	330

5.3.8 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A goma de cajueiro e a celulose possuem semelhanças estruturais associadas ao fato de ambas serem polissacarídeos, portanto os espectros de FTIR (Figura 19) apresentaram algumas bandas comuns a todos os filmes, como uma faixa de absorção ampla em torno de 3300 cm⁻¹, atribuído ao alongamento de grupos hidroxila (O-H), a faixa em torno de 2930 cm⁻¹ (alongamento C-H), e a banda em torno de 1157 cm⁻¹ (com menor intensidade no filme T1), atribuído ao alongamento assimétrico de C-O-C (OLIVEIRA *et al.*, 2014; GEA *et al.*, 2011). Uma banda em 1373 referente a vibrações de estiramento da ligação C – O, foi observada no filme T1(100% GC). Os filmes T4 e T8 composto por celulose bacteriana nanofibrilada apresentaram bandas na faixa de 1615 e 1620 cm⁻¹, atribuído a grupos carboxilato provenientes da oxidação a reagente TEMPO (VIANA *et al.*, 2018).

Figura 19-Espectros de FTIR para os filmes T1 (100%GC), T4 (50%GC-50% CBNF) e T8 (100% CBNF).



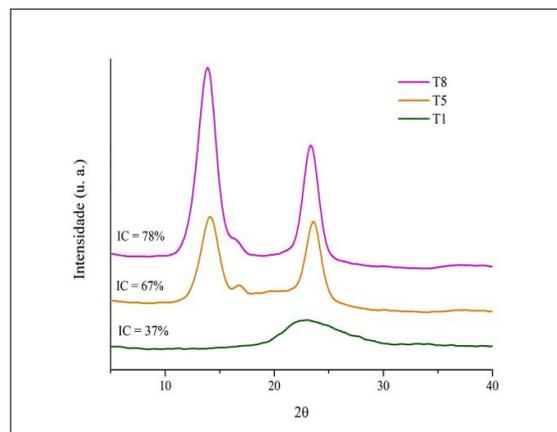
Fonte: Autor, 2018.

5.3.9 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos filmes estão expostos na

Figura 20. O pico encontrado (2θ em 23°) para o filme T1(100% GC) apresentou intensidade semelhante aos encontrados no DRX da goma de cajueiro purificada (Figura 20), sugerindo que a estrutura da GC foi mantida. O índice de cristalinidade (IC) estimado por deconvolução foi de 37%, inferior ao da goma de cajueiro (45%).

Figura 20-Difratogramas dos filmes de goma de cajueiro e CBNF.



Fonte: Autor, 2018.

O difratograma do filme T4 (50% GC + 50% CBNF) apresentou perfil semelhante aos picos característicos de celulose, com picos menos intensos no $2\theta = 22,6^\circ$ e com

cristalinidade de 67%. O aumento da cristalinidade do filme é atribuído a adição de CBNF, visto que o filme T1 não possuía CBNF em sua composição.

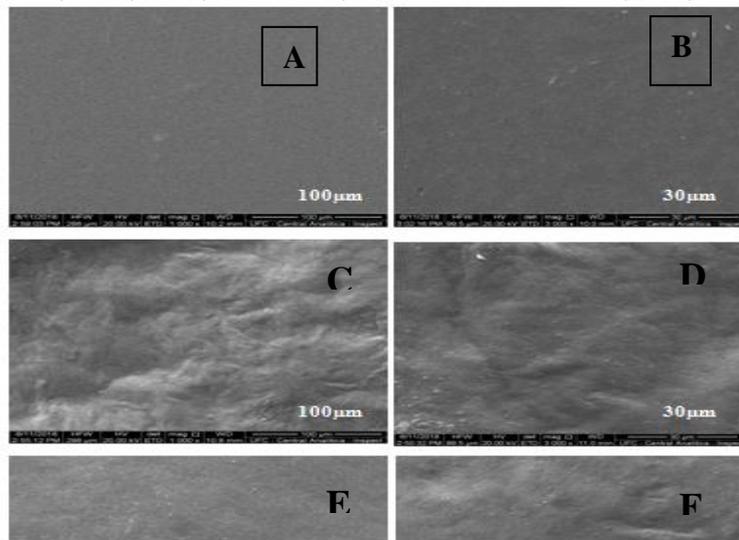
O filme T8 (100% CBNF) apresentou o mesmo padrão do DRX das CBs (*Figura 16*), com picos de cristalinidade próximos de 14° , 16° e 22° característicos de celulose tipo I com ângulos em $2\theta = 14,5^\circ$, $16,6^\circ$ e $22,6^\circ$ referentes aos planos cristalográficos (101), (10 $\bar{1}$) e (002) (CHEN et al., 2013; JIANG; HSIEH, 2013). O índice de cristalinidade (IC) encontrado para o T8 (78%) permaneceu alto quando comparado ao IC da CBNF (83%) do presente estudo, e ao IC (80%) das nanofibras de celulose bacteriana oxidadas a TEMPO relatados por Wu *et al.*, 2017.

A avaliação das propriedades cristalinas em filmes nanocompósitos é de extrema importância, pois a cristalinidade está diretamente relacionada com as propriedades mecânicas (GHAREHKHANI *et al.*, 2015). O resultado dos testes de tensão apresentado na tabela 6 confirma essa relação. Quanto maior a concentração de CBNF, maior a resistência a tração e a rigidez do filme, comportamento referente a estrutura altamente cristalina da CBNF.

5.3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As micrografias dos filmes estão apresentadas na Figura 21. O filme com 100% de goma de cajueiro (T1) apresentou superfície lisa, o que pode ser atribuído a boa homogeneização e dispersão da solução filmogênica. Já o filme T4, que é formado pela união das duas matrizes (GC e CBNF), a presença de CBNF proporcionou aos filmes uma morfologia com superfície ondulada. O mesmo foi observado nas micrografias do filme T8, porém com ondulações menos intensas. Viana *et al.* (2018) relata resultados semelhantes em estudo com filmes de CBNF, pectina e purê de frutas.

Figura 21-Micrografia dos filmes: T1 (100% GC) aumento de 1000x e 3000x (A e B), T4 (50%GC+50%CBNF) aumento 1000x 3000x (C e D) e T8 (100%CBNF) aumento 1000x e 3000x (E e F).



Fonte: Autor, 2018.

6 CONCLUSÃO

Através do presente estudo, pode-se concluir que é possível melhorar as propriedades de filmes de goma de cajueiro, biopolímero de baixo custo e elevada disponibilidade, por meio da adição de celulose bacteriana, mostrando que a combinação das duas matrizes na formulação dos filmes é vantajosa, uma vez que os filmes se apresentaram homogêneos com boa estabilidade térmica. Maiores concentrações de CBNF proporcionaram o aumento do teor de matéria insolúvel.

Verificou-se também que a adição da concentração mínima de CBNF (25%) aumentou a resistência e o módulo de Young em, aproximadamente, 62 e 54 vezes, respectivamente, e diminuiu, significativamente, a permeabilidade para $2,93 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, contudo, observou-se que a incorporação da concentração máxima (75%), de goma de cajueiro não comprometeu as propriedades mecânicas e de permeabilidade a água dos filmes.

Diante destes resultados, pode-se concluir que a adição de 25% de CBNF a um filme de GC já é suficiente para melhorar notavelmente suas propriedades físicas, tornando o material compósito promissor para a elaboração de embalagens alimentícias.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. O. M. S. *et al.* Chitosan/cashew gum nanogels for essential oil encapsulation. **Carbohydrate Polymers**, v.89, p. 1277-1282, 2012.
- AHMAD, M. *et al.* Optical and Thermo-Mechanical Properties of Composite Films Based on Fish Gelatin/Rice Flour Fabricated by Casting Technique. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 115–127, jul. 2015.
- ALEBOOYEH, R.; NAFCHI, A. M.; & JOKAR, M. The effects of ZnO nanorods on the characteristics of sago starch biodegradable films. **Journal of Chemical Health Risks**, v. 2, p.13e16, 2012.
- ALMEIDA, D. M.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G. Propriedades físicas, químicas e de barreira em filmes formados por blenda de Celulose Bacteriana e fécula de mandioca. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.23, n.4, p.538-546, 2013.
- ALMEIDA, D. M. *et al.* Crescimento do *Acetobacter xylinum* (atcc 23769) e a produção de celulose bacteriana. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 02, n. 01, p. 95-103, 2008.
- ALMEIDA, I. F. *et al.* Bacterial Cellulose Membranes as Drug Delivery Systems: An in Vivo Skin Compatibility Study. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 86, n. 3, p. 332–336, abr. 2014.
- ANDRADE, F.K. *et al.* Bacterial cellulose: properties, production and applications. Editors: A. Lejeune, T. Deprez, p. 427-458 **Nova Science. Publishers**. 2010
- ANDRADE, K. C. S. **Avaliação das propriedades químicas e físicas da goma de cajueiro processada por extrusão termoplástica**. Universidade federal rural do Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<https://tede.ufrj.br/jspui/bitstream/jspui/1871/2/2012%20%20Kelita%20Carlos%20Silva%200Andrade.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2018
- ANDRADE, K. C. S. *et al.* Goma de cajueiro (*Anacardium occidentale*): avaliação das modificações químicas e físicas por extrusão termoplástica. **Polímeros**, v. 23, p. 667–671, 2013.
- ANDREUCCETTI, C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a base de gelatina, plastificantes hidrofóbicos e surfactantes naturais**. 2010. 244 f. Doutorado em Alimentos e Nutrição. – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- ARAÚJO, I. M. S. *et al.* Contribution of the cashew gum (*Anacardium occidentale* L.) for development of layer-by-layer films with potential application in nanobiomedical devices ☆.

Materials Science & Engineering C, v. 32, n. 6, p. 1588–1593, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.048>>.

ARFAT, Y. A. *et al.* Development and characterization of blend films based on fish protein isolate and fish skin gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p.58e67 2014

ARFAT, Y. A. *et al* Physicomechanical characterization and antimicrobial properties of fish protein isolate/ fish skin gelatin-Zinc Oxide (ZnO) nanocomposite films. **Food and Bioprocess Technology**, p.1e12, 2015.

ARFAT, Y. A. *et al* Thermo-Mechanical, Rheological, Structural and Antimicrobial Properties of Bionanocomposite Films Based on Fish Skin Gelatin and Silver-Copper Nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 191–202, jan. 2017.

ARORA, A.; PÁDUA, G. W. Review: Nanocomposites in Food Packaging. **Journal of Food Science**. v. 75, n. 1, p. 43-49, 2010.

ARRIETA, M. P. *et al.* PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 107, p. 139–149, 2014.

AZEREDO, H. M. C. De; BRITO, E. S. De. Comunicado 168 Técnico. 2011. **CARACTER**, N. Boletim de Pesquisa. 2013.

AZEREDO, H. M. C. *et al.* Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops & Products**, v. 97, p. 664–671, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.013>>.

AZEREDO, H. M. C.; ROSA, M. F.; & MATTOSO, L. H. C. Nanocellulose in Bio-Based Food Packaging Applications. **Industrial Crops and Products**, mar. 2016.

BANEGAS, R. S. **Estudos em filmes formados por pvc e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas**. 2011. 85f. Dissertação (Mestrado em química) -Universidade Federal de Santa Catarina.

BÁNEGAS, R. S. *et al.* Preparation, characterization and properties of films obtained from cross-linked guar gum. **Polím. Ciênc.Tecnol.**, v. 23, n. 2, p. 182 – 188, 2013.

BRANDES, R. *et al.* A mini-review on the progress of spherical bacterial cellulose production. **Journal of Nano Research**, Zurique, v. 45, p. 142-154, jan. 2017.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BROUWER, M. T. *et al.* Predictive model for the Dutch post-consumer plastic packaging recycling system and implications for the circular economy. **Waste Management**, v. 71, p. 62–85, 2018.

BOLDRIN, L. F. **Biossíntese, Aplicabilidade e Recentes Avanços no Estudo da Celulose Bacteriana**. [s.d.]Disponível em:

<<http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2015/MBI15011.pdf>>. Acesso em: 2 dez. 2016.

BOLDT, R. *et al.* Process-induced morphology and mechanical properties of high-density polyethylene. **Polymer**, v. 136, p. 179–186, 2018.

CACICEDO, M. L. *et al.* Progress in Bacterial Cellulose Matrices for Biotechnological Applications. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 172–180, ago. 2016.

CARBINATTO, F. M. *et al.* Physical properties of pectin–high amylose starch mixtures cross-linked with sodium trimetaphosphate. **Int. J. Pharm.**, v. 423, p. 281 – 288, 2012.

CASTRO, C. *et al.* Structural characterization of bacterial cellulose produced by *Gluconacetobacter swingsii* sp. from Colombian agroindustrial wastes. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 84, n. 1, p. 96-102, fev. 2011..

CAZÓN, P. *et al.* Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 2017.

CHANDRA, J. C. S.; GEORGE, N.; NARAYANANKUTTY, S. K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 142, p. 158–166, 2016.

CHAWLA, P. R. *et al.* Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications. **Food Technol. Biotechnol.**, v. 47, n. 2, p. 107-124, 2009.

CHEN, L. *et al.* Biotransformation of wheat straw to bacterial cellulose and its mechanism. **Bioresource technology**, v. 135, p. 464–8, maio 2013.

COSTA, A. F. S. *et al.* Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* using corn steep liquor as nutrient sources. **Frontiers in microbiology**, Lausanne, v. 8, p. 2027, out. 2017.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. **Polietileno : Principais Tipos , Propriedades e Aplicações.** v. 13, p. 1–13, 2003.

CRIPPA, A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **The influence of the thermoforming process on co-extruded plastic films for sausage packaging.** In: WORLD POLYMER CONGRESS – Macro 2006, 41 st International Symposium on Macromolecules, Rio de Janeiro, 2006. Anais.

CUNHA, P. L. R. *et al.* Oxidation of Cashew Tree Gum Exudate Polysaccharide with TEMPO Reagent. **Journal of the Brazilian chemical society**, v. 18, n. 1, p. 85–92, 2007.

CZAJA, W. *et al.* Microbial cellulose-the natural power to heal wounds. **Biomaterials**, v. 27, n. 2, p. 145–151, 2006.

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J. A.; VOILLEY, A. Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, n. 4, p. 299–313, 1998.

DELGADO, J. F. *et al.* Development of Innovative Biodegradable Films Based on Biomass of *Saccharomyces Cerevisiae*. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 36, p. 83–91, ago. 2016.

OLIVEIRA BARUD, H. G. de. *et al.* A Multipurpose Natural and Renewable Polymer in Medical Applications: Bacterial Cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 406–420, nov. 2016.

SOUZA, A. C. R. de. **Contribuição para o uso da goma de cajueiro como um insumo industrial**. 2014. 75f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade federal do ceará.

NASCIMENTO, E. S. do. **Filmes nanocompósitos à base de celulose bacteriana e nanocristais de celulose**. 2017. 88f. Tese (Doutorado em engenharia química) - Universidade Federal do Ceará.

DONINI, Í. A. *et al.* Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**, p. 165–178, 2010.

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 363, p. 1–24, 2011.

FABRIS, S.; FREIRE, M. T. D. A.; REYES, F. G. R. Embalagens plásticas: tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação. 2007. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 19, n.2, p. 59-70, 2007.

FANG, J. M. *et al.* Development of Biodegradable Laminate Films Derived from Naturally Occurring Carbohydrate Polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 1, p. 39–42, abr. 2005.

FAKHOURI, F. M. *et al.* Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 369–375, 2007.

FANG, L.; CATCHMARK, J. M. Characterization of cellulose and other exopolysaccharides produced from *Gluconacetobacter* strains. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 115, p. 663–669, jan. 2015.

FARIA, S. *et al.* Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. **Carbohyd. Polym.**, v. 86, p. 469 – 476, 2011.

- FARIAS, M. G; MALPHIGIA, D. C. Physicochemical characterization of edible starch films with barbados cherry (*Malphigia emarginata* D.C.). **Quim. Nova.**, v. 35, n. 3, p. 546–552, 2012.
- FERRER, A.; PAL, L.; HUBBE, M. Nanocellulose in Packaging: Advances in Barrier Layer Technologies. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 574–582, jan. 2017.
- FORATO, L. A. *et al.* Effect of cashew gum-carboxymethylcellulose edible coatings in extending the shelf-life of fresh and cut guavas. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 5, p. 68–74, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.06.001>>.
- FREITAS, J. S.; MOTHE, C. G.; MOURÃO, P. A. S. Análise térmica e cromatografia de exclusão por tamanho na caracterização da goma de cajueiro e fracionada. **ABRATEC**, p. 1-4, SÃO PAULO, 2010
- PRENTICE-HERNÁNDEZ, C. Biodegradable films based on myofibrillar proteins of fish. **Braz. J. Food Technol**, p. 53–57, 2012.
- FU, L.; ZHANG, J.; YANG, G. Present Status and Applications of Bacterial Cellulose-Based Materials for Skin Tissue Repair. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1432–1442, fev. 2013.
- FUKUZUMI, H. *et al.* Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1502–1508, 2010.
- FURTADO, R. F. *et al.* **Modificação química de goma de cajueiro: novas características e potencialidades de aplicações**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2013.
- GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. **Starch/Stärke**, v.52, n.4, p.118-124, 2000.
- GEA, S. *et al.* Investigation into the structural, morphological, mechanical and thermal behaviour of bacterial cellulose after a two-step purification process. **Bioresour. Technol.** v. 102, p. 9105-9110, 2011.
- GEORGE, J. *et al.* Bacterial cellulosenanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymernanocomposites. **Int. J. Biol. Macromol**, v. 48, p. 50–57, 2011.
- GEORGE, J.; SIDDARAMAIAH. High Performance Edible Nanocomposite Films Containing Bacterial Cellulose Nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 2031–2037, fev. 2012.
- GHAREHKHANI, S. *et al.* Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 785-803, 2015.
- GLIKO-KABIR, I.; PENHASI, A.; RUBINSTEIN, A. Characterization of crosslinked guar by thermal analysis. **Carbohydrate Research**, v. 316, p. 6–13, 1999.

GOWTHAMARAJAN, K. *et al.* Development of buccal tablets for curcumin using *Anacardium occidentale* gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 4, p. 1177–1183, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.072>>.

GULLO, M. *et al.* Increased production of bacterial cellulose as starting point for scaled-up applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, p. 8115–8127, 2017.

HASSAN, E. A. *et al.* Novel nanofibrillated cellulose / chitosan nanoparticles nanocomposites films and their use for paper coating. **Industrial Crops & Products**, v. 93, p. 219–226, 2016.

HONG, F.; QIU, K. An Alternative Carbon Source from Konjac Powder for Enhancing Production of Bacterial Cellulose in Static Cultures by a Model Strain *Acetobacter Aceti* Subsp. *Xylinus* ATCC 23770. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 3, p. 545–549, maio 2008.

HUANG, C. *et al.* Evaluating the possibility of using acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation wastewater for bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinum*. **Letters in Applied Microbiology**, v. 60, n. 5, p. 491–496, 2015.

HUANG, Y. *et al.* Recent Advances in Bacterial Cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 1–30, fev. 2014.

HUNGUND, B. S.; GUPTA, S. Improved production of bacterial cellulose from *Gluconacetobacter persimmonis* GH-2. **J. Micro. Bioch. Tech.** v. 2, p. 127-133, 2010.

HUNGUND, B. S. *et al.* Production of Bacterial cellulose from *Gluconacetobacter persimmonis* GH-2 using dual and Cheaper Carbon Souces. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, v. 5, n. 2, p. 031-033, 2013.

ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 71–85, 2011.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 89, p. 461-466, 2007.

JIANG, F.; HSIEH, Y. LO. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 32–40, 2013.

JIPA, I. M., STOICA-GUZUN, A., & STROESCU, M. Controlled release of sorbic acid from bacterial cellulose based mono and multilayer antimicrobial films. **LWT e Food Science and Technology**, v.47, n.2, p.400e406, 2012.

JIANG, F.; HSIEH, Y. LO. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 32–40, 2013.

- JUNG, H. I. *et al.* Influence of glycerol on production and structural-physical properties of cellulose from *Acetobacter* sp V6 cultured in shake flasks. **Bioresour. Technol.** v. 101, n. 10, p. 3602-3608, 2010.
- KAWEE, N.; LAM, N. T.; SUKYAI, P. Homogenous isolation of individualized bacterial nano fibrillated cellulose by high pressure homogenization. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, n. September 2017, p. 394–401, 2018.
- KEEGSTRA, K. Plant cell walls. **Plant Physiology**, v.154, n.2, p. 483-486.
- KESHK, S. M. Bacterial Cellulose Production and its Industrial Applications. **Journal of Bioprocessing & Biotechniques**, v. 04, n. 02, 2014.
- KESHK, S.; SAMESHIMA, K. Influence of Lignosulfonate on Crystal Structure and Productivity of Bacterial Cellulose in a Static Culture. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 1, p. 4–8, dez. 2006.
- KOCH, C. Structural nanocrystalline materials: an overview. **Journal of Materials Science**, v.42, p. 1403-1414, 2007.
- KONGRUANG, S. Bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* strains from agricultural waste products. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 148, n. 1, p.245-256, 2008.
- KUMAR, A. *et al.* Cashew Gum A Versatile **Hydrophilic Polymer** : A Review. p. 2–12, 2012.
- KUORWEL, K. K. *et al.* Antimicrobial activity of biodegradable polysaccharide and protein based films containing active agents. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 3, p. 90–102, 2011.
- LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose** Universidade de caxias do sul. p. 1–79, 2015.
- LAVOINE, N. *et al.* Microfibrillated Cellulose – Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, out. 2012.
- LEE, K. Y. *et al.* More than meets the eye in bacterial cellulose: Biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites. **Macromolecular Bioscience**, v. 14, n. 1, p. 10–32, 2014.
- LEITE, Á. J. *et al.* The potential of cashew gum functionalization as building blocks for layer-by-layer films. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 849–857, 2017.
- LEITE, K, de C, S. **Desenvolvimento de um produto biotecnológico à base de goma do cajueiro (*anacardium occidentale L.*) e quitosana como suporte para cultivo de células-tronco mesenquimais.** RENORBIO Rede Nordeste de Biotecnologia, 2017. Disponível em: <http://repositorio.ufpi.br/xmlui/handle/123456789/1175>

- LI, J. *et al.* Cotton cellulose nanofiber-reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 318–328, 2014.
- LI, Y., LIN, M. L., & DAVENPORT, J. W. Ab initio studies of cellulose I: Crystal structure, intermolecular forces, and interactions with water. **Journal of Physical Chemistry C**, v.115, p. 11533–11539, 2011
- LIMA, H. L. S. **Avaliação do potencial do líquido do sisal e do suco de caju para produção de celulose bacteriana**. 2014. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Federal do Ceará, 2014.
- LIN, D.; LOPEZ-SANCHEZ, P.; GIDLEY, M. J. Interactions of Pectins with Cellulose during Its Synthesis in the Absence of Calcium. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 57–68, jan. 2016.
- LINDMAN, B.; KARLSTRÖM, G.; STIGSSON, L. On the mechanism of dissolution of cellulose. **Journal of Molecular Liquids**, v. 156, p. 76–81, 2010.
- LOPES, J. L. *et al.* Friction and Wear Behaviour of Bacterial Cellulose against Articular Cartilage. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 2328–2333, jul. 2011.
- LUDUEÑA, L., VÁZQUEZ, A., & ALVAREZ, V. Effect of lignocellulosic filler type and content on the behavior of polycaprolactone based eco-composites for packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 411–421, 2012.
- LUO, Y.; WANG, Q. International Journal of Biological Macromolecules Recent development of chitosan-based polyelectrolyte complexes with natural polysaccharides for drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 64, p. 353–367, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.12.017>>.
- MANTIA, F. P. La.; MORREALE, M. Green composites: A brief review. **Composites: Part A**, v. 42, p. 579–588, 2011.
- MARTINS, I. M. G. *et al.* **Comp. Scien. Technol**, v. 69, p.2163, 2009.
- MOHAMMADKAZEMI, F.; AZIN, M.; ASHORI, A. Production of bacterial cellulose using different carbon sources and culture media. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 117, p. 518–523, mar. 2015.
- MOREIRA, B. R.; FERNANDES, K. F. A stimuli-responsive and bioactive film based on blended polyvinyl alcohol and cashew gum polysaccharide. **Materials Science & Engineering C**, v. 58, p. 927–934, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.064>>.
- MOTHÉ, C. G.; FREITAS, J. S. de. Thermal behavior of cashew gum by simultaneous TG / DTG / DSC-. **J Therm Anal Calorim**, p. 1509–1514, 2014.

MOTHÉ, C. G.; FREITAS, J. S. de. Extraction , purification of cashew polysaccharide and characterization by gc-ms , ftir , nmr , tg / dtg. **IJRRAS**, v. 16, n. September, p. 401–408, 2013.

MOTHÉ, C. G.; RAO, M.A. Thermal behavior of gum arabic in comparison with cashew gum. **Thermochim. Acta**, v. 357 – 358, p. 9 – 13, 2000.

MOURA, R. E. DE. **Síntese de nanopartículas à base de goma do cajueiro para aplicação em sistemas de liberação de fármacos**. Dissertação de Mestrado em Química da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009, p. 81, 2009

MUKURUBIRA, A. R.; MELLEEM, J. M.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 142–148, 1 jun. 2017.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of Cellulose Nanofibrils: A Review of Recent Advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, dez. 2016.

NEERA; RAMANA, K. V.; BATRA, H. V. Occurrence of Cellulose-Producing Gluconacetobacter spp. in Fruit Samples and Kombucha Tea, and Production of the Biopolymer. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, p. 1162–1173, 2015.

OKOYE, E. I.; ONYEKWELI, A. O.; KUNLE, O. O. Solid State Characterization of Anacardium occidentale Gum. **Engineering and Technology**, v. 4, n. 19, p. 3709–3716, 2012.

OLIVEIRA, M. A. *et al.* Performance evaluation of cashew gum and gelatin blend for food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 17, n. May, p. 57–64, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.05.003>>.

OLIVEIRA, E. F. de. *et al.* Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Alginate / cashew gum nanoparticles for essential oil encapsulation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 113, p. 146–151, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.08.038>>.

OZDEMIR, M. and FLOROS, J. D. Optimization of edible whey protein films containing preservatives for water vapour permeability, water solubility, and sensory characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 86, p. 215-224, 2008.

PACHECO, G. *et al.* Industrial Crops & Products Development and characterization of bacterial cellulose produced by cashew tree residues as alternative carbon source. **Industrial Crops and Products**, v. 107, n. April, p. 13–19, 2017.

PANESAR, P. S. *et al.* Production of Microbial Cellulose: Response Surface Methodology Approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 930–934, jan. 2012.

PAULA, H. C. B. *et al.* Alginate/cashew gum floating bead as a matrix for larvicide release. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n.6, p. 1421-1427, 2012.

PAULA, R. C. M. de; HEATLEY, F.; BUDD, P. M. Characterization of *Anacardium occidentale* Exudate Polysaccharide. **Polymer International**, v. 45, 1998.

PECORARO. *et al.* Bacterial Cellulose from *Gluconacetobacter xilinus*: Preparation, Properties and Applications. In: LTDA,. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. **Elsevier**. Mohamed Naceur Belgacem Gandini A. v.Único, cap. 17, p.369-371, 2008.

PEREDA, M., AMICA, G., & MARCOVICH, N. E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. **Carbohydrate Polymers**, v.87, n. 2, p.1318-1325, 2012

PHISALAPHONG, M., & CHIAOPRAKOBKIJ, N. Applications and Products-Nata de Coco. **Bacterial Cellulose: A Sophisticated Multifunctional Material**. v.9, p.143-156, p.2012.

PINHEIRO, A C. *et al.* Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim da Biotecnologia** - universidade do Minho, v. Outubro, p. 18–29, 2010.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D. *et al.* Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 2017.

PINTO, A. M. B. *et al.* Food Science and Technology Starch-cashew tree gum nanocomposite films and their application for coating cashew nuts. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 549–554, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.07.028>>.

PITOMBEIRA, N. A. O. *et al.* Self-assembled nanoparticles of acetylated cashew gum : Characterization and evaluation as potential drug carrier. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 610–615, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.087>>.

PRAJAPATI, V. D. *et al.* Pharmaceutical applications of various natural gums , mucilages and their modified forms. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1685–1699, 2013.

PUANGSIN, B. *et al.* Comparative characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films prepared from non-wood resources. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 208–213, 2013.

QIU, K., NETRAVALI, A.N. A Review of fabrication and applications of bacterial cellulose based nanocomposites. **Polymer. Rev**, v. 54, p. 598–626, 2014.

RIBEIRO, A. J. *et al.* Gums ' based delivery systems : Review on cashew gum and its derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 188–200, 2016.

ROBERTSON, G.L. **Food packaging**. New York: Marcel Dekker, 1993. 676p.

RODRIGUES, D. C. *et al.* Food Hydrocolloids Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based films. **Food hydrocolloids**, v. 38, p. 147–151, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.010>>.

RUKA, D.R., SIMON, G.P., DEAN, K.M. Bacterial cellulose and its use in renewable composites. In: Thakur, V.J. (Ed.), Nanocellulose Polymer Nanocomposites: Fundamentals and Applications. **Scrivener Publishing LLC**, Salem (Ma), p. 89–130, 2014.

SABA, N. *et al.* **Mechanical, morphological and structural properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 97, p. 190-200, 2017.

SABERI, B. *et al.* Optimization of Physical and Optical Properties of Biodegradable Edible Films Based on Pea Starch and Guar Gum. **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 342–352, ago. 2016.

SAITO, T. *et al.* Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2485–2491, ago. 2007.

SALAME, M. **Barrier polymers.** In: BAKER, M. The Wiley encyclopedia of packaging technology. New York, USA: Wiley, 1986. p. 48-54.

SANTOS, T. M. dos. **Influência de nanocristais de celulose sobre as propriedades de filmes de gelatina de resíduos de tilápia.** 2012. Disponível em: <<http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/4427>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

SARANTÓPOULOS, C. G. L. *et al.* **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades.** Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SAURABH, C. K. *et al.* Radiation dose dependent change in physiochemical, mechanical and barrier properties of guar gum based films. **Carbohydr. Polym.**, v. 98, n. 2, p. 1610 – 617, 2013.

SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 2 out. 1959.

SHABANPOUR, B. *et al.* International **Journal of Biological Macromolecules** Bacterial cellulose nanofibers as reinforce in edible fish myofibrillar protein nanocomposite films. v. 117, p. 742–751, 2018

SHI, L.; GUNASEKARAN, S. Preparation of pectin–ZnO nanocomposite. **Nano Express**, v. 3, p. 491 – 495, 2008.

SHI, Z. *et al.* Utilization of Bacterial Cellulose in Food. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 539–545, mar. 2014.

SHIMIZU, M.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 1–7, 2016.

SHODA, M.; SUGANO, Y. Recent advances in bacterial cellulose production. **Biotechnol Bioprocess Eng.** v. 10, n. 1, p. 1-8, 2005.

SILVA, A, P, D. *et al.* **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis a Base de Goma de Cajueiro Associada a Derivados da Celulose** . Embrapa Instrumentação Agropecuária / São Carlos Resumo Objetivos. p. 2–5, 2014.

SILVA, B, D, S. *et al.* Biodegradable and bioactive CGP / PVA film for fungal growth inhibition. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 3, p. 964–970, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.052>>.

SILVA, F. E. F. *et al.* stimuli-responsive and bioactive film based on blended polyvinyl alcohol and cashew gum polysaccharide. **Materials Science & Engineering C**, v. 58, p. 927–934, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.064>>.

SONI, B. *et al.* Transparent bionanocomposite films based on chitosan and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers with enhanced mechanical and barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 779–789, 2016.

SORRENTINO, A.; GORRASIG, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 84–95, 2007.

SOYKEABKAEW, N. *et al.* Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. **Compos. Sci. Technol.** Vv. 72, p. 845–852, 2012.

SOUZA, A. C. R. **Contribuição para o uso da goma de cajueiro como um insumo industrial**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014, p. 75, 2014.

TABUCHI, M. Nanobiotech versus synthetic nanotech. **Nat. Biotechnol.** v. 25, n. 4, p. 389-390, 2007.

TAVARES, K. M. *et al.* Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**, v.35, p. 1164-1168, 2012.

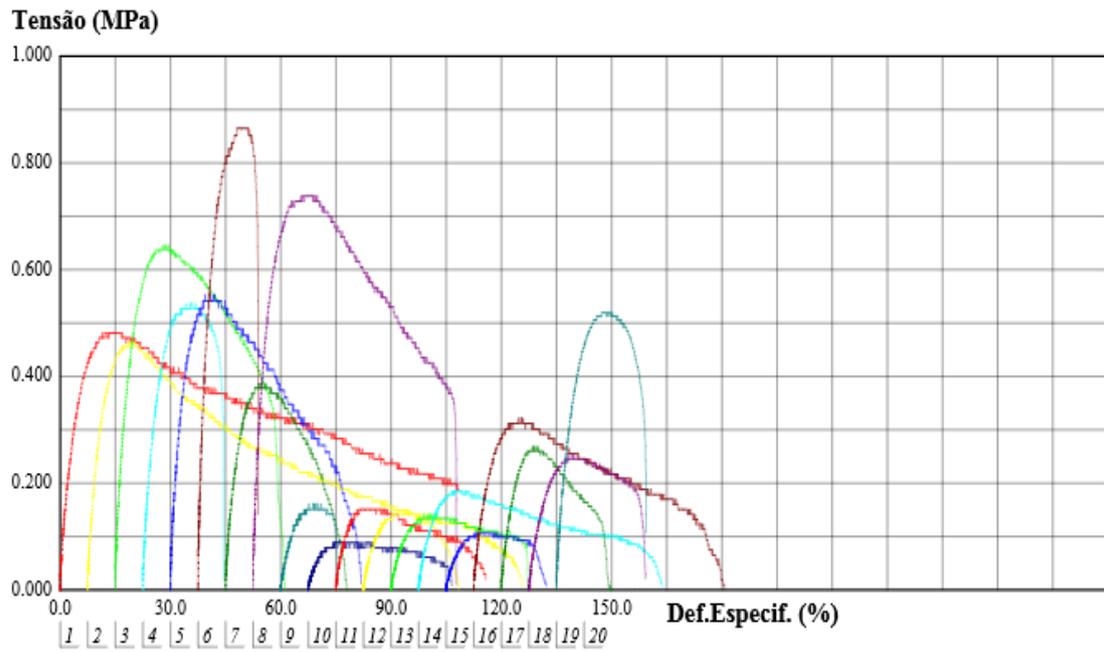
THAKUR, R. *et al.* Characterization of Rice Starch- α -Carrageenan Biodegradable Edible Film. Effect of Stearic Acid on the Film Properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 952–960, dez. 2016.

TAYLOR, C. C. 1986. Cellophane. In: The Wiley Encyclopedia of packaging Technology, M. Bakker, ed., **New York: John Wiley&Sons**, p. 159-163

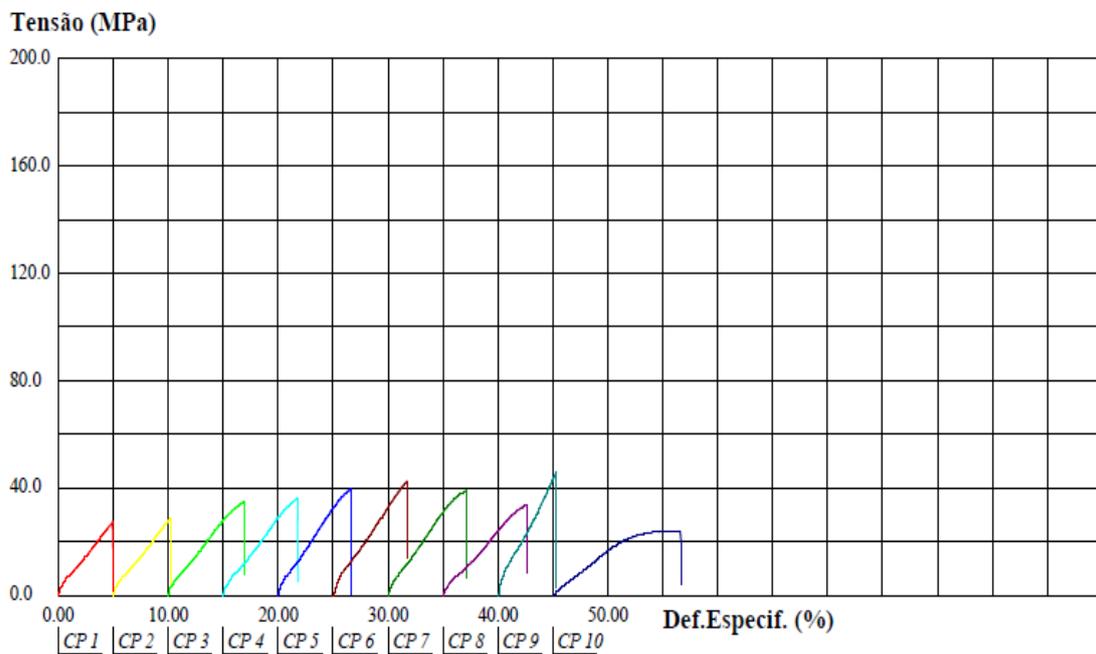
- TORQUATO, D. S. *et al.* Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum. **World J. Microb. Biot.**, v. 20, p. 505 – 507, 2004.
- TUZZIN, G. *et al.* Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 69–77, 2016.
- VAZQUEZ, A. *et al.* Bacterial cellulose from simple and low cost production media by *Gluconacetobacter xylinus*. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 21, n. 2, p. 545-554, jun. 2013.
- VERSINO, F., & GARCÍA, M. A. Cassava (*Manihot esculenta*) starch films reinforced with natural fibrous filler. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 305–314, 2014.
- VIANA, R. M. *et al.* Nano fibrillated bacterial cellulose and pectin edible films added with fruit purees. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, n. January, p. 27–32, 2018.
- VIEIRA, A. C. *et al.* Material model proposal for biodegradable materials. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 1597–1602, 2011.
- WANG, X. *et al.* International Journal of Biological Macromolecules Development and characterization of agar-based edible films reinforced with nano-bacterial cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 722–730, 2018.
- WU, C.; CHENG, K. Strong, thermal-stable, flexible and transparent films by self-assembled TEMPO-oxidized bacterial cellulose nanofibers. **Cellulose**, v. 24, p. 269-283, 2017.
- WU, S. *et al.* Electrochemical writing on edible polysaccharide films for intelligent food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, n. December 2017, p. 236–242, 2018.
- YANG C. *et al.* Preparation and characterization of three-dimensional nanostructured macroporous bacterial cellulose/agarose scaffold for tissue engineering. **J. Porous Mater.** v.18, n.5, p. 545–552, 2011.
- YOSHINO, A. *et al.* Applicability of bacterial cellulose as an alternative to paper points in endodontic treatment. **Acta Biomaterialia**. v. 9, p.6116–6122, 2013.
- ZHANG, N. *et al.* A novel adsorbent TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibrils modified with PEI: Preparation, characterization, and application for Cu(II) removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 11–18, 2016.
- Z. ZHOU, K. *et al.* Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties, **Food Res. Int.** v.40, n. 2, p. 209–214, 2007

APÊNDICES

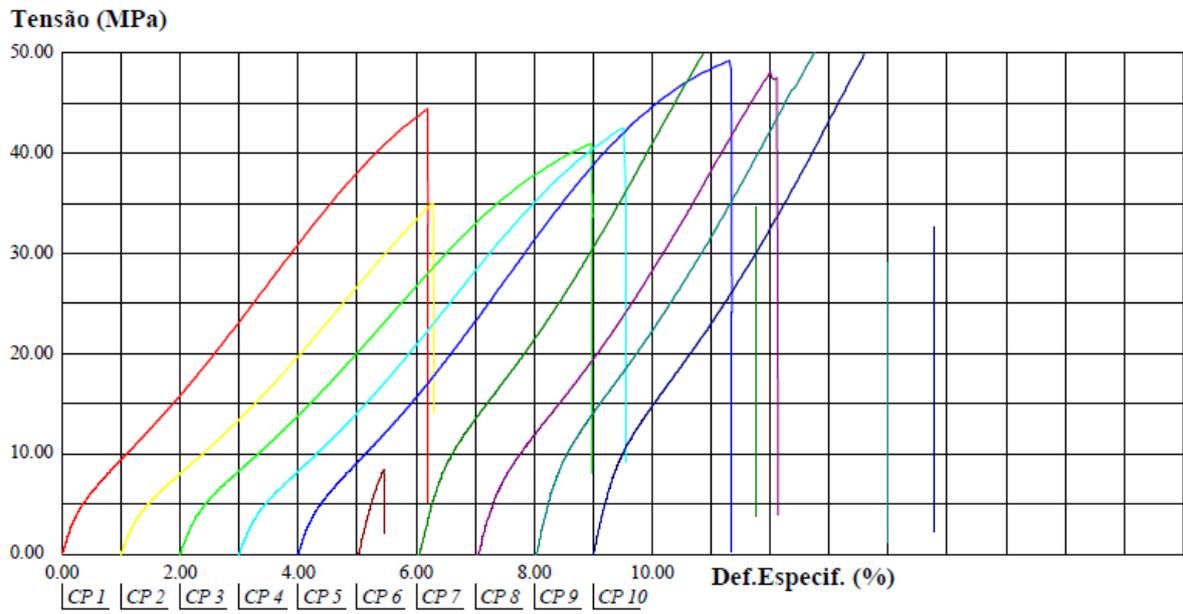
APÊNDICE A -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 1.



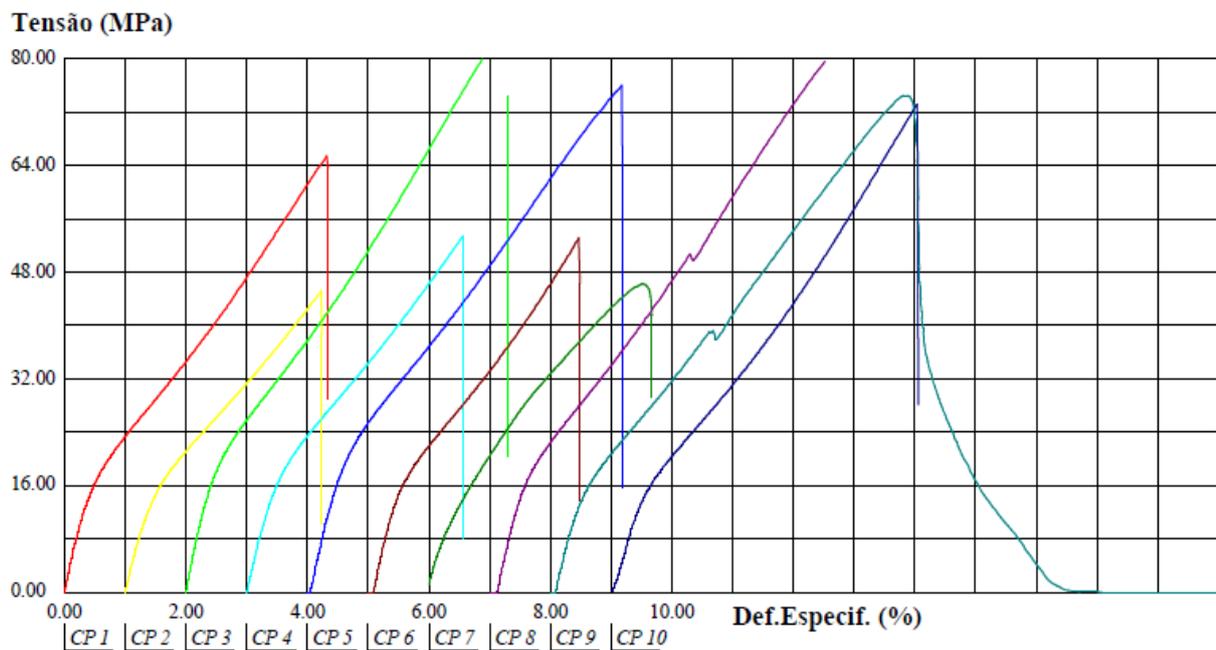
APÊNDICE B -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 2.



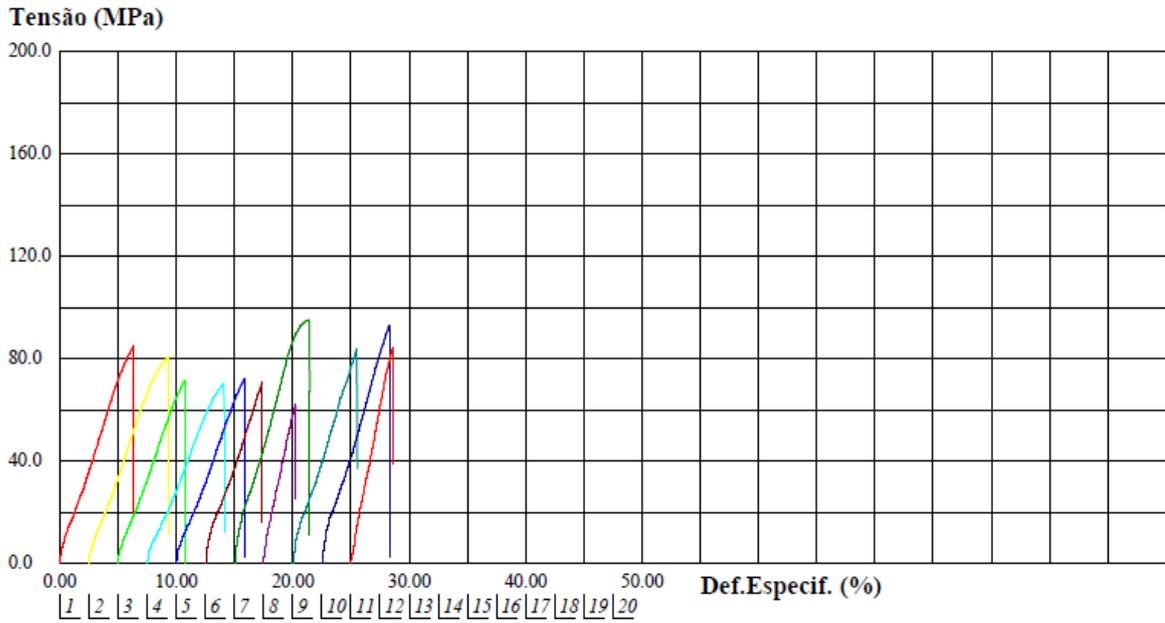
APÊNDICE C - Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 3.



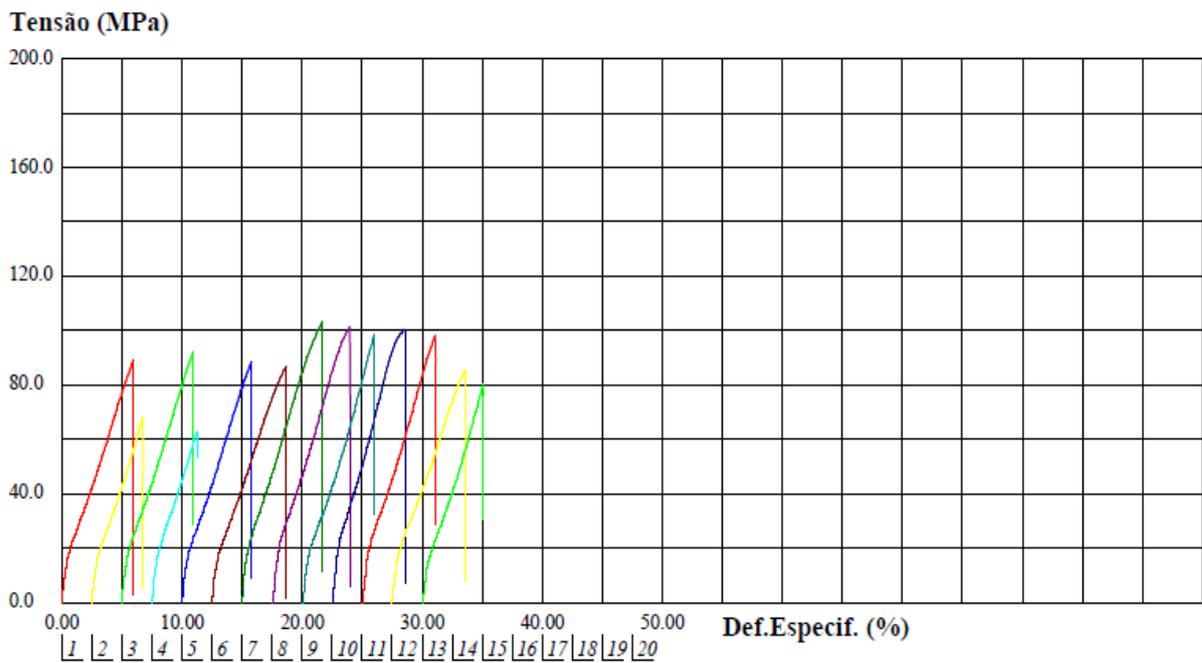
APÊNDICE D - Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 4.



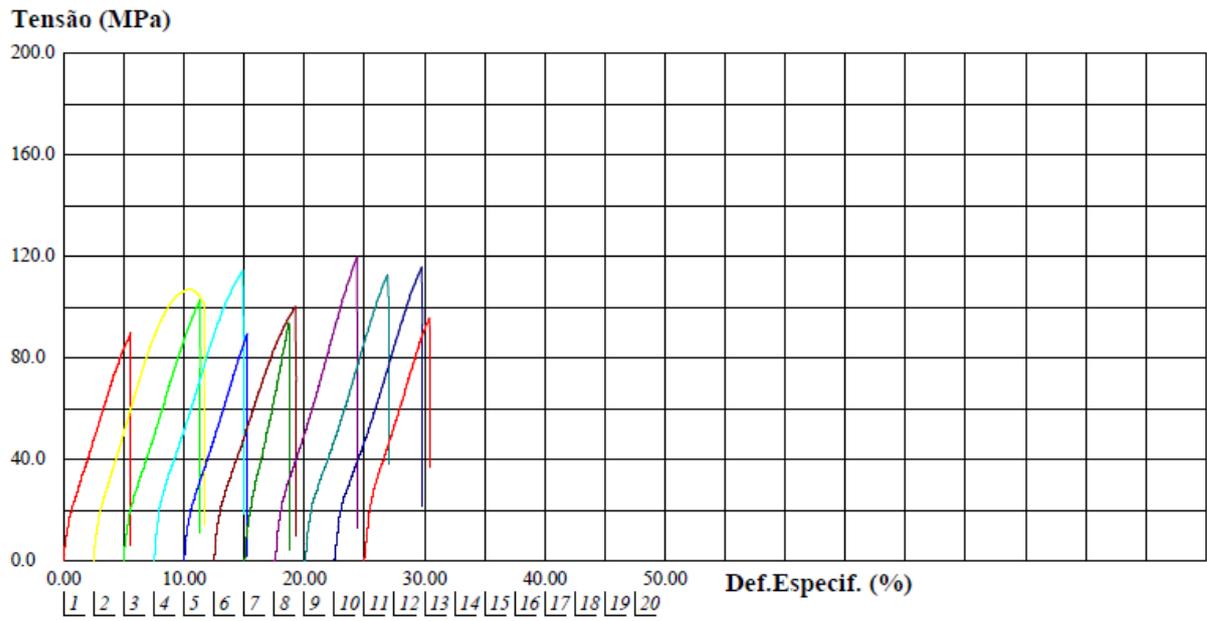
APÊNDICE E -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 5.



APÊNDICE F -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 6.



APÊNDICE G -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 7.



APÊNDICE H -Tensão (MPa) x Def. Específica (%) da formulação 8.

