



**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
2018**

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.

Co-orientadora: Dra. Morsyleide de Freitas Rosa

**FORTALEZA
2018**

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: ___/___/_____

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

RESUMO

A ampla utilização de produtos plásticos no mundo está ocasionando um grande impacto ao meio ambiente, uma vez que este material possui uma elevada dificuldade em se decompor, assim uma alternativa para a substituição deste material é a utilização de polímeros biodegradáveis na elaboração das embalagens. Neste contexto, a goma de cajueiro e a celulose bacteriana (CB) apresentam excelentes características físicas e químicas, tornando-se insumos ideais para a formulação de filmes alimentícios. Portanto, o objetivo deste trabalho foi, a partir da desintegração da celulose bacteriana, desenvolver e caracterizar filmes compósitos elaborados a partir de goma de cajueiro (GC) e celulose bacteriana nanofibrilada (CBNF). Adicionalmente, avaliou-se as diferentes concentrações de CBNF sobre as propriedades de filmes com goma de cajueiro. Foram formulados oito tratamentos com diferentes concentrações de GC e CBNF, e em seguida, os filmes foram caracterizados química, física e morfológicamente. Em todos os tratamentos foram realizadas as análises de permeabilidade ao vapor de água (PVA), testes mecânicos, solubilidade, opacidade, cor e umidade. A partir dos resultados obtidos, selecionaram-se os tratamentos T1, T4 e T8 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 às concentrações de goma, e boa estabilidade térmica. O aumento das concentrações de CBNF proporcionaram melhoras, significativas, nas propriedades de resistência a tração (0,57 MPa para 119 MPa) e no módulo de elasticidade (0,57 MPa para 119 MPa). O mesmo comportamento foi observado com a solubilidade, cuja quantidade de material insolúvel aumentou de forma gradativa com maiores concentrações de CBNF. A permeabilidade diminuiu de 4,55 para 2,10 (g.mm. kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻²), mas com diferença significativa, apenas, para os filmes T1 (100% GC), T2 (62,55% GC+ 37,5% CBNF) e T8 (100%CBNF). Nos difratogramas dos filmes, observou-se que a adição de CBNF foi determinante para o aumento da cristalinidade. Contudo, pode-se concluir que os filmes apresentaram boas propriedades, apresentando características promissoras para a elaboração de embalagens alimentícias.

Palavras-chaves: Celulose Bacteriana; Goma de cajueiro; compósitos.

ABSTRACT

The wide use of plastic products in the world is having a great impact on the environment, since this material has a high difficulty in decomposing, so an alternative for the substitution of this material is the use of biodegradable polymers in the elaboration of the packages. In this context, cashew gum and bacterial cellulose (CB) present excellent physical and chemical characteristics, making them ideal inputs for the formulation of food films. Therefore, the objective of this work was to develop and characterize composite films made from cashew gum (GC) and nanofibrillated bacterial cellulose (CBNF) from the disintegration of bacterial cellulose. In addition, the different concentrations of CBNF on the properties of cashew gum films were evaluated. Eight treatments were formulated with different concentrations of GC and CBNF, and then the films were characterized chemically, physically and morphologically. In all treatments, water vapor permeability (PVA), mechanical tests, solubility, opacity, color and moisture were analyzed. From the results obtained, the treatments T1, T4 and T8 were selected to be submitted to the following analyzes: Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Diffraction (XRD). The films were homogeneous with color tending to yellow, due to the gum concentrations, and good thermal stability. The increase in CBNF concentrations resulted in significant improvements in tensile strength properties (0.57 MPa to 119 MPa) and modulus of elasticity (0.57 MPa to 119 MPa). The same behavior was observed with the solubility, whose amount of insoluble material increased gradually with higher concentrations of CBNF. The permeability decreased from 4.55 to 2.10 (g.mm.kPa-1.h-1.m-2), but with significant difference only for T1 (100% GC), T2 (62, 55% GC + 37.5% CBNF) and T8 (100% CBNF). In the diffractograms of the films, it was observed that the addition of CBNF was determinant for the increase in crystallinity. However, it can be concluded that the films presented good properties, presenting promising characteristics for the elaboration of food packaging.

Keywords: Bacterial Cellulose; Cashew; composites.

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Goma de cajueiro exsudada e fraguimentada.....	6
Figura 2. Unidades monossacarídicas da composição da goma do cajueiro.....	6
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.....	9
Figura 4. Esquema representativo da rede tridimensional secretada por bactérias <i>Acetobacter xylinum</i> .Em destaque, os grupos hidroxila da nanofibrila.....	10
Figura 5- Mecanismo de oxidação das hidroxilas primárias do C6 da celulose em grupos carboxilatos por oxidação a TEMPO em pH 10.....	15
Figura 6- Fluxograma Geral das etapas do estudo.....	16
Figura 7- Goma de cajueiro purificada.....	17
Figura 8- CB após os 10 dias de fermentação (A); CB após o processo de purificação (B)..	19
Figura 9- Celulose bacteriana após o processo de oxidação.....	20
Figura 10- Celulose bacteriana oxidada e nanofibrilada (CBNF).....	21
Figura 11- Espectro ^1H da goma de cajueiro.....	27
Figura 12- Espectro de ^{13}C da goma de cajueiro.....	28
Figura 13- Curvas termogravimétricas (A) e DTG (B) da goma de cajueiro purificada.....	29
Figura 14- Espectros de infravermelho da goma de cajueiro (GC).....	30
Figura 15- Difratograma de raios X da goma de cajueiro purificada.....	31
Figura 16- Curvas termogravimétricas TGA (A) e DTG (B) da CB.....	32
Figura 17- Espectros de FTIR para CB e CBNF.....	33
Figura 18- Difratogramas de raios X da CB e CBNF.....	34
Figura 19- Filmes produzidos com as diferentes concentrações de CBNF e GC.....	41
Figura 20- Curvas termogravimétricas TGA (A) e DTG (B) dos filmes T1, T4 e T8.....	42
Figura 21- Espectros de FTIR para os filmes T1 (100%GC), T4 (50%GC-50%CBNF) e T8 (100%CBNF).....	43
Figura 22- Difratogramas dos filmes de goma de cajueiro e CBNF.....	44
Figura 23- 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 1000x3000x,.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades de celuloses bacteriana (CB) e vegetal (CV).....	12
Tabela 2- Concentrações de GC e CBNF utilizada nos filmes.....	23
Tabela 3- Percentual dos monômeros determinados nas amostras de goma de cajueiro por RMN, sendo que os valores estão relativizados de modo que perfaçam o total de 100%.....	28
Tabela 4- Atribuições das principais bandas de absorção do espectro na região.....	30
Tabela 5- Temperatura de degradação inicial (Tonset), Temperatura máxima de degradação (Tmáx), Percentuais de perda de massa da CB e CBNF.....	32
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 elasticidade).....	35
Tabela 7- Permeabilidade ao vapor de água (PVA), Percentual de matéria insolúvel (MI) e Umidade.....	37
Tabela 8- Valores médios e desvio padrão da opacidade (OP) e dos parâmetros L, a* e b* para as formulações dos filmes elaborados.....	39
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.....	43

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 GERAL	3
2.2 ESPECÍFICO	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Polímeros, filmes biodegradáveis e/ou comestíveis	4
3.2 Goma de Cajueiro (GC)	5
3.3 Nanocompósitos	8
3.4 Celulose	8
3.5 Celulose bacteriana	9
3.5.1 <i>Produção de celulose bacteriana</i>	11
3.5.2 <i>Propriedades e Aplicações</i>	12
3.5.3 <i>Celulose nanofibrilada</i>	14
3.5.4 <i>Bionanocompósitos produzidos por nanofibrilas de celulose (CNF)</i>	15
4. MATERIAL E METÓDOS	17
4.1 Etapas do Estudo	17
4.2 Goma de cajueiro	18
4.3 Caracterização da goma de cajueiro	18
4.3.1 <i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	18
4.3.2 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	19
4.3.3 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	19
4.3.4 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	19
4.4 Produção da Celulose Bacteriana (CB)	20
4.4.1 <i>Oxidação mediada por tempo</i>	21
4.4.2 <i>Nanofibrilação da celulose bacteriana oxidada (CBNF)</i>	21
4.5 Caracterização da CB seca e CBNF	22
4.5.1 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	22
4.5.2 <i>Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	22
4.5.3 <i>Difração de Raios-X</i>	23
4.6 Produção e caracterização dos filmes de Goma de cajueiro (GC) + Celulose bacteriana oxidada e nanofibrilada (CBNF)	23
4.6.1 <i>Permeabilidade ao vapor de água (PVA)</i>	24

4.6.2	<i>Propriedades mecânicos</i>	24
4.6.3	<i>Solubilidade em água</i>	24
4.6.4	<i>Opacidade</i>	25
4.6.5	<i>Umidade dos Filmes</i>	25
4.6.6	<i>Cor</i>	26
4.6.7	<i>Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)</i>	26
4.6.8	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	26
4.6.9	<i>Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	26
4.6.10	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	27
Fonte:	Autor, 2018.....	32
5.2	Caracterização da CB seca e CBNF	32
5.2.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	32
5.2.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	34
	34
5.2.3	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	35
6	CONCLUSÃO	47
	REFERÊNCIAS	48

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 traz um grande impacto ambiental, uma vez que este material possui uma elevada dificuldade em se degradar demorando vários anos para se decompor. Dentre as alternativas, a produção e a utilização de polímeros biodegradáveis mostra-se vantajoso, 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 característica específicas como possuir elevada viscosidade em ampla faixa de pH e temperatura, devem apresentar composição química compatível com o metabolismo humano, além de apresentar excelentes propriedades físicas e mecânica. Dentre as matrizes estudadas para a fabricação de filmes comestíveis e materiais de embalagem estão os polissacarídeos (DELGADO et al., 2016; CIANNAMEA et al., 2015; KROCHTA, 2002).

Neste contexto, a utilização da goma de Cajueiro, que é um polissacarídeo exsudato da *Anacardium occidentale L.* (cajueiro), mostra-se uma excelente alternativa, pois sabe-se que 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). Filmes produzidos à base de polissacarídeos 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). Contudo, visando melhorar as propriedades físicas dos filmes, é necessário a incorporação de uma matriz de reforço, 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).

A incorporação de componentes a matriz formadora do filme, bem como a combinação de diferentes matrizes na formulação dos filmes é bastante atraente, uma vez que, proporciona a formação de filmes com propriedades funcionais desejáveis. Exemplos de componentes que podem ser adicionados são: agentes plastificantes (glicerol e sorbitol),

solventes (água e etanol), surfactantes e ajustadores de pH. Cada componente exerce uma função diferente, sendo alguns específicos para cada tipo de filme (SANTOS, 2012). As matrizes compostas com diferentes combinações de mistura e associadas, possuem com vantagem a formação de filmes com características desejáveis para uma aplicação específica (ZHOU et al, 2007; THAKUR, et al., 2016).

Uma matriz reforço biodegradável, não tóxico e não alergênico bastante promissora é a celulose bacteriana (CB), que é um biomaterial com potencial para aplicação em diversos campos, como por exemplo, no tratamento médico e farmacêutico, na qual a estrutura nanofibrilar com alta porosidade apresenta suporte macromolecular para inclusão de fármacos e desenvolvimento de sistemas de liberação controlada da droga (ALMEIDA et al., 2014; JIPA et al., 2012). Esse biomaterial é produzido por bactérias de alguns gêneros como: *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 (PECORARO, 2008; NEERA; RAMANA; BATRA, 2015).

A CB possui estrutura semelhante à celulose vegetal, porém apresenta a vantagem de ser quimicamente pura, livre de lignina de hemicelulose e de outros compostos associados às plantas, além de apresentar maior cristalinidade (PECORARO, 2008). A purificação da CB é realizada de forma mais simples, quando comparada aos processos empregados para purificação de 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).

Diante do exposto, a incorporação das duas matrizes citadas (goma de cajueiro e CB) mostra-se bastante atraente, uma vez que ambos biomateriais possuem vantagens e a junção de suas propriedades pode potencializar as características físicas e mecânicas, além de fornecer excelentes propriedades de barreira ao filme produzido. Podendo ser utilizado principalmente pela indústria de alimentos.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Portanto, o objetivo geral do presente trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes compósitos elaborado a partir de goma de cajueiro e celulose bacteriana.

2.2 ESPECÍFICO

Os objetivos específicos foram:

- Melhorar as propriedades de filmes de goma de cajueiro pela adição de celulose bacteriana
- Elaborar filmes compósitos de goma de cajueiro e celulose bacteriana nanofibrilada com características químicas, físicas e morfológicas adequadas para aplicação em embalagens de alimentos.

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 polihidroxibutirato); III) Polímeros quimicamente sintetizados utilizando monômeros de origem agrícola (polilactatos e poli ácido láctico e IV) Polímeros obtidos por síntese química a partir de monômeros sintetizados convencionalmente (VIEIRA *et al.*, 2011).

Os polímeros biodegradáveis são utilizados principalmente para obtenção de revestimentos e filmes (ANDREUCETTI, 2010). Os revestimentos são depositados diretamente no alimento formando camadas finas e contínuas; já os filmes são produzidos separadamente e posteriormente aplicados na forma desejada (DEBEAUFORT; QUEZADAGALLO; VOILLEY, 1998). Os filmes e revestimentos 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 os biopolímeros utilizados para produção de filmes, estão inclusos 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 poliméricas e criar uma rede contínua responsável pelas propriedades funcionais dos filmes biodegradáveis (DELGADO *et al.*, 2016; KUORWEL *et al.*, 2011). A maioria dos materiais biodegradáveis apresenta propriedades físicas inferiores, 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).

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). As matrizes compostas com diferentes combinações de mistura e associadas com a vantagem de cada componenete proporcionam a formação de filmes com propriedades funcionais desejáveis (ZHOU *et al.*, 2007; THAKUR, *et al.*, 2016).

Dentre as matrizes bastante estudadas para a fabricação de filmes comestíveis e materiais de embalagem estão os polissacarídeos (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 originarinária 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, a goma exsudada apresenta um enorme potencial para ser explorado como um insumo na elaboração de filmes

(RIBEIRO *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2012). 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).

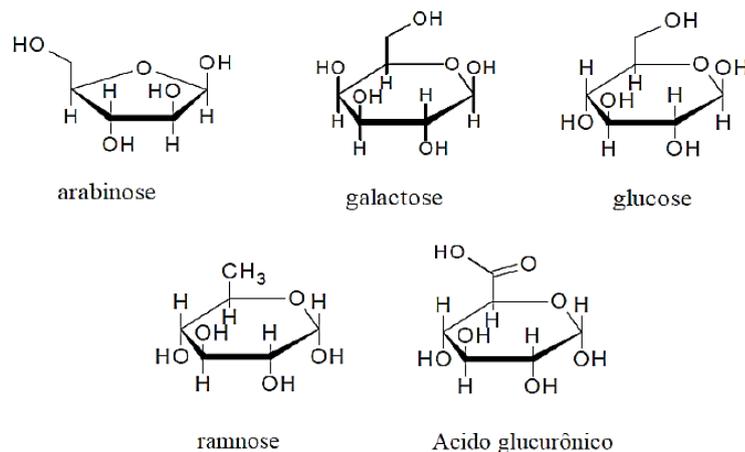
Figura 1. Goma de cajueiro exsudada e fraguimentada



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-> 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 agentes espessantes e emulsificantes, 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 eletroquímico (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).

Segundo Oliveira *et al.* (2018) a combinação de mistura de goma de cajueiro e gelatina permitiu a formação de um filme biodegradável e com propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água melhoradas. 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 elaborados com goma de cajueiro e amido mostraram-se com boas propriedades de barreira ao vapor d'água com o incremento de montmorilonita (PINTO *et al.*, 2015).

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).

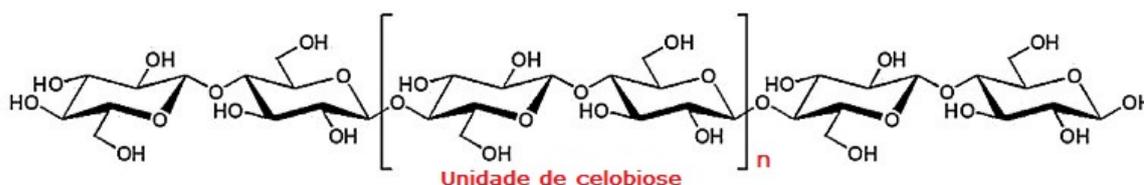
3.4 Celulose

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). Este polímero natural está presente na parede celular das plantas, e é um dos principais responsáveis pela função de estruturação (LIN *et al.*, 2016). 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).

A celulose 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).

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.

A celulose pode ser derivada 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).

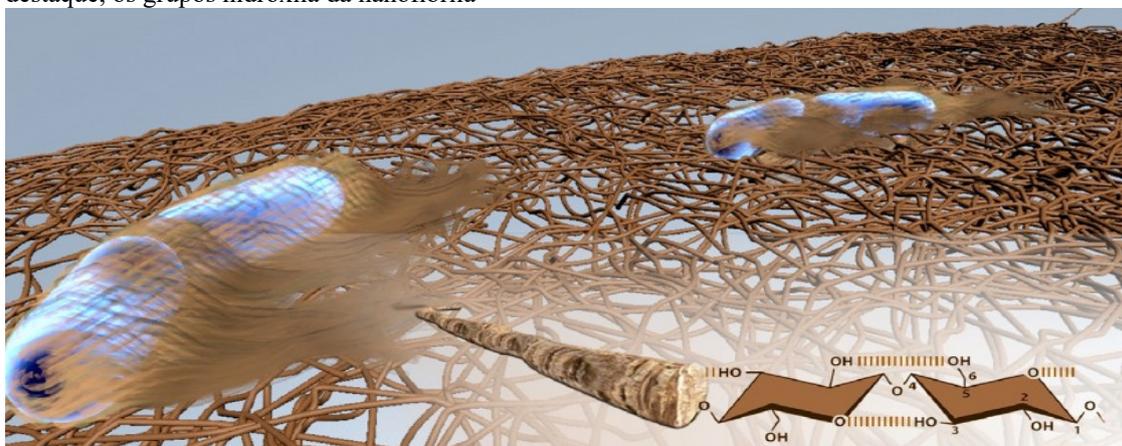
3.5 Celulose bacteriana

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. As bactérias deste gênero podem ser encontradas em frutas, vegetais, bebidas alcoólicas e vinagre, e são tolerantes a condições ácidas (PECORARO, 2008; NEERA et al., 2015). *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 de 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

unidades de D-glucose ligadas - $\beta(1-4)$

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). O biopolímero sintetizado por fermentação pode ainda ser produzido de acordo com as propriedades desejadas (por modificação genética dos microrganismos) e independe de condições climáticas e regionais (SHI *et al.*, 2014).

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, 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 do biopolímero pode ser realizada sob condições estáticas e agitadas (DONINI *et al.*, 2010). A escolha da condição de cultivo vai depender da aplicação do produto formado, visto que algumas propriedades da CB podem diferir de uma metodologia para outra.

A produção em meio agitado, com biorreatores ou frascos em agitação, é utilizada, principalmente, para o aumento da produção de celulose em massa, e pode conferir ao material menor resistência mecânica e menor cristalinidade comparada ao meio estático (DONINI *et al.*, 2010), além elevar o desenvolvimento de células mutantes incapazes de sintetizar a celulose (HUNGUND; GUPTA, 2010). O processo de produção da CB em meio estático é mais simples, aplicado, principalmente, em escala laboratorial no qual é obtido uma membrana na superfície de meio de fermentação que apresenta propriedades mecânicas superiores quando comparada com a CB (*pellets*) obtida em cultivo agitado (BRANDES *et al.*, 2017).

Os parâmetros operacionais como a linhagem utilizada (JUNG *et al.*, 2007; 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 de celuloses bacteriana e vegetal são comparadas na Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades de celuloses bacteriana (CB) e vegetal (CV)

Propriedades	CV	CB
Largura da fibra (mm)	40 - 140 x 10 ³	70 - 80
Cristalinidade (%)	56 - 65	65 - 79
Grau de polimerização	13 - 14 x 10 ³	2000 - 3000
Módulo de Young (GPa)	5,5 - 12,6	15 - 30
Capacidade de retenção de água (%)	60	98,50%

Fonte: PECORARO, 2008; Adaptador por Lima, 2014.

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 fibra dietética, mais conhecido 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 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.

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). Os domínios nanofibrilares ou nanocristalinos,

geralmente referidos como nanocelulose (material celulósico na escala nanométrica), podem ser separados por desintegração através de métodos químicos, físicos e por hidrólise ácida enfraquecendo as extensas e fortes ligações de hidrogênio interfibrilares. (GEORGE *et al* 2011; GEORGE; GIDDARAMAIAH, 2012; JIANG; HSIEH, 2013).

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 celuloses alongadas e flexíveis que possuem arranjo alternado entre domínios cristalinos e amorfos (SABA *et al.*, 2017).

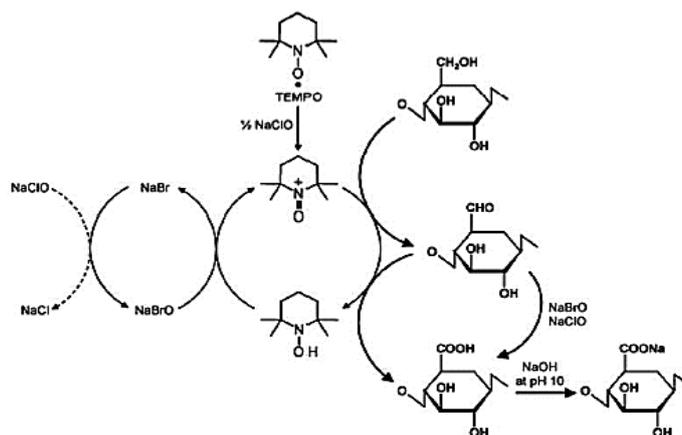
A celulose nanofibrilada (NFC) é um interessante nanomaterial com propriedades físico-mecânicas únicas, tais como boas propriedades mecânicas, baixa densidade, propriedades de barreira ao oxigênio, transparência, capacidade de modificação química, biodegradabilidade e biocompatibilidade (HASSAN *et al.*, 2016).

A celulose nanofibrilada (CNF), ou nanofibrilas de celulose, é originada a partir da desintegração mecânica das fibras celulósicas, sendo necessário, em algumas situações, o emprego de 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). O isolamento de CNFs a partir dos materiais celulósicos envolve as etapas como moagem, hidrólise de ácido sulfúrico, hidrólise assistida por enzimas e oxidação mediada por TEMPO (SABA *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2014)

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 facilitando a desintegração (ISOGAI *et al.*, 2011, LAVOIANE *et al.*, 2012).

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.

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).

Ferrer *et al.* (2017) relataram em sua revisão que os filmes feitos de CNF apresentaram propriedades muito elevadas 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 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 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 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.

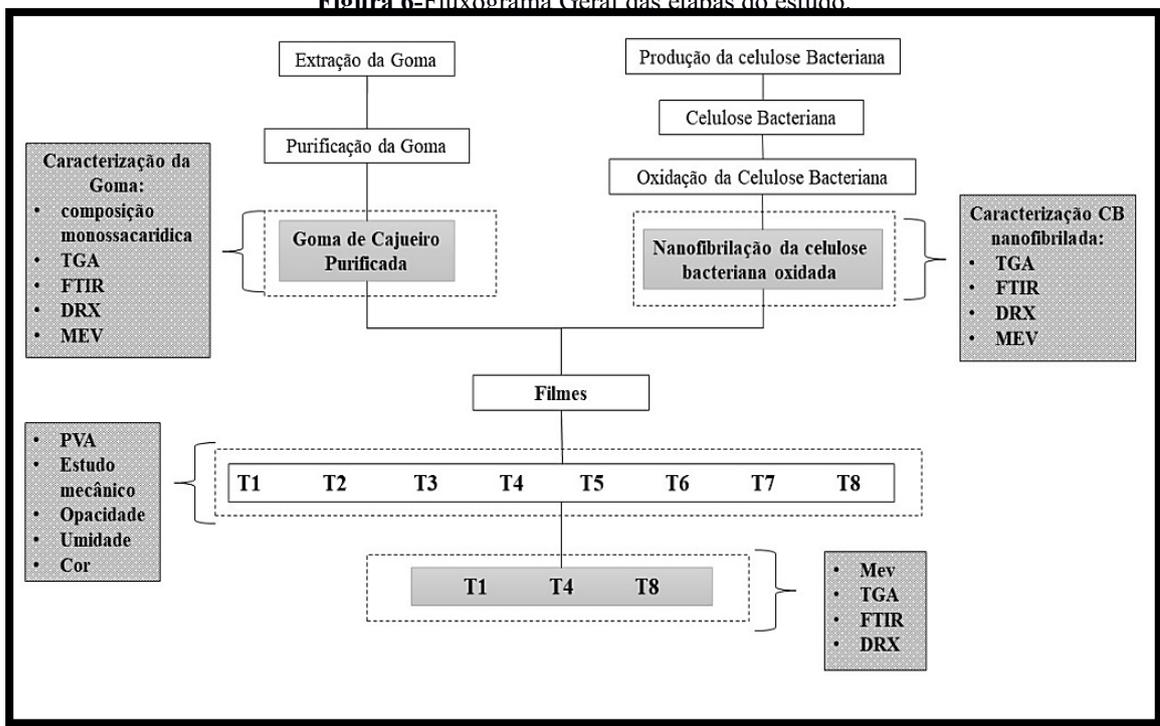
4. MATERIAL E METÓDOS

4.1 Etapas do Estudo

A Figura 6 representa um resumo geral de todas as etapas realizadas no presente estudo, juntamente com as determinações analíticas realizadas em cada etapa, na qual

inicialmente foi produzido 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, com o objetivo verificar quais formulações eram as mais promissoras. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que os filmes apresentaram comportamento linear nas propriedades com relação às concentrações de GC e CBNF. Desta forma selecionaram-se os tratamentos (filmes) T1, T4 e T8 para serem submetidos a análises mais específicas: Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Difração de raios X (XRD).

Figura 6-Fluxograma 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.) dos campos experimentais da Embrapa Agroindústria Tropical. 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 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos em um equipamento Agilent DD2 de 600 MHz (para núcleo de ^1H) e equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (H-F/15N-31P) de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”. As amostras foram preparadas dissolvendo-se aproximadamente 10 mg de goma de cajueiro purificada em 600 uL de D_2O . Em seguida, o espectro unidimensional de ^1H foi realizado a 80°C com um tempo de espera entre cada aquisição de 2s, aquisição de 64 transientes em uma janela espectral de 16 ppm e 32k de número de pontos. O espectro unidimensional de ^{13}C foi obtido com um tempo de espera entre cada aquisição de 1s, aquisição de 10k de transientes em uma janela espectral de 251,3 ppm e 32k de número de pontos.

4.3.2 *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.

4.3.3 *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.

4.3.4 *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°. 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 AC é a área da região cristalina e AAM é área da região amorfa

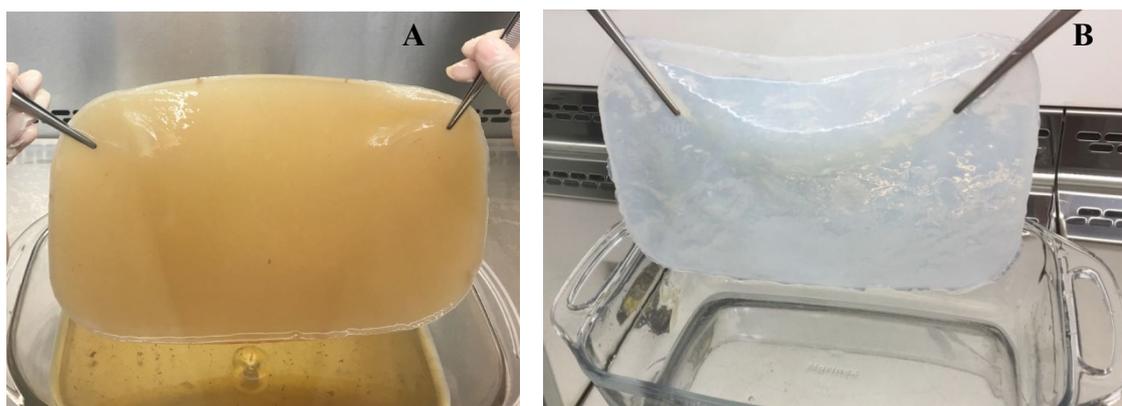
$$I_C = 100 \times (A_C / (A_C + A_{AM})) \quad (\text{eq.1})$$

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 (1h 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 Vitamix (modelo Vita-Prep 3) por 5 minutos 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

10g de CB seca e moída foi suspensa em uma solução aquosa contendo 1L de água destilada, TEMPO (0,016g) e KBr (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 0,5M 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).



bacteriana oxidada e nanofibrilada

Fonte: Autor, 2018.

4.5 Caracterização da CB seca e CBNF

Para realização das análises de caracterização a CBNF foi liofilizada 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 40mL/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 2θ a uma faixa de 3° a 50° , com uma velocidade de varredura de $0,5^\circ / \text{min}$. 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 10,5g de matriz em diferentes proporções de CBNF (teor de sólido 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 adicionado também água destilada para ajustar o teor de sólidos a 1,0 g /100 mL (com exceção do filme T8, cuja goma foi diluída em 210 ml de água destilada). 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 2-Concentrações de GC e CBNF utilizada 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 48h 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 réplicas de cada formulação. Posteriormente, foram secos em estufa a 105°C por 24 h, pesados (peso inicial, p_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 utilizado 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 50mL/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 $99,98^\circ$. As curvas de difração foram obtidas utilizando o software Origin 8.0 e os índices de cristalinidade 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%.

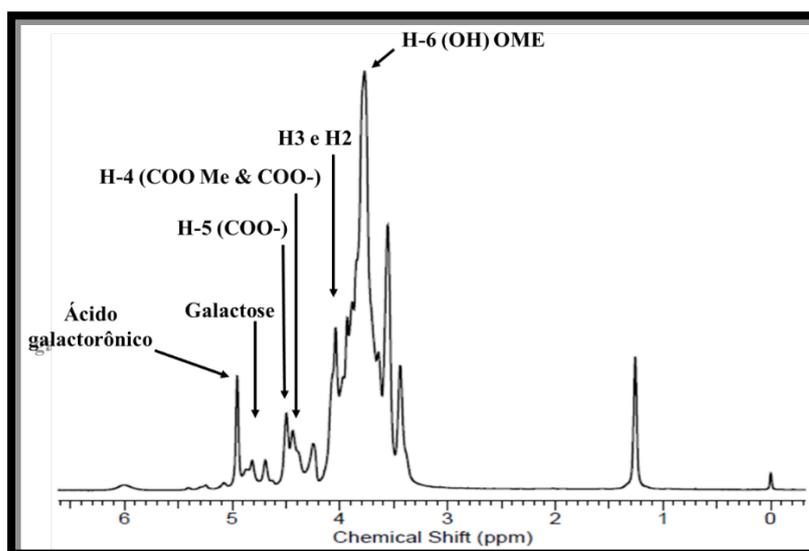
5. RESULTADOS

5.1 Caracterização da Goma de cajueiro purificada

5.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

No espectro de ^1H (Figura 11) pode se verificar que a estrutura da goma de cajueiro utilizada na elaboração dos filmes contém unidades de galactose na região entre 4,6 a 4,8 ppm. Possui também prótons correspondentes ao ácido galacturônico em 5 ppm que pode ser proveniente da oxidação no carbono 6 da galactose. Prótons do anel H-5 COO- em 4,6 ppm e o grupo H-4 (COOMe e COO-) em 4,5 ppm. E apresentando-se em maior intensidade o grupo H-6 (OH) OME no pico 3,77.

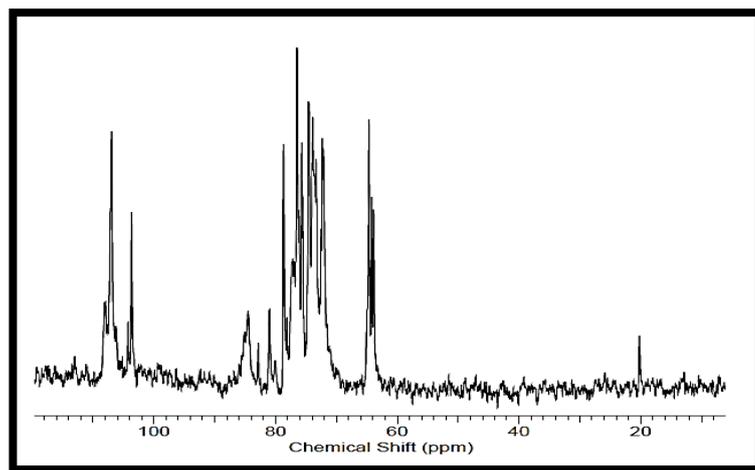
Figura 11- Espectro ^1H da goma de cajueiro.



Fonte: Autor, 2018.

O espectro de RMN- ^{13}C da goma do cajueiro () mostra que em sua composição possui unidades anoméricas de -D-galactose (1 3) (104 ppm) e -D-galactose (1 6) (105,3 ppm), -L-arabinose (105,5 ppm). Observa-se que o sinal na região de 64 ppm, correspondentes a C-6 livres presentes na goma de cajueiro.

Figura 12- Espectro de ^{13}C da goma de cajueiro.



Fonte: Autor, 2018.

Através da Tabela 3 podemos verificar a quantificação dos monômeros encontrados na goma de cajueiro, na qual 50% da goma de cajueiro é formada de galactose e 8% de arabinose. Os dados obtidos corroboram com os resultados obtidos por (MOURA, 2009; SOUZA, 2014), na qual mostraram que a goma de cajueiro é formada basicamente de galactose. A caracterização da goma de cajueiro ainda será concluída, assim alguns compostos ainda não foram identificados em nem quantificados.

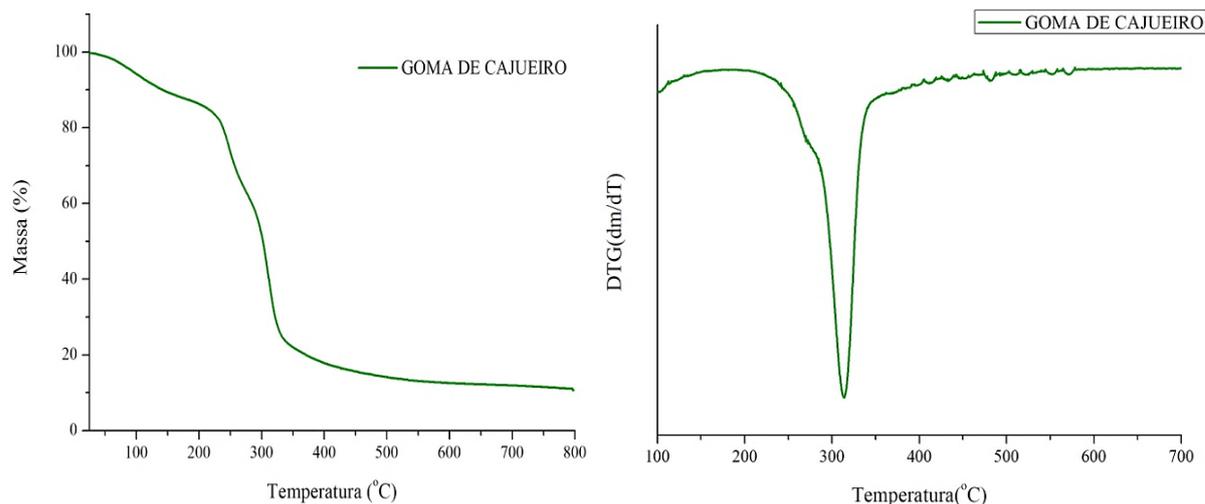
Tabela 3-Percentual dos monômeros determinados nas amostras de goma de cajueiro por RMN, sendo que os valores estão relativizados de modo que perfaçam o total de 100%.

Monômero	Goma de cajueiro %
Ácido Galacturônico	10,05
Galactose	50,64
Arabinose	8,34

5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A curva termogravimétrica da goma de cajueiro e sua respectiva derivada são apresentadas na Figura 13, 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 13-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).

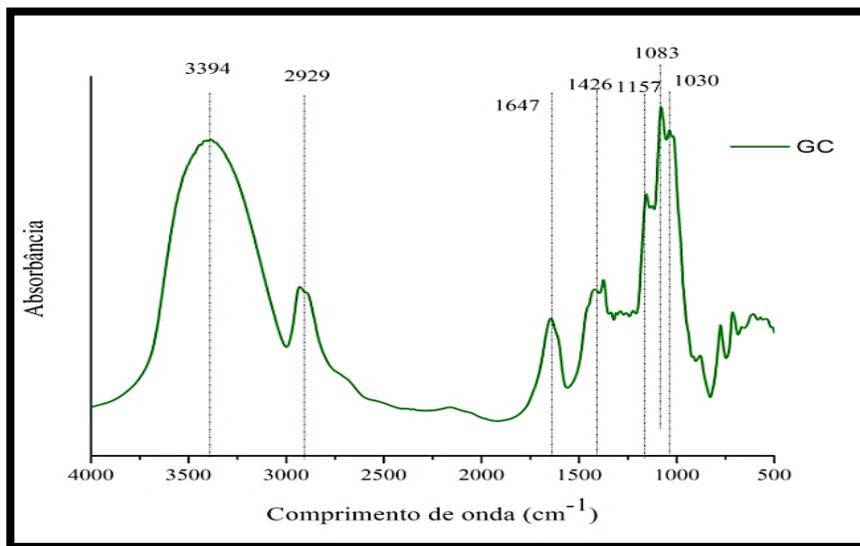
A temperatura de degradação final, terceiro evento, ocorreu em 343°C, e a temperatura máxima de decomposição foi em 315°C. No intervalo de temperatura de 226 °C e 343°C a goma de cajueiro apresentou perda de massa de 62%, valor próximo ao relatado em outras pesquisas (FREITAS *et al.*, 2010; MOTHÉ; DE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

5.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Através da Figura 14 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 alcoóis (HASNAIN *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Figura 14-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, cuja as frequência 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	v(OH) de álcool
2929	2934	2924 e 2893	v(CH)
1647	1647	1650	δ(OH) de H2O adsorvida
1426	1375	1415	δ(CH2) e d(C-OH)
1157	1159		v(O - C-O)

*De Souza., (2014).

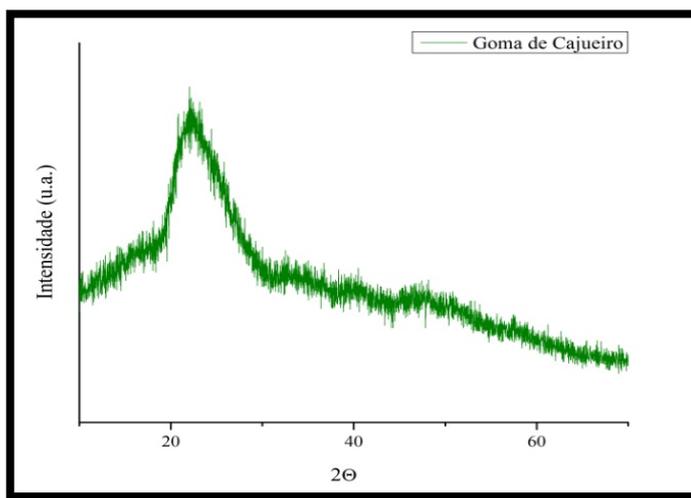
** Cunha *et.al.*, (2007).

Fonte: Autor, 2018.

5.1.4 Difração de raios X (DRX)

A Figura 15 ilustra o difratograma de raios X, 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 15-
raios X da goma de



Difratograma de
cajueiro purificada.

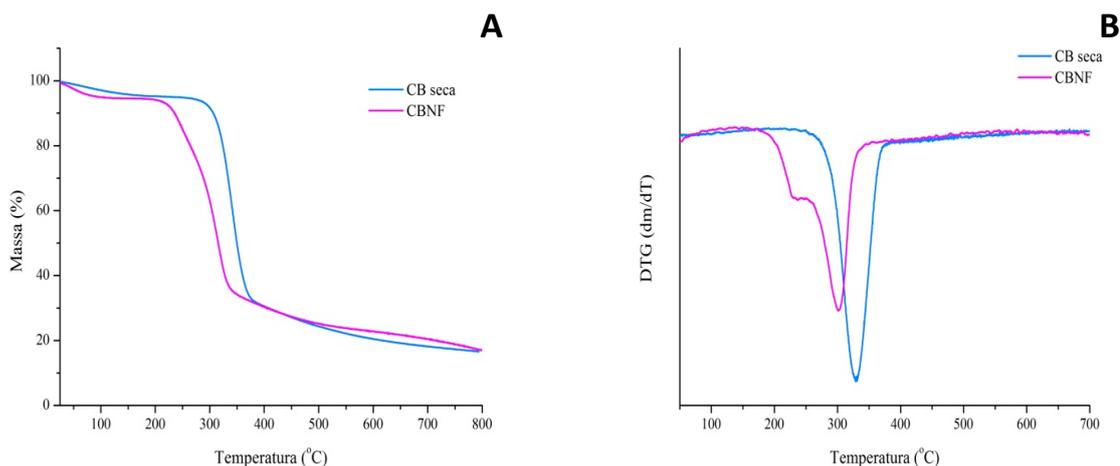
Fonte: Autor, 2018.

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 16. 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 (Fig. 21a e Tab. 9) 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 16-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 (T_{max}) da CBNF são, visivelmente, inferiores aos picos encontrados para CB seca, demonstrando menor estabilidade térmica. Este fato pode ser relacionado com a presença dos grupos carboxilatos de sódio provenientes do processo de oxidação a TEMPO (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).

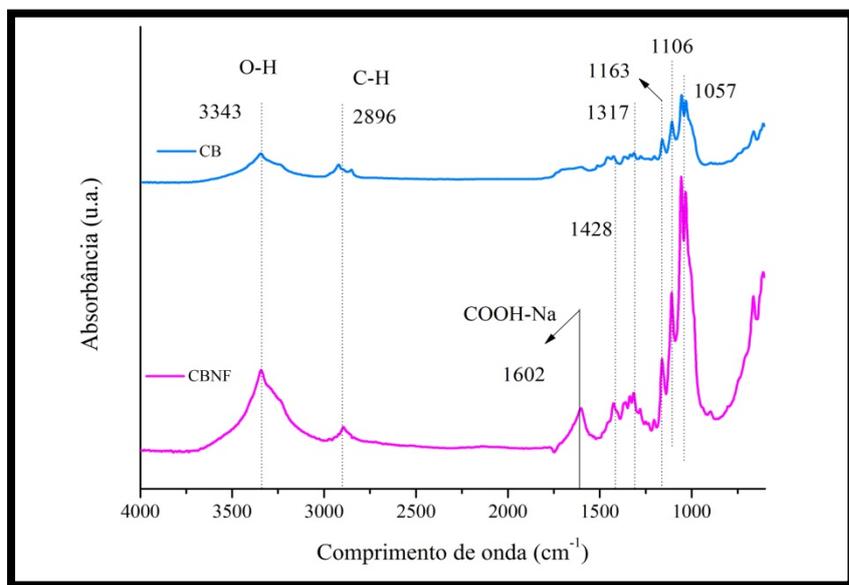
Tabela 5-Temperatura de degradação inicial (T_{onset}), Temperatura máxima de degradação ($T_{máx}$), Percentuais de perda de massa da CB e CBNF.

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 17 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 com o comprimento de onda 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 CH_2 (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 à ligação C-O-C e C-O-H respectivamente (GEA *et al.*, 2011).

Figura 17-
FTIR para



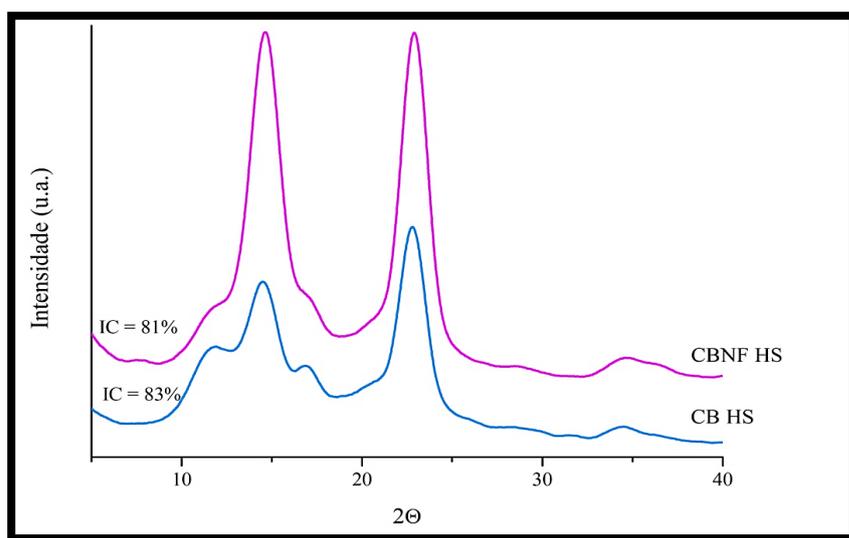
Espectros de
CB e CBNF.

Fonte: Autor, 2018.

5.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X da CB e da CBNF (Figura 18), apresentaram padrões típicos de celulose do tipo I e II, com ombros e picos nos ângulos de difração 2θ em $11,8^\circ$, $14,4^\circ$, $16,9^\circ$, $22,8^\circ$ e $34,4^\circ$ para CB e $14,6^\circ$, $22,9^\circ$ e $34,5^\circ$ 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 18-
Difratogramas
X da CB e



de raios
CBNF.

Fonte: Autor, 2018.

A CBNF apresentou menor 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 elasticidade).

Formulação	% GC	%CBNF	σ (MPa)	ϵ (%)	Y (GPa)
T1	100	0	$0,57 \pm 0,11$ ^{a*}	$20,01 \pm 3,08$ ^a	$0,02 \pm 3,2$ ^a
T2	75	25	$35,59 \pm 5,24$ ^b	$6,56 \pm 0,83$ ^b	$1,09 \pm 102,0$ ^b
T3	62,5	37,5	$45,40 \pm 7,13$ ^b	$5,90 \pm 0,61$ ^b	$1,93 \pm 223,2$ ^c
T4	50	50	$66,00 \pm 10,46$ ^c	$5,20 \pm 0,71$ ^b	$3,22 \pm 288,5$ ^d
T5	37,5	62,5	$79,25 \pm 8,16$ ^d	$6,00 \pm 0,59$ ^b	$3,22 \pm 285,3$ ^d
T6	25	75	$93,58 \pm 6,21$ ^e	$6,01 \pm 0,40$ ^b	$3,87 \pm 292,6$ ^e
T7	12,5	87,5	$101,50 \pm 9,38$ ^e	$6,14 \pm 0,73$ ^b	$4,32 \pm 327,6$ ^f
T8	0	100	$119,33 \pm 5,37$ ^f	$5,80 \pm 1,18$ ^b	$6,69 \pm 564,0$ ^g

*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) quando comparados obtiveram 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 elevada cristalinidade das estruturas da CB (CACICEDO *et al.*, 2016), e pelo fato da goma de cajueiro possuir, em sua maioria, regiões amorfas.

Observou-se que a resistência a tração dos filmes T2 e T3 não mostraram diferença significativa entre si, porém, comparando todos os filmes, houve um aumento significativo 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.

A alongação 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%. Isto pode ser explicado pelo fato de que a matriz dos filmes se torna mais coesa e firme na presença de maiores concentrações de polissacarídeos e devido à maior quantidade de ligações intermoleculares, que reduzem a alongação. Em estudos com filmes de celulose nanofibrilada Wu & Cheng (2017) encontraram valores de alongação (2,8%) inferiores ao encontrado no presente estudo (média de 6,0% com/sem a presença de goma de cajueiro)

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. Nos filmes T4 e T5, não houve diferença significativa no módulo de elasticidade.

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).

O comportamento mecânico dos filmes obtidos pode ser comparado aos de outros polímeros como polipropileno (PP), por exemplo, que possui propriedades inferiores como a resistência à tração de 30-45 MPa e o módulo de Young de 1,0-1,5 Gpa ([RUKA et al., 2014](#); [CACICEDO et al., 2016](#)).

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 ([AZREDO 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 g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.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). A permeabilidade ao vapor de água, também, tende a aumentar com a adição de plastificantes hidrofílicos, como o glicerol (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000).

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 ^a	10,71 ± 0,85 ^a
T2	75	25	2,93 ± 0,36 ^b	12,25 ± 3,10 ^a	7,89 ± 1,34 ^b
T3	62,5	37,5	2,54 ± 0,42 ^{bc}	23,52 ± 1,89 ^b	8,41 ± 0,17 ^b
T4	50	50	2,60 ± 0,18 ^{bc}	37,86 ± 2,08 ^c	8,42 ± 0,25 ^b
T5	37,5	62,5	2,56 ± 0,18 ^{bc}	48,45 ± 4,75 ^d	8,80 ± 0,80 ^b
T6	25	75	2,58 ± 0,22 ^{bc}	56,91 ± 3,06 ^{de}	7,73 ± 0,69 ^b
T7	12,5	87,5	2,51 ± 0,21 ^{bc}	63,31 ± 2,04 ^e	8,91 ± 1,10 ^b
T8	0	100	2,10 ± 0,22 ^c	82,53 ± 9,10 ^f	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, matrizes conhecidas por sua alta PVA, como a goma de cajueiro, as nanoceluloses causam um efeito linear 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 g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻², entretanto os demais filmes não diferiram entre si, com exceção do T8 (100% CBNF), no qual apresentou o menor PVA (2,10 g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.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).

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 caju e encontraram valores entre 3,36 g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻² e 5,99 g.mm.kPa⁻¹.h⁻¹.m⁻². Esses valores foram maiores

do que os encontrados neste estudo, isso pode estar relacionado com a hidrofiliidade dos materiais e com as diferentes concentrações dos componentes utilizados na formulação dos filmes. 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 com os dados relatados por VIANA *et.al.*, (2018), que observou em filmes de CBNF, pectina e purê de frutas a redução da PVA com o aumento da concentração da CBNF.

5.3.3 Solubilidade e Umidade

A solubilidade é uma importante propriedade, pois refere-se à absorção de água no filme. A integridade do filme quando expostos à sistemas aquosos é determinante quando o objetivo é a preservação de alimentos com elevada atividade de água (OZDEMIR; FLOROS, 2008). 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 a hidrofiliidade 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). Oliveira et al. (2018), estudando sobre filmes com blenda de goma de cajueiro e gelatina verificaram que existe uma tendência de decrescente da solubilidade com o aumento da concentração de GC na formulação dos filmes.

Viana *et.al.*, (2018), constataram que filmes contendo purê de frutas, 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.

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 foi analisada 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 ($p > 0,05$).

Viana *et al.*, (2018), analisando filmes comestíveis à base de combinações de celulose bacteriana nanofibrilada e pectina com polpas de frutas, verificou que o filme produzido com 100% de CBNF apresentou um teor de luminosidade maior com L igual a 83,15, resultado que corrobora com os obtidos neste trabalho, no qual o filme T8 contendo 100% de CBNF apresentou o maior teor de luminosidade, ou seja, é o mais branco dentre os filmes elaborados. Em contrapartida, o filme T1 contendo 100% de goma de cajueiro apresentou o menor teor de luminosidade, mostrando-se mais escuro.

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, mostrou-se menos brancas e mais vermelhas, este fato pode ser justificado pela presença de açúcar na goma de cajueiro, uma vez que, em sua composição possui açúcares, 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).

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

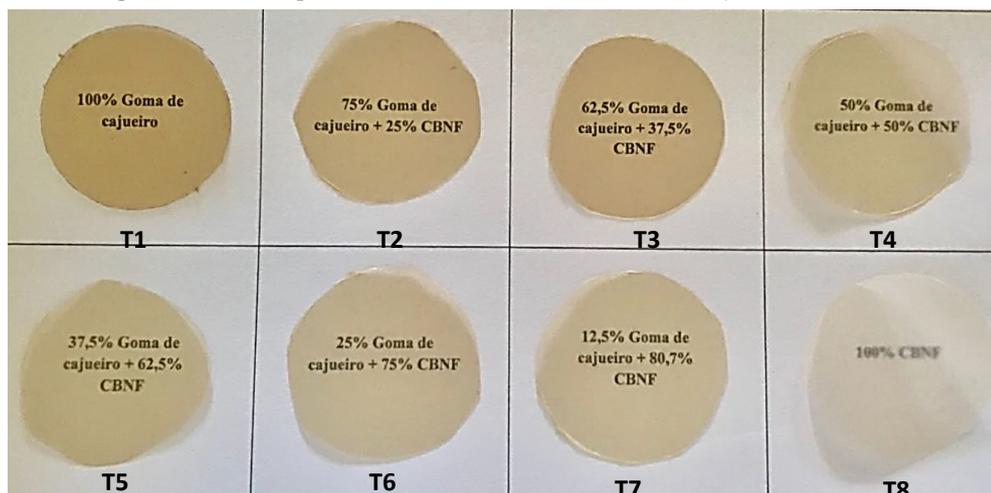
Almeida *et.al.*, (2013), estudaram filmes utilizando celulose bacteriana e fécula de batata e verificaram que os filmes formados com maiores concentrações de CB apresentaram opacidade elevada. Esta característica foi atribuída ao comportamento da morfologia e da estrutura cristalina da CB que provoca 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, este aumento como dito por 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 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.

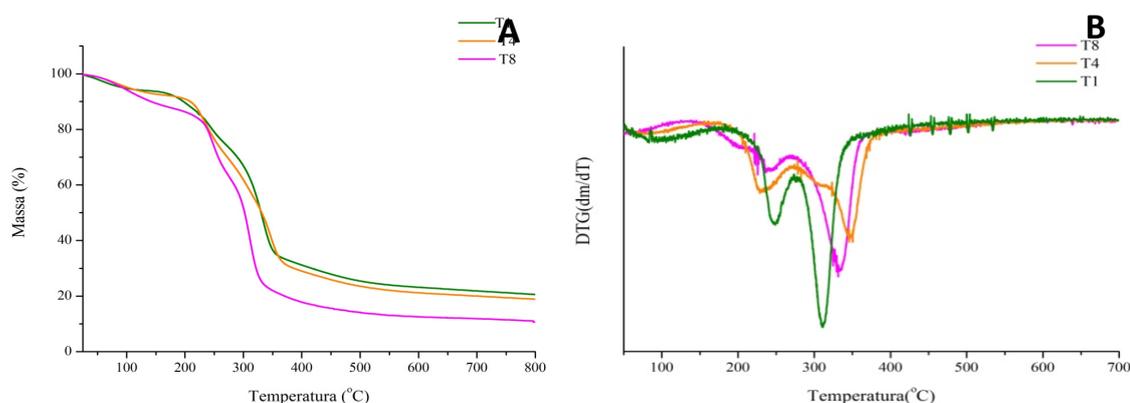
Figura 19- Filmes produzidos com as diferentes concentrações de CBNF e GC.



5.3.7 Análise Termogravimétrica – TGA

As curvas termogravimétricas dos filmes e suas derivadas (DTG) são apresentadas na Figura 20, no qual demonstra que os filmes T1(100% GC) e T8 (100% CBNF) apresentaram perfis semelhantes aos termogramas de suas respectivas matrizes.

Figura 20-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 180°) 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 232°C (T1) , 207 °C (T4) e 220°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 adição de 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 com a adição de nanofibras de celulose bacteriana em filmes, também foram reportadas por wang *et al.*(2018) e [Shabanpour et al.](#) (2018).

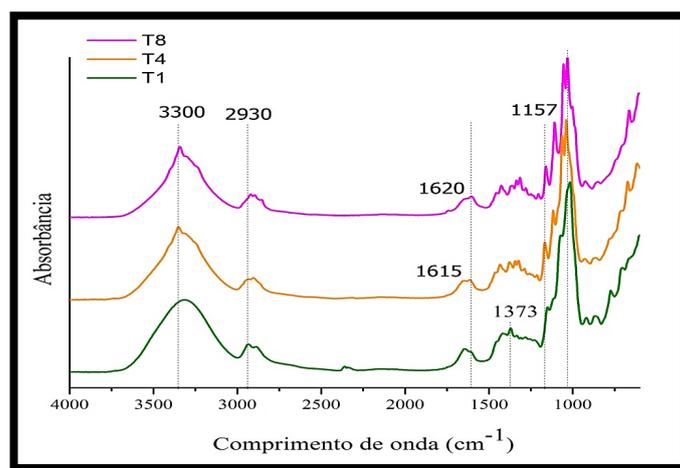
Tabela 9-Temperatura de degradação inicial (Tonset), Temperatura de degradação final (Tendset) Temperatura máxima de degradação (Tmáx) e Percentuais de perda de massa dos filmes T1, T4 e T8.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T máx (°C)	Perda de massa (%)
T1	232	349	310	62
T4	207	373	347	59
T8	210	356	330	50

5.3.8 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A goma de cajueiro e a celulose possuem estruturas semelhantes, portanto os espectros de FTIR (Figura 21) 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 21- os filmes T1 (50%GC- (100%CBNF).



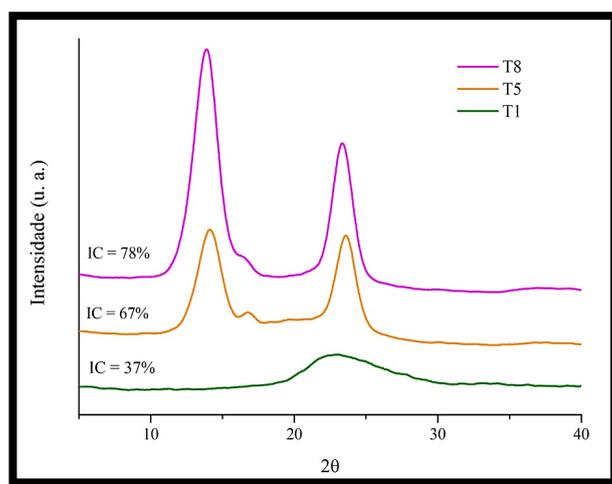
Espectros de FTIR para (100%GC), T4 50%CBNF) e T8

Fonte: Autor, 2018.

5.3.9 Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma de raios X dos filmes estão exposto na Figura 22. 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 15), 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 22-
de goma de



Difratogramas dos filmes
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 18), 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

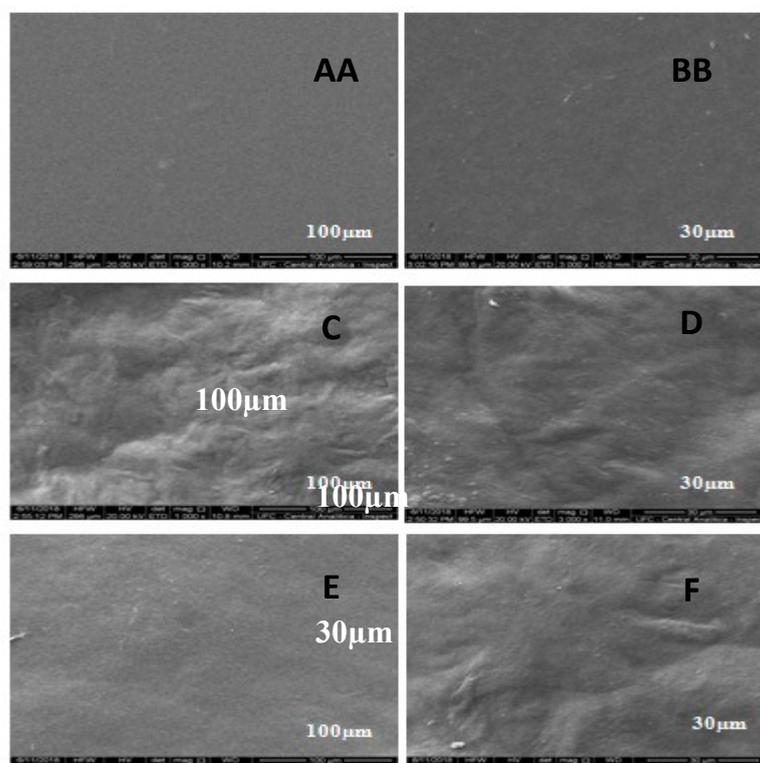
IC (80%) das nanofibras de celulose bacteriana oxidadas a TEMPO relatados por Wu *et al.*, 2017.

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 23. 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 23-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 1000x3000x,



Fonte: Autor, 2018.

6 CONCLUSÃO

Através do presente estudo pode-se concluir que é possível desenvolver filmes compósitos elaborados a partir de goma de cajueiro e celulose bacteriana nanofibrilada, mostrando que a incorporação das duas matrizes na formulação dos filmes é vantajosa, uma vez que os filmes se apresentaram homogêneos e com boa estabilidade térmica. Verificou-se também que com o aumento da proporção de CBNF nas formulações dos filmes ocorreu uma melhora significativa das propriedades de resistência a tração, no módulo de elasticidade, na solubilidade e a diminuição da permeabilidade dos filmes.

Os resultados revelaram que as formulações de goma de cajueiro e CBNF possuem características químicas e físicas ideais, com potencial tecnológico significativo podendo ser, futuramente, um produto 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.; HANI, N. M.; NIRMAL, N. P.; FAZIAL, F. F.; MOHTAR, N. F.; ROMLI, S. R. 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. (2012). 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.; WOSIACKI, G.; JUNIOR, G. S.; MADALOZZO, E. S.; ZANLORENZI, M. M. 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.; PEREIRA, T.; SILVA, N. H. C. S.; GOMES, F. P.; SILVESTRE, A. J. D.; FREIRE, C. S. R.; SOUSA LOBO, J. M.; COSTA, P. C. 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.; PERTILE, R.N.; DOURADO, F.; GAMA, F.M., 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.ufrrj.br/jspui/bitstream/jspui/1871/2/2012%20%20Kelita%20Carlos%20Silva%20Andrade.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2018

ANDRADE, K. C. S., CARVALHO, C. W. P. D., & TAKEITI, C. Y. Goma de cajueiro (*Anacardium occidentale*): avaliação das modificações químicas e físicas por extrusão termoplástica. **Polímeros**, v. 23, p. 667–671, 2013.

ANDREUCETTI, 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.; ZAMPA, M. F.; MOURA, J. B.; SANTOS, J. R.; EATON, P.; ZUCOLOTTI, V.; VERAS, L. M. C.; PAULA, R. C. M. De; FEITOSA, J. P. A.; LEITE, J. R. S. A.; EIRAS, C. 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., BENJAKUL, S., PRODPRAN, T., & OSAKO, K. 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., BENJAKUL, S., PRODPRAN, T., SUMPAPAPOL, P., & SONGTIPYA, P. 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.; AHMED, J.; HIREMATH, N.; AURAS, R.; JOSEPH, A. 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.; ROSA, M. F.; HENRIQUE, L.; MATTOSO, C. 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.

BÁNEGAS, R. S.; ZORNIO, C. F.; BORGES, A. M. G.; PORTO, L. C.; SOLDI, V. 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.; CARMINATTI, C.; MIKOWSKI, A.; AL-QUIRESHI, H.; RECOUVREUX, D. A mini-review on the progress of spherical bacterial cellulose production. **Journal of Nano Research**, Zurich, v. 45, p. 142-154, jan. 2017.

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.

CACICEDO, M. L.; CASTRO, M. C.; SERVETAS, I.; BOSNEA, L.; BOURA, K.; TSAFRAKIDOU, P.; DIMA, A.; TERPOU, A.; KOUTINAS, A.; CASTRO, G. R. Progress in Bacterial Cellulose Matrices for Biotechnological Applications. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 172–180, ago. 2016.

CARBINATTO, F. M.; CASTRO, A. D.; CURY, B. S. F.; MAGALHÃES, A.; EVANGELISTA, R. C. Physical properties of pectin–high amylose starch mixtures cross-linked with sodium trimetaphosphate. **Int. J. Pharm.**, v. 423, p. 281 – 288, 2012.

CASTRO, C.; ZULUAGA, R.; PUTAUX J.; CARO, G.; MONDRAGON, I.; GANÁN, P. 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; VELAZQUEZ, G; RAMÍREZ, J, A; VAZQUEZ, M. 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.; BAJAJ, I. B.; SURVASE, S. A.; SINGHAL, R. S. 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.; ALMEIDA, F. C. G.; VINHAS, G. M.; SARUBBO, L. A. Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* using corn steep liquor as nutrient sources. **Frontiers in microbiology**, Lausanne, v. 8, p. 2027, out. 2017.

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.; MACIEL, J. S.; SIERAKOWSKI, M. R.; PAULA, R. C. M. De; FEITOSA, J. P. A. 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).** Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, 2015.

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.; SCENI, P.; PELTZER, M. A.; SALVAY, A. G.; DE LA OSA, O.; WAGNER, J. R. Development of Innovative Biodegradable Films Based on Biomass of *Saccharomyces Cerevisiae*. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 36, p. 83–91, ago. 2016.

DE OLIVEIRA BARUD, H. G.; DA SILVA, R. R.; DA SILVA BARUD, H.; TERCJAK, A.; GUTIERREZ, J.; LUSTRI, W. R.; DE OLIVEIRA, O. B.; RIBEIRO, S. J. L. A Multipurpose Natural and Renewable Polymer in Medical Applications: Bacterial Cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 406–420, nov. 2016.

DE SOUZA, A. C. R. **Contribuição para o uso da goma devcajueiro como um insumo industrial. Universidade federal do ceará, 2014.** Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10823/1/2014_dis_acrsouza.pdf> Disponível em: 5 fev. 2018

DONINI, Í. A.; DE SALVI, D. T.; FUKUMOTO, F. K.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. 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.

FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; ESCRIG, C.; GONZALEZ, R.; COSTA, J. A.; CHAMUDIS, L. Development of Biodegradable Laminate Films Derived from Naturally Occurring Carbohydrate Polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 1, p. 39–42, abr. 2005.

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.; PETKOWICZ, C. L. O.; MORAIS, S. L. A.; TERRONES, M. G. H.; RESENDE, M. M.; FRANÇA, F. P.; CARDOSO, V. L. Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. **Carbohyd. Polym.**, v. 86, p. 469 – 476, 2011.

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.; BRITTO, D. De; RIZZO, J. S. De; GASTALDI, T. A.; ASSIS, O. B. G. 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

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.; RIBEIRO, F. W. M.; MARIANO, A. C. M.; ALVES, C. R.; BASTOS, M. S. R.; COSTA, J. M. C. **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.; REYNOLDS, T.C.; ROOHPUR, N.; WIRJOSENTONO, B.; SOYKEABKAEW, N.; BILLOTTI, E.; PEIJS, T. 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., RAMANA, K.V., BAWA, A.S. SIDDARAMAIAH. Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. *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.; SADEGHINEZHAD, E.; KAZI, S.N.; YARMAND, H.; BADARUDIN, A.; SAFAEI, M.R.; ZUBIR, M.N.M. 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.; JAWAHAR, N.; WAKE, P.; JAIN, K.; SOOD, S. 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.; SOLA, A.; ZANICHELLI, G.; MONTORSI, M.; MESSORI, M.; GIUDICI, P. Increased production of bacterial cellulose as starting point for scaled-up applications. p. 8115–8127, 2017.

HASSAN, E. A.; HASSAN, M. L.; ABOU-ZEID, R. E.; EL-WAKIL, N. A. 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.; ZHU, C.; YANG, J.; NIE, Y.; CHEN, C.; SUN, D. 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.; PRABH, S.; SHETTY, C.; PRABHU, V.; SG, G. 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. JEONG, J. H.; LEE, O.M.; PARK, G.T.; KIM, K.K.; PARK, H.C.; LEE, S.M.; KIM, Y.G.; SON, H.J. 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.

JUNG, J. Y. et al. Short communication. v. 24, n. 2, p. 265–271, 2007.

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.; MOIN, A.; SHRUTHI, R.; AHMED, A.; SHIVAKUMAR, H. G. Cashew Gum A Versatile **Hydrophilic Polymer** : A Review. p. 2–12, 2012.

KUORWEL, K. K., CRAN, M. J., SONNEVELD, K., MILTZ, J., & BIGGER, S. W. 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.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. 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.; SONG, Z.; LI, D.; SHANG, S.; GUO, Y. 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**. Universidade Federal do Ceará, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.ufc.br/handle/123456789/103500>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

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.; MACHADO, J. M.; CASTANHEIRA, L.; GRANJA, P. L.; GAMA, F. M.; DOURADO, F.; GOMES, J. R. Friction and Wear Behaviour of Bacterial Cellulose against Articular Cartilage. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 2328–2333, jul. 2011.

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.; MAGINA, S. P.; OLIVEIRA, L.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; PASCOAL NETO, C. & GANDINI, A. **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.; MELLEME, 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.; ONYEKWEI, 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.; FURTADO, R. F.; BASTOS, M. S. R.; LEITÃO, R. C.; BENEVIDES, S. D.; MUNIZ, C. R.; CHENG, H. N.; BISWAS, A. 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; PAULA, H. C. B.; PAULA, R. C. M. De. 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>>.

PACHECO, G.; NOGUEIRA, C. R.; BAGLIOTTI, A.; TROVATTI, E.; SILVA, M. C. C.; MACHADO, R. T. A.; RIBEIRO, S. J. L.; EDSON, C.; FILHO, S. 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.; CHAVAN, Y.; CHOPRA, H. K.; KENNEDY, J. F. 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 E.; MANZANI, D.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO SIDNEY, J.L. 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.

PINTO, A. M. B.; SANTOS, T. M.; ALBERTO, C.; LIMA, J. R.; ITO, E. N.; AZEREDO, H. M. C. LWT - 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.; GUILHERME, J.; NETO, V.; SILVA, D. A.; FEITOSA, J. P. A.; PAULA, H. C. B.; PAULA, R. C. M. De. 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.; JANI, G. K.; MORADIYA, N. G.; RANDEIRA, N. P. Pharmaceutical applications of various natural gums , mucilages and their modified forms. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1685–1699, 2013.

PUANGSIN, B.; YANG, Q.; SAITO, T.; ISOGAI, A. 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.; LUCENA, F. R.; SOUZA, D.; BEZERRA, J. M. N. A.; OLIVEIRA, C.; NADVORNY, D.; LA, M. F. De; SOARES, R.; NUNES, L. C. C.; SILVA-FILHO, E. C.; VEIGA, F.; SOARES, J. L. Gums ' based delivery systems : Review on cashew gum and its derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 188–200, 2016.

RODRIGUES, D. C.; ALBERTO, C.; RIBEIRO, H. L.; ABREU, R. F. A. De; CUNHA, A. P.; AZEREDO, H. M. C. Food Hydrocolloids In fl uence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based fi lms. **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.; MOHAMMAD, F.; PERVAIZ, M.; JAWAIS, M.; ALOTHMAN, O. Y.; SAIN, M. **Mechanical, morphological and structural properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites**. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 97, p. 190-200, 2017.

SABERI, B.; THAKUR, R.; VUONG, Q. V.; CHOCKCHAIWASDEE, S.; GOLDING, J. B.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. 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.

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.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. *Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades*. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SAURABH, C. K.; GUPTA, S.; BAHADUR, J.; MAZUMDER, S.; VARIYAR, P. S.; SHARMA, A. Radiation dose dependent change in physiochemical, mechanical and barrier properties of guar gum based films. **Carbohyd. 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.; KAZEMI, M.; OJAGH, S. M.; POURASHOURI, P. International Journal of Biological Macromolecules Bacterial cellulose nano fibers 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.; ZHANG, Y.; PHILLIPS, G. O.; YANG, G. 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.; ASSIS, O.; MORGADO, D. L.; SÃO, U. De; INSTITUTO, P.; SÃO, D. Q. De. **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.; ULHOA, C. J.; BATISTA, K. A.; CAROLINA, M.; MEDEIROS, D.; ROOSEVELT, R.; YAMASHITA, F.; FERNANDES, K. F. 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.; BATISTA, K. A.; DI-MEDEIROS, M. C. B.; SILVA, C. N. S.; 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>>.

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., LAOSAT, N., NGAOKLA, A., YODSUWAN, N., TUNKASIRI, T. 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.; PEREIRA, R. G. F. A.; NUNES, C. A.; PINHEIRO, A. C. M. **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.; SABERI, B.; PRISTIJONO, P.; GOLDING, J.; STATHOPOULOS, C.; SCARLETT, C.; BOWYER, M.; VUONG, Q. 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.

TORQUATO, D. S.; FERREIRA, M. L.; SÁ, G. C.; BRITO, E. S.; PINTO, G.A.S.; AZEVEDO, E.H.F. Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum. **World J. Microb. Biot.**, v. 20, p. 505 – 507, 2004.

TUZZIN, G.; GODINHO, M.; DETTMER, A.; ZATTERA, A. J. Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 69–77, 2016.

VAZQUEZ, A.; FORESTI, M. L.; CERRUTTI, P.; GALVAGNO, M. 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.

VIANA, R, M; SÁ, N. M. S. M.; BARROS, M. O.; FÁTIMA, M. De; AZEREDO, H. M. C. Nano fi brillated bacterial cellulose and pectin edible fi lms added with fruit purees. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, n. January, p. 27–32, 2018.

VIEIRA, A. C.; MARQUES, A. T.; GUEDES, R. M.; TITA, V. Material model proposal for biodegradable materials. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 1597–1602, 2011.

WANG, X.; GUO, C.; HAO, W.; ULLAH, N. PT Department of Human Nutrition , The University of Agriculture Peshawar , Khyber. **International Journal of Biological Macromolecules**, p. #pagerange#, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.089>>.

WU, C.; CHENG, K. Strong, thermal-stable, flexible and transparente films by self-assembled TEMPO-oxidized bacterial cellulose nanofibers. **Cellulose**, v. 24, p. 269-283, 2017.

WU, S.; WANG, W.; YAN, K.; DING, F.; SHI, X.; DENG, H.; DU, Y. Electrochemical writing on edible polysaccharide films for intelligent food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, n. December 2017, p. 236–242, 2018.

YANG C, GAO C, WAN Y, TANG T, ZHANG S, DAI K. 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., TABUCHI, M., UO, M., TATSUMI, H., HIDESHIMA, K., KONDO, S., 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. ROBARDS, S. HELLIWELL, C. BLANCHARD. Effect of the addition of fattyacids on rice starch properties, **Food Res. Int.** v.40, n. 2, p. 209–214, 2007